

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АТМОСФЕРЕ

Атмосфера – газообразная оболочка земли связанная с ней силой тяжести и принимающая участие в ее суточном и годовом вращении, косный компонент и наиболее подвижная часть Биосферы, через которую осуществляется перенос вещества в виде газов, водных растворов и твердых частиц (аэрозолей), а также поступает и излучается энергия.

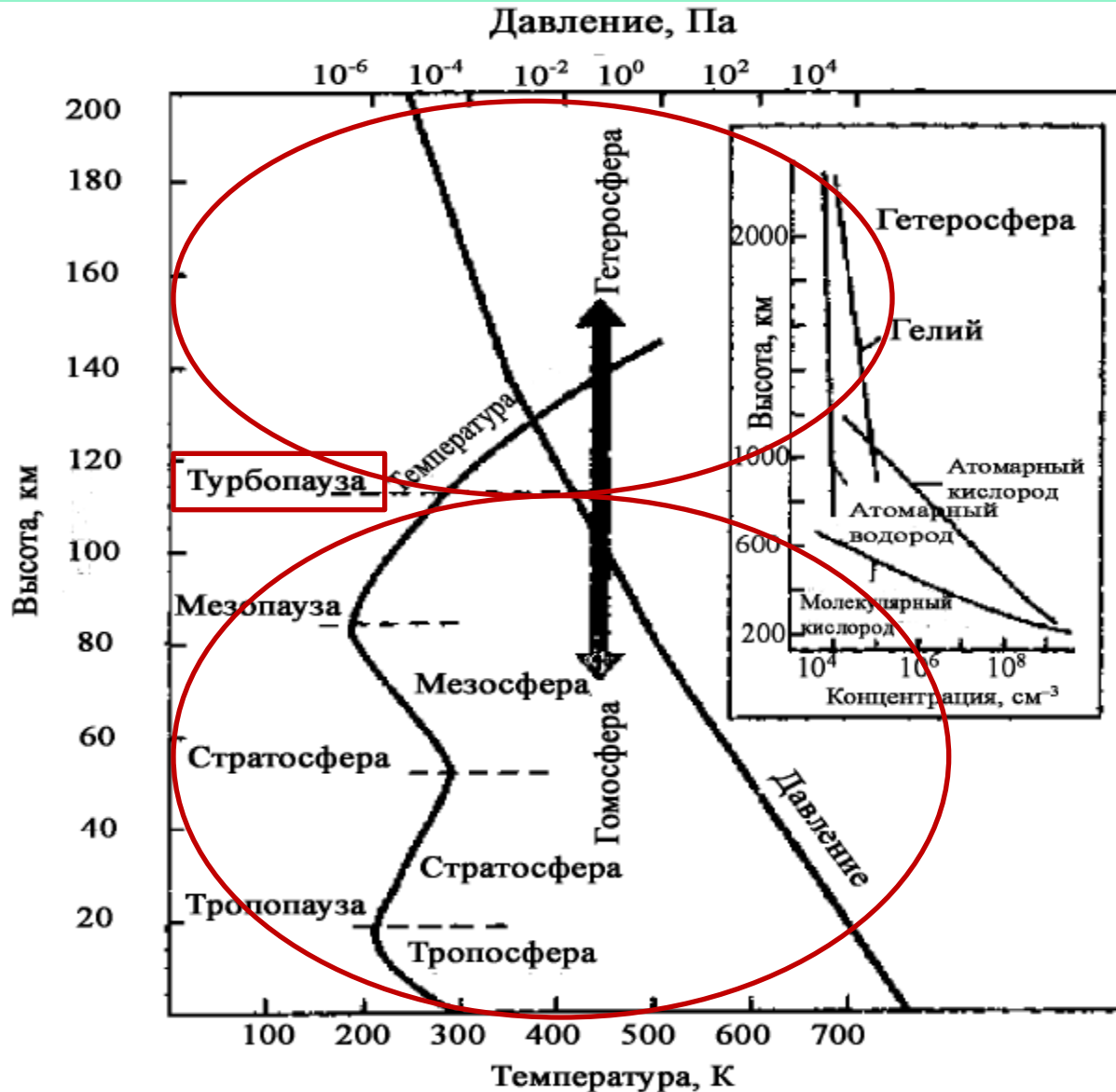
Атмосфера – смесь молекулярных, диссоциированных и ионизированных газов, находящихся на различных высотах в постоянном химическом взаимодействии друг с другом. В результате происходит перемешивание и обеспечивается постоянство ее основного состава.

