

Лекція 1.

Тема. Основні процеси і поняття хімії атмосфери

План лекції

1. Хімічна еволюція Землі і атмосфери.
2. Загальна характеристика атмосфери.
3. Фактори формування складу атмосферного повітря.

Вступ.

Атмосферні процеси займають важливе місце у формуванні кліматичних умов на Землі, в кругообігу речовин і забезпеченні стійкості біосфери. Стан атмосфери визначає тепловий і радіаційний режим на поверхні Землі. Хімічний склад повітря безпосередньо впливає на живі організми, які використовують для дихання атмосферний кисень і споживають воду, що надходить з атмосферними опадами.

1. Хімічна еволюція Землі і атмосфери.

Вік Землі становить близько 4,6 млрд. років. Становлення Землі як планети супроводжувалося формуванням її зонального будови і загальнопланетарною диференціацією хімічних елементів. На ранньому етапі розвитку планети відбулося утворення важкого ядра і силікатної мантії, потім пішло формування зовнішніх фазових оболонок – твердої, рідкої і газоподібної. Земна кора, гідросфера і атмосфера утворилися в основному в результаті вивільнення речовини з верхньої мантії молоді Землі.

З моменту відокремлення земних оболонок почалася еволюція їх складу. Склад континентальної і океанічної земної кори еволюціонував у часі насамперед за рахунок сублімації елементів з мантії в результаті часткового плавлення на глибині близько 100 км. Середній хімічний склад сучасної кори показує, що Оксиген міститься в ній в найбільшій кількості, поєднуючись у різних видах з Кремнієм, Алюмінієм і іншими елементами, що входять до складу силікатів.

В результаті виверження вулканів, що супроводжував утворення кори, леткі елементи дегазували з мантиї, частина цих газів утворила атмосферу. Первісна атмосфера мала відновний характер і імовірно складалася з карбон(IV) оксиду, азоту з деякою кількістю водню, парів води, метану, карбон(II) оксиду, галогеноводнів і сполук Сульфуру. Еволюція в бік сучасної окиснювальної (кисневої) атмосфери не відбувалася до виникнення на планеті перших форм життя.

Конденсація водяної пари, що відбулася близько 4 млрд років тому внаслідок зниження температури на поверхні Землі, призвела до утворення Світового океану. Процеси випаровування води, випадання її на сушу у вигляді мокрих опадів і поверхневий стік в океан сприяли надходженню в воду океану розчинних мінеральних солей. Розчинення у воді атмосферного вуглекислого газу з утворенням малорозчинних карбонатів призвело до формування осадових порід. Інші атмосферні гази також частково перейшли до складу вод в результаті розчинення, а найбільш легкі дисипували у відкритий космос.

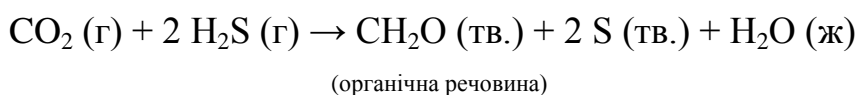
Важливою відмінною рисою атмосфери ранньої Землі була відсутність в ній вільного кисню внаслідок значної концентрації газів-відновників і високий вміст у воді Світового океану іонів металів у відновленій формі, головним чином заліза (II).

Зародження життя на Землі відносять до періоду 4,2-3,8 млн років тому. З 50-х років 20 століття і до недавнього часу панівною була гіпотеза абіотичного синтезу примітивних біомолекул з компонентів атмосфери (CH_4 , NH_3) в ході реакцій, що протікають за вільно радикальним механізмом в умовах високих температур в зонах вулканічної діяльності, грозових розрядів, жорсткого іонізуючого випромінювання. Однак в даний час більш ймовірними вважаються припущення про те, що синтез біологічно важливих молекул відбувався в обмежених, специфічних середовищах, таких як поверхні глинистих мінералів або в підводних вулканічних виходах.

