

ЛЕКЦІЯ 3

ХІМІЯ АТМОСФЕРИ

Склад атмосфери

Атмосферне повітря - це механічна суміш більше 50 газів. За вмістом можна виділити такі три основні групи складових атмосферного повітря:

1. Гази, які входять до складу повітря практично в сталих кількостях - основні газы - азот, кисень, аргон. Їх кількість є сталою.
2. Газы, які завжди присутні в атмосферному повітрі, але кількість їх змінна - водяна пара, озон, вуглекислий газ, метан, аміак, аерозолі.
3. Газы та інші речовини, які можуть бути присутні в атмосферному повітрі (викиди промислових підприємств, вулканічні викиди, окиси сірки та азоту).

Сучасний хімічний склад атмосфери встановився близько 500 млн років тому назад. На сьогодні хімічний склад сухого атмосферного повітря залишається практично незмінним на всій земній кулі до висот 95-100 км. В зв'язку з цим, нижній 100-кілометровий шар атмосфери називають гомосферою. Однорідність хімічного складу забезпечується інтенсивним його переміщенням, що здійснюється турбулентними рухами, впорядкованими вертикальними рухами та крупномасштабними горизонтальними переміщеннями.

Вміст основних газів у сухій атмосфері:

- азот - 78,08%
- кисень - 20,95%
- аргон - 0,93%
- вуглекислий газ - 0,033%
- неон - 0,0018%
- озон - 0,000001 - 0,0000001%

Хімічний склад верхніх шарів атмосфери змінюється з висотою, тому ця частина атмосфери називається гетеросферою. Основними процесами, які визначають хімічний склад атмосфери у верхніх шарах, є:

- *гравітаційний розподіл газів* - з висотою зменшується вміст газів із значною молекулярною масою і, відповідно, збільшується вміст так званих легких газів - водню, гелію;

- *дисоціація атмосферних газів* під дією короткохвильового сонячного випромінювання. Так, в шарі від 100 до 200 км під дією сонячного випромінювання з довжиною хвиль 0,12-0,17 мкм відбувається дисоціація молекулярного кисню з утворенням атомарного кисню, в шарі від 200 до 500 км відбувається дисоціація азоту.

На висотах до 500-600 км в складі атмосферного повітря переважає молекулярний азот і кисень, в значній кількості присутній монооксид азоту, а також легкі гази (водень, гелій). До висоти 1000 км спостерігається зменшення вмісту молекулярних кисню і азоту та збільшується вміст легких газів. На висотах вище 1000-2000 км атмосфера складена переважно гелієм і воднем, які знаходяться як в молекулярному, так і в атомарному станах. На висотах понад 400 км всі гази знаходяться в іонізованому стані. Процес іонізації у верхніх шарах атмосфери відбувається під дією космічного випромінювання.

Склад атмосфери та водного басейну Землі наведено у табл. 1.3

Таблиця 1.3 - Хімічний склад атмосфери (за Г. В. Войткевичем)

| Компонент | Вміст, % об'єму | Маса, 10⁹ т |
|------------------|----------------------------|-------------------------------|
| 1 | 2 | 3 |
| Сухе повітря | 100,00 | 5,12·10 ⁶ |
| N ₂ | 78,08 | 3,87·10 ⁶ |
| O ₂ | 20,95 | 1,18·10 ⁶ |
| Ar | 0,93 | 6,59·10 ⁴ |
| CO ₂ | 0,032 | 2,45·10 ³ |
| Ne | 1,82 ·10 ⁻³ | 64,8 |
| He | 5,24·10 ⁻⁴ | 3,71 |

| | | |
|------------------|----------------------|--------|
| Kr | $1,14 \cdot 10^{-4}$ | 16,9 |
| Xe | $8,7 \cdot 10^{-6}$ | 2,02 |
| CH ₄ | $1,5 \cdot 10^{-4}$ | 4,30 |
| H ₂ | $5,0 \cdot 10^{-5}$ | 0,18 |
| N ₂ O | $3,0 \cdot 10^{-5}$ | 2,30 |
| CO | $1,2 \cdot 10^{-5}$ | 0,59 |
| NH ₃ | $1,0 \cdot 10^{-6}$ | 0,03 |
| NO ₂ | $1,0 \cdot 10^{-7}$ | 0,0081 |
| H ₂ S | $2,0 \cdot 10^{-8}$ | 0,0012 |

