

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ
РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Алтайский государственный университет

Н. Е. Стручева

**Сборник задач по дисциплине
«Физико-химические процессы в техносфере»**

Учебное пособие

Барнаул 2018

© Стручева Н.Е., 2018
© Алтайский государственный университет, 2018

Об издании – [1](#), [2](#)

УДК 574.24(075.8)+541.1(075.8)
ББК 20.1я73-4+24.5я73-4
С 877

Автор: Стручева Наталья Егоровна

Рецензенты: канд. хим. наук, доцент Е. Г. Ильина (АлтГУ);
канд. хим. наук, доцент О. Р. Гартман (АГМУ)

С 877 Стручева, Н.Е. Сборник задач по дисциплине «Физико-химические процессы в техносфере» [Электронный ресурс] : учеб. пособие / Н.Е. Стручева ; АлтГУ. – Электрон. текст. дан. (2,3 Мб). – Барнаул : АлтГУ, 2018. – 1 электрон. опт. диск (DVD+R). – Систем. требования: PC, Intel 1 ГГц; 512 Мб опер.памяти; 30 Мб свобод. диск. пространства; DVD-привод; ОС Windows 7 и выше, ПО для чтения pdf-файлов. – Загл. с экрана.

Учебное электронное издание

Учебное пособие «Сборник задач по дисциплине "Физико-химические процессы в техносфере"» предназначен для студентов дневного, вечернего и заочного отделения, обучающихся по направлению 02.03.01 «Техносферная безопасность». Каждый раздел содержит теоретический материал, вопросы к практическим занятиям, примеры решения и задачи для самостоятельного решения.

производственно-технические сведения

Публикуется в авторской редакции

Верстка: Котова О.В.

Дата подписания к использованию: 19.04.2018

Объем издания: 2,3 Мб

Комплектация издания: 1 электрон. опт. диск (DVD+R)

Тираж 30 дисков

ФГБОУ ВО «Алтайский государственный университет»

656049, Барнаул, ул. Ленина, 61

Оглавление

1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АТМОСФЕРЕ

1.1 Вопросы к практическим занятиям по теме "Физико-химические процессы в атмосфере"

1.2 Задачи к теме "Физико-химические процессы в атмосфере"

2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГИДРОСФЕРЕ

2.1 Вопросы к практическим занятиям по теме "Физико-химические процессы в гидросфере"

2.2 Задачи к теме "Физико-химические процессы в гидросфере"

3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПЕДОСФЕРЕ

3.1 Вопросы к практическим занятиям по теме "Физико-химические процессы в педосфере"

3.2 Задачи к теме "Физико-химические процессы в педосфере"

4 РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРЕ, ГИДРОСФЕРЕ, ПЕДОСФЕРЕ. МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

4.1 Вопросы к практическому занятию по теме " Распространение загрязняющих веществ в атмосфере, гидросфере, педосфере. Миграция химических элементов "

4.2 Задачи к теме "Распространение загрязняющих веществ в атмосфере, гидросфере, педосфере. Миграция химических элементов"

5 РАДИОНУКЛЕИДЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

5.1 Вопросы к практическому занятию по теме "Радионуклеиды в окружающей среде"

5.2 Задачи к теме "Радионуклеиды в окружающей среде"

Список использованной литературы

1 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В АТМОСФЕРЕ

Атмосфера - газовая оболочка Земли. Воздушная оболочка составляет 0,0001 % (10^{-6}) массы Земли, сильно перемешана, состоит из азота, кислорода и аргона на 99,9 %. За счет динамической активности земной атмосферы перераспределяется получаемая Землей солнечная энергия. Атмосфера Земли - это рабочее тело "тепловой машины" планеты.

Отличительной чертой атмосферы является высокая подвижность. Время вертикального перемещения в слое толщиной 11 км - около 2,5 месяцев. Еще одна важная характеристика атмосферы - это постоянство состава главных компонентов и чрезвычайно высокая изменчивость множества малых примесей воздуха. На 99,9 % по объему воздух нижних слоев атмосферы (до высоты 90-100 км) состоит из азота и кислорода. Кроме главных газов - азота, кислорода, аргона, в воздухе присутствуют и различные следовые газы, время жизни которых различно. Состав незагрязненного воздуха приведен в таблице 1.

Таблица 1 - Состав сухого воздуха на высоте уровня моря

Компонент	Содержание, объемная доля
Азот	0,78
Кислород	0,21
H ₂ , Ar, Ne, Xe, He, Kr, CH ₄ , CO, CO ₂ , N _x O _y , SO ₂ , O ₃	0,01

Все остальные обнаруживаемые в воздухе компоненты сильно варьируют как во времени, так и в различных частях атмосферы и считаются примесями - это метан и оксиды углерода, серы и азота. Время пребывания следовых газов в атмосфере различно (рис. 1): диоксид углерода 4 года, метан 3,6 года, азотистый ангидрид 20-30 лет, оксид углерода 0,1 года, муравьиная кислота 10 дней, аммиак 2 дня, метилхлорид 30 дней, серооксид углерода 1, диоксид азота 4 дня, диоксид серы 3-7 дней, оксид азота 4 дня, сероводород 1 день, сероуглерод 40 дней, хлороводород 4 дня.

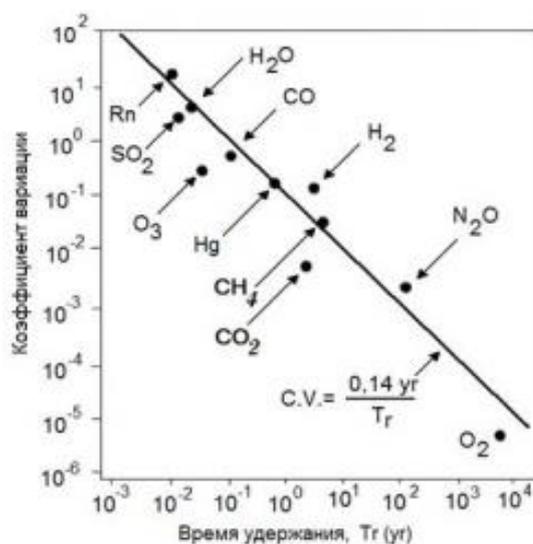


Рисунок 1 - Вариабельность концентрации атмосферных газов (выраженная как коэффициент вариации) как функция среднего времени удержания в атмосфере

Для вычисления среднего времени пребывания примесей в атмосфере необходимо найти массу примесей в год (скорость поступления на поверхность планеты):

$$\underline{m}_{\text{(примеси)}} = V_{\text{(примеси)}} \cdot \rho_{\text{(примеси)}} \text{ (Т/ГОД)}. \quad (1.1)$$

Следовательно, среднее время пребывания примеси в атмосфере в условиях динамического равновесия:

$$\tau = Q/m_{\text{(примеси)}}, \quad (1.2)$$

где τ - время пребывания примеси в атмосфере (в единицах времени), Q - количество примеси в атмосфере (в единицах массы), $m_{\text{(примеси)}}$ - масса примеси, поступающей или выпадающей из атмосферы в единицу времени.

Задача 1. Вычислите среднее время пребывания паров воды в атмосфере (в часах), если по современным оценкам масса воды, находящейся в атмосфере $Q = 12900 \cdot 10^9$ т, а объем атмосферных осадков, выпадающих на поверхность планеты в год $5,77 \cdot 10^{14} \text{ м}^3$ воды.

Решение: Вычислим массу атмосферных осадков в год ($m(\text{H}_2\text{O})$), т.е. скорость поступления воды на поверхность планеты (считая плотность воды - $\rho(\text{H}_2\text{O}) = 1000 \text{ кг/м}^3 = 1 \text{ т/ м}^3$):

$$m(\text{H}_2\text{O}) = V(\text{H}_2\text{O}) \cdot \rho(\text{H}_2\text{O}) = 5,77 \cdot 10^{14} \text{ м}^3 \cdot 1 \text{ т/ м}^3 = 5,77 \cdot 10^{14} \text{ (Т/год)}.$$

Следовательно, среднее время пребывания воды в атмосфере в условиях динамического равновесия (сколько воды испаряется с поверхности планеты в какой-то промежуток времени, столько же и выпадает в виде осадков):

$$\tau = Q/m (\text{H}_2\text{O}), \quad (1.3)$$

где τ - время пребывания воды в атмосфере (в единицах времени), Q - количество воды в атмосфере (в единицах массы), $m (\text{H}_2\text{O})$ - масса воды, поступающей или выпадающей из атмосферы в единицу времени.

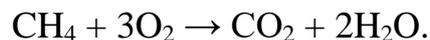
$$\tau = 1,29 \cdot 10^{13}(\text{т})/5,77 \cdot 10^{14}(\text{т/год}) = 2,24 \cdot 10^{-2}(\text{года}) = 8,2(\text{дня}) = 196,8(\text{час.})$$

Ответ: 196,8 - среднее время пребывания воды в атмосфере.

Привнесение в какую-либо среду новых не характерных для нее в рассматриваемое время неблагоприятных физических, химических и биологических агентов или превышение естественного среднесного уровня этих агентов в среде называется загрязнением. Загрязнители чрезвычайно разнообразны и, по самому определению, один источник загрязнения может давать большое число загрязнителей.

Первичное загрязнение

Обычный процесс сгорания топлива описывается как

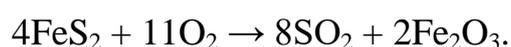


При недостатке кислорода могут образовываться оксид углерода (II) и углерод (сажа)



Также при сгорании топлива могут образовываться и полициклические углеводороды (например, бенз(а)пирен). Оксид углерода (CO) в свежем незагрязненном воздухе присутствует в концентрациях 0,05-0,1 млн.⁻¹. Суммарное антропогенное поступление ее оценивается в 30 % от общего содержания.

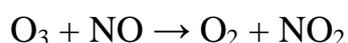
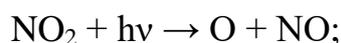
Кроме того, в ископаемом топливе содержатся примеси, наиболее распространенный из них - сера. В некоторых углях может содержаться до 6 % пирита, который при сжигании образует диоксид серы:



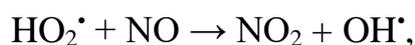
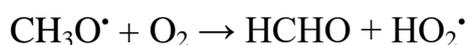
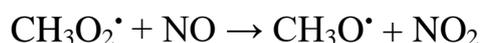
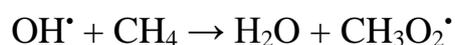
Промышленные выбросы серы в виде SO_2 составляют 200 Мт год⁻¹, поступление из природных источников - 300 Мт год⁻¹. Сажа и SO_2 являются первичными загрязнителями.

Вторичное загрязнение

Вторичное загрязнение атмосферы впервые ярко проявилось в Лос-Анжелесе в годы второй мировой войны. Первичные загрязнители атмосферы, образующиеся при сгорании топлива угля и древесины, в наше время уступают первое место по вкладу в загрязнение городского воздуха веществам, выбрасываемым двигателями внутреннего сгорания. В цилиндрах двигателей при высоких температурах и давлениях образуются оксиды азота (NO и NO_2 , вместе обозначаемые как NO_x). Диоксид азота фотохимически активен и вызывает образование фотохимического смога, реакции в котором и производят действующие загрязняющие вещества (вторичные загрязнители). Реакции в фотохимическом смоге:



приводят к образованию озона - главного индикатора фотохимического смога. Как правило, озон не разрушается в ходе последней описанной реакции, а накапливается, поскольку присутствующие в смоге продукты неполного сгорания топлива (в качестве примера взят метан) и радикалы гидроксила направляют реакцию по пути:



приводящему к дальнейшему росту концентрации двуокиси азота (следовательно, к продолжению фотохимических процессов) и образованию альдегидов, которые в ходе дальнейших реакций могут превращаться в другие

раздражающие глаза вещества, например, в пероксиацетилнитрат (ПАН) - $\text{CH}_3\text{COO}_2\text{NO}_2$.

Распространение промышленных выбросов в атмосфере подчиняется законам турбулентной диффузии. Горизонтальное перемещение примесей зависит в основном от скорости ветра, а вертикальное – от температуры и плотности газов, распределения температур по высоте:

инверсия $dT_{\text{в}}/dh > 0$,

изотермия $dT_{\text{в}}/dh = 0$ и

конвекция $dT_{\text{в}}/dh < 0$,

где $T_{\text{в}}$ – температура воздуха, h – высота).

Скорость ветра оказывает неоднозначное влияние на рассеивание вредных веществ. С одной стороны, ее увеличение способствует турбулентному перемешиванию загрязнений с окружающим воздухом и снижению их концентраций. С другой стороны, ветер уменьшает высоту факела над устьем трубы, пригибая его к поверхности земли и способствуя повышению концентраций в приземном слое атмосферы. Скорость ветра, при которой приземные концентрации при прочих равных условиях имеют наибольшие значения, называется опасной скоростью ветра.

Для предотвращения отклонения струи вблизи горловины трубы скорость выбрасываемых газов должна вдвое превышать опасную скорость ветра на уровне горловины трубы.

Присутствие вредных веществ в окружающей среде определяется процессами эмиссии и иммиссии.

Эмиссия в атмосферу – это поступление в нее газов, аэрозолей и пылевидных веществ, обуславливающее ее активное загрязнение.

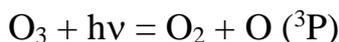
Иммиссия – это накопление этих вредных веществ после их поступления из источника эмиссии, которое приводит к установлению определенной устойчивой концентрации их в воздухе.

Антропогенная эмиссия вредных веществ в воздух происходит локально, однако вследствие быстрого перемешивания в атмосфере и малой длительности

выбросов вредных веществ вредные иммиссионные концентрации наблюдаются в основном вблизи источника эмиссии.

Определение концентрации газообразных веществ на высоте H км рассмотрим на примере расчета концентрации атомарного кислорода. Для этого необходимо учесть условия динамического равновесия между процессами его образования (при фотолизе) и стока (при образовании озона).

Реакции образования атомарного кислорода:



Скорости реакций фотохимического разложения озона и диоксида азота соответственно:

$$v_1 = q(O_3) \cdot [O_3]$$

$$v_2 = q(NO_2) \cdot [NO_2]$$

Скорость образования $O(^3P)$ равна сумме скоростей реакций фотолиза O_3 и NO_2 :

$$v_{обр} = v_1 + v_2 \quad (1.4)$$

Сток атомарного кислорода связан только с образованием озона:



Скорость данной реакции:

$$v_{стока} = k \cdot [O(^3P)] \cdot [O_2] \cdot [M], \quad (1.5)$$

где k – константа скорости образования озона; $[M]$ – концентрация третьего тела, в данном случае концентрация азота на высоте H км.

Характер изменения температуры в атмосфере зависит от особенностей химического состава воздуха в различных атмосферных слоях. Понижение температуры в тропосфере связано с уменьшением содержания в воздухе водяного пара, наиболее интенсивно поглощающего тепловое излучение Земли. Увеличение температуры в стратосфере происходит вследствие протекания цикла экзотермических фотохимических реакций образования и разрушения озона. В мезосфере практическое отсутствие водяного пара и озона приводит к понижению температуры воздуха, а в ионосфере температура увеличивается

вновь за счет реакций, происходящих под действием жесткого ультрафиолетового излучения Солнца (табл. 2).

Таблица 2 -Изменение температуры в атмосферных слоях

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
Экзосфера	-	> 800	-

В условиях динамического равновесия скорости образования и стока атомарного кислорода равны:

$$v_{\text{обр}} = v_{\text{стока}}; \text{ или } v_{\text{стока}} = v_1 + v_2, \quad (1.6)$$

а значит и

$$q(\text{O}_3) \cdot [\text{O}_3] + q(\text{NO}_2) \cdot [\text{NO}_2] = k \cdot [\text{O} (^3\text{P})] \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{M}], \quad (1.7)$$

отсюда:

$$[\text{O} (^3\text{P})] = (q(\text{O}_3) \cdot [\text{O}_3] + q(\text{NO}_2) \cdot [\text{NO}_2]) / k \cdot [\text{O}_2] \cdot [\text{M}]. \quad (1.8)$$

Температура на высоте Н км:

$$T_H = (273 - 56) + \Delta T_{\text{стратосферы}}(H - H_1), \quad (1.9)$$

где (273 - 56) – температура нижней границы стратосферы, К; Н – высота от нижнего края стратосферы для которой определяется температура, км; H_1 – высота нижней границы стратосферы, км; $\Delta T_{\text{стратосферы}}$ – температурный градиент, в стратосфере он равен 1,38 К/км.

Для определения количества молекул азота в 1 см³ на высоте Н км надо рассчитать количество молекул воздуха на этой высоте. Содержание молекул воздуха в атмосфере убывает с увеличением высоты над уровнем моря:

$$n_{\text{воздуха}H} = n_{\text{воздуха}3} \cdot \exp[-M \cdot g \cdot H / (RT_H)], \quad (1.10)$$

где $n_{\text{воздуха}H}$ - концентрация молекул в воздухе на высоте Н, см⁻³; $n_{\text{воздуха}3}$ - средняя концентрация молекул в воздухе на уровне моря, см⁻³

$$n_{\text{воздуха}3} = N_A \cdot T(\text{н.у.}) / (T_H \cdot V_m \cdot 10^3) \text{ (см}^3\text{)}; \quad (1.11)$$

М – средняя молярная масса воздуха ($M = 28,96 \cdot 10^{-3}$ кг/моль); g – ускорение силы тяжести ($g = 9,8$ м/с²); Н – высота над уровнем моря, м; R – универсальная

газовая постоянная, Дж/(моль·К); T_H – средняя температура воздуха на высоте H , К.

В атмосферном воздухе соотношение основных компонентов до высоты 100 км практически не меняется. Так, например, концентрация молекул азота на высоте H км будет равна:

$$[N_2] = n_{\text{воздуха}H} \cdot \nu(N_2), \text{ (см}^{-3}\text{)} \quad (1.12)$$

$\nu(N_2)$ - содержание азота в атмосфере.

Концентрация молекулярного кислорода на высоте H км:

$$[O_2] = n_{\text{воздуха}H} \cdot \nu(O_2), \text{ (см}^{-3}\text{)} \quad (1.13)$$

$\nu(O_2)$ - содержание кислорода в атмосфере.

Константа скорости реакции образования озона на высоте H км равна:

$$k = 6,2 \cdot 10^{-34} (T/300)^{-2} \text{ (см}^6 \cdot \text{с}^{-1}\text{)}, \quad (1.14)$$

где T – температура реакции.

Задача 2. Известно, что окисление оксида азота (NO) может протекать при взаимодействии с молекулярным кислородом и озоном. Рассчитайте время полувыведения оксида азота из приземного слоя атмосферного воздуха и определите, какой из этих процессов вносит основной вклад в окисление NO. Принять, что содержание молекул оксида азота в воздухе составляет $2 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$, а концентрация озона равна 15 млрд⁻¹. Константы скоростей реакций окисления оксида азота кислородом и озоном равны соответственно: $k_k = 1,93 \cdot 10^{-38} \text{ см}^6 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ и $k_o = 1,8 \cdot 10^{-14} \text{ см}^3 \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Температура воздуха 15 °С, давление 101,3 кПа.

Решение. Определим время полувыведения оксида азота из воздуха при его взаимодействии с молекулярным кислородом. Процессу окисления соответствует уравнение:



Скорость данной реакции:

$$\nu(NO) = k_k [O_2] [NO]^2,$$

где $v(\text{NO})$ – скорость процесса окисления NO, $\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$; k_k – константа скорости реакции третьего порядка, $\text{см}^6\cdot\text{с}^{-1}$; $[\text{O}_2]$ и $[\text{NO}]$ – концентрации кислорода и оксида азота в воздухе см^{-3} .

Концентрация молекул кислорода в приземном слое воздуха равна 20,95 % (об.), что составляет:

$$[\text{O}_2] = 2,55 \cdot 10^{19} \cdot 20,95/100 = 5,34 \cdot 10^{18} (\text{см}^{-3}).$$

Т.к. количество молекул кислорода в воздухе значительно превосходит количество молекул оксида азота (т.е. $[\text{O}_2] = \text{const}$), то скорость реакции окисления оксида азота можно представить как скорость реакции псевдвторого порядка:

$$v(\text{NO}) = k_k^1 [\text{NO}]^2$$

где k_k^1 – константа скорости реакции псевдвторого порядка, $\text{см}^3\cdot\text{моль}^{-1}\cdot\text{с}^{-1}$;

$$k_k^1 = k_k [\text{O}_2] = 1,93 \cdot 10^{-38} \cdot 5,34 \cdot 10^{18} = 10,31 \cdot 10^{-20} (\text{см}^3\cdot\text{с}^{-1}).$$

Для реакций второго порядка период полувыведения, т.е. время, за которое концентрация исходных реагентов снизится в два раза, при условии равенства исходных концентраций реагентов:

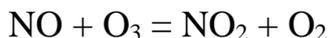
$$t_{1/2} = 1/(k_c),$$

где k – константа скорости реакции второго порядка, $\text{см}^3\cdot\text{с}^{-1}$, C – концентрация исходного реагента, см^{-3} .

В данной задаче:

$$t_{1/2} = 1/(k_k^1 [\text{NO}]) = 1/(10,31 \cdot 10^{-20} \cdot 2 \cdot 10^9) = 4,8 \cdot 10^9 (\text{с}) = 150 (\text{лет}).$$

Время полувыведения оксида азота из приземного слоя воздуха в случае его взаимодействия с озоном. Уравнение реакции окисления NO озоном:



Скорость данной реакции можно рассчитать по уравнению:

$$v^1 (\text{NO}) = k_o [\text{O}_3] [\text{NO}]$$

где $v^1 (\text{NO})$ – скорость процесса окисления NO озоном, $\text{см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$; k_o – константа скорости реакции второго порядка, $\text{см}^3\cdot\text{с}^{-1}$; $[\text{O}_3]$ и $[\text{NO}]$ – концентрации озона и оксида азота в воздухе см^{-3} .