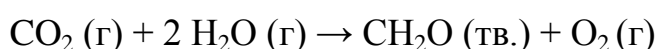
Спочатку життя була представлена гетеротрофними мікроорганізмами, які отримували енергію шляхом асиміляції органічної речовини, що утворилася

в результаті абіотичного синтезу. Потім з'явилися автотрофні організми, здатні самостійно синтезувати органічної речовини з неорганічних, використовуючи енергію сонячного випромінювання.

Є свідчення того, що найбільш ранні метаболічні реакції відбувалися за участю сірки, що надходить з вулканічних виходів.



Вирішальне значення в ході еволюції біологічного життя мала поява фотосинтезуючих організмів, що використовують в якості донорів електронів (відновників) молекули води і продукують кисень в зовнішнє середовище:



В результаті діяльності таких фотосинтезуючих організмів почалася перебудова хімічного складу атмосфери. Спочатку кисень швидко використовувався в процесі окиснення речовин-відновників в воді, повітрі та на поверхні суші. Основним споживачем кисню були іони феруму(II), що містилися у великих кількостях в водах Світового океану внаслідок міграційних процесів, пов'язаних з вивітрюванням гірських порід. Процес окиснення відновників тривав близько 2 млрд років, потім почалося формування власне аеробної атмосфери.

Впродовж 1,5 млрд років відбувалося пристосування живих організмів до існування в аеробному середовищі, з'явилися багатоклітинні організми. Зростання вмісту кисню в атмосфері привів до утворення озону в результаті фотохімічних реакцій на висоті близько 20 км від поверхні Землі. Виникнення озонового шару захистило поверхню суші від жорсткого ультрафіолетового випромінювання, що призвело до виходу життя на суходіл, появи вищих організмів. Поява наземної рослинності інтенсифікували процеси фотосинтезу, і склад атмосфери незабаром досяг сучасного стаціонарного рівня.

В результаті процесів еволюції біосфери на Землі виникла хіміко-біологічна система (гомеостаз), яка саморегулюється і здатна підтримувати сприятливі для життя умови зовнішнього середовища.

2. Загальна характеристика атмосфери.

Атмосфера є найменшим з геологічних резервуарів Землі. Її маса $5,15 \cdot 10^{15}$ т (маса ядра – $1,90 \cdot 10^{21}$, мантії – $4,00 \cdot 10^{21}$, кори – $2,4 \cdot 10^{19}$, гідросфери – $2,4 \cdot 10^{18}$ т).

В силу відносно невеликих розмірів атмосфера з усіх оболонок Землі найбільш чутлива до забруднення – навіть невеликі кількості забруднювачів можуть привести до значної зміни її стану.

Атмосфера – безперервна і найбільш рухлива із земних оболонок. Час перемішування атмосфери дуже малий. Це призводить, з одного боку, до розсіювання забруднювачів і ослаблення їх дії, але з іншого боку, забруднення поширюються на великі території, змінюється склад атмосфери в цілому, виникають глобальні екологічні проблеми.

Нижня межа атмосфери збігається з земною поверхнею. Різко вираженою верхньої межі атмосфера не має – вона поступово переходить в міжпланетний простір. За висоту верхньої межі умовно приймають 1000 км над поверхнею Землі.

Практично вся маса атмосфери (99%) зосереджена в 40-кілометровому приземному шарі (90% – в 30-кілометровому), на приземний шар висотою 5,5 км припадає 50% всієї маси атмосфери.

У міру віддалення від поверхні Землі змінюються параметри атмосфери – тиск, температура, газовий склад (рис. 1). Зі збільшенням висоти тиск стрімко падає, і на висоті близько 50 км зменшується до 1 мм рт. ст. Через стискання атмосфери на малих висотах тиск зменшується набагато швидше, ніж на великих, що описується барометричним рівнянням

$$pH = p_0 \cdot \exp(-H/a),$$

де pH – тиск на висоті H ; p_0 – тиск на поверхні Землі; a – міра швидкості, з якою тиск падає з висотою (в нижній тропосфері приблизно 8 км).