Атмосфера определяет протекание крупномасштабных процессов в Биосфере



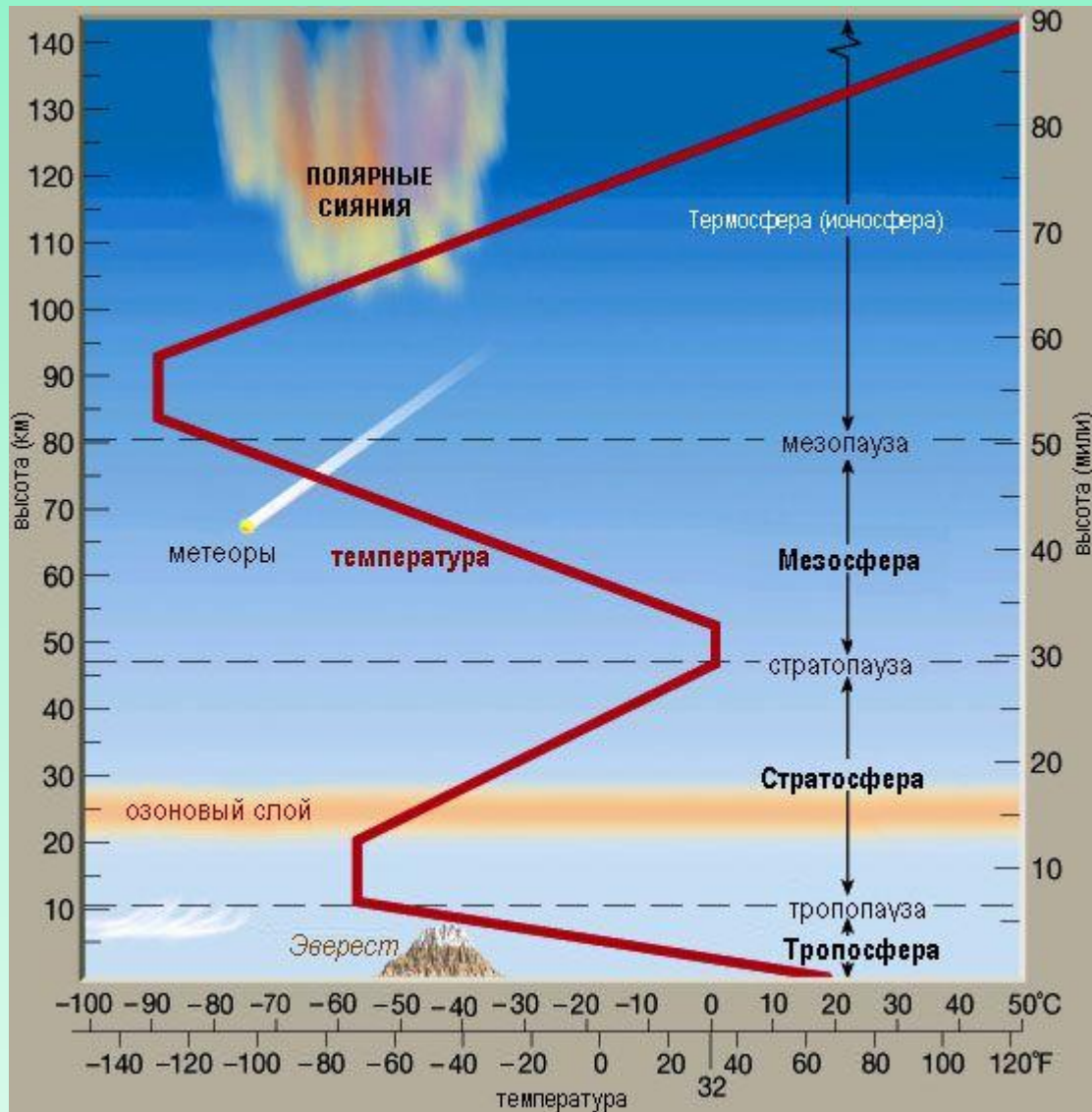
Химический состав атмосферы и процессы в ней важны для функционирования Биосферы в целом

Строение атмосферы



$$1 \text{ Па} = 9,87 \cdot 10^{-6} \text{ атм.} = 133,3 \text{ мм рт. ст.}$$

Строение атмосферы



Тропосфера: верхняя граница находится на высоте 8—10 км в полярных, 10—12 км в умеренных и 16—18 км в тропических широтах; зимой ниже, чем летом. Нижний, основной слой атмосферы содержит более 80 % всей массы атмосферного воздуха и около 90 % всего имеющегося в атмосфере водяного пара. В тропосфере сильно развиты турбулентность и конвекция, возникают облака, развиваются циклоны и антициклоны. Температура убывает с ростом высоты со средним вертикальным градиентом $0,65^{\circ}/100$ м.

Тропауза: переходный слой от тропосферы к стратосфере, слой атмосферы, в котором прекращается снижение температуры с высотой.

Стратосфера: слой атмосферы, располагающийся на высоте от 11 до 50 км. Характерно незначительное изменение температуры в слое 11—25 км (нижний слой стратосферы) и повышение её в слое 25—40 км от $-56,5$ до $0,8$ °С (верхний слой стратосферы или область инверсии). Достигнув на высоте около 40 км значения около 273 К (почти 0 °С), температура остаётся постоянной до высоты около 55 км.

Стратопауза

Мезосфера начинается на высоте 50 км и простирается до 80—90 км. Температура с высотой понижается со средним вертикальным градиентом $(0,25—0,3)^{\circ}/100$ м. Основным энергетическим процессом является лучистый теплообмен. Сложные фотохимические процессы с участием свободных радикалов, колебательно возбуждённых молекул и т. д. обуславливают свечение атмосферы.

Мезопауза

Линия Кармана: высота над уровнем моря, которая условно принимается в качестве границы между атмосферой Земли и космосом на высоте **100 км** над уровнем моря.

Принято считать, что граница атмосферы Земли и ионосферы находится на высоте 118 километров

Термосфера: верхний предел - около 800 км. Температура растёт до 150⁰ К вплоть до высот 200-300 км, после чего остаётся почти постоянной до больших высот. Под действием ультрафиолетовой и рентгеновской солнечной радиации и космического излучения происходит ионизация воздуха («полярные сияния») - основные области ионосферы лежат внутри термосферы. На высотах свыше 300 км преобладает атомарный кислород. Верхний предел термосферы в значительной степени определяется текущей активностью Солнца.

Термопауза

Экзосфера: зона рассеяния, внешняя часть термосферы, расположенная выше 700 км. Газ в экзосфере сильно разрежён, и отсюда идёт утечка его частиц в межпланетное пространство (диссипация).

На высоте около 2000—3500 км экзосфера постепенно переходит в так называемый ближнекосмический вакуум, заполненный сильно разрежёнными частицами межпланетного газа, главным образом атомами водорода, а также пылевидными частицами кометного и метеорного происхождения. В это пространство проникает электромагнитная и корпускулярная радиация солнечного и галактического происхождения.

До высоты 100 км атмосфера представляет собой гомогенную смесь газов. В более высоких слоях распределение газов по высоте зависит от их молекулярных масс, т. е. концентрация более тяжёлых газов убывает быстрее по мере удаления от поверхности Земли. Вследствие уменьшения плотности газов температура понижается от 0 °С в стратосфере до –110 °С в мезосфере. Однако кинетическая энергия отдельных частиц на высотах 200—250 км соответствует температуре ~150 °С. Выше 200 км наблюдаются значительные флуктуации температуры и плотности газов во времени и пространстве.

На долю тропосферы приходится около 80 % массы атмосферы, на долю стратосферы — около 20 %; масса мезосферы — не более 0,3 %, термосферы — менее 0,05 % от общей массы атмосферы.

В зависимости от состава газа в атмосфере выделяют **гомосферу** и **гетеросферу**:

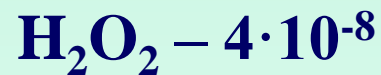
Гомосфера – нижняя, хорошо перемешиваемая, однородная по составу часть атмосферы.

Турбопауза - граница между гомосферой и гетеросферой на высоте около 120 км.

Гетеросфера - область активного воздействия гравитации на разделение газов, характеризующаяся переменным составом.