Джерела мікрокомпонентів у атмосфері

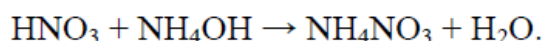
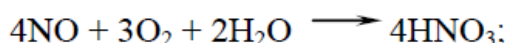
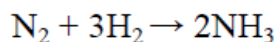
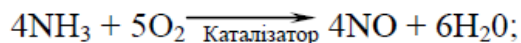
Одержання ресурсів і позбавлення відходів відбувається в рамках колообігу всіх хімічних елементів.

Біогеохімічні цикли — це циклічне поетапне перетворення речовин та зміна потоків енергії із просторовим вагоперенесенням, яке здійснюється завдяки сумісній абіотичній і біотичній трансформації речовин.

Міграція речовин у межах геосфер поділяється на повітряну, водну, біогенну, техногенну, механічну. Залежно від агрегатного стану, хімічної природи сполук окремого хімічного елемента, їх розчинності, здатності накопичуватися в організмі, поглинатися ґрунтовим вбирним комплексом тощо переважає той чи інший тип міграції, тобто кожний геохімічний цикл має свої особливості.

Нітроген (рис.1.2) у вигляді газоподібних сполук (NH₃, NO, NO₂) міститься в повітрі, в живих організмах переважно у вигляді білків, нуклеїнових кислот, ферментів; у ґрунті — у вигляді солей амонію, нітратів і нітритів; тут завдяки численним мікроорганізмам — азотфіксаторам, нітрифікаторам, денітрифікаторам відбуваються найрізноманітніші біохімічні процеси. В біосфері фіксація азоту з повітря відбувається переважно біологічним шляхом і лише незначна кількість (менш як 35 мг/м³) — у результаті процесів в атмосфері (електричні розряди та фотохімічні

процеси). Нітроген вступає в колообіг переважно через кореневу систему у вигляді нітратів чи солей амонію або за допомогою симбіотичного зв'язку через бактерії, гриби, синьо-зелені водорості, здатні фіксувати атмосферний азот. Існує і промислова фіксація азоту: одержання аміаку і подальше його використання для добування нітратної кислоти та її солей за реакціями:



Органічні сполуки, що містять нітроген, при розщепленні в організмі виділяються у вигляді аміаку чи солей амонію в природне середовище. У природі поклади KNO_3 (чилійської селітри) є лише в Чилі, де практично не буває дощів.