Залежність температури атмосферного повітря від висоти над поверхнею Землі має складний характер, з максимумами і мінімумами (див. рис. 1) (табл. 1). Характер температурної залежності визначає виділення в

атмосфері по висоті декількох шарів, розділених вузькими перехідними зонами (паузами). Тропосферу і стратосферу відносять до нижніх шарів атмосфери, решта – до верхніх.

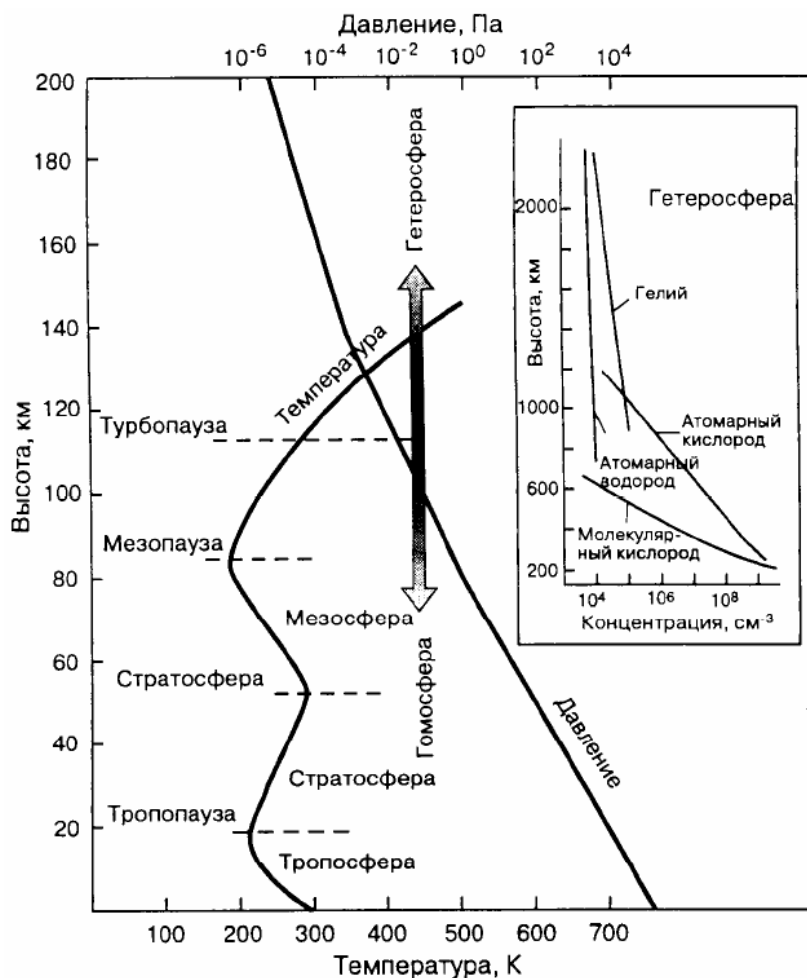


Рис. 1 . Зміни з висотою тиску і температури в атмосфері

Характер зміни температури в атмосфері залежить від особливостей хімічного складу повітря в різних атмосферних шарах. Зниження температури в тропосфері пов'язано зі зменшенням вмісту в повітрі водяної пари, яка найбільш інтенсивно поглинає теплове випромінювання Землі. Збільшення температури в стратосфері відбувається внаслідок протікання циклу екзотермічних фотохімічних реакцій освіти і руйнування озону. У мезосфері практична відсутність водяної пари і озону призводить до зниження температури повітря, а в іоносфері температура збільшується знову за рахунок реакцій, що відбуваються під дією жорсткого ультрафіолетового випромінювання Сонця.