Концентрация молекул озона в приземном воздухе равна 15 млрд^{-1} , тогда количество молекул озона в см^3 при $15 \text{ }^\circ\text{C}$ (288 K) и нормальном атмосферном давлении:

$$[\text{O}_3] = 2,55 \cdot 10^{19} \cdot 15 \cdot 10^{-9} = 3,82 \cdot 10^{11} (\text{см}^{-3}).$$

Т.к. концентрация озона более чем в сто раз превышает концентрацию NO , то $C(\text{O}_3) = \text{const}$. Тогда скорость реакции окисления NO озоном можно представить как реакцию псевдопервого порядка:

$$v^1 (\text{NO}) = k_o^1 [\text{NO}],$$

где k_o^1 – константа скорости реакции псевдопервого порядка,

$$k_o^1 = k_o [\text{O}_3] = 1,8 \cdot 10^{-14} \cdot 3,82 \cdot 10^{11} = 6,88 \cdot 10^{-3} (\text{с}^{-1}).$$

Период полувыведения для реакций первого порядка:

$$t_{1/2} = 0,693/k.$$

В данной задаче для реакции псевдопервого порядка:

$$t_{1/2} = 0,693/6,88 \cdot 10^{-3} = 100 (\text{с}) = 1,7 (\text{мин}).$$

Следовательно, можно утверждать, что в приземном слое воздуха процесс окисления оксида азота связан в основном с окислением озоном.

Ответ: время полувыведения оксида азота при его взаимодействии с кислородом и озоном составляет 150 лет и 1,7 мин соответственно. В приземном слое воздуха процесс окисления NO в основном притекает при участии озона.

Многие отрасли энергетики и промышленности образуют не только максимальное количество вредных выбросов, но и создают экологически неблагоприятные условия для проживания жителей как крупных, так и среднего размера городов. Выбросы токсичных веществ приводят, как правило, к повышению текущих концентраций веществ над предельно допустимыми концентрациями (ПДК).

ПДК(р.з.). вредных веществ в воздухе рабочей зоны - это максимальные концентрации, отнесенные к определенному периоду осреднения (30 минут, 24 часа, 1 месяц, 1 год) и не оказывающие при регламентированной вероятности их появления ни прямого, ни косвенного вредного воздействия на

организм человека, включая отдаленные последствия для настоящего и последующих поколений, не снижающие работоспособности человека и не ухудшающие его самочувствия.

Величина предельно допустимой концентрации пыли $c_{\text{п}}$ ($\text{мг}/\text{м}^3$), подвергаемой рассеиванию, ограничена СНИП. Значение $c_{\text{п}}$ зависит от расхода выбросов $V_{\text{г}}$ и предельно допустимой концентрации пыли в воздухе рабочей зоны ПДК(р.з.).

$$c_{\text{п}} = 100rk, V_{\text{г}} > 15000 \text{ м}^3/\text{ч}, \quad (1.15)$$

$$c_{\text{п}} = kr(160 - 4V_{\text{г}}), V_{\text{г}} < 15000 \text{ м}^3/\text{ч}, \quad (1.16)$$

$$k = 0,3 \text{ при ПДК(р.з.)} > 2,$$

$$k = 0,6 - \text{ПДК(р.з.)} > 4,$$

$$k = 0,8 - \text{ПДК(р.з.)} = 6,$$

$$k = 1 - \text{ПДК(р.з.)} > 6.$$

Газы следует подвергать очистке, если концентрация пыли в выбросах превышает $c_{\text{п}}$ или размеры частиц пыли превышают 20 мкм.

Например, для расчета количества частиц пыли в каждом кубическом метре воздуха необходимо учесть $m(\text{пыли})$ мг, состоящей из одинаковых сферических частиц. Тогда количество частиц пыли в одном метре кубическом будет равно массе пыли в 1 м^3 деленной на массу одной частицы пыли.

Массу одной частицы можно найти, зная объем частицы V и плотность пыли ρ :

$$m(\text{ч}) = V \cdot \rho \quad (1.17)$$

Для частиц сферической формы

$$V = 4/3\pi r^3, \quad (1.18)$$

где r – радиус частицы.

Количество частиц пыли в 1 м^3 воздуха составляет:

$$n(\text{ч}) = C(\text{пыли})/m(\text{ч}), \quad (1.19)$$

где C – концентрация частиц пыли, $\text{мг}/\text{м}^3$ (по условию задачи, $C = \text{ПДК(р.з.)}$);

Задача 3. Сколько частиц пыли присутствует в каждом кубическом метре воздуха рабочей зоны при концентрации равной ПДК(р.з.) = 6 мг/м³, диаметр частиц 0,5 мкм, все частицы сферической формы.

Решение. В каждом кубическом метре воздуха содержится 6 мг пыли, состоящей из одинаковых сферических частиц. Тогда количество частиц пыли в одном метре кубическом будет равно массе пыли в 1 м³ деленной на массу одной частицы пыли.

Массу одной частицы можно найти, зная объем частицы V и плотность пыли ρ :

$$m(\text{ч}) = V \cdot \rho \quad (1.20)$$

Для частиц сферической формы объем частицы равен

$$V = \rho d^3 / 6, \quad (1.21)$$

где d – диаметр частицы.

Подставим формулу (1.21) в (1.20) и выразим массу одной частицы

$$m(\text{ч}) = 3,14 (0,5 \cdot 10^{-6})^3 \cdot 4 \cdot 10^6 / 6 = 0,26 \cdot 10^{-12}(\text{г}) = 2,6 \cdot 10^{-10}(\text{мг}).$$

Количество частиц пыли в 1 м³ воздуха составляет:

$$n(\text{ч}) = C(\text{пыли}) / m(\text{ч}),$$

где C – концентрация частиц пыли, мг/м³

(по условию задачи, $C = \text{ПДК(р.з.)} = 6 \text{ мг/м}^3$);

$$n(\text{ч}) = 6 / (2,6 \cdot 10^{-10}) = 2,3 \cdot 10^{10}(\text{частиц/м}^3).$$

Ответ: в кубическом метре воздуха рабочей зоны содержится $2,3 \cdot 10^{10}$ частиц пыли.

Все источники выбросов в атмосферу подразделяют на точечные и линейные, затененные и незатененные. Точечными считают трубы, шахты, когда их поля рассеивания не накладываются друг на друга на расстоянии двух высот здания с заветренной стороны.

Линейными считаются источники, имеющие значительную протяженность в направлении, перпендикулярном ветру. Незатененные, или высокие, источники располагаются в недеформируемом потоке ветра (в 2,5 раза

выше высоты здания $H_{зд}$). Затененные, или низкие, источники расположены в зоне подпора или аэродинамической тени; их высота не превышает $H_{зд}$.

В зависимости от высоты H устья источника над уровнем земной поверхности их подразделяют на следующие классы:

- а) высокие, $H > 50$ м;
- б) средней высоты, $H = 10 \dots 50$ м;
- в) низкие, $H = 2 \dots 10$ м;
- г) наземные, $H = 2$ м.

Расчет концентраций вредных веществ в атмосфере от одиночного источника выбросов заключается в решении следующей задачи: определение максимального значения концентрации вредного вещества c_m и расстояния x_m , на котором будет достигнуто значение c_m при неблагоприятных метеоусловиях.

Степень опасности характеризуется наибольшим значением концентрации вредных веществ, рассчитанных для неблагоприятных метеоусловий и в том числе опасной скорости ветра, при которой создаются наибольшие концентрации вредных веществ.

Метеоусловия, неблагоприятные для рассеивания выбросов, характеризуются температурами воздуха, которые возрастают с увеличением высоты над поверхностью земли. Такие условия называются инверсией.

Допустимость воздействия на атмосферу загрязняющих веществ оценивается путем сравнения максимальных разовых концентраций c с соответствующими разовыми предельно допустимыми концентрациями вредных веществ, ПДК(с.с.):

$$c + c_{\phi} < \text{ПДК(с.с.)}, \quad (1.22)$$

где c_{ϕ} – фоновая концентрация того же вещества.

Предельно допустимая концентрация среднесуточная ПДК(с.с.) - это максимальная концентрация вредного вещества в воздухе населенных мест, которая не должна оказывать на человека прямого или косвенного воздействия при неограниченно долгом вдыхании (круглые сутки в течение всей жизни).

Для вредных веществ, обладающих суммацией вредного действия, допустимость воздействия оценивается по сумме безразмерных концентраций:

$$\frac{c_1 + c_{\phi 1}}{\text{ПДК}_1} + \frac{c_2 + c_{\phi 2}}{\text{ПДК}_2} + \dots + \frac{c_n + c_{\phi n}}{\text{ПДК}_n} < 1 \quad (1.23)$$

ПДК(с.с.) некоторых веществ приведены в таблице 3.

Таблица 3- Предельно допустимые среднесуточные концентрации вредных веществ в атмосферном воздухе населенных мест

Загрязняющее вещество	Класс опасности	ПДК(с.с.), мг/м ³	
		максимальная разовая	среднесуточная
Пыль нетоксичная	3	0,5	0,15
NO ₂	2	0,085	0,04
SO ₂	3	0,5	0,05
CO	4	5,0	3,0
Бензин	4	5	1,5

Максимальное значение приземной концентрации вредного вещества c_m на расстоянии x_m от источника с круглым отверстием при неблагоприятных метеоусловиях определяется по формуле:

$$c_m = \frac{A \cdot M \cdot F \cdot m \cdot n \cdot \eta}{H^2 \cdot \sqrt[3]{V_r \cdot \Delta T}} \quad (1.24)$$

где A – коэффициент, зависящий от температурной стратификации (расслоения) атмосферы; M – масса вредного вещества, выбрасываемого в атмосферу в единицу времени, г/с; F – коэффициент, учитывающий скорость оседания вредных веществ; m и n – коэффициенты, учитывающие условия выхода газов из устья источника; h – коэффициент, учитывающий влияние рельефа местности (при перепаде высот менее 50 м на 1 км длины $h = 1$); H – высота источника выброса над уровнем земли, м (для наземных источников $H = 2$ м); ΔT – разность температур между температурой выбрасываемых газов T_r и температурой окружающего воздуха T_b ,

$$\Delta T = T_r - T_b \quad (1.25)$$

V_r – расход газов

$$V_r = 0,785 \cdot D^2 \cdot v_0 \quad (1.26)$$

где D – диаметр устья источника выбросов, м; v_0 – средняя скорость выхода газов из устья источника, м/с.

Коэффициент А принимается для неблагоприятных метеоусловий, при которых концентрация вредных веществ в атмосферном воздухе максимальна (А =140).

Величины М, V_Г, Т_Г определяются расчетом в технологической части проекта или по паспорту установки. Для изменяющихся во времени значений М, V_Г, Т_Г принимаются такие их величины (усредненные в 20-30-минутном), при которых с_м максимально.

Температура воздуха Т_в принимается равной средней максимальной температуре наиболее жаркого месяца по СНиП или средней температуре самого холодного месяца для отопительных котельных.

Значение коэффициента F для вредных газообразных веществ принимается равным единице (F = 1), а для пыли и золы в зависимости от степени предварительной их очистки m (F = 2 при m = 90, F = 2,5 при 75 < m < 90 и F = 3 при m < 75 %). *Степенью очистки называют отношение в процентах уловленной массы пыли и золы к поступившей.*

Значения коэффициентов m и n определяют в зависимости от параметров f, v_М, v и f_е:

$$f = 1000 \frac{w_0^2 \cdot D}{H^2 \cdot \Delta T} \quad (1.27)$$

$$v_M = 0,65 \sqrt[3]{\frac{V_G \Delta T}{H}} \quad (1.28)$$

$$v = 1,3 \frac{w_0 \cdot D}{H} \quad (1.30)$$

$$f_e = 800 \cdot v^3 \quad (1.31)$$

Коэффициент m (m = 0,4...1,6) определяется в зависимости от f по формуле:

$$m = \frac{1}{0,67 + 0,1\sqrt{f} + 0,34\sqrt[3]{f}} \text{ при } f < 100 \quad (1.32)$$

$$m = \frac{1,47}{\sqrt[3]{f}} \text{ при } f \geq 100 \quad (1.33)$$

Для f_е < f < 100 коэффициент m вычисляется по формуле при f = f_е.

Коэффициент n при f < 100 определяется в зависимости от v_М по формуле:

$$n = 1$$

$$\text{при } v_M \geq 2;$$

$$n = 0,532 \cdot v_M^3 - 2,13 \cdot v_M + 3,13 \quad \text{при } 0,5 \leq v_M < 2;$$

$$n = 4,4 \cdot v_M \quad \text{при } v_M < 0,5 \quad (1.34)$$

Для $f_i > 100$ (или $\Delta T \gg 0$, холодные выбросы) при расчете c_M вместо формулы (1.24) используется формула

$$c_M = \frac{A \cdot M \cdot F \cdot n \cdot \eta}{H^{4/3}} K, \quad (1.35)$$

где

$$K = \frac{D}{8 \cdot v_z} = \frac{1}{7,1 \cdot \sqrt{w_0 \cdot V_z}}. \quad (1.36)$$

Причем n рассчитывается по формулам (1-34) при $v_M = v$.

В случае предельно малых опасных скоростей ветра при $f < 100$ и $v_M < 0,5$ или $f \geq 100$ и $v < 0,5$ расчет c_M выполняется по другой формуле:

$$c_M = \frac{A \cdot M \cdot F \cdot m_H \cdot \eta}{H^{7/3}}, \quad (1.37)$$

где $m_H = 2,86m$ при $f < 100$, $v_M < 0,5$;

$$m_H = 0,9 \quad \text{при } f \geq 100, v < 0,5. \quad (1.38)$$

Расстояние x_M от источника выбросов, при котором достигается максимальное значение концентрации c_M , определяется по выражению

$$x_M = \frac{5-F}{4} d \cdot H, \quad (1.39)$$

где безразмерный коэффициент d находится по формуле

$$\begin{aligned} d &= 2,48(1 + 0,28^3 \sqrt{f_e}) && \text{при } v_M \leq 0,5, \\ d &= 4,95 \cdot v_M(1 + 0,28^3 \sqrt{f}) && \text{при } 0,5 < v_M \leq 2, \\ d &= 7 \sqrt{v_M}(1 + 0,28^3 \sqrt{f}) && \text{при } v_M > 2. \end{aligned} \quad (1.40)$$

При $f > 100$ или $\Delta T \gg 0$ значение d находится по-другому:

$$\begin{aligned} d &= 5,7 && \text{при } v \leq 0,5, \\ d &= 11,4v && \text{при } 0,5 < v \leq 2, \\ d &= 16\sqrt{v} && \text{при } v > 2. \end{aligned} \quad (1.41)$$

Значение опасной скорости v_M на уровне флюгера (обычно 10 м от уровня земли), при которой достигается наибольшее значение c_M , в случае $f < 100$ определяется по формуле:

$$\begin{aligned}
v_M &= 0,5 && \text{при } v_M \leq 0,5; \\
v_M &= v_M && \text{при } 0,5 < v_M \leq 2; \\
v_M &= v_M(1 + 0,12\sqrt{f}) && \text{при } v_M > 2. \quad (1.42)
\end{aligned}$$

При $f > 100$ или $\Delta T \gg 0$ значение v_M находится по другим выражениям:

$$\begin{aligned}
v_M &= 0,5 && \text{при } v < 0,5, \\
v_M &= v && \text{при } 0,5 \leq v \leq 2, \\
v_M &= 2,2 && \text{при } v > 2. \quad (1.43)
\end{aligned}$$

При опасной скорости ветра v_M приземная концентрация вредных веществ c в атмосфере на различных расстояниях x от источника выброса определяется по формуле

$$c = s_1 \cdot c_M, \quad (1.44)$$

где s_1 – безразмерный коэффициент, зависящий от $X = x/x_M$ и коэффициента F , определяется по формуле:

$$\begin{aligned}
s_1 &= 3x^4 - 8x^3 + 6x^2 && \text{при } X \leq 1, \\
s_1 &= \frac{1,13}{0,13x^2 + 1} && \text{при } 1 < X \leq 8, \\
s_1 &= \frac{x}{3,58x^2 + 2,47x - 17,8} && \text{при } F \leq 1,5 \text{ и } X > 8, \\
s_1 &= \frac{x}{0,1x^2 + 2,47x - 17,8} && \text{при } F > 1,5 \text{ и } X > 8. \quad (1.45)
\end{aligned}$$

При низких источниках выброса $H \leq 10$ м при $X < 1$ величина s_1 в (1.44) заменяется на s_1^H , которая рассчитывается по формуле

$$s_1^H = 0,125(10 - H) + 0,125(H - 2)s_1 \text{ при } 2 \leq H < 10. \quad (1.46)$$

Значение приземной концентрации вредных веществ в атмосфере c_y на расстоянии y по перпендикуляру к оси факела выброса определяется по концентрации c

$$c_y = s_2 c, \quad (1.47)$$

где s_2 – безразмерный коэффициент, зависящий от скорости ветра v , м/с и отношения x/y , определяется по формуле:

$$s_2 = (1 + 5t_y + 12,8t_y^2 + 17t_y^3 + 45,1t_y^4)^{-2}, \quad (1.48)$$

где $t_y = v_y^2/x^2$ при $v \leq 5$,

$$t_y = 5y^2/x^2 \text{ при } v > 5. \quad (1.49)$$

Зоны влияния источника загрязнений атмосферы устанавливаются отдельно по каждому вредному веществу или комбинации вредных веществ с суммирующимися вредными действиями. Приблизительно зона определяется площадью окружности, радиус которой принимается как наибольшее из двух расстояний от источника: x_1 и x_2 , где $x_1 = 10x_m$. Значение x_2 определяется как расстояние, начиная с которого $c > 0,05\text{ПДК}$ (с.с.). Величина x_2 находится графически или интерполяцией табличной функции $c_i = c(x_i)$, $i = 1, 2, \dots, k$, или решением уравнений (1.45) при $s_1 = 0,05\text{ПДК}$ (с.с.)/ c_m .

При проектировании и реконструкции предприятий, минимальная высота источника выбросов выбирается таким образом, чтобы концентрации вредных веществ в приземном слое атмосферы с учетом их фоновых концентраций c_ϕ не превышали ПДК(с.с.).

Расчеты проводятся по каждому веществу, причем, если рассеиваются вещества, обладающие суммацией вредного действия, в расчетах следует использовать приведенные массы выбросов M_c и фоновых концентраций $c_{\phi,c}$:

$$M_c = M_1 + M_2 \frac{\text{ПДК}_1}{\text{ПДК}_2} + \dots + M_n \frac{\text{ПДК}_1}{\text{ПДК}_n} \quad (1.50)$$

$$c_{\phi,c} = c_{\phi_1} + c_{\phi_2} \frac{\text{ПДК}_1}{\text{ПДК}_2} + \dots + \frac{\text{ПДК}_1}{\text{ПДК}_n} \quad (1.51)$$

Минимальная высота источника для холодных выбросов $\Delta T \gg 0$ находится по формуле

$$H = \left(\frac{A \cdot F \cdot D \cdot M \cdot \eta}{8 \cdot V_r (\text{ПДК} - c_\phi)} \right)^{3/4} \quad (1.52)$$

Если найденному по формуле (1.52) значению H соответствует $v < 2$ м/с, то H уточняется методом последовательных приближений по формуле

$$H_{i+1} = H_i \left(\frac{n_i}{n_{i-1}} \right)^{3/4} \quad (1.53)$$

где n_i и n_{i-1} – значения коэффициента n , полученные соответственно по значениям H_i и H_{i-1} (при $i = 1$ принимается $n_0 = 1$).

Формулы (1.52) и (1.52) применяются при $\Delta T > 0$, если при этом выполняется условие

$$H \leq v_0 \sqrt{\frac{10D}{\Delta T}}$$

В противном случае первое приближение следует найти по формуле

$$H_{i=1} = \sqrt{\frac{A \cdot M \cdot F \cdot \eta}{(\text{ПДК} - c_{\phi})^3 \sqrt{V_T \cdot \Delta T}}} \quad (1.54)$$

По величине H_1 определяются величины f , v_m , v , f_e и коэффициенты $m_{i=1}$, $n_{i=1}$. Новое приближение H_{i+1} находится по формуле

$$H_{i+1} = H_i \sqrt{\frac{m_i \cdot n_i}{m_{i-1} \cdot n_{i-1}}} \quad (1.55)$$

(при $i = 1$ можно принять $m_0 = n_0 = 1$ и $H_0 = H_1$).

Если выбрасываемые вещества не обладают суммацией среднего действия, расчет минимальных высот выполняется по каждому веществу при неблагоприятных метеоусловиях и опасной скорости ветра, а для сооружения принимается наибольшее значение H .

Задача 4. Определить максимальное значение концентрации c_m газа SO_2 и расстояние x_m при неблагоприятных метеоусловиях для следующих исходных данных: $A = 240$, $V = 10,8 \text{ м}^3/\text{с}$, $\Delta T = 100 \text{ }^\circ\text{C}$, $M = 12 \text{ г/с}$, $H = 35 \text{ м}$, $D = 1,4 \text{ м}$, $h = 1$.

Решение. Средняя скорость выхода газов из устья истечения выбросов определяется из формулы (1.26):

$$v_0 = 10,8 / (0,785 \cdot 1,4^2) = 7,02 \text{ м/с.}$$

Коэффициент F для газовых выбросов равен единице $F = 1$.

Вспомогательные параметры f , v_m , v , f_e найдутся по (1.27) ... (1.31):

$$f = 1000 \cdot 7,02^2 \cdot 1,4 / (35^2 \cdot 100) = 0,563;$$

$$v_m = 0,65 \sqrt[3]{\frac{10,8 \cdot 100}{35}} = 2,04$$

$$v = 1,3 \frac{7,02 \cdot 1,4}{35} = 0,365$$

$$f_e = 800 \cdot 0,365^3 = 38,8$$

Коэффициент m рассчитывается по формуле (1.32) при $f < 100$ и $f < f_e$ ($0,563 < 38,8$):

$$m = \frac{1}{0,67 + 0,1\sqrt{0,563} + 0,34\sqrt[3]{0,563}} = 0,975$$

Коэффициент n определится по формуле (1.31) при $f < 100$:

$$n = 1, \text{ т.к. } v_M > 2.$$

Максимальная концентрация SO_2 в приземном слое воздуха найдется по (1.37):

$$c_m = \frac{240 \cdot 12 \cdot 0,975 \cdot 1 \cdot 1}{35^2 \cdot \sqrt[3]{10,8 \cdot 100}} = 0,223 \text{ мг/м}^3$$

Безразмерный коэффициент d вычислим по формуле (1.40) при $v_M > 2$

$$d = 7\sqrt{2,04} \cdot \left(1 + 0,28\sqrt[3]{0,563}\right) = 12,3$$

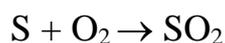
Расстояние x_M определим по формуле (1.39)

$$x_M = \frac{5 - 1}{4} 12,3 \cdot 35 = 430 \text{ м}$$

Ответ: Максимальное значение концентрации газа SO_2 составит $0,223 \text{ мг/м}^3$ и расстояние - 430 м .