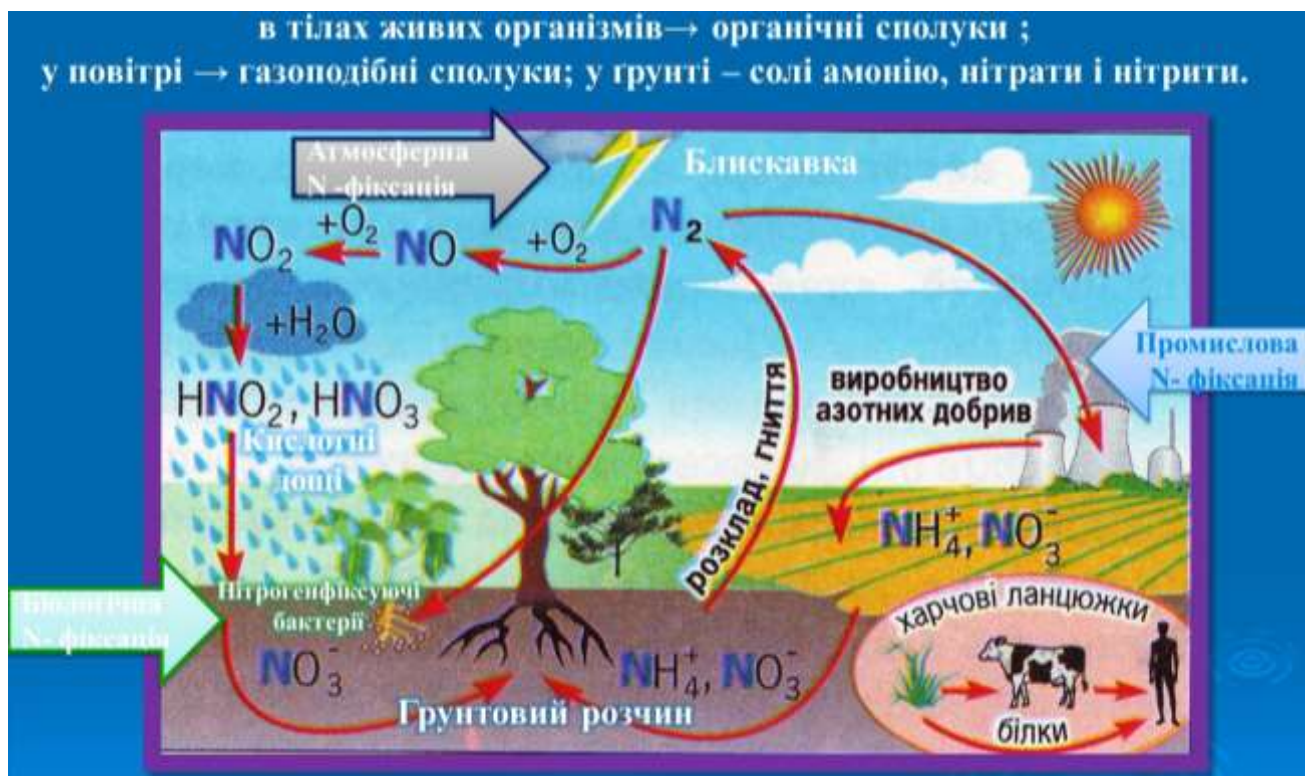


Рисунок 1.2 - Біогеохімічний колообіг нітрогену в природі

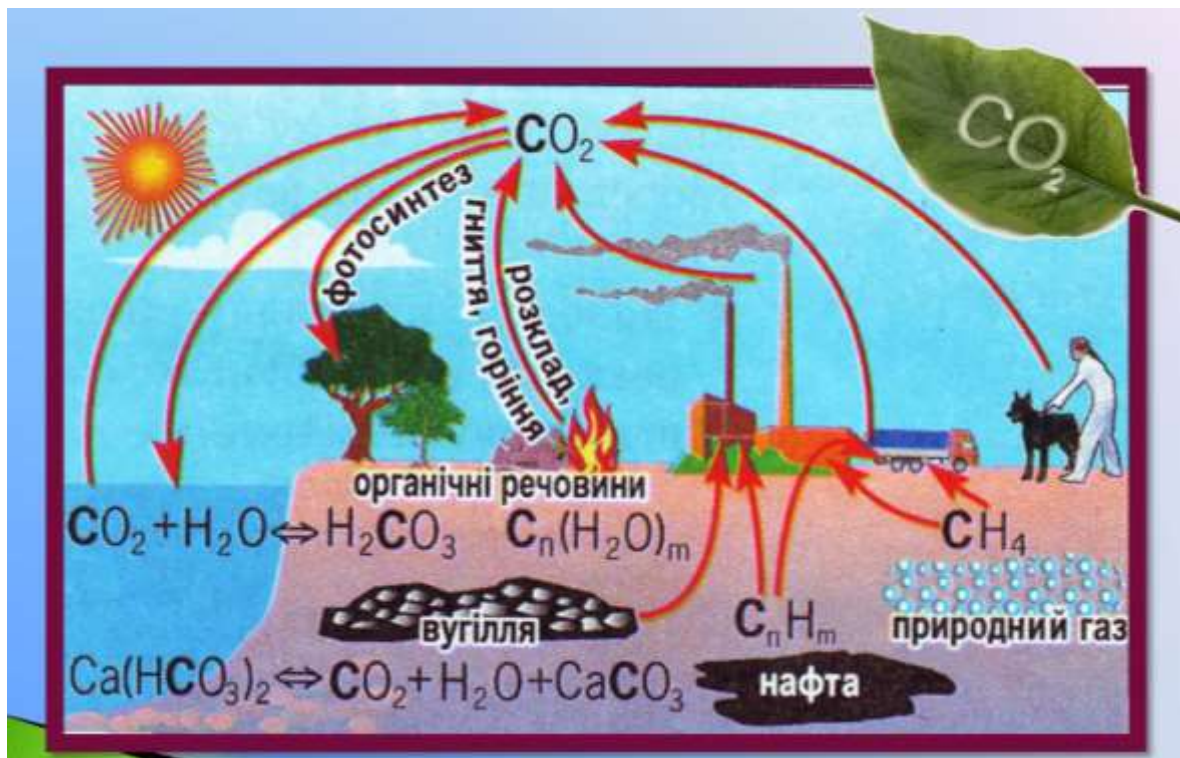


Рисунок 1.3 - Біогеохімічний колообіг карбону

В атмосфері міститься вуглекислий газ (об'ємна частка становить 0,03%), оксид карбону (II), як малі компоненти — вуглеводні, зокрема метан, та інші органічні сполуки. Карбон — основний хімічний елемент живої речовини, оскільки входить до складу білків, жирів, вуглеводів та інших речовин (рис.1.3). При окисненні в процесі метаболізму органічних сполук утворюється оксид карбону (IV), що підтримує в крові сталу кислотність (карбонатна буферна система).

Цей хімічний елемент має газоподібні сполуки: гідрогенсульфур та оксиди сульфуру (IV) і (VI). Більшість сульфатів розчинні у воді, тоді як сульфіді (крім лужних металів і амонію) малорозчинні. Сульфур у складі органічних сполук міститься в живих організмах, горючих корисних копалинах. В ґрунті діють численні мікроорганізми, що перетворюють сульфіді на сульфати й сірку і навпаки. Під час гниття органічних решток виділяється токсичний гідрогенсульфур, що отрує водні організми; з іншого боку, може осаджувати катіони важких металів у вигляді малорозчинних сульфідів, сприяючи самоочищенню водойм.

Великі кількості оксидів сульфуру утворюються при спалюванні сміття, добуванні металів із сульфідів, у виробництві та використанні сульфатної кислоти.

У літосфері існує самородна сірка, малорозчинні у воді сульфіди багатьох металів у вигляді мінералів: свинцевий блиск, пірит, цинкова обманка, кіновар, реальгар; розчинні сульфати, мірабіліт, гіпс, ангідрит. Значні кількості сульфат-іонів містяться в природних водах, особливо мінералізованих; деякі мінеральні води збагачені гідрогеносульфуром.

Сірководневі зони існують і в морях та океанах — це мертві зони, хоча гідрогенсульфур є джерелом енергії для хемосинтезуючих організмів (рис 1.4, рис 1.5)