Состав атмосферы

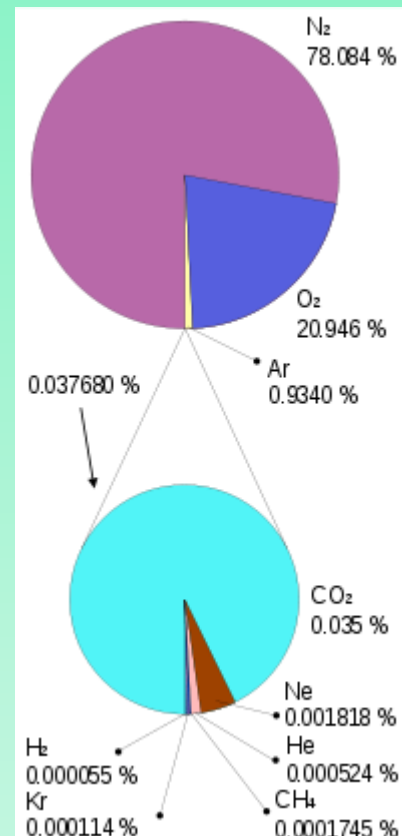
Компонент	Содержание, % мас.	Компонент	Содержание, % об.
N₂	75,5	Rn	6·10⁻⁵
O₂	23,10	H₂	7,6·10⁻⁵
Ar	1,29	CO	10⁻⁴ – 10⁻⁶
CO₂	0,046	O₃	10⁻⁵ – 10⁻⁶
Ne	1,3·10⁻³	N₂O	5·10⁻⁵
He	7,2·10⁻⁵	Xe	8,7·10⁻⁶
CH₄	1,7·10⁻⁴(об.)	NH₃	2,6·10⁻⁶
Kr	2,9·10⁻⁴	NO₂	2,8·10⁻⁶ – 5·10⁻⁸



Масса атмосферы ~ 5 200 000 млрд т.

Массы основных компонент атмосферы

Компонент	Масса, млрд. т
Азот	4 050 000
Кислород	1 100 000
Аргон	48 000
Диоксид углерода	1300
Пары воды	13 000



Зона распространения жизни в тропосфере до 6–8 км.

Без воздуха процесс дыхания в биосфере невозможен.

В сутки человек потребляет около 500 л кислорода (до 10 тыс. л воздуха).

Без воздуха он погибает через 3–5 мин.

До 1950 г. населением затрачено на дыхание около 270 млрд т кислорода, за 50 последних лет – около 250 млрд т.

Функциональная роль атмосферы для Биосферы в целом

- Дыхательная;
- Терморегулирующая (*средняя температура на Земле ~ 15°C*);
- Защита от коротковолнового излучения;
- Среда распространения света и звука;
- Обеспечение процесса горения.

Изменение физических параметров атмосферы за 200 лет измерений:

Температура воздуха

От + 58 °С (Триполь, 1922), до– 88,3 °С (Антарктида, «Восток», 1960 г.).

Давление

От 85 кПа (тайфун Ненси, 1961 г.) до 100 кПа (Туруханск, 1968 г.).

Осадки за год 24326 мм (Индия, Чарапунджи, 1947 г.).

Скорость ветра до 110 м/сек или 400 км/час (Флорида, 1935 г.).

Процессы в атмосфере

Фотохимические реакции

Тип	Условия	Химическая реакция
Ионизация	$H = 100 - 1200 \text{ км}; \lambda \leq 102,7 \text{ нм}$	$\text{N}_2 + 25,0 \text{ eV} \rightarrow \text{N} + \text{N}^+ + \text{e}^-; \lambda=49,5 \text{ нм}$
		$\text{O}_2 + 19,0 \text{ eV} \rightarrow \text{O} + \text{O}^+ + \text{e}^-; \lambda=65,0 \text{ нм}$
		$\text{N} + 14,6 \text{ eV} \rightarrow \text{N}^+ + \text{e}^-; \lambda=85,3 \text{ нм}$
Диссоциация	$H = 70 - 120 \text{ км};$ $102,7 \leq \lambda \leq 242,4 \text{ нм}$	$\text{CH}_4 + 8,6 \text{ eV} \rightarrow \text{CH}_2^{2+} + 2\text{H}^+; \lambda=145,0 \text{ нм}$
		$\text{H}_2\text{O} + 7,2 \text{ eV} \rightarrow \text{H}^+ + \text{OH}^-; \lambda=175,0 \text{ нм}$
Образование радикалов		$\text{O}_2 + 5,1 \text{ eV} \rightarrow \text{O} + \text{O}^*; \lambda=242,4 \text{ нм}$
		$\text{O}_3 + 4,6 \text{ eV} \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}^*; \lambda=288,4 \text{ нм}$

Вторичные процессы:

Обмена: $\text{O}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}$

Переноса заряда: $\text{O}_2^+ + \text{NO} \rightarrow \text{O}_2 + \text{NO}^+$

Диссоциативной рекомбинации: $\text{NO}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{N} + \text{O}$

Роль минорных компонент велика, а значит, нарушение химического состава атмосферы на уровне примесей может существенно влиять на ее состояние.

Негативное влияние «минорных» компонент атмосферы на Биосферу в целом

Парниковый эффект (по Кондратьеву):

Экранирование длинноволнового излучения Земли в атмосфере приводит к повышению температуры на поверхности Земли на **33.2°**

Вклад, °С : H₂O – 20,6; CO₂ – 7,2; O₃ – 2,4; N₂O – 1,4; CH₄ – 0,8



Прямой выброс в атмосферу с наземных источников или двигателями ракет, самолетов в самой атмосфере этих газов или веществ, инициирующих их синтез или распад в атмосфере, как и других веществ, способных к фотохимическим превращениям в длинноволновой области, может привести к изменению средней температуры в Биосфере.

Какую же яму выкопал себе человек и когда он в неё попадёт?

1. Выбросы заводов и фабрик наполняют воздух парниковыми газами: метаном, закисью азота, хлорсодержащими веществами.
2. Увеличение концентрации газов приводит к нагреванию атмосферы и нарушению привычного климата в сторону повышения температуры.
3. Мировые ледники потихоньку тают



Этого достаточно, чтобы Британские острова и Европа оказались под водой



Как скоро это произойдёт?

За последнюю сотню лет температура Земли увеличилась на 0,5 градуса.

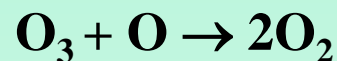
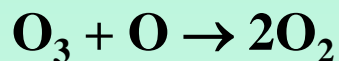
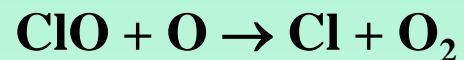
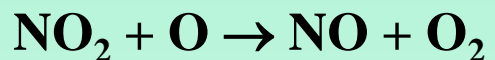
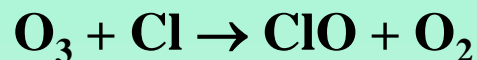
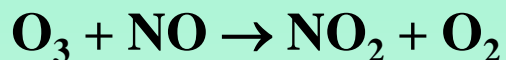
Следовательно, через 1000 лет в пустыне Сахара будет уже не 40, а 45 градусов.