Задача 5. Оцените мольное соотношение и общую массу диоксида серы и оксида азота, поступающих в атмосферу в течение суток с выбросами тепловой электростанции, работающей на угле. Содержание серы в угле равно $1,5 \%$ (мас.). В сутки на станции сжигается 10 тыс. т угля. Концентрация оксида азота в газовых выбросах оставляет 150 млн^{-1} . Для сжигания угля используется стехиометрически необходимое количество воздуха. При оценке принять, что уголь состоит из углерода и содержит в качестве примеси только серу.

Решение: Появление диоксида серы в выбросах отходящих газов при сжигании топлива связано с процессом окисления соединений серы, присутствующих в исходном топливе. В рассматриваемом случае процесс можно представить уравнением:



Количество серы, сжигаемое на станции за сутки, составит:

$$m(S) = m(\text{угля}) \cdot \alpha(S), \quad (1.56)$$

где $m(S)$ и $m(\text{угля})$ - массы серы и угля, сжигаемого на станции в сутки; $\alpha(S)$ - весовая доля серы в угле;

$$m(S) = 10000 \cdot 0,015 = 150 \text{ (т/сут)}$$

Количество долей диоксида серы, образующегося в процессе горения угля, равное количеству молей серы, содержащейся в угле, составит:

$$N(SO_2) = N(S) = m(S)/M(S),$$

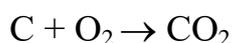
где $M(S)$ - молярная масса серы, г/моль;

$$N(SO_2) = 150 \cdot 10^6 / 32 = 4,69 \cdot 10^6 \text{ (моль/сут)}$$

Для вычисления количества молей оксида азота, образующегося в процессе горения угля, необходимо найти общее количество молей газов, содержащееся в отходящих продуктах ($N_{\text{общ}}$). Эта величина будет определяться количеством молей азота, содержащегося в воздухе, необходимым для окисления углерода и серы из угля, – $N(N_2)$, количеством молей диоксида углерода, образующегося при горении углерода, – $N(CO_2)$ и количеством молей образующегося диоксида серы – $N(SO_2)$:

$$N_{\text{общ}} = N(N_2) + N(CO_2) + N(SO_2)$$

Процесс окисления углерода можно представить уравнением:



Каждые сутки на станции сжигается 10000 т угля, которые по условию задачи содержат 150 т серы и 9850 т углерода. Количество молей углерода, сжигаемого на станции в сутки, составит:

$$N(C) = m(C)/M(C), \quad (1.57)$$

где $M(C)$ – молярная масса углерода, г/моль;

$$N(C) = 9850 \cdot 10^6 / 12 = 8,21 \cdot 10^8 \text{ (моль/сут)}$$

На каждый моль углерода образуется моль диоксида углерода и расходуется, как и при окислении серы, один моль кислорода из воздуха.

Поэтому количество молей диоксида углерода, образовавшегося в процессе горения угля, составит:

$$N(\text{CO}_2) = N(\text{C}) = 8,21 \cdot 10^8 \text{ (моль/сут)}$$

Общее количество молей кислорода, необходимое для окисления серы и углерода, содержащихся в угле, составит:

$$N(\text{O}_2) = N(\text{O}_2 \text{ на окисление серы}) + N(\text{O}_2 \text{ на окисление углерода}),$$

$$N(\text{O}_2) = 4,69 \cdot 10^6 + 8,21 \cdot 10^8 = 8,26 \cdot 10^8 \text{ (моль/сут)}$$

Поскольку в процессе сжигания угля используется воздух, кислород из которого по условию задачи будет полностью израсходован на окисление серы и углерода, в отходящих газах останется лишь азот, если не принимать во внимание другие инертные газы и процесс окисления самого азота. Содержание азота можно определить, зная средний состав воздуха:

$$N(\text{N}_2) = N(\text{O}_2) \cdot \alpha(\text{N}_2) / \alpha(\text{O}_2),$$

где $\alpha(\text{N}_2)$ и $\alpha(\text{O}_2)$ – содержание азота и кислорода в воздухе соответственно;

$$N(\text{N}_2) = 8,26 \cdot 10^8 \cdot 78,11 / 20,95 = 3,08 \cdot 10^8 \text{ (моль/сут)}$$

Общее количество молей газов, содержащихся в отходящих продуктах сжигания угля, составит:

$$N_{\text{общ}} = 3,08 \cdot 10^8 + 8,21 \cdot 10^8 + 4,69 \cdot 10^6 = 11,34 \cdot 10^8 \text{ (моль/сут)}$$

Количество молей оксида азота в отходящих газах составит:

$$N(\text{NO}) = \alpha(\text{NO}) \cdot N_{\text{общ}} \quad (1.58)$$

где $\alpha(\text{NO})$ – объемная доля оксида азота в отходящих газах, по условию задачи равна $150 \cdot 10^{-6}$;

$$N(\text{NO}) = 150 \cdot 10^{-6} \cdot 11,34 \cdot 10^8 = 1,70 \cdot 10^5 \text{ (моль/сут)}$$

Мольное соотношение диоксида серы и оксида азота в отходящих газах составит:

$$n = N(\text{SO}_2) / N(\text{NO}) = 4,69 \cdot 10^6 / (1,70 \cdot 10^5) = 27,6 \text{ 28}$$

Массы диоксида серы и оксида азота, поступающие в атмосферу в процессе сжигания угля, можно определить по уравнению:

$$m = NM, \quad (1.59)$$

где m – масса газа, г; N – содержание в отходящих газах, моль/сут; M – молярная масса соответствующего газа, г/моль;

$$m(\text{SO}_2) = 4,69 \cdot 10^6 \cdot 64 = 300 \cdot 10^6 \text{ (г/сут)} = 300 \text{ (т/сут)}$$

$$m(\text{NO}) = 1,70 \cdot 10^5 \cdot 30 = 51 \cdot 10^5 \text{ (г/сут)} = 5,1 \text{ (т/сут)}$$

Ответ: с отходящими газами тепловой станции в сутки в атмосферу поступает 300 т диоксида серы и 5,1 т оксида азота; мольное соотношение диоксида серы и оксида азота примерно равно 28.

Степень загрязнения атмосферного воздуха устанавливают по кратности превышения ПДК(с.с.) с учетом класса опасности, суммации биологического действия загрязнений воздуха и частоты превышения ПДК(с.с.).

Кратность превышения K рассчитывается по формуле:

$$K = c_{95}/\text{ПДК(с.с.)}, \quad (1.60)$$

где c_{95} – значение концентрации, измеренное с уровнем достоверности 95 %.

Крайние степени экологического неблагополучия, вызванного загрязнением атмосферы, приведены в таблице 4.

Основные факторы, влияющие на распространение загрязняющих веществ

Основными процессами, сопровождающими распространение атмосферных примесей, являются диффузия и физико-химическое взаимодействие примесей между собой и с компонентами атмосферы.

Примеры *физического реагирования*: конденсация паров кислот во влажном воздухе с образованием аэрозоля, уменьшение размеров капель жидкости в результате испарения в сухом теплом воздухе. Жидкие и твердые частицы могут объединяться, растворять газообразные вещества.

Некоторые процессы *химических преобразований* начинаются непосредственно с момента поступления выбросов в атмосферу, другие - при появлении для этого благоприятных условий - необходимых реагентов, солнечного излучения, других факторов.

Таблица 4- Критерии оценки степени загрязнения атмосферного воздуха

Класс опасности вредного вещества	Кризисная (зона ЧЭС)		Катастрофическая (зона ЭБ)	
	кратность превышения ПДК(с.с.)	проценты измерений выше ПДК(с.с.)	кратность превышения ПДК(с.с.)	проценты измерений выше ПДК(с.с.)
1	3...5	30	> 5	30
2	5...7,5	30	> 7,5	30
3	8...12,5	50	> 12,5	50
4	12,5...20	50	> 20	50

К природно-климатическим факторам распространения загрязняющих веществ обычно относят:

- режим циркуляции атмосферы, ее термическую устойчивость;
- атмосферное давление, влажность воздуха, температурный режим;
- температурные инверсии, их повторяемость и продолжительность;
- скорость ветра, повторяемость застоев воздуха и слабых ветров (0,1 м/с);
- продолжительность туманов;
- рельеф местности, геологическое строение и гидрогеологию района;
- почвенно-растительные условия (тип почв, водопроницаемость, пористость, гранулометрический состав почв, состояние растительности, состав пород, возраст, бонитет);
- фоновые значения показателей загрязнения природных компонентов атмосферы;
- состояние животного мира.

Загрязняющие вещества, поступающие в атмосферу, подвержены следующим изменениям:

- 1) переносу атмосферными течениями (движениями);
- 2) захвату каплями облаков и туманов и последующему их вымыванию осадками;
- 3) радиоактивному распаду (если примесь радиоактивна) и вступлению в химические реакции с другими примесями и атмосферой (если примесь химически активна).

Типы выведения загрязняющих веществ из атмосферы

Самоочищение атмосферы - частичное или полное восстановление естественного состава атмосферы вследствие удаления примесей под воздействием природных процессов. Дождь и снег промывают атмосферу благодаря своим абсорбционным способностям, удаляя из нее пыль и растворимые в воде вещества.

Природный потенциал самоочищения атмосферы во многом обусловлен такими природно-климатическими условиями, как особенности подстилающей поверхности (растительность, рельеф), температурный режим, количество выпадающих осадков, циркуляционные процессы в атмосфере и др.

Способность атмосферы к самоочищению зависит также от величины ПЗА (потенциала загрязнения атмосферы). Чем ниже значение ПЗА, тем способность к самоочищению у атмосферы выше. Потенциал загрязнения атмосферы (ПЗА) – широко используемая на практике косвенная характеристика рассеивающих способностей атмосферы. Эта величина представляет собой отношение гипотетических среднегодовых (среднесезонных) приземных концентраций примесей от антропогенных источников в данной точке пространства к аналогичным значениям концентрации от таких же источников в некотором "эталонном" районе, где рассеяние примеси принимается наилучшим, а концентрации, соответственно, минимальными.

Первый тип - процесс выпадения осадков является важной стадией выведения загрязняющих веществ.

Загрязняющие соединения могут растворяться в облачных каплях в процессе образования облаков (облачное вымывание). При облачном вымывании количество загрязняющих веществ, попадающих в жидкую фазу за счет диффузии, пропорционально их концентрации внутри облака. Так как облака, как правило, находятся на относительно большом расстоянии от поверхности Земли, процесс облачного вымывания эффективен при метеорологических условиях, способствующих эффективному вертикальному

перемешиванию воздушных масс в нижнем слое атмосферы, включающем и облачную массу. Поэтому процесс облачного вымывания наиболее эффективен при дальнем переносе загрязняющих веществ. При таких условиях загрязняющие вещества могут попадать в высокие слои атмосферы.

После абсорбции загрязняющих веществ облачными каплями эти вещества могут вступать в химические реакции, подобные реакции двуокиси серы и аммиака, приводящие к образованию сульфата аммония, или другие химические взаимодействия. Облачные капли являются начальной стадией образования более крупных капель осадков.

Облачные капли, не превратившиеся в дождевые, могут испаряться и, таким образом, эмитировать из своего объема загрязняющие вещества в атмосферный воздух, которые вновь растворяются в облачных каплях. Это приводит к повторению цикла выведения загрязнения из атмосферы, что в конечном итоге вызывает выпадение дождя.

Вторым типом выведения загрязняющих веществ из атмосферы является процесс подоблачного вымывания, при котором дождевые капли, пролетая, "захватывают" загрязняющие вещества и переносят их на подстилающую поверхность.

Даже вдали от источников антропогенных загрязнений дождевая вода имеет $pH < 7$ благодаря наличию в атмосфере природных компонентов, влияющих на содержание в ней ионов водорода (рис. 2).

Углекислый газ поступает в капли воды, где превращается в нестойкую угольную кислоту H_2CO_3 , диссоциирующую на ионы. В соответствии с законом Генри растворимость компонента в воде прямо пропорциональна парциальному давлению его в газовой фазе, так что можно записать

$$C_{H_2CO_3} = K_G \cdot p_{CO_2}, \quad (1.61)$$

где $C_{H_2CO_3}$ – концентрация растворенной в воде угольной кислоты, K_G – константа Генри, зависящая от температуры (табл. 5), p_{CO_2} – парциальное давление углекислого газа в атмосфере.

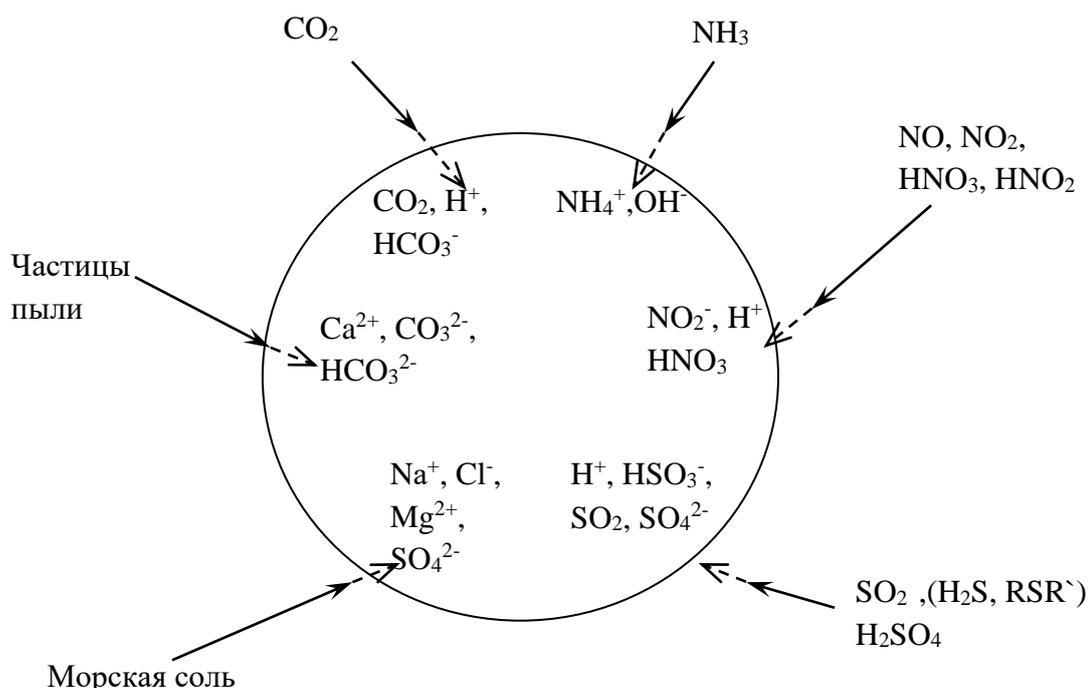


Рисунок 2 - Компоненты, влияющие на рН в капле дождя

При диссоциации угольной кислоты выделяются ионы H^+ :



Их концентрация определяется константами диссоциации кислоты по обеим ступеням и общей концентрацией угольной кислоты. Расчетная концентрация ионов H^+ в каплях при содержании CO_2 в атмосфере 340 ppm и температуре 20 °C составляет $2,3 \cdot 10^{-6}$ ион/л, чему соответствует $pH = -\lg(2,3 \cdot 10^{-6}) = 5,58$. Таким образом, естественный pH дождевой воды соответствует кислой среде.

$$pH = -\lg[H^+] \quad (1.62)$$

Таблица 5- Экспериментальные значения констант Генри некоторых газов при 25 °C и давлении 1 атм.

Газ	K_H , моль/л	Газ	K_H , моль/л
H_2	$7,8 \cdot 10^{-4}$	H_2O	$2 \cdot 10^3$
N_2	$6,5 \cdot 10^{-4}$	SO_2	1,2
CO_2	$3,4 \cdot 10^{-2}$	CH_2O	$6,3 \cdot 10^3$
CO	$9 \cdot 10^{-4}$	NO	$1,9 \cdot 10^{-3}$
O_2	$4,13 \cdot 10^{-4}$	NO_3^-	15,0
O_3	$1,3 \cdot 10^{-2}$	H_2O_2	$7,4 \cdot 10^4$
NO_2	$6,4 \cdot 10^{-3}$		

Аналогично отрицательный десятичный логарифм OH^- называется гидроксильным показателем и обозначается рОН.

Характер среды, выраженный через рН и рОН, можно показать следующим образом:

рН = 7 – среда нейтральная; рОН = 7 -среда нейтральная;

рН < 7 – среда кислая; рОН > 7 – среда кислая;

рН > 7 – среда щелочная; рОН < 7 – среда щелочная.

Зная рН, можно установить рОН, так как рН + рОН = 14.

Вода - слабый электролит, диссоциирующий по уравнению:



Равновесие этой реакции сильно смещено влево.

Константу диссоциации воды можно вычислить по формуле:

$$K = \frac{[\text{H}^+][\text{OH}^-]}{[\text{H}_2\text{O}]} \quad (1.63)$$

где $[\text{H}^+]$ - концентрация ионов гидроксония (протонов); $[\text{OH}^-]$ - концентрация гидроксид-ионов; $[\text{H}_2\text{O}]$ - концентрация воды (в молекулярной форме) в воде.

Концентрация воды в воде, учитывая ее малую степень диссоциации, величина практически постоянная и составляет

$$(1000 \text{ г/л}) / (18 \text{ г/моль}) = 55,56 \text{ моль/л.}$$

При 25 °С константа диссоциации воды равна $1,8 \cdot 10^{-16}$ моль/л. Тогда

$$K \cdot [\text{H}_2\text{O}] = K_{\text{в}} = 1,8 \cdot 10^{-16} \text{ моль/л} \cdot 55,56 \text{ моль/л} = 10^{-14} \text{ моль}^2/\text{л}^2 = [\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-].$$

Константа $K_{\text{в}}$, равная произведению концентраций протонов и гидроксид-ионов, называется *ионным произведением воды*. Она является постоянной не только для чистой воды, но также и для разбавленных водных растворов веществ. С повышением температуры диссоциация воды увеличивается, следовательно, растет и $K_{\text{в}}$, при понижении температуры - наоборот.

Будучи электролитом, вода растворяет многие кислоты, основания, минеральные соли. Такие растворы проводят электрический ток благодаря диссоциации растворённых веществ с образованием гидратированных ионов.

Многие вещества при растворении в воде вступают с ней в реакцию обменного разложения, называемую гидролизом.

Так, захват дождевыми каплями молекул таких газов, как SO_2 , SO_3 , NH_3 , NO_2 приводит к изменению концентрации ионов водорода, а также и гидроксид-ионов, т.е. к изменению реакции среды. Такие дожди называются кислотными. Общая картина для кислых и основных компонентов, принимающих участие в химических равновесиях, реализуемых в каплях дождя, приведена на рисунке 3. Для измерения концентрации ионов водорода введена специальная единица, называемая водородным показателем, и обозначаемая рН.

Задача 6. В связи с сильным загрязнением атмосферы оксидами серы в районе Аньшаньского металлургического комбината в Китае в 1981 году выпали осадки со значением рН, равным 2,25. Рассчитайте массовую долю содержащейся в этом "кислотном дожде" серной кислоты.

Решение.

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 3 - 0,75 = 2,25$$

$$[\text{H}^+] = 5,62 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$$

Количество моль серной кислоты $n[\text{H}_2\text{SO}_4] = 0,01125$ моль

Масса кислоты $m(\text{H}_2\text{SO}_4) = 1,08$ г

Найдем массовую долю серной кислоты в образце "кислотного дождя" массой 100 г

$$\omega(\text{H}_2\text{SO}_4) = \frac{m(\text{H}_2\text{SO}_4)}{m_{\text{р-ра}}} 100\% = \frac{1,08}{100} 100\% = 1,08\%$$

Ответ: Массовая доля серной кислоты в "кислотном дожде" равна 1,08 %.

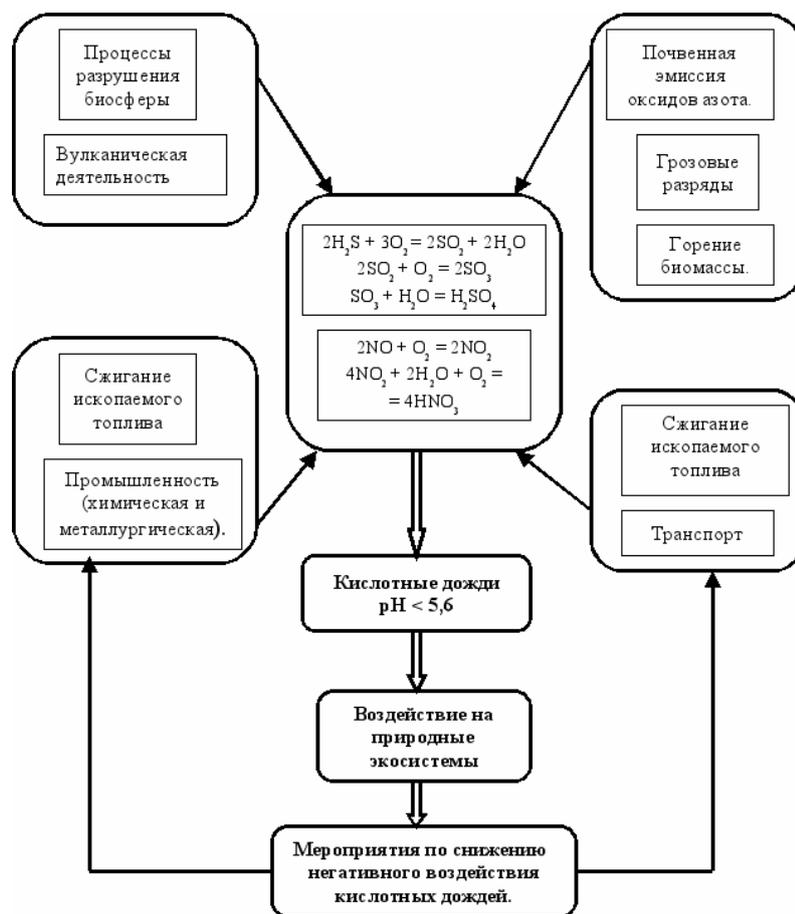


Рисунок 3 - Схема образования кислотных осадков

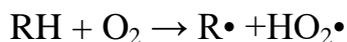
В окружающей природной среде протекает много цепных реакций. Это реакции, протекающие с образованием свободных радикалов, способных превращать реагенты в конечные продукты, поддерживая постоянство свободных радикалов или даже увеличивая их (разветвленная цепная реакция).