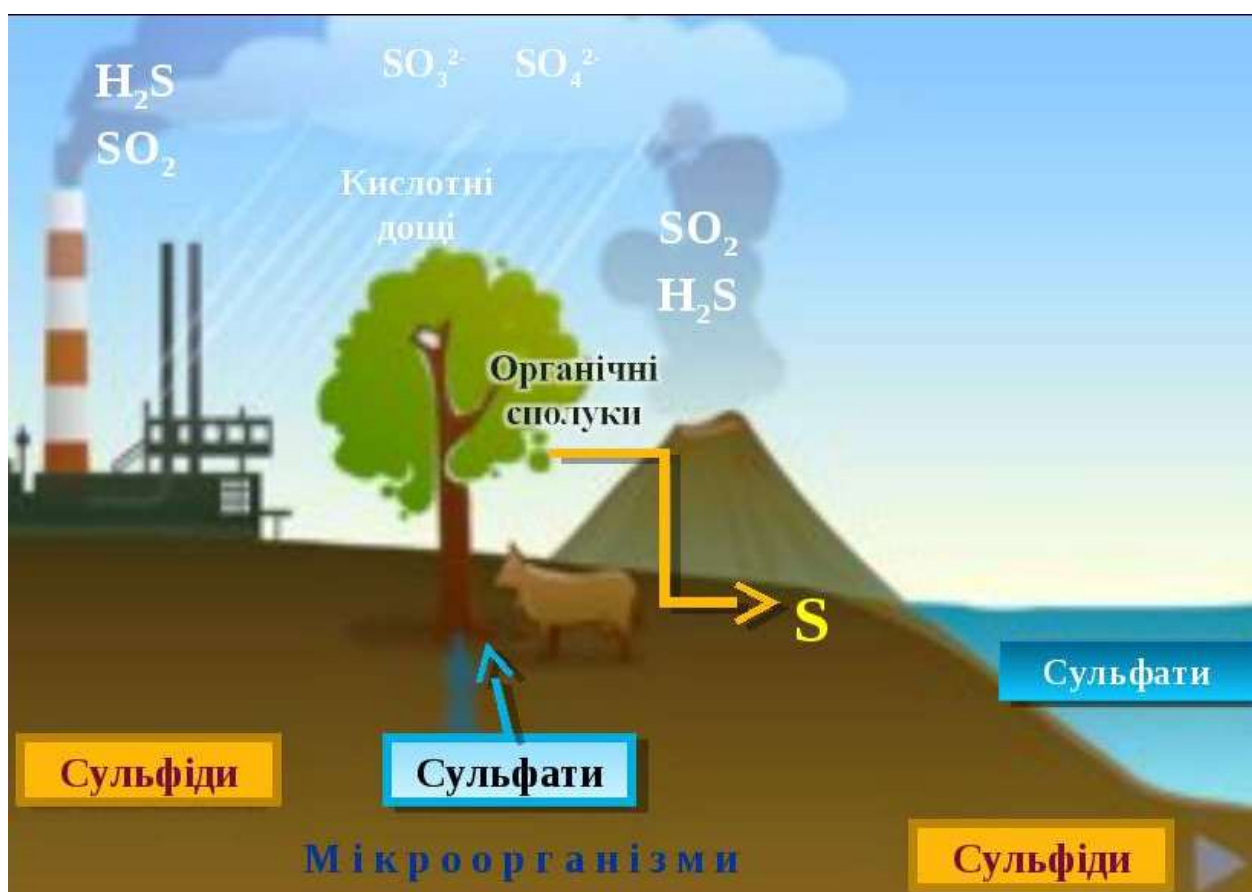


Рисунок 1.4 - Біогеохімічний колообіг сульфуру

Реакційна здатність «слідових» речовин у атмосфері

Відомо, що гази з коротким часом перебування в атмосфері можуть бути легко видалені. Деякі з них видаляються в процесі поглинання

рослинами, твердими речовинами або водою. Однак найбільш частою причиною короткого часу перебування газу в атмосфері служить протікання хімічних реакцій.

Більшість мікрокомпонентного газів, перелічених у таблиці, не дуже активно вступає в реакції з основними компонентами повітря. Насправді, найбільш реакційно-здатною одиницею в атмосфері є фрагмент молекули води, радикал гідроксилу (ОН.). Цей радикал (реакційно-здатний молекулярний фрагмент) утворюється в результаті фотохімічно ініційованої послідовності реакцій, яка запускається фотоном світла, $h\nu$:

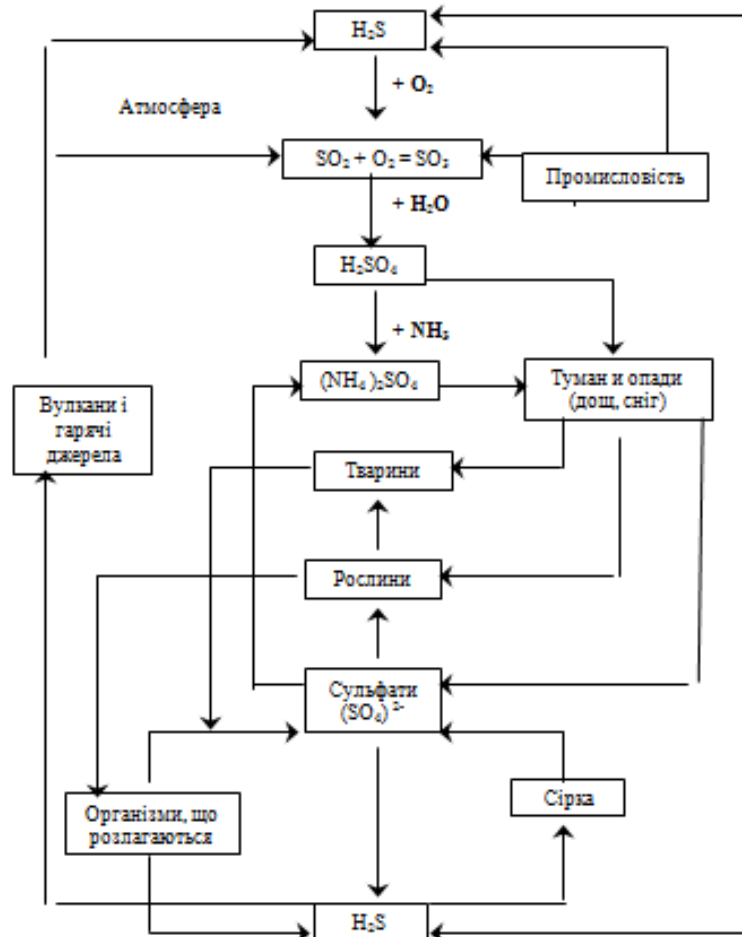
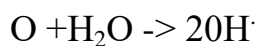
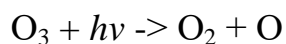
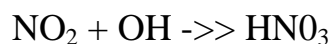


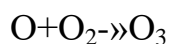
Рисунок 1.5 - Біогеохімічний колообіг сульфору



Радикал OH може вступати в реакції з багатьма сполуками атмосфери, тому у нього короткий час перебування, і швидкості реакцій його більше, ніж у такого поширеного газу, як O₂. Реакція між діоксидом азоту (NO₂) і радикалом OH призводить до утворення HNO₃, важливою складовою кислотних дощів:



З іншого боку, кінетичні вимірювання в лабораторії показали, що гази, у яких низькі швидкості реакцій з радикалом OH, мають велике час перебування в атмосфері. У таблиці показано, що COS, N₂O і навіть CH₄ мають велике час перебування. ХФУ (Хлорфторуглеводороди: охолоджуючі речовини і розпилюють речовини аерозолів) також обмежено вступають в реакції з OH. Подібні гази накопичуються в атмосфері і з часом просочуються в стратосферу. Там мають місце зовсім інші хімічні процеси, в яких переважає не він, а атомарний кисень (т. Е. O). Гази, що реагують з атомарним киснем стратосфери, можуть перешкоджати утворенню O₃ по реакції:



і відповідати за виснаження озонового шару стратосфери.

ХФУ - одні з перших руйнівників озонового шару стратосфери. Сполуки азоту також руйнівні для O₃, якщо переносяться в стратосферу, оскільки вони включаються в прості послідовності реакцій. Саме азотні сполуки з вихлопів літаків комерційної надзвукової авіації, що літають на великих висотах, були першими передбачуваними забруднювачами. В цьому випадку газам не обов'язково було мати низьку реакційну здатність і

повільно проникати в стратосферу - вони вносилися безпосередньо з авіаційних двигунів.

Великий стратосферний повітряний флот не виник, тому увага в даний час зосередилася на N_2O , набагато більш інертному оксиді азоту, який утворюється на рівні землі і здатний легко проникати в стратосферу. Цей газ виділяється як в результаті біологічної активності в родючих ґрунтах, так і внаслідок ряду процесів згоряння, найцікавішими з яких є відбуваються в автомобільних двигунах з каталітичними перетворювачами.

Озон - алотропна модифікація кисню (O_3). В нижніх шарах атмосфери його вміст незначний. Найбільша його концентрація в стратосфері між висотами 10 і 40 км. Озон значно поглинає ультрафіолетове випромінювання з довжиною хвилі в інтервалі 200-300 нм.