Но больше всего учёных волнуют километровые толщи льда в Антарктиде.

Ведь если они растают, наш маленький мирок действительно «сойдёт с орбиты».

Озоновые дыры: при малом содержании в атмосфере O_3 играет важную роль в «отфильтровывании» коротковолнового излучения.

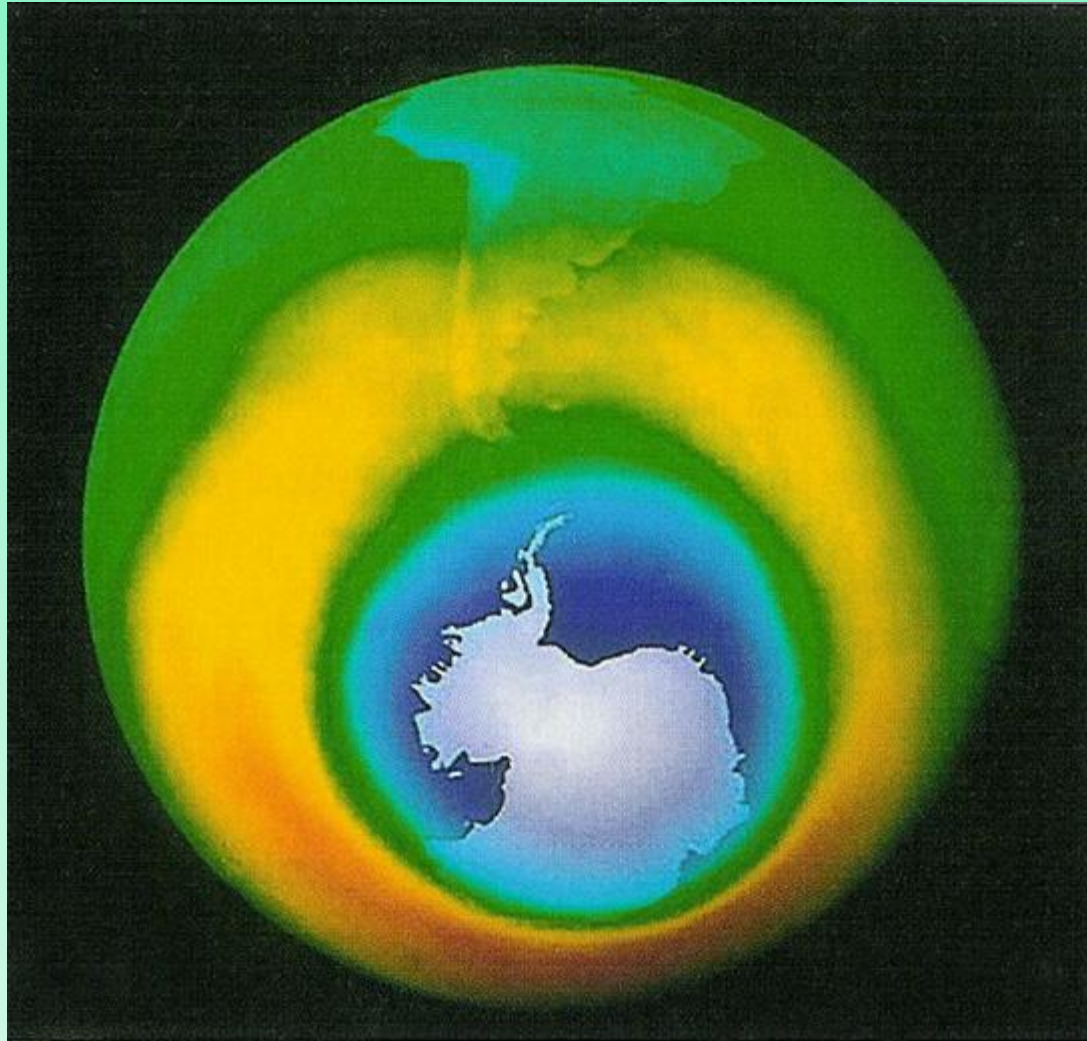
Интенсивное разрушение озона, происходит, например, по реакциям:
при каталитическом действии NO или Cl



Каждая частица NO или Cl может разрушить десятки и сотни молекул O_3 , а значит, приводить к увеличению потока УФ излучения

Источник Cl на высотах 20-30 км: фторхлоруглероды;

Источник NO: продукты окисления ракетного топлива



Изображение озоновой дыры над Антарктидой по данным, полученным в октябре 1999 года с применением орбитального спектрометра для глобального картографирования озонового слоя TOMS

Озоновая дыра, вопреки своему названию, — это не брешь в атмосфере. В атмосфере озон концентрируется в так называемом *озоновом слое*, на высоте ~ 30 км в пределах стратосферы. В этом слое происходит поглощение ультрафиолетовых лучей, испускаемых Солнцем, поэтому любая угроза озоновому слою заслуживает самого серьезного отношения. В 1985 году было обнаружено, что уровень озона в атмосфере над Южным и Северным полюсами ежегодно в одно и то же время (арктическая весна) уменьшалось — иногда в большей степени, иногда в меньшей. полюсом — во время арктической весны.

В 1987 году в Монреале состоялась Международная конференция, посвященная угрозе озоновому слою, и промышленно развитые страны договорились о сокращении, а в конечном итоге и о прекращении производства *хлорированных и фторированных углеводородов (хлорфторуглеродов, ХФУ)* — химических веществ, разрушающих озоновый слой.

К 1992 году замена этих веществ на безопасные проходила так успешно, что было принято решение о полном их уничтожении к 1996 году. Сегодня ученые верят, что лет через пятьдесят озоновый слой восстановится полностью.

Гипотеза техногенного исчезновения озона в результате его взаимодействия с газами промышленных выбросов, таких, как фреоны.

1. Аномальные падения толщины озонового слоя над Антарктикой в весенние и летние месяцы (70-е годы XXв) как результат химических реакций при низких температурах, когда в стратосфере фреоны оседают на кристаллах льда с выделением свободного хлора.

2. Считается, что с наступлением весны льдинки тают, хлор освобождается и взаимодействует с озоном, в результате чего концентрация озона падает (*данные наблюдения спутников*).