Кинетически независимые частицы, характеризующиеся наличием неспаренных электронов, чрезвычайно химически активные называют свободными радикалами.

Свободные радикалы могут возникать:

- под действием ультрафиолетовой радиации. Свободные радикалы возникают, когда внутри исходных молекул межатомные связи уже разорвались, а новые связи еще не возникли. Процессы с участием свободных радикалов встречаются очень часто, и в основном, они протекают по цепному механизму. Свободные радикалы существуют чрезвычайно короткое время.

- в ходе химических реакций в атмосфере и растворах. Свободные радикалы образуются в ходе самопроизвольного окисления органических веществ:



Здесь RH – углеводород, $R\cdot$ — углеводородный радикал, $HO_2\cdot$ — гидропероксидный радикал; $H-O-O-H$ или H_2O_2 - пероксид водорода.

Скорость выведения из атмосферы молекул различных газов на разных высотах зависит от скорости их взаимодействия с радикалами. Скорость реакции взаимодействия газов с радикалами можно определить из уравнения:

$$v_H = k_H [G]_H [R]_H, \quad (1.64)$$

где v_H и k_H – скорость и константа скорости реакции для условий, характерных для атмосферного воздуха на высоте H ; $[G]_H$ и $[R]_H$ – концентрации молекул газа и радикала на высоте H .

В соответствии с уравнением Аррениуса константа скорости химической реакции зависит от температуры:

$$k = A e^{-E/RT} \quad (1.65)$$

где k – константа скорости химической реакции (размерность определяется единицами измерения концентрации и времени, а также порядком химической реакции); A – предэкспоненциальный множитель (имеет размерность константы скорости реакции); E – энергия активации реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/ (моль · К); T – температура реакции, К.

Скорость химической реакции будет определяться значениями концентраций реагентов и температурой воздуха на заданных высотах.

Температура воздуха на высоте H км составляет

$$T(H) = 288 + (-6,5 \cdot h_1) \text{ (K)}, \quad (1.66)$$

Для расчета скорости химической реакции необходимо привести значения концентраций реагентов и константы скорости к одинаковым единицам измерения (см^{-3}):

$$[G]_H = C_H (\text{млн}^{-1}) \cdot N_H (\text{см}^{-3}) \cdot 10^{-6}, \quad (1.67)$$

где 10^{-6} – коэффициент пересчета концентрации, выраженной в млн⁻¹ в объемные доли; N_H – количество молекул в см³ воздуха на заданной высоте.

Количество молекул в см³ воздуха на высоте H км можно определить по уравнению:

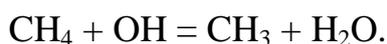
$$N(H) = 2,55 \cdot 10^{19} \exp[M \cdot g \cdot H / (R \cdot T)], \quad (1.68)$$

где $2,55 \cdot 10^{19}$ – количество молекул в кубическом сантиметре воздуха на уровне моря, см⁻³; M – средняя молярная масса воздуха, равна $28,96 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; g – ускорение свободного падения, равно $9,8$ м/с²; H – высота над уровнем моря, м; R – универсальная газовая постоянная, равна $8,31$ Дж/(моль · К); T – температура воздуха на высоте H км, К.

Задача 7. Сравните скорости выведения из атмосферы молекул метана при их взаимодействии с гидроксидным радикалом на высотах 5 и 35 км. Концентрация метана изменяется от 2 млн⁻¹ на высоте 5 км до 0,6 млн⁻¹ на высоте 35 км. Энергия активации и предэкспоненциальный множитель константы скорости реакции взаимодействия метана с OH – радикалом равны 14,1 кДж/моль и $2,3$ см³·с⁻¹ соответственно. Концентрация гидроксидных радикалов соответствуют средним для этих высот значениям:

$$[OH]_5 = 8,5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3} \text{ и } [OH]_{35} = 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}.$$

Решение. Взаимодействие метана с гидроксидным радикалом:



Скорость данной реакции:

$$v_H = k_H [CH_4]_H [OH]_H,$$

где v_H и k_H – скорость и константа скорости реакции для условий, характерных для атмосферного воздуха на высоте H ; $[CH_4]_H$ и $[OH]_H$ – концентрации молекул метана и гидроксильного радикала на высоте H .

Константа скорости химической реакции зависит от температуры (уравнение Аррениуса) (формула 1.65):

$$k = A e^{-E/RT},$$

где k – константа скорости химической реакции (размерность определяется единицами измерения концентрации и времени, а также порядком химической

реакции); A – предэкспоненциальный множитель (имеет размерность константы скорости реакции); E – энергия активации реакции, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T – температура реакции, К.

Скорость химической реакции будет определяться значениями концентраций реагентов и температурой воздуха на заданных высотах.

Температура воздуха определяется формулой (1.66)

$$\text{на высоте 5 км: } T_5 = 288 + (-6,5 \cdot 5) = 256 \text{ (К)},$$

$$\text{на высоте 35 км: } T_{35} = 217 + (35 - 11) \cdot 1,38 = 250 \text{ (К)}$$

Константа скорости реакции на высоте 5 км составляет (формула 1.65):

$$k_5 = 2,3 \exp\{-14,1 \cdot 10^3 / (8,31 \cdot 256)\} = 3,04 \cdot 10^{-3} (\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}),$$

$$\text{а на высоте 35 км: } k_{35} = 2,3 \exp\{-14,1 \cdot 10^3 / (8,31 \cdot 250)\} = 2,59 \cdot 10^{-3} (\text{см}^3 \cdot \text{с}^{-1}).$$

Переведем заданные в условиях задачи значения концентраций молекул метана в см^{-3} :

$$[\text{CH}_4]_H = C_H (\text{млн}^{-1}) \cdot n_H (\text{см}^{-3}) \cdot 10^{-6},$$

где 10^{-6} – коэффициент пересчета концентрации, выраженной в млн^{-1} в объемные доли; n_H – количество молекул в см^3 воздуха на высоте заданной высоте.

Количество молекул в см^3 воздуха на высоте 5 км :

$$N_5 = 2,55 \cdot 10^{19} \exp[M \cdot g \cdot 5000 / (R \cdot 256)],$$

где $2,55 \cdot 10^{19}$ – количество молекул в кубическом сантиметре воздуха на уровне моря, см^{-3} ; M – средняя молярная масса воздуха равна $28,96 \cdot 10^{-3}$ кг/моль; g – ускорение свободного падения, равно $9,8 \text{ м/с}^2$; 5000 – высота над уровнем моря, м; R – универсальная газовая постоянная, равна $8,31 \text{ Дж / (моль} \cdot \text{К)}$; 256 – температура воздуха на высоте 5 км, К.

$$n_5 = 2,55 \cdot 10^{19} \exp[-28,96 \cdot 10^{-3} \cdot 9,8 \cdot 5000 / (8,31 \cdot 256)] = 1,31 \cdot 10^{19} (\text{см}^{-3}).$$

Количество молекул в см^3 воздуха на высоте 35 км:

$$n_{35} = 2,55 \cdot 10^{19} \exp[-28,96 \cdot 10^{-3} \cdot 9,8 \cdot 35000 / (8,31 \cdot 250)] = 2,12 \cdot 10^{17} (\text{см}^{-3}).$$

Количество молекул метана в см^3 на высоте 5 км составит:

$$[\text{CH}_4]_5 = 2 \cdot 1,31 \cdot 10^{19} \cdot 10^{-6} = 2,62 \cdot 10^{13} (\text{см}^{-3})..$$

на высоте 35 км:

$$[\text{CH}_4]_{35} = 0,6 \cdot 2,12 \cdot 10^{17} \cdot 10^{-6} = 1,27 \cdot 10^{11} \text{ (см}^{-3}\text{)}.$$

Скорость химической реакции на высоте 5 км составит:

$$v_5 = 3,04 \cdot 10^{-3} \cdot 2,62 \cdot 10^{13} \cdot 8,5 \cdot 10^5 = 6,77 \cdot 10^{16} \text{ (см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}\text{)},$$

на высоте 35 км:

$$v_{35} = 2,59 \cdot 10^{-3} \cdot 1,27 \cdot 10^{11} \cdot 3 \cdot 10^7 = 9,86 \cdot 10^{15} \text{ (см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}\text{)},$$

Отношение скоростей химических реакций взаимодействия метана с гидроксильным радикалом составит:

$$v_5/v_{35} = 6,77 \cdot 10^{16} / 9,86 \cdot 10^{15} = 6,86.$$

Ответ: скорость процесса вывода метана из атмосферы при его взаимодействии с гидроксильным радикалом на высоте 5 км в 6,86 раз выше, чем на высоте 35 км.

Дисперсные системы в атмосфере

Дисперсные системы, состоящие из твердых или жидких частиц, распределенных в газовой фазе, называются аэрозолями.

Аэрозоли классифицируют по агрегатному состоянию дисперсной фазы, по дисперсности и по происхождению. По **агрегатному состоянию** аэрозоли делят на **туманы** – системы с жидкой дисперсной фазой и **дымы** – системы с твердыми частицами. К дымам следует отнести по этой классификации и **пыли** – системы с твердыми, но более крупными частицами.

Следует иметь в виду, что часто в практике "дым" означает аэродисперсную систему, возникающую при сгорании топлива и содержащую как твердые частицы сажи и золы, так и жидкие частицы продуктов перегонки топлива и капли воды, образовавшиеся в результате конденсации водяного пара.

Дымы, в которых частицы дисперсной фазы адсорбировали значительное количество влаги из атмосферы, очевидно, являются одновременно и дымами, и туманами. Такие системы, особенно часто образующиеся при большом содержании влаги в задымленной атмосфере над большими промышленными городами, называются особым английским термином "смог" [*smog = smoke* (дым) + *fog* (туман)].

По дисперсности аэрозоли с твердой дисперсной фазой разделяют на дымы с частицами от 10^{-7} до 10^{-3} см и на пыли, размер частиц которых обычно больше 10^{-3} см. Туманы, как правило, имеют довольно крупные капельки размером от 10^{-5} до 10^{-3} см.

По происхождению системы с газовой дисперсионной средой разделяют, как и все дисперсные системы, на диспергационные и конденсационные аэрозоли. Диспергационные аэрозоли, образующиеся при измельчении твердых тел или распылении жидкостей, как и лиозоли, полученные путем диспергирования, имеют довольно крупные частицы и, как правило, полидисперсны. Аэрозоли, полученные методом конденсации из пересыщенных паров или в результате химических реакций, наоборот, обычно являются высокодисперсными системами с более однородными по размеру частицами.

Распределение частиц в аэрозоле, т.е. содержание в нем частиц различных радиусов (табл. 6), зависит от происхождения аэрозоля и процессов, происходящих в аэрозоле после его получения (агрегации, коалесценции, изотермической перегонки).

Форма частиц аэрозолей зависит от агрегатного состояния вещества дисперсной фазы. В туманах капельки жидкости шарообразны. В дымах они могут иметь самую разнообразную форму, например, игольчатую, пластинчатую, звездообразную. В дымах частицы могут представлять собой и сложные агрегаты, тогда как в туманах столкновение капелек обычно приводит к коалесценции (слиянию) и образованию капелек большего размера.

В результате рыхлости (пористости) частиц аэрозоля кажущаяся плотность этих частиц, определенная обычно принятыми способами, часто значительно меньше плотности вещества, из которого они состоят.

Таблица 6 - Размеры частиц некоторых типичных аэрозолей

Аэрозоль	Размеры частиц, см
Туман (H ₂ O)	$5 \cdot 10^{-5}$
Слоистые облака	$1 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-3}$
Дождевые облака	$1 \cdot 10^{-3} \dots 1 \cdot 10^{-2}$
H ₂ SO ₄	$1 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-3}$

ZnO (дым)	$5 \cdot 10^{-6}$
Табачный дым	$1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-4}$
Топочный дым	$1 \cdot 10^{-5} \dots 1 \cdot 10^{-2}$
P ₂ O ₅ (дым)	$5 \cdot 10^{-4} \dots 1 \cdot 10^{-4}$

Аэрозольные частицы классифицируют также и по размеру частиц:

- частицы размером порядка 10^{-7} см называют частицами (или ядрами)

Айткена. Такие частицы в значительной степени подвержены броуновскому движению. Частицы столь малых размеров очень быстро коагулируют с частицами больших размеров. Ядра Айткена формируют электрические поля в атмосфере;

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

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

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

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

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

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

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

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

Механизмы образования аэрозолей в окружающей среде

Атмосферный аэрозоль вдали от мощных источников, как естественных (извержений вулканов, пыльных бурь, лесных пожаров), так и антропогенных (промышленных центров) принято называть фоновым. Можно выделить три основных компонента фонового аэрозоля.

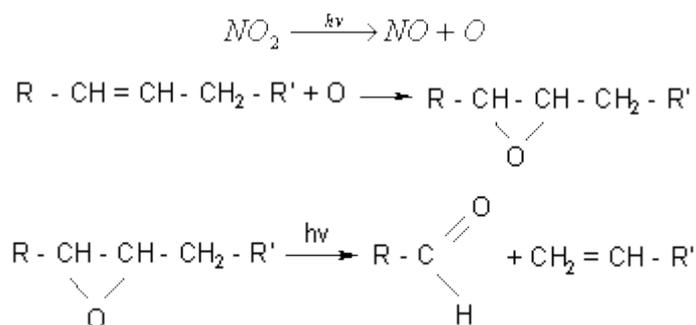
Первый называют *континентальным*. Это частицы горных пород, почвы, мельчайшие песчинки, сдуваемые ветром. Они имеют размер от нескольких микрон до десятков микрон и всегда содержат кремний и алюминий, что позволяет сделать вывод об их происхождении.

Другой важнейший компонент – *морской*, который поставляет в фоновый аэрозоль частицы морской соли. Именно эти частицы играют роль ядер конденсации, на которых образуются облачные капли. При волнении моря поверхность воды покрывается пузырьками пены, которые при разрушении оболочки пузырька превращаются примерно в 2000 капелек морской воды диаметром около микрона. При высыхании этих капелек остаются частицы морской соли радиусом менее 0,1 мкм, которые и образуют ядра конденсации.

Для морских аэрозолей характерно содержание элементов, входящих в состав морской соли. Это, в первую очередь, натрий, магний, хлор, бром в определенных соотношениях.

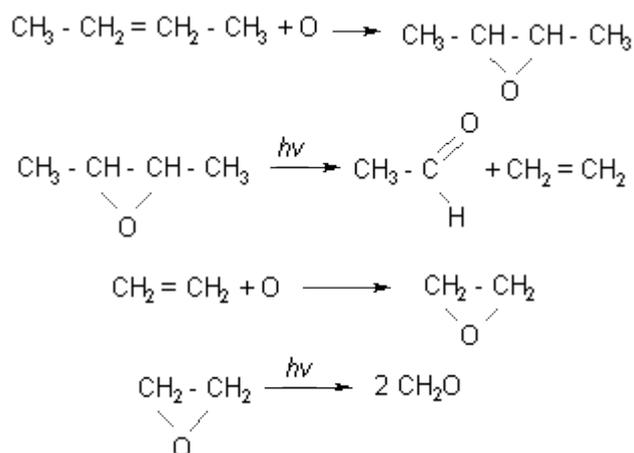
Третий компонент фонового аэрозоля образуется в результате химических и фотохимических реакций веществ, выделяемых растениями с

некоторыми компонентами атмосферного воздуха, в первую очередь, с оксидами азота, возникающими при грозовых разрядах. Голубая дымка над вершинами деревьев в тихую солнечную погоду представляет собой естественный фотохимический смог – аэрозоль, образованный в результате конденсации продуктов химических реакций, выделяемых растениями летучих веществ, например, терпинолов и α -пиненов, содержащих в своем составе двойные C = C связи с оксидами азота:



В результате этих процессов образуются предельные и непредельные кислородосодержащие соединения, которые являются центром появления аэрозольных частиц.

По схожему механизму протекает окисление углеводородов, попадающих в окружающую среду в результате деятельности человека (выхлопы автомобилей, остатки от сгорания топлива и др.):



При этом образуются альдегиды (ацетальдегид, формальдегид и др.), которые характерны для фотохимического смога.

Частицы естественных смогов определяют прозрачность атмосферы в наименее загрязненных районах планеты. Они имеют размер до 0,1 мкм.

Несколько более крупные частицы образуются при лесных пожарах. Поэтому аэрозоли лесных пожаров тоже можно считать постоянным компонентом атмосферы. Их влияние на оптику атмосферы может быть очень значительным, поскольку частицы продуктов горения дерева состоят в значительной мере из сажи, обладающей способностью сильно поглощать видимое излучение.

Извержения вулканов могут быть весьма существенным источником атмосферного аэрозоля. Одно большое извержение вулкана может выбросить в атмосферу 10^9 т аэрозолей. При извержении вулканов из кратера выбрасывается громадное количество пылевидного вещества. Этот "вулканический" пепел образуется в результате застывания мельчайших брызг расплавленной магмы, уносимых вырывающимися из кратера газами.

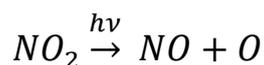
Помимо аэрозолей вулкан выбрасывает большое количество газов, способных к химическим превращениям с образованием конденсирующихся продуктов, в первую очередь, диоксида серы (SO_2).

Он может растворяться в капельках воды, образуя серную кислоту (H_2SO_4). Кроме того, сухие аэрозольные частицы могут катализировать окисление SO_2 в SO_3 с последующей гидратацией в серную кислоту.

Эти процессы можно представить следующей схемой:



Существует и другой механизм превращения SO_2 в серную кислоту, который протекает под воздействием солнечного излучения. Начинается этот процесс с фотолиза диоксида азота (NO_2), постоянно присутствующего в атмосфере:



Окисление SO_2 в SO_3 протекает в присутствии соответствующего катализатора, в качестве которого выступают ионы тяжелых металлов. Поэтому

вулканические извержения образуют аэрозоли серной кислоты. Однако в большинстве своем эти капельки серной кислоты превращаются в частицы сульфата аммония, поскольку в атмосфере всегда есть аммиак, возникающий в результате разложения органических веществ:



Важным источником поступления аэрозолей в верхнюю атмосферу (аэрозоли) являются метеориты и межпланетная пыль. Метеориты сгорают или испаряются на высотах ниже 100 км, благодаря чему образуется конденсационный аэрозоль, содержащий оксиды железа, никеля, кремния и другие соединения. Общее поступление метеоритной пыли в атмосферу оценивается в $10^4 - 10^8$ т/год.

Главным источником антропогенных аэрозолей является процесс горения, при этом образуются первичные и вторичные аэрозоли, т.е. образующиеся непосредственно

в пламени или уже в атмосфере в результате конденсации продуктов химических превращений газообразных веществ, выделяющихся при горении.

Первичные аэрозоли – это сажа и частицы летучей золы. Зола содержит почти все элементы таблицы Менделеева.

Автомобильный транспорт генерирует еще один вид аэрозолей с не очень большим выходом по массе, но крайне опасным по воздействию на человеческий организм. Дело в том, что для повышения возможной степени использования топлива в бензин добавляют антидетонационную добавку – тетраэтилсвинец $(C_2H_5)_4Pb$. При горении топлива это вещество превращается в диоксид свинца (PbO_2) , образующий аэрозольные частицы, вылетающие из выхлопных труб автомобилей. Свинец очень токсичен, а автомобильный транспорт в крупных городах выбрасывает десятки, а то и сотни тонн свинцового аэрозоля ежедневно.

Энергетика и транспорт дают 2/3 общего количества первичных антропогенных аэрозолей. Хотя это количество и мало по сравнению с

поступающими из природных источников, антропогенные аэрозоли образуют концентрированные облака над промышленными центрами.

Первичные аэрозоли выбрасывают металлургические предприятия – они образуются при обжиге руды и плавке металлов и состоят из оксидов металлов, в том числе и тяжелых.

Генерация вторичных аэрозолей является результатом технологической деятельности человека. Любое топливо в большей или меньшей степени содержит серу, значит, при горении образуется диоксид серы. Горение всегда сопровождается частичным вовлечением в процесс окисления атмосферного азота, в результате чего образуются оксид и диоксид азота. Естественно, образуются и оксиды углерода. Кроме того, в атмосферу поступают продукты неполного сгорания топлива, в частности углеводороды, являющиеся составными частями бензина. Реакции между этими веществами ведут к образованию аэрозолей серной и азотной кислот, или аммиачных солей этих кислот.

Условия существования устойчивого аэрозоля:

- маленькая скорость седиментации частиц;
- отношение сил инерции к силам вязкости мало;
- система обладает высокой удельной поверхностью;
- в системе реализуется активное броуновское движение частиц.

Время жизни частиц в атмосфере определяется скоростью ее седиментации.

$$v_g = 2r^2\rho_{\text{ч}}g/(9\mu) \quad (1.69)$$

Время жизни частиц в атмосфере определяется по уравнению Стокса при условии, что радиус частицы больше величины среднего свободного пробега молекулы, где r и ρ – радиус и плотность частицы; g – ускорение свободного падения; μ – динамическая вязкость газа (для воздуха при 298 К $\mu = 1,81 \cdot 10^{-4}$ Па·с).

В атмосфере скорость седиментации зависит от высоты над уровнем моря. Скорость броуновского движения увеличивается с размером частиц и

обычно принимается во внимание, если $r < 0,5$ мкм. Важным следствием броуновского движения является столкновение частиц и их последующая коагуляция. Скорость коагуляции описывается уравнением:

$$-dN/dt = 8\pi D r N^2, \quad (1.70)$$

где N – число частиц в единице объема; t – время; D – коэффициент диффузии частиц:

$$D = kT (1 + A \cdot L/t) / (6\pi\mu r), \quad (1.71)$$

где k – константа Больцмана; T – абсолютная температура; A – поправочный коэффициент Стокса–Кунихема; L – средняя длина свободного пробега молекул газа ($L = 65,3$ нм при нормальных условиях).

Коэффициент A описывается уравнением:

$$A = 1,257 + 0,400 \exp(-1,10r/L) \quad (1.72)$$

Тогда

$$-dN/dt = 4kT (1 + A \cdot L/t) N^2 / (3\mu).$$

Из этого уравнения следует, что скорость выведения частиц из атмосферы в результате их коагуляции пропорциональна квадрату концентрации и обратно пропорциональна радиусу частиц.