Зміна температури в атмосферних шарах

Слой	Температура, °С	Высота, км	$\Delta T / \Delta H$, °С/ км
Тропосфера	15 – (-56)	0 – (8 – 18)	-6,45
Стратосфера	(-56) – (-2)	(9 – 18) – 50	+ 1,38
Мезосфера	(-2) – (-92)	55 – 80	- 2,56
Термосфера	(-92) – 1200	85 – (700 – 800)	+ 3,11
Екзосфера	–	>800	–

В цілому, область нижче 90 км характеризується інтенсивним перемішуванням (в горизонтальному напрямку – за рахунок обертання Землі, в вертикальному – за рахунок конвекції і турбулентного перемішування). Вище 120 км перемішування настільки слабке, що молекули газів розділяються гравітацією.

Середня молярна маса повітря в області інтенсивного перемішування така ж, як на рівні моря і становить 28,96 г / моль, а на висотах більше 90 км різко зменшується (на висоті 500-1000 км домінують водень і гелій).

3. Фактори формування складу атмосферного повітря

Склад атмосфери знаходиться в стані динамічної рівноваги, що складається під впливом діяльності живих організмів, геохімічних явищ і господарської діяльності людини. Атмосфера є нерівноважною хімічною системою, про що свідчать істотні відмінності концентрацій її компонентів і розрахованих рівноважних значень. Середній склад атмосферного повітря (фон, в середовищі якого відбуваються хімічні атмосферні процеси) представлений в табл. 2.

Атмосферу можна розглядати як резервуар, що має джерела і стоки речовин. Багато компонентів атмосфери знаходяться в стійкому стані, який характеризується балансом між джерелом газу для атмосфери і стоком його з атмосфери:

$$F_{ex} = F_{вих} = A / \tau,$$

де $F_{\text{вх}}$, $F_{\text{вих}}$ – потоки речовини; A – загальна кількість газу в атмосфері, τ – час перебування газу в атмосфері (середньостатистичне час знаходження молекул в атмосфері з моменту надходження з джерела до моменту виведення з атмосфери в результаті хімічного перетворення або осадження на поверхню Землі).

Таблиця 2.

Середній склад сухого незабрудненого атмосферного повітря

Газ	Концентрація, об.%	Газ	Концентрація, об.%
Азот	78,084 %	Гелій	5,24 ppm**
Кислород	20,946 %	Метан	1,7 ppm
Аргон	0,934 %	Криптон	1,14 ppm
Углекислий газ	360 ppm	Водород	0,5 ppm
Неон	18,8 ppm	Ксенон	0,087 ppm

**1ppm = 1 молекула газу / 10^6 молекул повітря

Час перебування речовини – важливе поняття, що грає центральну роль в хімії навколишнього середовища: речовини з великим часом перебування можуть накопичуватися в великих концентраціях у порівнянні з речовинами з меншим часом перебування; при високому значенні часу перебування внаслідок ефективності перемішування проявляється висока сталість концентрацій газу в атмосфері по всій земній кулі.

Відповідно до величини часу перебування компоненти атмосфери умовно поділяють на три групи:

- стійкі компоненти (час перебування до кількох тисяч років): N_2 , O_2 , Ar та інші благородні гази;
- нестійкі компоненти (час перебування близько 4-25 років): CO_2 , CH_4 , N_2O ;
- компоненти, що сильно змінюються (час перебування близько 2-10 діб): SO_2 , NO_2 , NO , NH_3 , H_2S , HCl і ін.

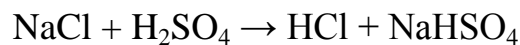
Оскільки на частку нестійких компонентів і компонентів, що сильно змінюються припадає менше 0,1% складу атмосфери, концентрації цих газів можуть легко змінюватися в результаті діяльності людини. Речовини, що

сильно змінюються, до того ж мають ту особливість, що незважаючи на свою малу концентрацію можуть помітно впливати на фізичний і хімічний стан атмосфери. Їх висока реакційна здатність може привести до накопичення продуктів реакцій, здатних впливати на якість атмосферного повітря. Значення часу перебування слідів компонентів атмосфери наведені в табл. 3.

Джерела атмосферних газів можуть бути розділені на три основні категорії: геохімічні, біологічні, антропогенні.