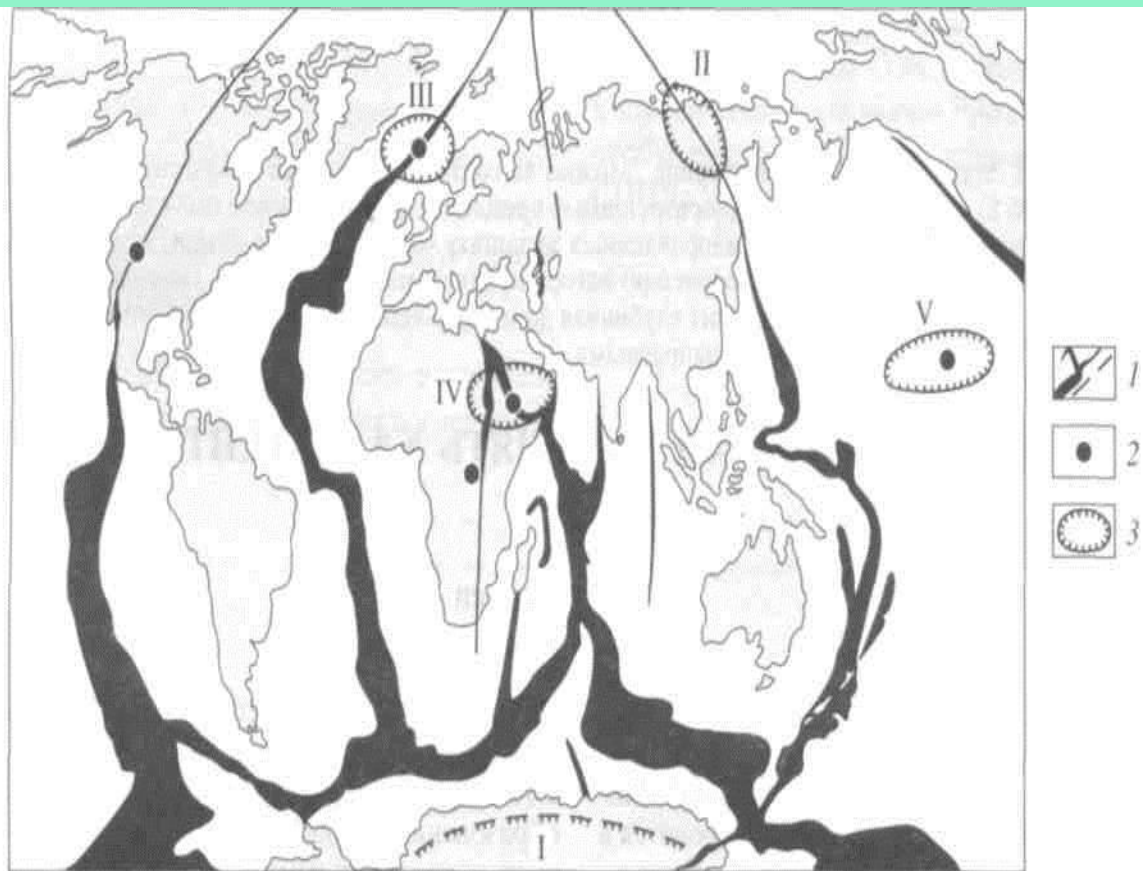
Альтернативная точка зрения:

Теория разрушения озона за счет естественных процессов

1. Концентрация фреонов в различных регионах планеты практически одинакова (циркуляции атмосферы). Тем не менее именно над Антарктикой формируются озоновые «дыры» площадью более 20 млн кв. км.

2. Замечено, что очертания антарктической озоновой аномалии привязаны к зонам глубинных разломов, через которые в атмосферу выбрасываются природные газы (водород, метан и др.).

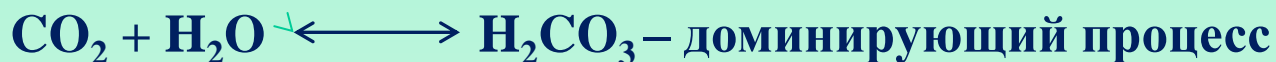
3. Попадая в стратосферу, они взаимодействуют с озоном, и его содержание уменьшается (данные о минимальной толщине озонового слоя в районе моря Росса, где на пересечении разломов находится постоянной действующий вулкан Эребус).



Структуры интенсивной дегазации Земли в сопоставлении с областями стабильного разрушения ее озонового слоя:
 1 – мировая система рифтовых структур, интенсивность дегазации вдоль которых отражена толщиной линий; 2 – центры дегазации Земли с соотношением содержаний изотопов гелия $^3\text{He}/^4\text{He}$ выше 10^{-5} ; 3 – области разрушения озонового слоя Земли (озоновые дыры): I – Антарктическая, II – Индигирская, III – Исландская, IV – Красноморская, V – Гавайская

Кислотные дожди (Роберт Смит, 1982 г., «Воздух и дождь») - глобальная проблема, обусловленная техногенными выбросами в атмосферу газообразных веществ, способных либо непосредственно (например, пары кислот), либо после фотохимических превращений абсорбироваться мокрыми осадками, которые приобретают кислую реакцию.

Расчетное значение pH воды в равновесии с атмосферным воздухом при фоновых концентрациях CO₂, NH₃ и SO₂ соответствует **5,8** (из уравнения Генри и констант диссоциации соответствующих кислот)