Аэрозоли обычно подразделяются на две большие группы по происхождению и по размерам частиц - микро- и макрочастицы. Микрочастицы (радиус меньше 0,5-1,0 мкм) образуются в процессах коагуляции и конденсации, тогда как макрочастицы (радиус $> 1,0$ мкм) возникают в основном при дезинтеграции поверхности Земли.

Поскольку радиус частиц больше 0,5 мкм, то они относятся к макрочастицам и в данном случае влияние коагуляции на скорость осаждения частиц можно не рассматривать.

Соотношение скоростей оседания аэрозолей с частицами одинакового размера будет равно соотношению их плотностей:

$$v_{g1}/v_{g2} = \rho_1/\rho_2 \quad (1.73)$$

Путь пройденный частицами:

$$S_1 = v_{g1} \cdot t_1 = S_2 = v_{g2} \cdot t_2 \quad (1.74)$$

где t_1 и t_2 – время выведения из атмосферы первого и второго аэрозоля.

Задача 8. Сравните скорость оседания аэрозолей с размерами частиц $r = 2,5$ мкм, если их плотность составляет 2 и 5 г/см³. Как соотносятся времена их выведения из атмосферы с высоты 1,5 м?

Решение. Скорость осаждения аэрозоля может быть рассчитана из уравнения Стокса (формула 1.69):

$$v_g = 2r^2\rho_p g / (9\eta),$$

где r и ρ – радиус и плотность частицы; g – ускорение свободного падения; η – динамическая вязкость газа (для воздуха при 298 К $\eta = 1,81 \cdot 10^{-4}$ Па·с).

Поскольку радиус частиц больше 0,5 мкм, то они относятся к макрочастицам и в данном случае влияние коагуляции на скорость осаждения частиц можно не рассматривать.

Скорость оседания первого аэрозоля (v_{g1}):

$$v_{g1} = 2 \cdot (2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м})^2 \cdot 2 \cdot 10^{-6} \text{ (г/м}^3) \cdot 9,8 \text{ (м}^2/\text{с}) / (9 \cdot 1,81 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с})$$

Скорость оседания второго аэрозоля (v_{g2}):

$$v_{g2} = 2 \cdot (2,5 \cdot 10^{-6} \text{ м})^2 \cdot 5 \cdot 10^{-6} \text{ (г/м}^3) \cdot 9,8 \text{ (м}^2/\text{с}) / (9 \cdot 1,81 \cdot 10^{-4} \text{ Па} \cdot \text{с})$$

Соотношение скоростей оседания аэрозолей с частицами одинакового размера будет равно соотношению их плотностей:

$$v_{g1}/v_{g2} = 2/5.$$

Путь пройденный частицами:

$$S_1 = v_{g1} \cdot t_1 = S_2 = v_{g2} \cdot t_2 = 1,5 \text{ м},$$

где t_1 и t_2 – время выведения из атмосферы первого и второго аэрозоля.

$$t_1/t_2 = 2,5$$

Ответ: время выведения второго аэрозоля в 2,5 раз меньше времени осаждения первого аэрозоля.

Фотохимические реакции в нижних слоях атмосферы и озон

Частицы, образующиеся в реакциях, инициируемых солнечной радиацией, называются фотооксидантами, а сами процессы, протекающие под воздействием света, называются фотохимическими. Под воздействием квантов

света молекулы активизируются и легко вступают в химические взаимодействия (рис. 4).

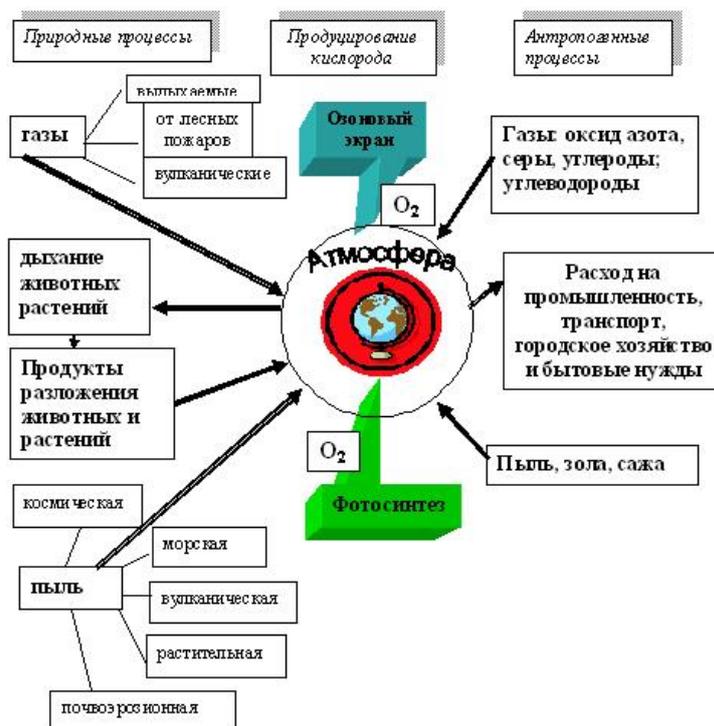


Рисунок 4– Некоторые фотохимические реакции, протекающие в атмосфере

Источниками энергии для фотохимических реакций являются:

- лучистая энергия Солнца, которая представлена в виде потока световых квантов или фотонов, испускаемого им и распространяющегося со скоростью света. При столкновении фотона с атомом или молекулой его энергия передается встреченной частице, которая идет на увеличение внутренней энергии атомов или молекул вещества, поглощающего и ослабляющего радиацию.

- другим источником протекания фотохимических реакций является космическое излучение, представленное потоками гамма- и рентгеновского излучения. Ионизируя атомы и молекулы атмосферных газов, они вызывают вторичное космическое излучение, которое содержит все виды радиации.

К основным типам фотохимических процессов относятся следующие реакции:

- фотоионизация – процесс отрыва электрона от атома или молекулы и образование в результате этого катион-радикалов под действием энергии фотонов коротковолнового излучения

- фотодиссоциация – распад молекулы по какой-нибудь связи на радикалы, атомы или ионы, например:



- окислительно-восстановительные фотохимические реакции, в основе которых лежит фотоперенос электрона от молекулы-донора к молекуле-акцептору.

- фотохромизм – явление обратимого изменения пространственного или электронного строения молекул под действием света, сопровождающееся изменением окраски вещества. На основе фотохромных материалов изготавливаются линзы с переменным светопропусканием, оконные стекла, фотохромные системы на основе некоторых органических и координационных соединений

- фотосинтез приводит к образованию более сложных соединений. Примерами реакций фотосинтеза служат: фотосинтез озона в верхних слоях атмосферы, создающий защитный озоновый слой и фотосинтез органических соединений из углекислого газа, воды, минеральных веществ зелеными растениями.

Согласно закону Эйнштейна, каждый поглощенный фотон вызывает изменение энергии одной молекулы. Рассчитать энергию одной молекулы можно по формуле:

$$E = \frac{E_{\text{дис}}}{N_A} \quad (1.75)$$

На первой стадии фотохимической реакции энергия поглощаемого кванта актиничного излучения полностью сообщается молекуле, которая становится при этом возбужденной частицей. *Число молекул, прореагировавших при поглощении 1 кванта света, называется квантовым выходом фотохимической реакции.* Однако, квантовый выход, как правило, бывает меньше единицы из-за

протекания параллельных фотохимических процессов или обратных самопроизвольных химических реакций.

Фотохимическая реакция возможна, если энергия поглощенного кванта больше энергии, необходимой для протекания данной химической реакции.

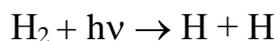
Энергия кванта равна:

$$E = h\nu = \frac{hc}{\lambda} \quad (1.76)$$

где h – постоянная Планка ($6,63 \cdot 10^{-34}$ Дж·с) ; $c = 3 \cdot 10^8$ м/с - скорость света; λ – длина волны (м); ν – частота излучения (м^{-1}).

Задача 9. Определите максимальную длину волны излучения, способного вызвать диссоциацию молекул водорода. Принять, что вся энергия фотона расходуется на процесс диссоциации, а энергия связи для одного моля водорода, равная 435,1 кДж/моль, эквивалентна энергии диссоциации.

Решение. Уравнение фотодиссоциации молекул водорода:



По условию задачи энергия диссоциации молекулы H_2 равна энергии связи и равна энергии фотона:

$$E_{\text{дис}} = E_{\text{св}} = E_{\text{ф}},$$

где $E_{\text{св}}$ – энергия связи в одной молекуле водорода, которую можно определить разделив значение энергии связи для одного моля на число молекул в одном моле, т.е. на число Авогадро:

$$\begin{aligned} E_{\text{св}} &= 435,1 \text{ (кДж/моль)} / 6,02 \cdot 10^{23} \text{ (молекул/моль)} = 7,23 \cdot 10^{-22} \text{ (кДж/молекулу)} = \\ &= 8,28 \cdot 10^{-19} \text{ (Дж/молекулу)}. \end{aligned}$$

Энергия фотона связана с длиной волны излучения (формула 1.76):

$$E_{\text{ф}} = h\nu = hc/\lambda,$$

где h – постоянная Планка; c – скорость света в вакууме; λ - максимальная длина волны излучения, следовательно $\lambda_{\text{max}} = hc/E_{\text{ф}}$.

Тогда

$$\begin{aligned} \lambda_{\text{max}} &= hc/E_{\text{ф}} = 6,626 \cdot 10^{-34} \text{ (Дж·с)} \cdot 3 \cdot 10^8 \text{ (м/с)} / 7,23 \cdot 10^{-19} \text{ (Дж/молекулу)} = 2,75 \cdot 10^{-7} \text{ м} = \\ &= 275 \text{ нм}. \end{aligned}$$

Ответ: 275 нм – максимальная длина волны излучения, способного вызвать диссоциацию молекул водорода ($\lambda_{\max} \leq 275\text{нм}$).

Самоочищение атмосферы

Самоочищение атмосферы - частичное или полное восстановление естественного состава атмосферы вследствие удаления примесей под воздействием природных процессов. Дождь и снег промывают атмосферу благодаря своим абсорбционным способностям, удаляя из нее пыль и растворимые в воде вещества. Растения поглощают углекислый газ и выделяют кислород, который окисляет органические примеси (роль зеленых растений в самоочищении атмосферы от углекислого газа вообще исключительна - почти весь свободный атмосферный кислород имеет биогенное происхождение, т. е. около 30 % его выделяют зеленые растения суши, а 70 % кислорода высвобождают водоросли Мирового океана). Ультрафиолетовые лучи солнца убивают микроорганизмы.

Природный потенциал самоочищения атмосферы во многом обусловлен такими природно-климатическими условиями, как особенности подстилающей поверхности (растительность, рельеф), температурный режим, количество выпадающих осадков, циркуляционные процессы в атмосфере и др.

Очень сильное влияние на самоочищение воздуха оказывают циркуляционные процессы в атмосфере. Например: господствующие в условиях антициклональной погоды нисходящие потоки воздуха приводят к накоплению загрязняющих веществ в приземных слоях атмосферы. Поэтому при одинаковом количестве поступающих веществ загрязнение воздушной среды будет значительно больше (соответственно, потенциал самоочищения ниже) в районах с преимущественно антициклональным режимом погоды и меньше там, где преобладает циклоническая деятельность. По этой причине атмосферные загрязнения особенно опасны в межгорных котловинах Восточной Сибири. В частности, сверхвысокая концентрация промышленности в условиях замкнутости котловинного рельефа при характерном

антициклональном типе погоды создала здесь особо тяжелые условия для жизни населения.

Способность атмосферы к самоочищению зависит также от величины ПЗА (потенциала загрязнения атмосферы). Чем ниже значение ПЗА, тем способность к самоочищению у атмосферы выше.

Потенциал загрязнения атмосферы (ПЗА) – широко используемая на практике косвенная характеристика рассеивающих способностей атмосферы. Эта величина представляет собой отношение гипотетических среднегодовых (среднесезонных) приземных концентраций примесей от антропогенных источников в данной точке пространства к аналогичным значениям концентрации от таких же источников в некотором «эталонном» районе, где рассеяние примеси принимается наилучшим, а концентрации, соответственно, минимальными

1.1 Вопросы к практическим занятиям по теме "Физико-химические процессы в атмосфере"

1. Физические параметры атмосферного воздуха. Химический состав и свойства компонентов атмосферного воздуха.

2. Источники поступления микрокомпонентов в атмосферу. Транспорт компонентов в атмосфере.

3. Классификация основных видов загрязнений атмосферы по фазовому принципу, по химическому составу

4. Основные факторы, влияющие на распространение загрязняющих веществ. Закономерности распространения загрязняющих веществ в атмосфере. Влияние ветра на распространение загрязняющих веществ. Влияние антропогенных воздействий на химический состав атмосферы.

5. Фотохимические процессы в атмосфере. Свободные радикалы и их образование в атмосфере.

6. Реакция образования аэрозолей. Образование и рост аэрозольных частиц в атмосфере.

7. Озон. Получение и разрушение озона. Озоновый слой и его значение.

8. Антропогенные источники метана. Химические процессы, лежащие в основе выхода метана из атмосферы.

9. Смог. Его разновидности

10. Кислотные дожди. Образование и влияние на окружающую среду.

Выведение загрязняющих веществ из атмосферы с осадками

11. Парниковый эффект.

12. Самоочищение атмосферы.

Литература

Трифонов К.И., Девисилов В.А. Физико-химические процессы в техносфере : учебник. / К.И. Трифонов, В.А. Девисилов.– М.: Форум: Инфра – М, 2010. - 240 с. (Гл.1)

1.2 Задачи к теме "Физико-химические процессы в атмосфере"

Задача 1. Оцените время пребывания аммиака в тропосфере, если его концентрация принимается равной $0,005 \text{ мг/м}^3$, а интенсивность поступления оценивается в 74 млн т/год в пересчете на элементный азот.

Задача 2. Определите концентрацию атомарного кислорода в состоянии $O(^3P)$ на высоте 20 км при условии динамического равновесия между процессами его образования (при фотолизе озона и диоксида азота) и стока (при образовании озона). $[O_3] = 1,5 \cdot 10^{12} \text{ см}^{-3}$, $[NO_2] = 3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$. Коэффициенты фотодиссоциации озона и диоксида азота на высоте 20 км равны: $q(O_3) = 2,1 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$; $q(NO_2) = 4,4 \cdot 10^{-3} \text{ с}^{-1}$. Константа скорости реакции образования озона, когда третьим телом являются молекулы азота, определяется по уравнению: $k = 6,2 \cdot 10^{-34} (T/300)^{-2} (\text{см}^6 \cdot \text{с}^{-1})$, где T – температура реакции.

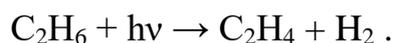
Задача 3. В каждом кубическом сантиметре воздуха присутствует $3 \cdot 10^6$ частиц сферической формы, средний диаметр, которых составляет 1 мкм. Плотность частиц равна 4 г/см^3 . Превышается ли значение ПДК для воздуха рабочей зоны, равное 6 мг/м^3 ?

Задача 4. В 1974 году в Шотландии зафиксирован европейский "рекорд" по значению кислотности атмосферных осадков. Водородный показатель для дождевой воды оказался равен 2,4. Рассчитайте для этого случая концентрацию катионов H^+ в шотландском "кислотном дожде".

Задача 5. Оцените время полувыведения оксида азота из атмосферного воздуха при его окислении кислородом на высоте 3 км над уровнем моря, если концентрация газов составляют: $\text{NO} - 1 \cdot 10^{10} \text{ см}^3$; $\text{O}_2 - 20,95 \%$ (об.)? Константа скорости реакций окисления оксида азота кислородом равна $k_{\text{кисл}} = 1,93 \cdot 10^{-38} \text{ см}^6 \text{ с}^{-1}$;

Задача 6. Определить радиус зоны влияния источника загрязнений, если концентрации газов SO_2 и NO_2 , приведенные к SO_2 , а $c_m = 0,223$, $x_m = 430 \text{ м}$, $\text{ПДК(с.с.)}(\text{SO}_2) = 0,5$.

Задача 7. Рассчитайте энергию кванта света (Дж) актиничного излучения с длиной волны 310 нм, вызывающего фотопревращение этана в этилен:



Задача 8. Определить минимальную высоту источника выбросов SO_2 и NO_2 при следующих исходных данных: $A = 240$; $F = 1$; $D = 2,0$; $M_c = 20$; $c_{\text{фс}} = 0,2$; $\Delta T = 100$; $V_r = 10$; $h = 1$; $\text{ПДК(с.с.)}(\text{SO}_2) = 0,5$, где M_c и $c_{\text{фс}}$ – приведенные к SO_2 масса выбросов и фоновая концентрация. Расчеты выполнить с точностью до 0,5 м.

Задача 9. Сравните скорость оседания аэрозолей с размерами частиц $r = 4 \text{ мкм}$, если их плотность составляет 3 и 2 г/см^3 . Как соотносятся времена их выведения из атмосферы с высоты 5 м?

2 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ГИДРОСФЕРЕ

Практически все химические агенты загрязнения проявляют свою токсичность именно в водной фазе, кроме того, загрязнение и атмосферы, и геосферы немедленно сказывается на гидросфере. Значительную долю загрязнения вод составляет обычный бытовой мусор. Наибольший вред окружающей водной среде наносит выпуск промышленных сточных вод, даже прошедших очистку.

Основными источниками загрязнений гидросферы являются:

- сточные воды промышленных предприятий, шахт, загрязненные хлористыми и сульфатными веществами, соединениями железа и меди, которые перед сбросом должны очищаться;
- городские сточные воды, содержащие растворимые органические вещества, микроорганизмы, взвешенные частицы и песок;
- канализационные воды животноводческих хозяйств;
- дождевые и талые воды, стекающие в водоемы с поверхности земли и содержащие растворенные химические вещества и взвеси;
- водный транспорт;
- осадки из атмосферы, содержащие атмосферные загрязнения (например, кислотные дожди).

Загрязнение водоемов изменяет физические свойства воды (повышается температура, уменьшается прозрачность, появляются окраска, привкусы, запахи); на поверхности появляются плавающие вещества, а на дне образуется осадок; изменяется химический состав воды (увеличивается содержание органических и неорганических веществ, появляются токсичные вещества, уменьшается содержание кислорода и др.); изменяется качественный и количественный бактериальный состав, появляются болезнетворные бактерии.

Загрязненные водоемы становятся непригодными не только для рыбохозяйственных и культурно-бытовых целей, но для технического водоснабжения.

Степень опасности загрязнения гидросферы оценивается по санитарно-гигиеническим критериям, которые разработаны для эпидемиологических, химических и других видов загрязнений. В таблице 7 приведены некоторые критерии экологического неблагополучия территорий по качеству питьевой воды.

Таблица 7- Некоторые критерии санитарно-гигиенической оценки степени опасности загрязнения питьевой воды централизованного водоснабжения

Показатели	Степени экологического неблагополучия		
	1-я зона – относительно удовлетворительная	4-я зона – кризисная (зона ЧЭС)	5-я зона– катастрофическая (зона ЭБ)
Патогенные микроорганизмы (% положительных проб)	0	< 10	>10
Коли-индекс	< 3	< 50	> 50
Индекс колифага	0	< 10	> 10
Содержание токсичных веществ первого класса опасности: бериллия, ртути, тетраэтилсвинца и др.	< ПДК(с.с.)	(2...3) ПДК(с.с.)	> 3 ПДК(с.с.)
Содержание токсичных веществ 2-го класса опасности: алюминия, бария, бора, кадмия, мышьяка, нитритов, свинца и др.	< ПДК(с.с.)	(5...10) ПДК(с.с.)	> 10 ПДК(с.с.)

Примечание. Коли-индекс – количество кишечных палочек в 1 л воды. Индекс колифага (показатель вирусного загрязнения) – количества бляшкообразующих единиц (БОЕ) в 1 л воды.

Качество воды в водоемах нормируется следующими параметрами воды:

- содержание плавающих примесей и взвешенных веществ;
- запах;
- температура;
- значение водородного показателя рН;
- состав и концентрация минеральных примесей;

- концентрация растворенного в воде кислорода;
- биологическая потребность воды в кислороде (БПК);
- состав и ПДК(с.с) ядовитых и вредных веществ, а также болезнетворных бактерий.

Поскольку вредные и ядовитые вещества разнообразны по своему действию, их нормируют по принципу *лимитирующего показателя вредности* (ЛПВ). Это означает, что раствор каждого вещества в воде проходит:

- органолептическую проверку (на цвет, запах, прозрачность, привкусы и т.д.);
- общесанитарную (на концентрацию взвешенных веществ, рН воды, биохимическую потребность в кислороде и т.д.);
- санитарно-токсикологическую (на концентрацию токсичных для человека веществ).

Наиболее неблагоприятное воздействие вещества определяет его лимитирующий показатель вредности. Например, фенолы в водоемах первой категории при $c=0,001$ мг/л не ухудшают общесанитарных показателей и не вызывают отравлений, но из-за неприятного запаха делают воду непригодной для питья. Следовательно, ЛПВ фенола является органолептическим. Для ионов цинка ЛПВ – общесанитарный, а для цианидов – санитарно-токсикологический.

Нормирование качества воды для водоемов первой категории проводится по трем перечисленным ЛПВ. Для водоемов второй категории дополнительно используется еще два вида ЛПВ: рыбохозяйственный и токсикологический, которые учитывают влияние загрязнений на ихтиофауну. Например, повышение температуры воды до 30 °С приводит к гибели рыб. Отметим, что ПДК(с.с.) некоторых веществ для водоемов второй категории в несколько раз ниже (например, для бензина в 20 раз).

Нормами установлены ПДК(с.с.) для 400 вредных веществ для водоемов культурно-бытового назначения и более 100 для рыбохозяйственных водоемов (таблица 8).

Таблица 8- Предельно допустимые среднесуточные концентрации вредных веществ в водоемах

№ п/п	Загрязняющее вещество	Водоем 1-й категории		Водоем 2-й категории	
		ПДК(с.с.), мг/л	лимитирующий показатель вредности	ПДК(с.с.), мг/л	лимитирующий показатель вредности
1	Нефть многосернистая	0,1	Органолептический	-	-
2	Нефть прочая	0,3	Органолептический	0,5	Рыбохозяйственный
3	Ртуть	0,005	Санитарно-токсикологический	-	-
4	Бензин	0,1	Органолептический	-	-
5	ДДТ	0,1	Санитарно-токсикологический	-	-
6	Нитраты (по азоту)	10	Санитарно-токсикологический	-	-
7	Аммиак	2	Общесанитарный	0,05	Токсикологический
8	Свинец(Pb ²⁺)	0,1	Санитарно-токсикологический	0,1	Токсикологический

Допустимость загрязнения водоема может быть оценена следующим образом. При наличии нескольких вредных веществ санитарное состояние водоема отвечает нормам, если выполняется соотношение

$$\sum_1^k \frac{c_i}{\text{ПДК}_i} < 1 \quad (2.1)$$

где c_i – концентрация i -го вещества в расчетном створе водоема, ПДК_i – предельно допустимая концентрация i -го вещества, k – количество веществ, имеющих одинаковый ЛПВ.