Геохімічні джерела. Грунтова ерозія і вивітрювання гірських порід призводять до внесення в атмосферу інертних в хімічному відношенні твердих частинок ґрунту і порід у вигляді пилу.

В результаті крапельного виносу вологи з поверхні океану в атмосферу надходять розчинені в морській воді солі. На відміну від частинок пилу морські бризки характеризуються досить високою реакційною здатністю, зокрема, будучи одним з джерел атмосферного хлороводню:



У верхніх шарах атмосфери джерелом частинок металів є метеори.

Вулканічна діяльність є джерелом надходження в атмосферу частинок вулканічної пилу і вулканічних газів, що містять SO_2 , CO_2 , HCl , HF .

В атмосферу з поверхні Землі надходять газоподібні продукти радіоактивного розпаду елементів гірських порід – радіоактивних ізотопів Калію, Радію, Урану та інших.



Газ радон, який утворюється, радіоактивний, період напіврозпаду – 3,8 діб.

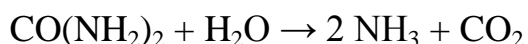


Гелій в атмосфері не накопичується – дисипує в космічний простір.

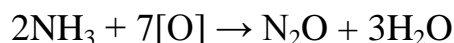
Біологічні джерела. На відміну від геохімічних біологічні джерела (за винятком лісових пожеж) дають відносно невеликий за обсягом внесок в потік речовин, що надходять в атмосферу, однак грають важливу роль в біогеохімічному кругообігу речовин.

Живий ліс відіграє важливу роль в атмосферній ланці кругообігу газів: кисень і вуглекислий газ залучені в процеси дихання і фотосинтезу. Лісами виділяється велика кількість слідів органічних речовин (терпени, органічні кислоти, альдегіди та ін.), які надають лісовому повітрю особливий аромат. Лісові пожежі являюся джерелом твердих частинок сажі.

Потужним джерелом газів є діяльність мікроорганізмів. Процеси мікробіологічного розкладання органічної речовини в анаеробних умовах (вологі ґрунти, стравохід тварин) продукують метан. Гідроліз сечовини, що міститься в сечі тварин і накопичується в ґрунтах, дає аміак і вуглекислий газ



В результаті біохімічного окислення аміаку мікроорганізмами виділяється нітроген (I) оксид:



Біохімічні реакції за участю мікроорганізмів служать також джерелом надходження в атмосферу нітрогену(II) оксиду, вільного азоту, аміаку. Результатом діяльності океанічних мікроорганізмів є такі сполуки, як диметилсульфід $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ і карбонілсульфід COS , хлористий метил, бром і йодовмісні органічні сполуки.

Антропогенні джерела. Господарську діяльність людини в даний час можна порівняти з природними джерелами надходження речовин в атмосферу. Значні кількості забруднюючих речовин викидаються в атмосферу при спалюванні палива і побутових відходів, надходять з викидами газів промислових підприємств, утворюються на полігонах твердих відходів і звалищах. Сучасне сільське господарство є джерелом таких газів, як метан (рисові плантації), аміак (тваринницькі ферми), пестициди (рослинництво). Значні кількості пилу і сажі надходять в атмосферу в результаті таких антропогенно обумовлених явищ, як вітрова ерозія ґрунтів і лісові пожежі.

Час перебування слідів газів в природній атмосфері

Газ	Время пребывания	Концентрация, $10^{-7}\%$
Оксид углерода (IV)	4 года	360000
Оксид углерода (II)	0,1 года	100
Метан	3,6 года	1600
Муравьиная кислота	10 дней	1
Оксид азота (III)	20 – 30 лет	300
Оксид азота (II)	4 дня	0,1
Аммиак	2 дня	1
Оксид серы (IV)	3 – 7 дней	0,01 – 0,1
Сероводород	1 день	0,05
Сероуглерод	40 дней	0,02
Серооксид углерода	1 год	0,5
Диметилсульфид	1 день	0,001
Метилхлорид	30 дней	0,7
Метилиодид	5 дней	0,002
Хлороводород	4 дня	0,001