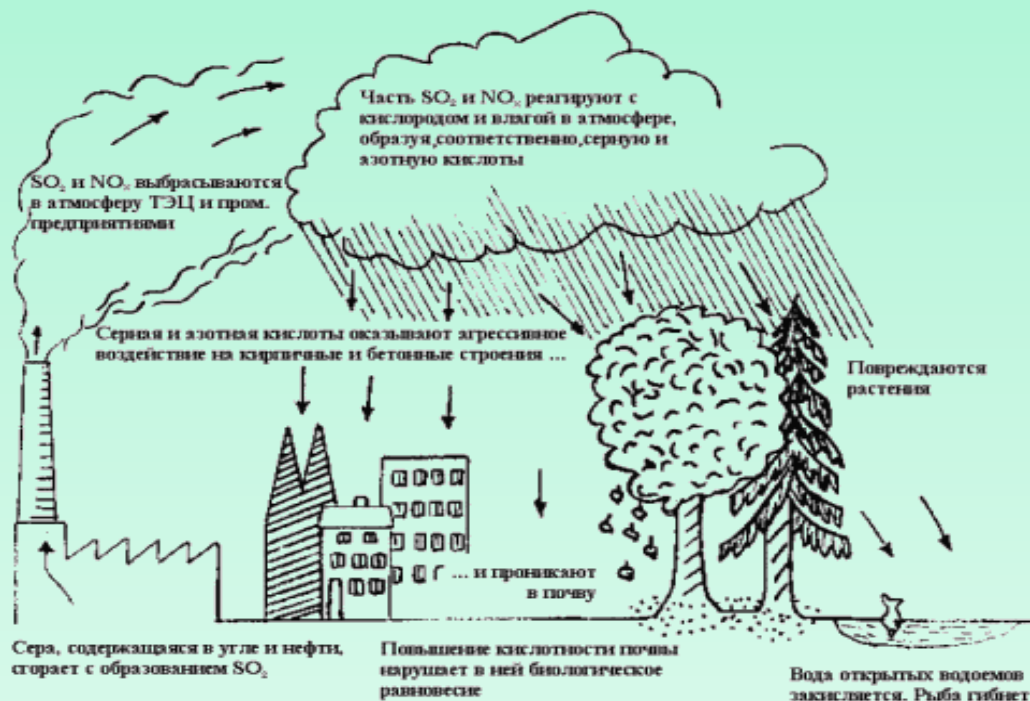
В результате фотохимических реакций в атмосфере SO₂ превращается в SO₃, а после абсорбции в каплях дождя - в серную кислоту; оксиды азота - в азотную кислоту. При дефиците нейтрализующих катионов эти кислоты остаются в свободном состоянии.

В регионах с "кислотными дождями" pH достигает 4 и ниже, а в туманах бывает ниже 3. Такая кислотность обычно связана с повышенным содержанием оксидов серы, реже - азота, иногда (локально) - паров HF в атмосфере.

Из-за высокой подвижности воздушных масс подобная кислотность может наблюдаться на значительном удалении от источника техногенных выбросов.

При малой величине щелочного резерва в почвах и поверхностных водах выпадение таких осадков может привести к закислению почв и водоемов, что нарушает функционирование наземных и водных экосистем.

Таким образом, последствия загрязнения атмосферы проявляются в других природных средах и зависят от химической трансформации и путей переноса загрязняющих веществ.



Последствия выпадения кислотных дождей

(США, Германия, Чехия, Словакия, Нидерланды, Швейцария, Австралия и др.)

- **Воздействие на водоемы —повышение кислотности в озерах, реках, заливах, прудах и др. - гибель флоры и фауны.**

I стадия (начальная): рН <7. Гибель водяных растений → уменьшение количества кислорода в воде → бурное развитие буро-зеленых водорослей → эутрофикация (заболачивание) водоема. При рН 6 гибель пресноводных креветок.

II стадия: рН 5,5. Гибель донных бактерий, которые разлагают органические вещества и листья → накопление органического мусора на дне → гибель планктона (основы пищевой цепи водоема, который питается веществами, образующимися при разложении бактериями органики).

- **Первая и вторая стадии обратимы при прекращении воздействия кислотных дождей на водоем.**

III стадия: рН 4.5. Гибель рыбы, лягушек и насекомых. Накопление органических веществ на дне водоемов → выщелачивание металлов из донных осадков. Снижение рН → увеличение растворимости металлов (кадмий, ртуть свинец и др.) из донных отложений → загрязнение источников питьевой воды - серьезная опасность для здоровья человека.

Последствия выпадения кислотных дождей

- **Уничтожение растительности на суше** . Воздействие сложной смеси загрязняющих веществ, включающей кислотные осадки, озон, и тяжелые металлы в совокупности → деградация лесов.

Экономические потери от кислотных дождей:

в США на восточном побережье - 13 миллионов долларов, к концу века убытки достигнут ~1,75 миллиардов долларов от потери лесов;

8,3 миллиардов долларов от потери урожаев (только в бассейне реки Огайо)

40 миллионов долларов на медицинские расходы только в штате Миннесота .

**Бороться с самими осадками практически невозможно.
Необходимо бороться не с последствиями, а с причинами
этого явления.**

Единственный способ изменить ситуацию к лучшему - уменьшить количество вредных выбросов в атмосферу:

- поиск альтернативных источников добычи энергии,
- экологически безопасный автотранспорт,
- новые технологии производства и технологии очистки выбросов.

Роль твердых частиц в массопереносе и химических процессах в атмосфере

Атмосферные аэрозоли - твердые частицы с размерами от 0.5 до 20 мкм, содержание которых достигает 50 мкг/м³; они во многом определяют и оптические свойства атмосферы, и следовательно, климат.

Источники:

1. Газофазные реакции (образование твердых веществ), например:



2. Испарение мелких капель морской воды;

3. Эрозия и эмиссия с наземной поверхности мелких частиц почв, пород, дорожной пыли;

4. Выбросы вулканов, пожары;

5. Техногенные выбросы.

Мелкие частицы могут находиться в атмосфере длительное время и переноситься на тысячи км, более крупные оседают вблизи точки эмиссии. Их химический состав отличается ввиду различий источников и механизмов образования и трансформации в атмосфере.

Выведение аэрозольных частиц на наземную поверхность может происходить как за счет вымывания осадками (аэрозоли играют роль ядер конденсации капель из пара) или непосредственно благодаря сухому осаждению.

Атмосферный перенос веществ в виде жидких осадков и аэрозольных частиц - часть вещественного обмена между разными экосистемами внутри Биосферы, играет важную роль в биогеохимических циклах элементов.

С поверхности океана в атмосферу поступает $5.37 \cdot 10^9$, а с поверхности суши $2.16 \cdot 10^9$ т минеральных солей.