Концентрацию консервативных веществ в максимально загрязненной части струи после перемешивания определяют по величине кратности разбавления n_p по формуле

$$c = c_{\text{ф}} + (c_0 - c_{\text{ф}})/n_p, \quad (2.2)$$

где $c_{\text{ф}}$ – концентрация загрязняющего вещества до выпуска сточных вод (фоновая), c_0 – концентрация загрязняющего вещества в сточных водах, мг/л.

Для водоемов с направленным течением кратность разбавления n_p можно определить по формуле

$$n_p = 1 + m_c V_B / V_{CB}, \quad (2.3)$$

где V_{CB} – объемный расход сточных вод, м³/с; V_B – объемный расход воды в водоеме, м³/с; m_c – коэффициент смешения, показывающий, какая часть воды участвует в смешении.

Величину m_c можно рассчитать по методу Фролова-Родзиллера, который основан на решении дифференциального уравнения турбулентной диффузии при следующих допущениях:

- речной поток считается безграничным;
- зона начального разбавления отсутствует (для рек она значительно короче, чем для озер);
- выпуск сточных вод сосредоточенный.

Коэффициент смешения для рек рассчитывают по формуле

$$m_c = \frac{1 - \exp(-k^3 \sqrt{L})}{1 + (V_z / V_{Cz}) \exp(-k^3 \sqrt{L})} \quad (2.4)$$

Здесь $k = \varphi \cdot \psi \cdot \sqrt[3]{\frac{D_T}{V_{Cz}}}$ – коэффициент, характеризующий гидравлические условия смешения; ψ – коэффициент, характеризующий условия сброса (для берегового выпуска $\psi = 1$, для выпуска в сечении русла $\psi = 1,5$); φ – коэффициент извилистости русла, $\varphi = L / L_{\Pi}$; L , L_{Π} – расстояния от места выпуска до расчетного створа, м, по фарватеру и по прямой линии; D_T – коэффициент турбулентной диффузии, определяемый по формуле Караушева

$$D_T = \frac{g \cdot H_p \cdot v_x}{M_{\text{ш}} \cdot c_{\text{ш}}}, \quad (2.5)$$

где g – ускорение силы тяжести ($g = 9,81$ м/с²); H_p – средняя глубина русла по длине смешения, м; v_x – средняя по сечению русла скорость течения реки на удалении L от места выпуска сточных вод, м/с; $c_{\text{ш}} = 40 \dots 44$ м^{0,5}/с – коэффициент Шези; $M_{\text{ш}}$ – функция коэффициента Шези, для воды $M_{\text{ш}} = 22,3$ м^{0,5}/с.

Формулы (2.3) и (2.4) можно значительно упростить, если подставить (2.3) в выражение (2.4), которое после преобразований запишется в виде

$$n_p = \frac{V_{CE} + V_E}{V_{CE} + V_E \exp(-k\sqrt[3]{L})} \quad (2.6)$$

Выражение (2.6) удобно использовать для решения обратных задач по определению L .

Расстояние до створа практически полного смешения сточных вод ($m_c = 0,9$) можно рассчитать по формуле

$$L_{ПС} = \left[\frac{1}{k} \ln \left(\frac{V_{CE} + 0,9V_E}{0,1V_{CE}} \right) \right]^3 \quad (2.7)$$

Концентрацию консервативных вредных веществ в максимально загрязненной струе для нескольких пунктов сброса сточных вод при наличии удаленных друг от друга стоков приближенно можно рассчитать по формуле:

$$c = c_\phi + \sum_{i=1}^k \frac{c_{0,i} - c_\phi}{n_{p,i}} \quad (2.8)$$

где $c_{0,i}$, $n_{p,i}$ – концентрация сточных вод и кратность их разбавления для i -го стока, удаленного от расчетного створа на расстоянии L_i (по фарватеру).

В озера сточные воды рекомендуется выпускать:

- в мелководную часть или в верхнюю треть слоя воды;
- в нижнюю треть слоя воды;
- так как в средней части обычно образуется застойная зона и сточные воды, попавшие в нее, не рассасываются.

Течения в озерах образуются под действием ветрового напора: верхний слой перемещается по направлению ветра, а нижний слой перетекает в обратном направлении, образуя донное компенсационное течение.

Концентрацию консервативных веществ, попавших в озеро со сточными водами, можно рассчитать по методике М.А. Руффеля. Кратность разбавления для определения концентрации c по формуле (2.3) находится из соотношения:

$$n_p = n_n n_\pi, \quad (2.9)$$

где n_n – начальное разбавление в месте выпуска; n_π – основное разбавление, возникающее при перемещении воды к расчетному створу.

Величина n_n рассчитывается по формулам:

$$n_n = \frac{V_{CB} + 0,0118H_\Gamma^2}{V_{CB} + 0,600118H_\Gamma^2} \text{ (случай "а"),} \quad (2.10)$$

$$n_H = \frac{V_{CB} + 0,0087H_T^2}{V_{CB} + 0,000435H_T^2} \text{ (случай "b")}, \quad (2.11)$$

где V_{CB} – расход сточных вод, $\text{м}^3/\text{с}$, H_T – средняя глубина прибрежной загрязненной зоны, м.

Формулы справедливы для скоростей ветра равных 5,5 м/с. При других средних скоростях ветра v_c вторые слагаемые числителей и знаменателей следует умножить на отношение $v_c/5,5$.

Средняя глубина прибрежной загрязненной зоны озера определяется глубинами этой зоны. Ширина зоны, в которой усредняются глубины зависит от средней глубины озера.

Ширина загрязненной зоны принимается 100,150,200 и 250 м для средних глубин озера 3-4, 5-6, 7-8 и 9-10 м соответственно.

Основная кратность разбавления n_p определяется по формулам:

$$n_p = 1 + 0,412(0,153 \cdot l)^{0,627+3,06 \cdot l \cdot 10^{-5}} \text{ (случай "a")}, \quad (2.12)$$

$$n_p = 1,85 + 2,32(0,227 \cdot l)^{0,41+1,45 \cdot l \cdot 10^{-3}} \text{ (случай "b")}, \quad (2.13)$$

$$l = L/H_T^{1,17}, \quad (2.14)$$

где L – расстояние до расчетного створа.

Формулы (2.10) и (2.12) разработаны для выпуска сточных вод у берега (случай "a") и позволяют рассчитывать концентрацию загрязнений у береговой полосы при $L \leq 20000$ м.

Формулы (2.11) и (2.13) предложены для выпуска сточных вод на расстояние до 500 метров от берега и предназначены для расчета концентраций у берега напротив выпуска, т.е. при $L \leq 500$ м. Для больших расстояний эти формулы не применимы.

Задача 1. Определить концентрацию консервативных загрязняющих веществ c на расстоянии $L = 1000$, ниже места слива сточных вод, при следующих исходных данных: $c_0 = 30$; $c_\phi = 0,1$ мг/м³; $H_p = 3$ м; $v_x = 0,5$ м/с; $V_B = 60$; $V_{CB} = 0,3$ м³/с; $\psi = 1$ (береговой выпуск), $\phi = 1,2$ (наименования параметров в предыдущем ответе).

Решение. Определим коэффициенты D_T , k и m_c по формулам (2.4), (2.5):

$$D_T = 9,81 \cdot 3 \cdot 0,5 / (42 \cdot 22,3) = 0,0157;$$

$$k = 1,2 \cdot 1 \cdot \sqrt[3]{\frac{0,0157}{0,3}} = 0,449$$

$$m_c = \frac{1 - \exp(-0,449 \sqrt[3]{1000})}{1 + \frac{60}{0,3} \exp(-0,449 \sqrt[3]{1000})} = 0,304$$

Кратность разбавления n_p сточных вод и концентрация вредных веществ через 1000 м:

$$n = 1 + 0,304 \cdot 60 / 0,3 = 61,9;$$

$$c = 0,1 + (30 - 0,1) / 61,9 = 0,583 \text{ мг/л.}$$

Ответ: Концентрация консервативных загрязняющих веществ равна 0,583 мг/л.

Оценка допустимости воздействия на гидросферу

Концентрацию нефти в сточных водах можно найти из формулы (2.8), заменив c на ПДК

$$c_0 < c_\phi + (\text{ПДК}(c.c.) - c_\phi) n_p. \quad (2.15)$$

Для створа при $L = 1000$ м $n_p = 61,9$.

Из условия (2.15) находим коэффициент разбавления

$$n_p > \frac{c_0 - c_\phi}{\text{ПДК} - c_\phi} \quad (2.16)$$

Значение минерализации природных вод определяется в г/л.

Задача 2. Определить до какого значения следует уменьшить расход сточных вод, чтобы их концентрация в расчетном створе не превысила ПДК(с.с.), если расстояние от пункта сброса до расчетного створа 2100 м, при следующих исходных данных: $c_\phi = 0,2$ мг/л, $V_B = 60$, $V_{св} = 0,3$ м³/с, $\psi = 1$, $\phi = 1,2$, $H_p = 3$ м, $v_x = 0,5$.

Решение. Для разбавления сточных вод до ПДК(с.с.) коэффициент n_p должен быть равен 150.

Искомое значение $V_{св}$ можно выразить из (2.6):

$$V_{св} = \frac{V_z (1 - n_p \exp(-k \sqrt[3]{L}))}{n_p - 1} \quad (2.17)$$

Поскольку величина k зависит от V_{cb} , уравнение является нелинейным. Методом простых последовательных приближений оно не решается. Преобразуем уравнение (2.6) к виду $f(V_{cb}) = 0$:

$$f(V_{cb}) = n_p - \left[\frac{V_{cb} - V_B}{V_{cb} + V_B \exp(-k^3 \sqrt{L})} \right] = 0 \quad (2.18)$$

Для решения (2.18) зададим $j = 1$, двумя значениями $V_{cb,1} = 0,1$ и $V_{cb,2} = 0,2$ затем рассчитаем для них функцию

$$f_1 = f(V_{cb1}) = 150 - 522 = -372 \text{ и } f_2 = f(V_{cb2}) = 150 - 212 = -62.$$

Следующее $j+2 = 3$ приближение найдем по формуле:

$$V_{cb, j+2} = V_{cb, j+1} - f_{j+1} \cdot (V_{cb, j+1} - V_{cb, j}) / (f_{j+1} - f_j) \text{ или } (2.19)$$

$$V_{cb,3} = 0,2 - (-62) \cdot (0,2 - 0,1) / (-62 - (-372)) = 0,22.$$

Вычислим значение $k_3 = 0,5$ и $f_3 = 150 - 186 = -36$ при $V_{cb,3} = 0,22$ и рассчитаем четвертое приближение ($j = 2$) по (2.19):

$$V_{cb,4} = 0,22 - (-36) \cdot (0,22 - 0,2) / (-36 - (-62)) = 0,248.$$

Вычислим значение $k_4 = 0,478$ и $f_4 = 150 - 158 = -8$ при $V_{cb,4} = 0,248$.

Для следующего приближения получим:

$$V_{cb,5} = 0,248 - (-8) \cdot (0,248 - 0,22) / (-8 - (-36)) = 0,256,$$

$$k_5 = 0,473, f_5 = 150 - 152 = -2.$$

Погрешность определения n_p составила около 1%.

Ответ: загрязнения в расчетном створе не превысят ПДК(с.с.), если расход сточных вод при $c_0 = 30$ мг/л будет менее $0,25 \text{ м}^3/\text{с}$.

Задача 3. Определить максимальные концентрации веществ в сточных водах, если водохранилище планируется использовать в рыбохозяйственных целях. Расстояние от пункта сброса до расчетного створа 500 м, при следующих исходных данных: $c_\phi = 0,2$ мг/л, $V_B = 60$, $V_{cb} = 0,3 \text{ м}^3/\text{с}$, $\psi = 1$, $\phi = 1,2$, $H_p = 3$ м, $v_x = 0,5$.

Решение: Для водоемов второй категории аммиак и свинец Pb^{2+} имеют одинаковый ЛПВ – токсикологический (таблица 8), поэтому расчет следует вести, используя приведенные концентрации веществ.

Рассчитаем приведенную фоновую концентрацию $c_{ф,с}$, выполнив приведение к аммиаку:

$$c_{ф,с} = c_{ф,1} + c_{ф,2} \cdot \text{ПДК}_1 / \text{ПДК}_2 = 0,01 + 0,02 \cdot 0,05 / 0,1 = 0,02 \text{ мг/л. (2.15)}$$

Расчетный створ для водоема второй категории должен находиться на расстоянии $L = 500$ м. Определим для этого расстояния начальную n_n , основную n_n и общую n_p кратности разбавления:

Величина n_n рассчитывается по формулам:

$$n_n = \frac{V_{св} + 0,00118H_{г}^2}{V_{св} + 0,00118H_{г}^2} \text{ (случай "а"), (2.10)}$$

$$n_n = \frac{V_{св} + 0,0087H_{г}^2}{V_{св} + 0,000435H_{г}^2} \text{ (случай "б"), (2.11)}$$

Основная кратность разбавления n_n определяется по формулам:

$$n_p = 1 + 0,412(0,153 \cdot l)^{0,627+3,06 \cdot l \cdot 10^{-5}} \text{ (случай "а"), (2.12)}$$

$$n_p = 1,85 + 2,32(0,227 \cdot l)^{0,41+1,45 \cdot l \cdot 10^{-3}} \text{ (случай "б"), (2.13)}$$

Для водоемов кратность разбавления n_p можно определить по формуле (2.12)

Отсюда $n_n = 1,4$; $l = 222$; $n_n = 4,85$ и $n_p = 6,8$.

Рассчитаем приведенную концентрацию сточных вод по (2.15):

$$c_{о,с} < 0,02 + (0,05 - 0,02) \cdot 6,8 \text{ или } c_{о,с} < 0,22.$$

Для нахождения концентрации отдельных веществ в сточных водах используем соотношение между исходными концентрациями $c_{0,1}/c_{0,2} = 5$, откуда $c_{0,2} = 0,2 \cdot c_{0,1}$. С учетом полученного соотношения из формулы (3.66) выразим $c_{0,1}$ и получим:

$$c_{0,1} < \frac{c_{о,с}}{1+0,2 \cdot \text{ПДК}_1 / \text{ПДК}_2} = \frac{0,22}{1+0,2 \cdot 0,05 / 0,1} = 0,2 \text{ мг/л.}$$

Из $c_{ф,с} = c_{ф,1} + c_{ф,2} \cdot \text{ПДК}_1 / \text{ПДК}_2$ найдем значение $c_{0,2}$

$$c_{0,2} < \frac{c_{о,с} - c_{0,1}}{\text{ПДК}_1 / \text{ПДК}_2} = \frac{0,22 - 0,2}{0,05 / 0,1} = 0,04 \text{ мг/л}$$

Ответ: Для использования водоема в рыбохозяйственных целях концентрацию веществ в сточных водах необходимо уменьшить для аммиака в $5/0,2 = 25$ раз и для свинца в $1/0,04 = 25$ раз.

Классификация вод по их использованию

1. Хозяйственно-питьевое и культурно-бытовое водопользование

I категория водопользования – водные объекты, используемые в качестве источников хозяйственно-питьевого и хозяйственно-бытового водоснабжения, а также для водоснабжения предприятий пищевой промышленности.

II категория водопользования – водные объекты, используемые для купания, занятия спортом и отдыха населения.

2. Рыбохозяйственное водопользование

К водным объектам рыбохозяйственного значения относятся водные объекты, которые используются или могут быть использованы для добычи (вылова) водных биоресурсов.

Классификация вод по химическому составу

В естественных условиях вода не встречается в чистом виде. Природные воды представляют собой сложные системы, содержащие растворенные вещества в виде ионов, молекул, коллоидов, суспензий и эмульсий. В воде также растворены газы, входящие в состав атмосферы. Состав природных вод формируется в результате взаимодействия воды с горными породами, атмосферой, почвой, а также в результате жизнедеятельности водных организмов. Заметное влияние на состав природных вод оказывает практическая деятельность человека.

Формирование химического состава природных вод начинается еще в атмосфере, т.к. мельчайшие капли дождя содержат растворенные газы, мельчайшие частицы солей, молекулы кислот. Но значительно обогащается вода различными химическими соединениями после ее выпадения на земную поверхность.

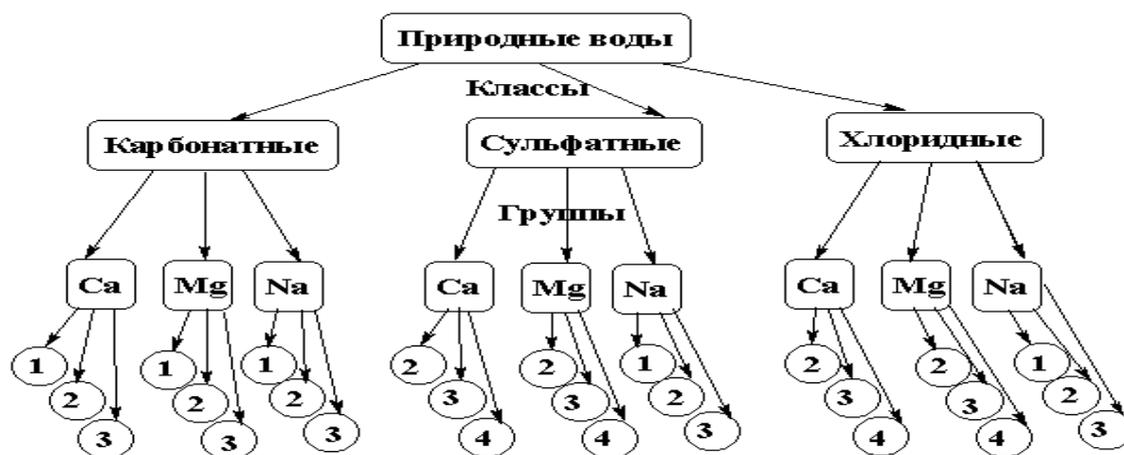
С химической точки зрения природная вода в естественных условиях представляет собой многокомпонентную многофазную фотохимическую каталитическую окислительно-восстановительную систему. Последнее означает, что в природной воде протекают процессы окисления-восстановления, и ионы металлов переменной валентности выступают в роли

катализаторов этих процессов. В связи с динамическим характером химического состава водной среды природную воду следует рассматривать как химическую систему открытого типа. Помимо антропогенных источников основными "поставщиками" веществ - окислителей и восстановителей - в водную среду являются фотохимические реакции под действием солнечного света и процессы жизнедеятельности водных организмов.

Существует ряд систем классификации природных вод по преобладанию в ионном составе вод одного или нескольких компонентов. Например, классификация С.А. Щукарева основана на делении вод по шести главным ионам (Na^+ , Mg^{2+} , Cl^- , Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^-), причем с использованием всех возможных комбинаций трех катионов с тремя анионами можно получить 49 классов природных вод.

Наиболее часто применяется в настоящее время классификация природных вод О.А. Алекина, по которой все воды делятся на 3 класса по анионам с 3 группами по катионам. Однако, все перечисленные подходы к типизации воды водоемов отражают чисто гидрохимические аспекты и никак не учитывают влияния факторов минерального состава на биотические компоненты экосистем.

Классификация природных вод по О.А. Алекину



1 тип – $[\text{HCO}_3^-] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}]$

2 тип $[\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}] > [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-]$

3 тип $[\text{Cl}^-] > [\text{Na}^+]$ или $[\text{Ca}^{2+}] + [\text{Mg}^{2+}] > [\text{HCO}_3^-] + [\text{SO}_4^{2-}]$

4 тип -воды этого типа не содержат гидрокарбонат – ионов, являются кислыми и встречаются только в классах хлоридных и сульфатных вод.

Например, для определения типа морской воды необходимо просуммировать концентрации катионов кальция и магния в морской воде, выраженные в ммоль/л, и сравнить сумму с концентрацией гидрокарбонат – иона:

$$C(\text{Ca}^{2+}) + C(\text{Mg}^{2+}) = 10,0 + 45,3 = 55,3 \text{ ммоль/л} > C(\text{HCO}_3^-) = 2,3 \text{ ммоль/л.}$$

Следовательно морская вода не относится к первому типу вод.

Сравним суммарную концентрацию анионов HCO_3^- и SO_4^{2-} с суммарной концентрацией катионов кальция и магния в морской воде:

$$C(\text{HCO}_3^-) + C(\text{SO}_4^{2-}) = 2,3 + 27,6 = 29,9 \text{ ммоль/л} < C(\text{Ca}^{2+}) + C(\text{Mg}^{2+}) = 55,3 \text{ ммоль/л.}$$

Следовательно, морская вода не относится и ко второму типу вод.

Сравним концентрации ионов хлора и натрия, выраженные в ммоль /л:

$$C(\text{Cl}^-) = 534,6 \text{ ммоль/л} > C(\text{Na}^+) = 459,1 \text{ ммоль/л.}$$

Следовательно морскую воду следует отнести к третьему типу вод.

В основе одного из наиболее распространенных способов классификации лежит величина минерализации природных вод. По величине минерализации различают следующие виды вод (таблица 9).

Таблица 9- Классификация природных вод по значению минерализации

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

Задача 4. К какому классу вод по минерализации следует отнести природные воды, состав которых соответствует среднему составу речной воды. При оценке принять: а) другие примеси в воде отсутствуют; б) плотность

речной воды равна 1000г/л; в) при экспериментальном определении минерализации все гидрокарбонат – ионы перейдут в карбонат – ионы, а все остальные ионы образуют безводные соли, устойчивые при 105°С.

Решение. По условию задачи состав природной воды соответствует среднему составу воды в реках. Содержание примесей в этой воде, как видно из таблицы составляет (млн⁻¹):

$$\text{Ca}^{2+} - 20; \text{Na}^+ - 5,8; \text{Mg}^{2+} - 3,4; \text{K}^+ - 2,1; \text{HCO}_3^- - 35; \text{SO}_4^{2-} - 12; \text{Cl}^- - 5,7.$$

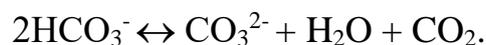
Значение минерализации природных вод определяется в г/л, поэтому необходимо выразить концентрации анионов и катионов в этих единицах. Поскольку плотность воды по условию задачи равна 1000г/л, концентрации примесей, выраженные в млн⁻¹, численно равны концентрациям, выраженным в мг/л. Поэтому, чтобы получить содержание примесей в г/л, достаточно умножить значение их содержания в млн⁻¹ на 10⁻³:

$$C_i (\text{г/л}) = 10^{-3} C_i (\text{млн}^{-1}).$$

Содержание примесей в природной воде, выраженное в г/л, составит:

$$\text{Ca}^{2+} - 2,0 \cdot 10^{-2}; \text{Na}^+ - 5,8 \cdot 10^{-3}; \text{Mg}^{2+} - 3,4 \cdot 10^{-3}; \text{K}^+ - 2,1 \cdot 10^{-3}; \text{HCO}_3^- - 3,5 \cdot 10^{-2}; \text{SO}_4^{2-} - 1,2 \cdot 10^{-2}; \text{Cl}^- - 5,7 \cdot 10^{-3}.$$

По условию задачи при определении минерализации ионы HCO_3^- полностью перейдут в ионы CO_3^{2-} . Процесс разложения может быть представлен следующим уравнением:



Образующиеся в этом процессе молекулы воды и диоксида углерода не вносят вклад в минерализацию, поскольку при 105 °С переходят в газовую фазу.

Концентрацию образующихся ионов CO_3^{2-} можно определить по уравнению:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = [\text{HCO}_3^-] \cdot M(\text{CO}_3^{2-}) / \{2M(\text{HCO}_3^-)\},$$

где $[\text{CO}_3^{2-}]$ и $[\text{HCO}_3^-]$ - концентрации карбонат- и гидрокарбонат – ионов (г/л) соответственно; $M(\text{CO}_3^{2-})$ и $M(\text{HCO}_3^-)$ – молярные массы карбонат и гидрокарбонат – ионов (г/моль).

Концентрация ионов CO_3^{2-} , образующихся при определении минерализации воды, может составить:

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 3,5 \cdot 10^{-2} \cdot 60 / (2 \cdot 61) = 1,7 \cdot 10^{-2} \text{ (г/л)}.$$

Поскольку по условию задачи все ионы, кроме HCO_3^- , образуют безводные соли, устойчивые при 105 °С, а гидрокарбонатные ионы переходят в CO_3^{2-} и также образуют соли, значение минерализации можно определить по сумме концентраций ионов CO_3^{2-} и остальных ионов, присутствующих в исходной воде:

$$M = [\text{Ca}^{2+}] + [\text{Na}^+] + [\text{Mg}^{2+}] + [\text{K}^+] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{Cl}^-] = 2,0 \cdot 10^{-2} + 5,8 \cdot 10^{-3} + 3,4 \cdot 10^{-3} + 2,1 \cdot 10^{-3} + 3,5 \cdot 10^{-2} + 1,2 \cdot 10^{-2} + 5,7 \cdot 10^{-3} = 6,6 \cdot 10^{-2} \text{ (г/л)}.$$

Ответ: Поскольку полученное значение минерализации меньше 0,2 г/л, природные воды, отвечающие среднему составу речной воды, следует отнести к ультрапресным водам (табл. 9).

Физико-химические факторы формирования природных вод. Процессы растворения газов в природных водах

Закон Генри: если идеальный газ находится в равновесии с растворителем, то количество растворенного газа пропорционально парциальному давлению данного газа.

$$C_i(p-p) = K_{Gi} P_i, \quad (2.20)$$

где $C_i(p-p)$ - концентрация i – ой примеси газа в растворе, моль/л; K_{Gi} - константа Генри для данной температуры раствора, моль/(л·Па) или моль/(л·атм); P_i – парциальное давление i -ой примеси в газовой фазе, находящейся в равновесии с раствором, Па или атм.

Термодинамический критерий самопроизвольного протекания процесса :

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S, \quad \Delta G < 0. \quad (2.21)$$

Переход из газообразного состояния в растворенное – процесс, для которого ΔH° и ΔS° , являются отрицательными величинами. Растворенное состояние более упорядочено, чем газ.

Процессы растворения твердых веществ в природных водах

Для описания процессов взаимодействия между твердыми веществами и природными водами используются методы равновесной термодинамики. В общем виде взаимодействие может быть представлено в виде уравнения:



Константа равновесия данного процесса может быть представлена уравнением:

$$K_{\text{процесса}} = (a^c \cdot a^d) / (a^a \cdot a^b), \quad (2.22)$$

$$\lg K^{\circ}_{\text{процесса}} = -\Delta G^{\circ}_{\text{процесса}} / (2,3RT_0),$$

где $\Delta G^{\circ}_{\text{процесса}}$ - энергия Гиббса процесса, взятая с обратным знаком, Дж/моль; R – универсальная газовая постоянная, Дж/(моль·К); T_0 - температура при стандартных условиях ($T_0 = 298 \text{ K}$); 2,3 – коэффициент перехода от значения в натуральных логарифмах к значению в десятичных логарифмах.

Значение константы равновесия при температуре, отличающейся от стандартных условий можно определить из уравнения:

$$\lg K_1 / K^{\circ} = \{ \Delta H_{\text{проц.}} (1/T_0 - 1/T_1) \} / 2,3 R. \quad (2.23)$$

где K_1 , K° и T° , T_1 - константы равновесия и температуры процесса в стандартных и рассматриваемых условиях соответственно; $\Delta H_{\text{проц.}}$ - значение энтальпии реакции, равное разности между суммой энтальпий продуктов и суммой энтальпий исходных веществ, R – универсальная газовая постоянная. Для большинства реакций растворения, протекающих в поверхностных водах: $0,4 K^{\circ} \leq K(T = 338 \text{ K}) \leq 2,5 K^{\circ}$.

Влияние давления на значение константы равновесия можно оценить из

$$\text{уравнения: } \lg K_1 / K^{\circ} = \{ \Delta V(P - 1) \} / 2,3RT_0, \quad (2.24)$$

где K_1 , K° и - константы равновесия процесса при общем давлении P и 1 атм соответственно; ΔV – изменение молярного объема в процессе реакции.

Для большинства процессов растворения твердых соединений в природных условиях изменение молярного объема не превышает 40 см³/моль. Поэтому при увеличении давления до 100 атм. логарифм отношения констант равновесия будет равен примерно: $\lg K_1 / K^{\circ} > 0,07$.

Показатель агрессивности природных вод:

$$A = \lg K / \{(ПА)_{\text{прод}} / \{(ПА)_{\text{реак}}\}, \quad (2.25)$$

где A – показатель агрессивности воды; K – константа равновесия процесса растворения данного вещества; $ПА$ – произведение активности продуктов реакции, содержащихся в данной воде, и реагентов, содержащихся в растворяемом веществе, соответственно.

Показатель неустойчивости I по численному значению равен показателю агрессивности с обратным знаком:

$$I = -A, \text{ или } I = -A = \lg \{(ПА)_{\text{прод}} / \{(ПА)_{\text{реак}} / K\}. \quad (2.26)$$

Уравнение процесса растворения в водной среде можно представить в виде:



с соответствующей константой равновесия:

$$K_{\text{равн}} = a^a_A \cdot a^b_B.$$

Для оценки концентраций примесей в растворе используется понятие произведения растворимости:

$$Pr = [A^{b+}]^a [B^{a-}]^b, \quad (2.27)$$

где $[A^{b+}]^a$ и $[B^{a-}]^b$ – концентрации ионов в растворе (моль/л) в степени, соответствующей стехиометрическому коэффициенту в уравнении реакции растворения.

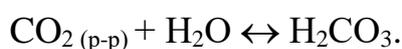
Произведение растворимости и константа равновесия процесса растворения связаны между собой:

$$Pr = K_{\text{равн}} / (f^a_A f^b_B), \quad (2.28)$$

где $f^a_A f^b_B$ – коэффициенты активности соответствующих ионов в степени, соответствующей стехиометрическому коэффициенту в реакции.

Карбонатная система и рН атмосферных осадков

В контакте с водой диоксид углерода растворяется до наступления равновесия:



Угольная кислота диссоциирует по первой ступени с образованием ионов водорода и гидрокарбоната:



$$\text{с } K_1 = a(\text{HCO}_3^-) a(\text{H}^+)/a(\text{H}_2\text{CO}_3). (2.29)$$

Диссоциация угольной кислоты по второй ступени протекает значительно слабее и приводит к появлению карбонат-иона:



$$\text{с } K_2 = a(\text{CO}_3^{2-}) a(\text{H}^+)/a(\text{HCO}_3^-). (2.30)$$

Анализ трех вышеприведенных уравнений, описывающих процесс растворения диоксида углерода в воде, позволяет вывести уравнение зависимости концентрации ионов водорода в растворе от парциального давления диоксида углерода в воздухе.

Учитывая малую долю недиссоциированной угольной кислоты в растворе (не более 1 % суммы концентраций CO_2 и H_2CO_3) и значительные трудности разделения этих двух составляющих при экспериментальном определении их в растворе, под концентрацией H_2CO_3 обычно подразумевают концентрацию растворенного диоксида углерода, которая в соответствии с законом Генри равна:

$$[\text{CO}_2]_{\text{р-р}} = K_{\Gamma}(\text{CO}_2) \cdot P(\text{CO}_2), \quad (2.31)$$

где $[\text{CO}_2]_{\text{р-р}}$ - концентрация растворенного диоксида углерода, моль/л; $K_{\Gamma}(\text{CO}_2)$ - константа Генри для углекислого газа, моль/(л·Па) или моль/(л·атм); $P(\text{CO}_2)$ – парциальное давление диоксида углерода в воздухе (Па или атм).

Тогда:

$$K_1 = [\text{H}^+]^2/[\text{H}_2\text{CO}_3] = [\text{H}^+]^2/[\text{CO}_2]_{\text{р-р}};$$

$$K_1 = [\text{H}^+]^2/K_{\Gamma}(\text{CO}_2) \cdot P(\text{CO}_2); \quad (2.32)$$

или

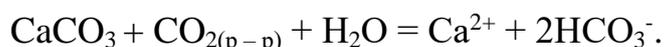
$$[\text{H}^+] = (K_1 K_{\Gamma}(\text{CO}_2) \cdot P(\text{CO}_2))^{1/2}; \text{ и } \text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -S \lg (K_1 K_{\Gamma}(\text{CO}_2) \cdot P(\text{CO}_2)) \quad (2.33).$$

Растворимость карбоната и рН подземных и поверхностных вод

Процесс непосредственного растворения карбоната кальция по уравнению:



практически не играет роли при переходе малорастворимых карбонатов в раствор. Соли угольной кислоты в природных водоемах могут переходить в раствор и существовать в нем в заметных количествах только при наличии растворенного диоксида углерода:



Для определения зависимости концентрации ионов водорода в растворе карбоната кальция от парциального давления углекислого газа над раствором необходимо решить систему уравнений:

$$a(\text{CO}_2)_{p-p} = K_{\Gamma}(\text{CO}_2) \cdot P(\text{CO}_2)$$

$$K_1 = a(\text{HCO}_3^-) a(\text{H}^+) / a(\text{CO}_2)_{p-p}$$

$$K_2 = a(\text{CO}_3^{2-}) a(\text{H}^+) / a(\text{HCO}_3^-).$$

$$K(\text{CaCO}_3) = a(\text{CO}_3^{2-}) a(\text{Ca}^{2+})$$

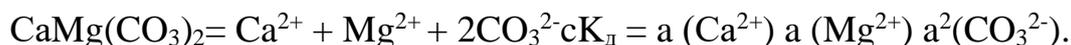
$$a(\text{Ca}^{2+}) = S a(\text{HCO}_3^-) \{a(\text{Ca}^{2+}) / a(\text{HCO}_3^-)\} \quad (2.34)$$

Решая эту систему методом подстановок, получим:

$$a(\text{H}^+) = \{P^2(\text{CO}_2) K_1^2 K_{\Gamma}^2(\text{CO}_2) K_2 a(\text{Ca}^{2+})\} / \{2K(\text{CaCO}_3) a(\text{HCO}_3^-)\} \quad (2.35)$$

Для большей части поверхностных вод на Земле парциальное давление диоксида углерода над растворами колеблется от 10^{-7} до $10^{-8,5}$ Па. При равновесии с карбонатными породами в этих условиях рН поверхностных вод должен составлять 7,3-8,4.

Помимо кальцита в литосфере достаточно широко распространены породы, содержащие кальций и магний, - это доломит $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$. Процесс растворения доломита можно представить следующим образом:



В природе возможно взаимное преобразование кальцита и доломита



Карбонатное равновесие в океане

Коэффициенты активности ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} в морской воде, вычисленные по константам диссоциации угольной кислоты при различных значениях хлорности, приведены в таблице 10. Содержание ионов натрия в

морской воде составляет 459,1 ммоль/л, а содержание гидрокарбонат-ионов составляет 2,3 моль/л, значит часть гидрокарбонат-ионов в морской воде связана с другими катионами.

Таблица 10 - Коэффициенты активности ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} в морской воде при различных значениях хлорности

Ионы	Значение γ при хлорности, ‰					
	2	6	10	14	18	20
HCO_3^-	0,833	0,647	0,519	0,460	0,428	0,412
CO_3^{2-}	0,292	0,085	0,042	0,027	0,020	0,017

В соответствии с законом Дитмара соблюдается равенство отношения концентраций ионов натрия и гидрокарбонат-ионов для среднего состава воды:

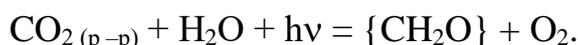
$$C_{\text{Na}}/C(\text{HCO}_3^-) = C_{\text{Na}}^1/C(\text{HCO}_3^-)^1, \quad (2.36)$$

где C_{Na} , $C(\text{HCO}_3^-)$, C_{Na}^1 , $C(\text{HCO}_3^-)^1$ – концентрация (%) ионов натрия и гидрокарбонат-ионов для среднего состава морской воды и воды, взятой на анализ.

При расчетах карбонатных равновесий для морской воды следует использовать данные об активности ионов.

Задача 5. Какое рН следует ожидать в дождевой воде, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим в качестве примесей лишь диоксид углерода в количестве 0,035 ‰(об.)? На сколько единиц рН оно может измениться при прогнозируемом увеличении содержания CO_2 в атмосферно воздухе в два раза ? Принять температуру воздуха равной 298 К, давление – 101,3 кПа, парциальное давление паров воды – $3,12 \cdot 10^{-3}$ атм.

Решение. Процесс растворения диоксида углерода в воде, приводящий к появлению в растворе ионов водорода и, следовательно, к изменению рН воды, может быть представлен следующим уравнением;



Воспользуемся уравнением, связывающим рН образующегося раствора и диоксида углерода:

$$\text{pH} = -\lg [\text{H}^+] = -S \lg (K_1 K_T(\text{CO}_2) \cdot P(\text{CO}_2)).$$

Необходимые для расчета рН значения константы диссоциации угольной кислоты по первой ступени и константы Генри для диоксида углерода, которые зависят от температуры процесса, приведены в приложении. Для условий задачи: $K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7}$ моль/л; $K_H(\text{CO}_2) = 3,3 \cdot 10^{-2}$ моль/(л·атм).

Парциальное давление диоксида углерода можно рассчитать, зная его концентрацию в воздухе, общее давление и давление паров воды в системе. В настоящее время парциальное давление диоксида углерода составляет:

$$P(\text{CO}_2) = (P_{\text{общ}} - P(\text{H}_2\text{O})) \cdot C(\text{CO}_2)[\%(\text{об.})]/100 = (1 - 3,12 \cdot 10^{-3}) \cdot 0,035/100 = 3,5 \cdot 10^{-4} \text{ (атм)}.$$

При увеличении содержания диоксида углерода в воздухе в два раза его парциальное давление удвоится и составит:

$$P^1(\text{CO}_2) = 2 \cdot 3,5 \cdot 10^{-4} = 7 \cdot 10^{-4} \text{ атм}.$$

В настоящее время рН атмосферных осадков в присутствии в воздухе только диоксида углерода составляет:

$$\text{pH} = -\lg(4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 3,5 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 5,6.$$

При удвоении содержания диоксида углерода в воздухе рН атмосферных осадков составит:

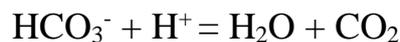
$$\text{pH}^1 = -\lg(4,45 \cdot 10^{-7} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} \cdot 7 \cdot 10^{-4})^{1/2} = 5,5.$$

Изменение рН составит: $\Delta \text{pH} = \text{pH} - \text{pH}^1 = 5,6 - 5,5 = 0,1$.

Ответ: Изменение рН равно 0,1

Щелочность природных вод

Основные химические реакции, протекающие в водоеме при нейтрализации ионов водорода, можно представить уравнениями:



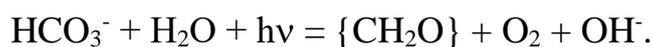
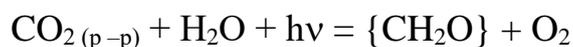
$$\text{Щ} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-], \quad (2.37)$$

где Щ – общая щелочность воды, моль/л.

Основность раствора характеризует лишь концентрацию ионов гидроксила в данный момент времени. *Щелочность же показывает как бы*

резервную емкость воды, способность нейтрализовать определенное количество ионов водорода.

Величина щелочности природных вод имеет большое значение и с точки зрения фотосинтеза, протекающего в водоемах. В упрощенном виде процесс фотосинтеза может быть представлен следующим образом:



Задача 6. Проба природной воды имеет щелочность, равную 1,1 ммоль/л; значение рН этой воды равно 6; температура 25 °С. Оцените концентрации компонентов карбонатной системы в данной пробе. Каким будет парциальное давление диоксида углерода в воздухе, находящемся в равновесии с этой водой? Какими будут концентрации компонентов карбонатной системы в этой воде, если контакт с воздухом будет нарушен (прекратится поступление CO_2), а в результате протекания фотосинтеза рН станет равным 10? Процессов растворения или осаждения карбонатов в системе не происходило. Принять коэффициенты активности компонентов карбонатной системы равными единице.

Решение. По условию задачи предлагается оценить концентрацию компонентов карбонатной системы ($[\text{CO}_2 \text{ p-p}]$, $[\text{HCO}_3^-]$, $[\text{CO}_3^{2-}]$) при двух значениях рН.

Рассмотрим первый случай: рН = 6. Концентрация ионов водорода в этом растворе равна 10^{-6} моль/л. В соответствии с распределительной диаграммой в этом случае в растворе практически отсутствуют ионы $[\text{CO}_3^{2-}]$. Концентрация ионов гидроксила, которую можно оценить из ионного произведения воды, тоже очень низкая ($[\text{OH}^-] = 10^{-14}/10^{-6} = 10^{-8}$ моль/л), поэтому щелочность раствора практически полностью связана с присутствием в растворе гидрокарбонат-ионов:

$$\text{Щ} = [\text{HCO}_3^-] = 1,1 \text{ ммоль/л} = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л.}$$

Помимо ионов $[\text{HCO}_3^-]$ из компонентов карбонатной системы в растворе присутствует растворенный диоксид углерода. Его концентрацию можно найти из уравнения диссоциации угольной кислоты по первой ступени

$$(K_1 = 4,45 \cdot 10^{-7} \text{ моль/л}): K_1 = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_2_{\text{p-p}}],$$

$$[\text{CO}_2_{\text{p-p}}] = [\text{H}^+] [\text{HCO}_3^-] / K_1;$$

$$[\text{CO}_2_{\text{p-p}}] = 10^{-6} \cdot 1,1 \cdot 10^{-3} / 4,45 \cdot 10^{-7} = 2,4 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Парциальное давление диоксида углерода в воздухе, находящемся в равновесии с этим раствором, можно найти, используя закон Генри:

$$[(\text{CO}_2)_{\text{p-p}}] = K_{\text{Г}}(\text{CO}_2) \cdot P(\text{CO}_2),$$

$$P(\text{CO}_2) = K_{\text{Г}}(\text{CO}_2) \cdot [(\text{CO}_2)_{\text{p-p}}].$$

Значение константы Генри для диоксида углерода при 25 °С равно:

$$K_{\text{Г}}(\text{CO}_2) = 3,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/(л·атм)}.$$

В рассматриваемом случае:

$$P(\text{CO}_2) = 2,4 \cdot 10^{-3} \cdot 3,3 \cdot 10^{-2} = 7,9 \cdot 10^{-5} \text{ (атм)} = 8,0 \text{ (Па)}.$$

Рассмотрим случай, когда в результате фотосинтеза рН раствора увеличился до 10. Концентрация ионов водорода в этом растворе равна 10^{-4} моль/л. В этом случае в растворе практически отсутствует растворенный диоксид углерода (см. распределительную диаграмму), карбонатная система представлена ионами $[\text{HCO}_3^-]$ и $[\text{CO}_3^{2-}]$, и для определения их концентраций в растворе необходимы два уравнения.

Первое уравнение можно получить их выражения щелочности раствора. В данном случае при определении щелочности следует учитывать все составляющие. Поскольку в системе отсутствовали процессы растворения или осаждения, величина щелочности системы не изменилась, и можно записать равенство:

$$\text{Щ} = [\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] + [\text{OH}^-] = 1,1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

Концентрация ионов гидроксила равна:

$$[\text{OH}^-] = 10^{-14} / 10^{-10} = 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Подставим это значение в выражение щелочности:

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = 1,1 \cdot 10^{-3} - 1 \cdot 10^{-4} = 1 \cdot 10^{-3} \text{ (моль/л)}.$$

В качестве второго уравнения, связывающего концентрации гидрокарбонат- и карбонат-ионов в растворе, можно взять выражение для константы диссоциации угольной кислоты по второй ступени:

$$K_2 = [\text{H}^+] [\text{CO}_3^{2-}] / [\text{HCO}_3^-] = 4,69 \cdot 10^{-11}.$$

В нашем случае, поскольку $[\text{H}^+] = 10^{-10}$ (моль/л, получим равенство:

$$[\text{HCO}_3^-] / [\text{CO}_3^{2-}] = 4,69 \cdot 10^{-11} / 10^{-10} = 0,469.$$

Отсюда $[\text{HCO}_3^-] = 0,469[\text{CO}_3^{2-}]$.