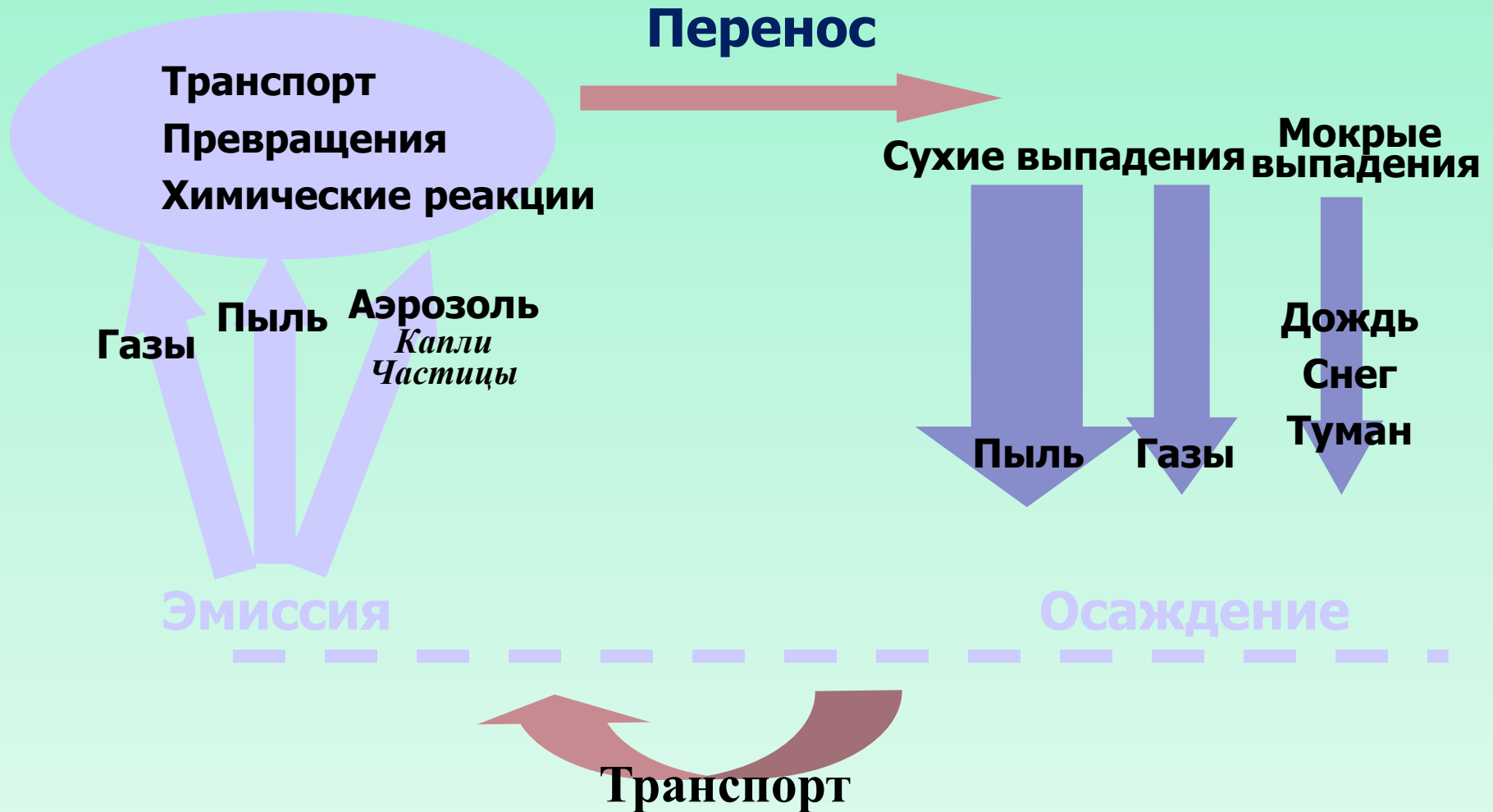
В состав аэрозолей обычно входят :

- твердый углерод (сажа),
- сульфаты,
- органические соединения,
- вода.

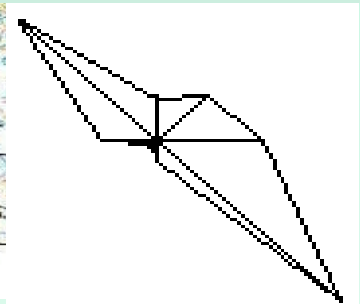
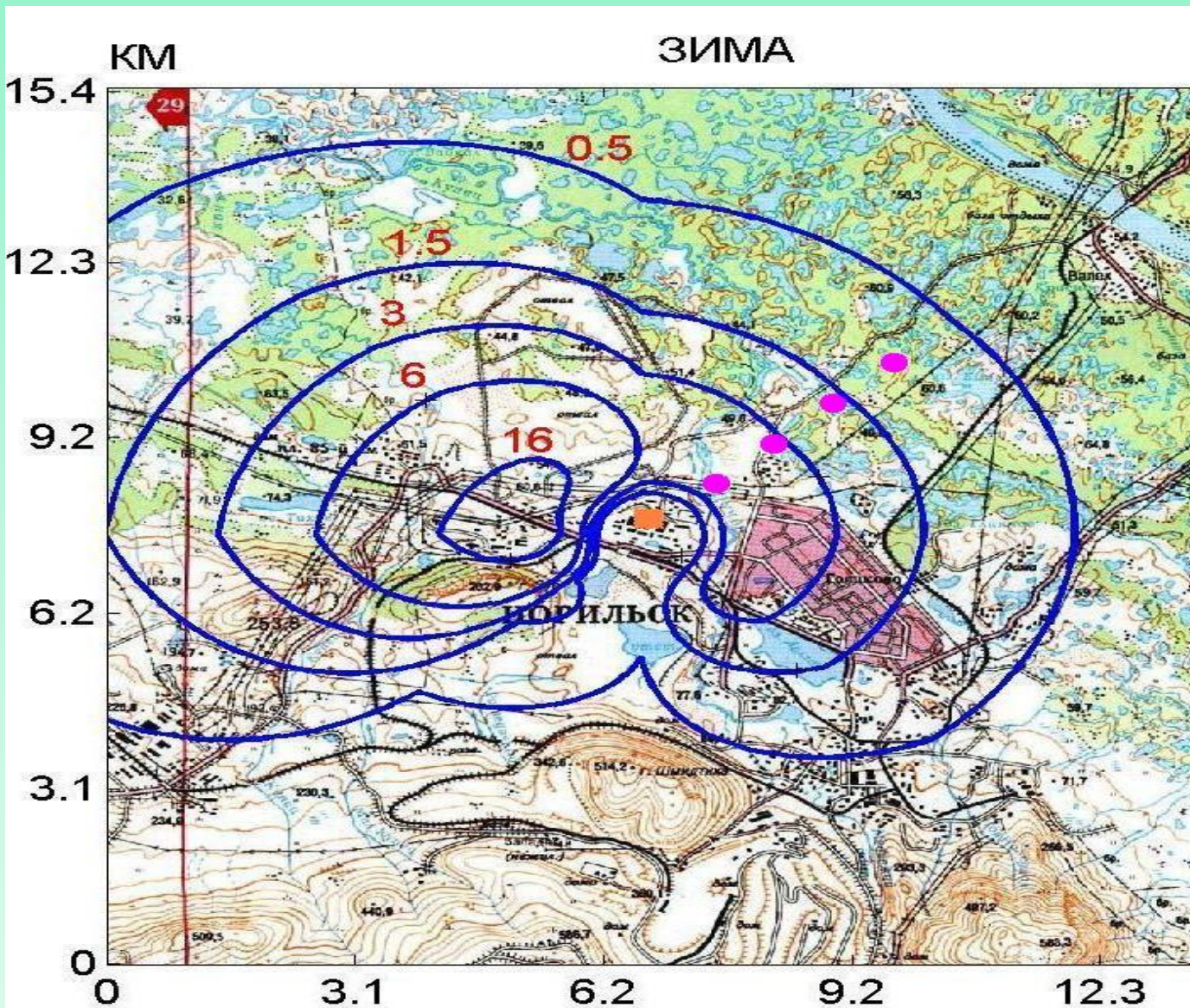
Особый вид загрязнения атмосферы – радиоактивные нуклиды.

Учитывая региональные различия в количестве осадков и направлениях их воздушного переноса, можно заключить, что вклад вещественного обмена в системе атмосфера-поверхность различается для разных экосистем, и это определяет различия в их функционировании.

Транспорт вещества в атмосфере



Концентрационные поля распределения никеля в зоне действия комбината Норильский никель, мг/кг (по данным изучения химического состава снегового покрова)



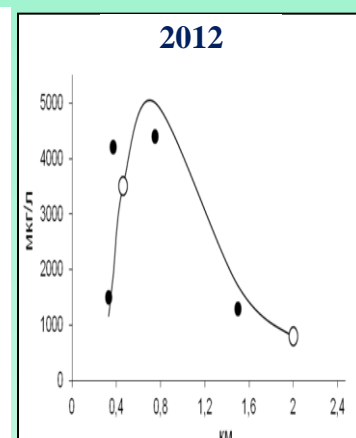
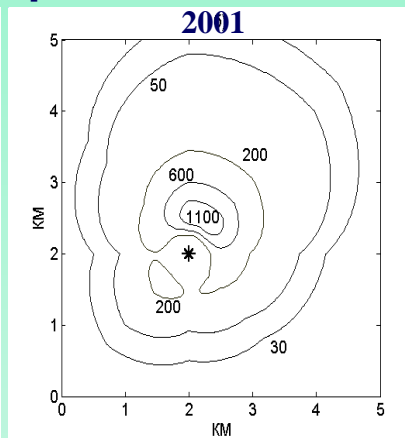
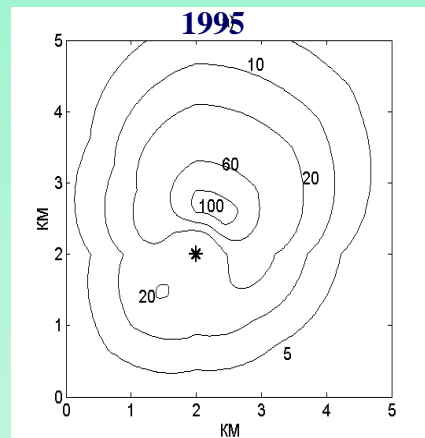
Пространственная динамика распределения мышьяка в аэрозольных выбросах ОАО «Новосибирский оловокомбинат»

Исходное сырье: оловянные концентраты, минералы, содержащие **As**, Pb, S, Zn, Fe и др.

Технологический процесс: обжиг – восстановительная плавка – рафинирование.

Эмитируемые токсиканты: мышьяк, свинец, цинк, окислы серы.

Концентрационные поля As



Жилые дома

Ветровой снос от трубы

1. В окрестности ОАО «Оловокомбинат» имеет место загрязнение снегового покрова мышьяком, максимум которого отвечает расстоянию 1000 м от заводской трубы
2. Доля подвижных форм мышьяка в общем балансе превышает 30% и в основном представлена наиболее токсичной формой –арсенит-ионом

Загрязнение атмосферы

Виды загрязнений атмосферы (ГОСТ 17.2.1.01–76)

- По агрегатному состоянию:

1. Газообразные (SO_2 , CO , NO_x , углеводороды);
2. Жидкие (кислоты, щелочи, растворы солей, жидкие металлы, органические соединения);
3. Твердые аэрозоли (канцерогенные вещества, свинец и его соединения, пыль, сажа).

- По массе выброса (т/сутки):

< 0,01; 0,01–0,1; 0,1–1; 1–10; 10–100; > 100

- По размеру твердых частиц (мкм):

до 1; 1–10; 10–50; более 50

- По размеру жидких частиц (мкм):

- ≤ 0,5 – супертонкий туман;
0,5–3 – тонкодисперсный туман;
3–10 – грубодисперсный туман;
>10 – брызги.

Естественное загрязнение атмосферы

Источники:

- пожары (СО, ПАУ);
- пыльные бури;
- извержения вулканов (SO_2);
- разряды молний (NO_x);
- растения (углеводороды C_nH_x).

Антропогенное загрязнение атмосферы (около 700 Мт/год)

Основные источники (развитые страны):

- теплоэнергетика (тепловые электростанции);
- промышленность (металлургические и цементные заводы);
- автотранспорт.

~ 50% СО, NO_x , SO_2 , C_nH_x - выхлопы автотранспорта (500 млн. авто в мире);

~ 80% СО – выхлопные газы автомашин (260 Мт/год);

~ 70% SO_2 – сжигание угля, 16% -мазута;

~ NO_x – NO и NO_2 - работа двигателей;

> 60% углеводородов C_nH_x - выхлопные газы автотранспорта.

При сжигании топлива также образуются пары воды и CO_2 , которые не относят к вредным веществам.

ВЫБРОСЫ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ



Структура техногенных выбросов

Россия (90-е гг.):

Ежегодные выбросы загрязняющих веществ в атмосферу 40 Мт (~6% мировых выбросов), в т.ч. от стационарных источников ~ 20 Мт

Источник	Объем выбросов, %
Транспорт	30-35 (авто-95, самолеты -2,5; водный транспорт – 2,5)
Теплоэнергетика	27
Нефтедобыча и нефтехимия	15
Стройиндустрия	8
Химическая промышленность	2

США : основной загрязнитель воздуха – автотранспорт (более 50%).

Влияние загрязнения атмосферы на человека, фауну и флору

В организм человека и животных загрязняющие вещества атмосферы попадают преимущественно (на 90%) через систему дыхания → токсический эффект (в т.ч. помеха для очистки дыхательного тракта). Основные виды заболеваний: бронхиты, астма, поражение верхних дыхательных путей.