Подставив это равенство в полученное выражение щелочности и выполнив необходимые преобразования и вычисления, получим значение концентрации карбонат-ионов:

$$[\text{HCO}_3^-] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = 0,469[\text{CO}_3^{2-}] + 2[\text{CO}_3^{2-}] = 2,469[\text{CO}_3^{2-}] = 1,0 \cdot 10^{-3};$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Концентрация гидрокарбонат-ионов составит:

$$[\text{HCO}_3^-] = 0,469[\text{CO}_3^{2-}] = 0,469 \cdot 4,0 \cdot 10^{-4} = 1,90 \cdot 10^{-4} \text{ (моль/л)}.$$

Ответ: при pH = 6 концентрации компонентов карбонатной системы составят:

$[\text{CO}_2 \text{ p-p}] = 2,4 \cdot 10^{-3}$ (моль/л), $[\text{HCO}_3^-] = 1,1 \cdot 10^{-3}$ (моль/л); парциальное давление диоксида углерода в воздухе $P(\text{CO}_2) = 8,0$ (Па); при pH = 10 концентрации компонентов карбонатной системы составят: $[\text{HCO}_3^-] = 1,9 \cdot 10^{-4}$ моль/л; $[\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-4}$ моль/л.

Жесткость природных вод

Жесткостью воды называется свойство воды, обусловленное содержанием в ней ионов кальция и магния. Числовое значение жесткости, выраженное в моль/м³, равно числовому значению жесткости, выраженному в миллиграмм-эквивалентах на литр (мг-экв/л); 1 мг-экв./л соответствует содержанию в воде 20,04 мг/л ионов Ca²⁺ или 12,16 мг/л ионов Mg²⁺. Величину жесткости можно определить по уравнению:

$$Ж = [\text{Ca}^{2+}] / (M(\text{Ca}^{2+}) \cdot f(\text{Ca}^{2+})) + [\text{Mg}^{2+}] / (M(\text{Mg}^{2+}) \cdot f(\text{Mg}^{2+})) = [\text{Ca}^{2+}] / 20,04 + [\text{Mg}^{2+}] / 12,16; \quad (2.38)$$

где Ж – жесткость воды, моль/л; $[Ca^{2+}]$ и $[Mg^{2+}]$ – концентрации ионов кальция и магния, мг/л; $f(Ca^{2+})$ и $f(Mg^{2+})$ – факторы эквивалентности ионов кальция и магния,

$$(f(Ca^{2+}) = f(Mg^{2+}) = S;$$

$M(Ca^{2+})$ и $M(Mg^{2+})$ – молярные массы ионов кальция и магния, $M(Ca^{2+}) = 40,08$ г/моль и $M(Mg^{2+}) = 24,32$ г/моль.

Жесткость, определяемую по выше приведенному уравнению называют *общей жесткостью* воды, поскольку в воде различают карбонатную, некарбонатную (устраняемую и неустраняемую жесткость воды) (таблица 11).

Под *карбонатной жесткостью* понимается количество ионов кальция и магния, связанных с карбонат- и гидрокарбонат-ионами.

Некарбонатная жесткость воды определяется как разность значений общей и карбонатной жесткости.

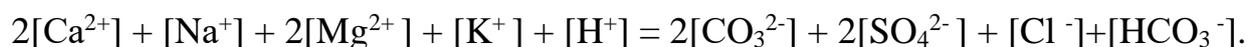
Устраняемая жесткость воды представляет собой часть карбонатной жесткости, которая удаляется при кипячении воды. Устраняемую жесткость определяют экспериментально.

Таблица 11-Классификация природных вод по величине жесткости:

Жесткость, моль/л	Группа воды
< 1,5	Очень мягкая
1,5 – 3,0	Мягкая
3,0 – 5,4	Средней жесткости
5,4 – 10,7	Жесткая
>10,7	Очень жесткая

Неустраняемая жесткость воды определяется как разность значений общей и устраняемой жесткости воды.

Соблюдению электронейтральности растворов в природных поверхностных водах соответствует уравнение:



В отсутствии процессов растворения и образования новых фаз ионы Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} не будут оказывать влияния на pH образующихся растворов. Кислотно-основное равновесие будет определяться присутствием ионов HCO_3^-

и CO_3^{2-} . Поэтому для большинства природных вод концентрация ионов водорода определяется содержанием гидрокарбонат- и карбонат-ионов. В этих растворах при $\text{pH} = 7$ будет соблюдаться равенство:

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

Задача 7. Определите значение общей и карбонатной жесткости для среднего состава речной воды. Ответ дайте в молях на литр. К какой группе вод по величине жесткости следует отнести эти воды? Принять плотность воды равной 1 кг/л.

Решение. В соответствии с уравнением

$$\text{Ж} = [\text{Ca}^{2+}]/(\text{M}(\text{Ca}^{2+}) \cdot f(\text{Ca}^{2+})) + [\text{Mg}^{2+}]/(\text{M}(\text{Mg}^{2+}) \cdot f(\text{Mg}^{2+})),$$

Величину общей жесткости можно определить. Зная концентрацию ионов кальция и магния в воде, выраженную в мг/л. Поскольку, по условию задачи, плотность воды равна 1 кг/л, значения концентрации, выраженные в млн^{-1} и мг/л равны между собой и составляют $[\text{Ca}^{2+}] = 20,0$ мг/л и $[\text{Mg}^{2+}] = 3,4$ мг/л.

Общая жесткость воды составит:

$$\text{Ж} = [\text{Ca}^{2+}]/20,04 + [\text{Mg}^{2+}]/12,16 = 20,0/20,04 + 3,4/12,16 = 1,3 \text{ (моль/л)}.$$

Воды с таким значением общей жесткости следует отнести к группе очень мягких вод.

Значение карбонатной жесткости определяется количеством ионы кальция и магния, связанных с карбонат-ионами. Поскольку в воде, отвечающей среднему составу речной воды, отсутствуют карбонат-ионы, значение карбонатной жесткости может быть определено по концентрации гидрокарбонат-ионов (мг/л):

$$\text{Ж}_{\text{карб}} = [\text{HCO}_3^-]/(\text{M}(\text{HCO}_3^-) \cdot f(\text{HCO}_3^-)) \text{ (моль/м}^3\text{)};$$

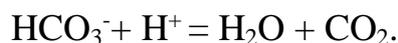
где $f(\text{HCO}_3^-)$ – фактор эквивалентности, равный единице для гидрокарбонат-иона, $\text{M}(\text{HCO}_3^-)$ - молярная масса гидрокарбонат-иона ($\text{M} = 61$ г/моль).

Карбонатная жесткость, равная значению концентрации гидрокарбонат-иона составит: $\text{Ж}_{\text{карб}} = 35/(61 \cdot 1) = 0,57$ (моль/м³).

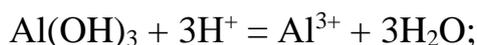
Ответ: Общая жесткость воды составит 1,3 (моль/л). Значение карбонатной жесткости равно 0,57 (моль/м³). Данная вода относится к мягким водам.

Процессы закисления поверхностных водоемов

В нормальном водоеме, несмотря на поступление кислых осадков, pH практически не меняется. Гидрокарбонат-ионы, присутствующие в поверхностных водах, успевают полностью нейтрализовать поступающие ионы H⁺:



При растворении или осаждении соединений алюминия также происходит связывание или выделение ионов водорода. Одним из распространенных соединений алюминия является гиббсит Al(OH)₃. Процесс растворения гиббсита можно представить уравнением:



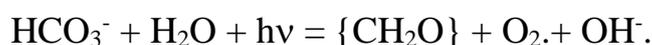
$$c \text{ K(Al}^{3+}) = a(\text{Al}^{3+})/a^3(\text{H}^+).$$

Суммарная активность форм растворенного алюминия равна сумме активностей основных ионов:

$$(a_{\text{Al}})_{\text{сум}} = a(\text{Al}^{3+}) + a(\text{Al(OH)}_2^+) + a(\text{Al(OH)}_4^-).$$

Изменение видового состава водных экологических систем при закислении водоемов во многом связано именно с увеличением содержания ионов Al³⁺ в растворе, которые переходя в нерастворимые соединения в организме рыб (наиболее часто в жабрах), являются причиной их гибели. При уменьшении pH воды природного водоема (особенно при переходе в третью стадию закисления) резко возрастает содержание и других примесей, в частности ионов тяжелых металлов, что как и в случае с алюминием, может ускорить процесс гибели экосистемы.

При отсутствии растворения диоксида углерода, процесс фотосинтеза, протекающего в водоеме, может быть представлен уравнением вида:



Таким образом, в процессе фотосинтеза в отсутствие растворения и осаждения происходит изменение в соотношении компонентов карбонатной системы, но щелочность раствора при этом не меняется, так как на каждый прореагировавший ион гидрокарбоната образуется один ион гидроксила.

В начальный момент (при pH_1) все атомы углерода входят в состав компонентов карбонатной системы. После протекания процесса фотосинтеза, атомы углерода будут уже входить в состав не только компонентов карбонатной системы, но и в состав органических соединений. Следует обратить внимание на тот факт, что общее содержание атомов углерода в системе остается неизменным, поэтому можно написать равенство:

$$\Sigma[C^1(\text{карб. сист.})] = \Sigma[C^2(\text{карб. сист.})] + \Sigma[C(\text{орг.})], \quad (2.39)$$

где $\Sigma[C^1(\text{карб. сист.})]$ и $\Sigma[C^2(\text{карб. сист.})]$ – суммарная концентрация атомов углерода в составе всех компонентов карбонатных систем (моль/л), образующихся в растворе при разных значениях pH; $\Sigma[C(\text{орг.})]$ – концентрация атомов углерода (моль/л), связанных в процессе фотосинтеза в органические соединения.

Тогда, количество атомов углерода, входящих в состав органических соединений, составит:

$$\Sigma[C(\text{орг.})] = \Sigma[C^1(\text{карб. сист.})] - \Sigma[C^2(\text{карб. сист.})]. \quad (2.40)$$

Зная общее количество атомов углерода, связанных в каждом литре воды в органическое соединение, и, зная молекулярную формулу синтезируемого органического соединения, можно найти его массу:

$$m(\text{орг. соедин}) = \Sigma[C(\text{орг.})] \cdot M \cdot 10^3, \quad (2.41)$$

где $m(\text{орг. соедин})$ - количество органического соединения, синтезируемого в каждом литре воды, мг/л; $\Sigma [C(\text{орг.})]$ – концентрация атомов углерода связанных в процессе фотосинтеза в органическое соединение, моль/л; M – молярная масса органического соединения, г/моль; 10^3 - коэффициент перевода массы из г в мг.

Задача 8. Какой минимальный объем природной воды необходим для растворения сероводорода, образовавшегося при окислении 10 г сахара в

процессе сульфат-редукции, если весь выделившийся сероводород переходит в раствор, в котором концентрация H_2S не превышает значений подпороговой концентрации, определяемой по запаху ($\text{ППК}_{\text{орг}} = 0,05$ мг/л)? Молекулярная формула сахарозы $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{O}_{11}$.

Решение. В процессе сульфат-редукции при окислении органического вещества происходит образование сероводорода по реакции:



На каждые два моля углерода, связанных в органическое соединение, образуется молекула сероводорода.

Количество молей углерода (N_{C}), содержащихся в m г органических соединений, имеющих молярную массу $M_{\text{орг}}$ и содержащих n атомов углерода в каждой молекуле органического соединения, можно определить по уравнению:

$$N_{\text{C}} = m \cdot n / M_{\text{орг}}.$$

Согласно условию задачи количество углерода, содержащихся в 10г сахара составит:

$$N_{\text{C}} = 10 \cdot 12 / 342 = 0,35 \text{ моль}.$$

В процессе сульфат-редукции этого количества углерода может образоваться $N(\text{H}_2\text{S})$ молей сероводорода:

$$N(\text{H}_2\text{S}) = \frac{1}{2} N_{\text{C}} = 0,175 \text{ моль}.$$

Масса образующегося сероводорода составит:

$$m(\text{H}_2\text{S}) = N(\text{H}_2\text{S}) \cdot M(\text{H}_2\text{S}) = 0,175 \cdot 34 \cdot 10^3 = 5950 \text{ мг}.$$

Объем природной воды, необходимый для растворения этого количества сероводорода при конечной концентрации ниже $\text{ППК}_{\text{орг}}$, составит:

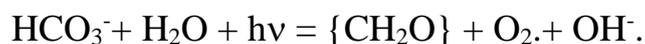
$$V = m(\text{H}_2\text{S}) / \text{ППК}_{\text{орг}} = 5950 / 0,05 = 120000 \text{ л} = 120 \text{ м}^3.$$

Ответ: необходимый минимальный объем природной воды равен 120 м^3 .

Задача 9. Какое количество мг/л органических соединений условной формулы $\{\text{CH}_2\text{O}\}$ могло образоваться в водоеме в процессе фотосинтеза, если был нарушен контакт с воздухом и карбонатными породами, растворения или выделения диоксида углерода и карбоната кальция не происходило? В исходном растворе $\text{pH} = 6$ щелочность воды составляла $\text{Щ} = 1,1$ ммоль/л. В

процессе фотосинтеза рН увеличился до значения рН =10. Процесс протекал при нормальном давлении и температуре 298 К.

Решение. Процесс фотосинтеза, протекающего в водоеме при отсутствии растворения диоксида углерода, может быть представлен упрощенным брутто – уравнением вида:



Анализ этого уравнения показывает, что в процессе фотосинтеза в отсутствие растворения и осаждения происходит изменение в соотношении компонентов карбонатной системы, но щелочность раствора не меняется. Поскольку на каждый прореагировавший ион гидрокарбоната образуется один ион гидроксила.

В начальный момент (при рН = 6) все атомы углерода входят в состав неорганических соединений – компонентов карбонатной системы. В растворе, образовавшемся после протекания процесса фотосинтеза, атомы углерода уже входят в состав не только компонентов карбонатной системы, но и в состав органических соединений. Следует обратить внимание на тот факт, что общее содержание атомов углерода в системе остается неизменным, поэтому можно написать равенство:

$$\Sigma[\text{C}^1(\text{карб. сист.})] = \Sigma[\text{C}^2(\text{карб. сист.})] + \Sigma[\text{C}(\text{орг.})],$$

где $\Sigma[\text{C}^1(\text{карб. сист.})]$ и $\Sigma[\text{C}^2(\text{карб. сист.})]$ – суммарная концентрация атомов углерода в составе всех компонентов карбонатных систем (моль/л), образующихся в растворе при рН=6 и рН = 10 соответственно; $\Sigma[\text{C}(\text{орг.})]$ – концентрация атомов углерода (моль/л), связанных в процессе фотосинтеза в органические соединения.

Отсюда количество атомов углерода, входящих в состав органических соединений, составит:

$$\Sigma[\text{C}(\text{орг.})] = \Sigma[\text{C}^1(\text{карб. сист.})] - \Sigma[\text{C}^2(\text{карб. сист.})].$$

Зная общее количество атомов углерода, связанных в каждом литре воды в органическое соединение, и зная молекулярную формулу синтезируемого органического соединения, можно найти его массу:

$$m(\text{орг. соедин.}) = \Sigma[C(\text{орг.})] \cdot M \cdot 10^3,$$

где $m(\text{орг. соедин.})$ - количество органического соединения, синтезируемого в каждом литре воды, мг/л; $\Sigma[C(\text{орг.})]$ – концентрация атомов углерода связанных в процессе фотосинтеза в органическое соединение, моль/л; M – молярная масса органического соединения, г/моль; 10^3 - коэффициент перевода массы из граммов в мг.

Для решения задачи необходимо найти суммарную концентрацию компонентов карбонатной системы при pH 6 и при pH 10.

В карбонатной системе при pH = 6 присутствует лишь ионы HCO_3^- и молекулы растворенного диоксида углерода, а их концентрации при щелочности раствора, равной 1 ммоль/л, составляют:

$$[\text{CO}_2_{\text{p-p}}] = 2,4 \cdot 10^{-3} (\text{моль/л}), [\text{HCO}_3^-] = 1,1 \cdot 10^{-3} (\text{моль/л})$$

При pH = 10 карбонатная система представлена лишь гидрокарбонат- и карбонат-ионами, а их концентрации при щелочности раствора, равной 1,1 ммоль/л, равны

$$[\text{HCO}_3^-] = 1,90 \cdot 10^{-4} (\text{моль/л}).$$

$$[\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-4} (\text{моль/л}).$$

Поскольку в каждом из компонентов карбонатной системы содержится лишь один атом углерода, суммарная концентрация атомов углерода, связанных с компонентами карбонатной системы, будет равна сумме концентраций компонентов, выраженных в моль/л:

$$\Sigma[C(\text{карб. сист.})] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] + [\text{CO}_2_{\text{(p-p)}}].$$

Для исходного раствора, имеющего щелочность 1,1 ммоль/л, суммарные концентрации атомов углерода в составе всех карбонатных систем, образующихся в растворе при pH = 6 и pH = 10, составят:

$$\Sigma[C^1(\text{карб. сист.})] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_2_{\text{(p-p)}}] = 1,1 \cdot 10^{-3} + 2,4 \cdot 10^{-3} = 3,5 \cdot 10^{-3} (\text{моль/л}),$$

$$\Sigma[C^2(\text{карб. сист.})] = [\text{HCO}_3^-] + [\text{CO}_3^{2-}] = 4,0 \cdot 10^{-4} + 1,9 \cdot 10^{-4} = 5,95 \cdot 10^{-4} (\text{моль/л}).$$

Отсюда концентрация атомов углерода, связанных в органические соединения, составит:

$$\Sigma[C(\text{орг.})] = \Sigma[C^1(\text{карб. сист.})] - \Sigma[C^2(\text{карб. сист.})] = 3,5 \cdot 10^{-3} - 5,95 \cdot 10^{-4} = 2,90 \cdot 10^{-3} (\text{моль/л}).$$

Поскольку по условию задачи в воде синтезировались лишь органические соединения общей формулой CH_2O , молярная масса которых составляет

$$M = 12 + 1 \cdot 2 + 16 = 30 (\text{г/моль}),$$

Количество органических соединений, синтезированных в каждом литре воды, составит:

$$m(\text{орг. соедин.}) = \Sigma[C(\text{орг.})] \cdot M \cdot 10^3 / n = 2,90 \cdot 10^{-3} \cdot 30 \cdot 10^3 / 1 = 87 (\text{мг/л}).$$

Ответ: в водоеме могло образоваться 87 мг/л органических соединений общей формулы CH_2O .

Самоочищение гидросферы

Процесс самоочищения в гидросфере связан с круговоротом воды в природе. В водоемах этот процесс обеспечивается совокупной деятельностью организмов, которые их населяют. В идеальных условиях процесс самоочищения протекает достаточно быстро, и вода восстанавливает свое первоначальное состояние. Факторы, обуславливающие самоочищение водоемов, можно разделить на три группы: физические, химические, биологические.

Физические факторы. Самоочищение речной воды происходит в результате разбавления ее чистой водой и свежими притоками. В связи с этим снижается концентрация органических веществ в воде, создаются неблагоприятные условия для размножения микробов. Оседание в воде нерастворимых органических и неорганических частиц, а вместе с ними и бактерий, губительное действие ультрафиолетовых лучей на микроорганизмы способствуют самоочищению водоема.

Химические факторы. Бактериостатическое и бактерицидное действие на микроорганизмы оказывают соли серебра, меди, галогенов (иод, бром и др.), NaCl , растворенные в воде, рН, а также окисление органических и неорганических веществ в водоеме.

Биологические факторы. Огромная роль в самоочищении водоемов принадлежит биологическим факторам, действие которых обусловлено сложными взаимоотношениями гидробионтов. Гидробионты - растительные и животные организмы, приспособленные к жизни в водной среде. К ним относятся микробы, зеленые водоросли, простейшие, бактериофаги и др. Взаимоотношения водных обитателей могут складываться в виде симбиоза или антагонизма. В конечном результате эти взаимодействия приводят к самоочищению водоема.

Загрязнение водоемов сточными водами, отходами промышленных предприятий обуславливает усиленное размножение сапрофитных микробов, которые расщепляют сложные органические соединения до простых минеральных (CO_2 , NH_3) и делают их доступными для питания автотрофных организмов (нитрифицирующих, серо- и железобактерий, водорослей). Основная роль в удалении из водоемов растворимых веществ принадлежит микробам.

Степень загрязненности водоема называется *сапробностью* и характеризует особенности водоема: определенная концентрация органических веществ, соответствующая стадия их минерализации, условия развития и состав микроорганизмов.

Таким образом, наличие определенного количественного и качественного состава микроорганизмов в различных зонах сапробности характеризует активность процесса **самоочищения водоема**.

2.1 Вопросы к практическим занятиям по теме "Физико-химические процессы в гидросфере"

1. Химический состав природных вод. Условия формирования природных вод.
2. Классификация вод по химическому составу
3. Формы нахождения и миграция тяжелых металлов в природных водах

4. Карбонатные системы природных водоемов.
5. Факторы формирования кислотно-основных свойств природных вод
6. Кислотно-основная буферность природных вод и окислительно-восстановительные процессы в гидросфере
7. Основные источники загрязнения гидросферы. Последствия, вызываемые загрязнением водоемов.
8. Оценка степень опасности загрязнения гидросферы. Оценка допустимости загрязнения водоема
9. Химическое загрязнение гидросферы
10. Загрязнение бытовыми сточными водами
11. Эвтрофикация. Эвтрофные водоемы
12. Самоочищение водоемом.

Литература

Трифонов К.И., Девисилов В.А. Физико-химические процессы в техносфере : учебник. / К.И. Трифонов, В.А. Девисилов.– М.: Форум: Инфра – М, 2010. - 240 с. (Гл.3)

2.2 Задачи к теме "Физико-химические процессы в гидросфере"

Задача 1. Определить расстояние до створа практически полного смешения ($m_c = 0,9$) $L = 1000$, ниже места слива сточных вод, при следующих исходных данных: $c_0 = 30$; $c_{\phi} = 0,1$ мг/м³; $H_p = 3$ м; $v_x = 0,5$ м/с; $V_b = 60$; $V_{cb} = 0,3$ м³/с; $\psi = 1$ (береговой выпуск), $\phi_j = 1,2$.

Задача 2. Определить концентрацию вредного вещества в максимально загрязненной струе расчетного створа при наличии трех пунктов сброса сточных вод, которые находятся выше по течению на расстояниях $L_1 = 1500$, $L_2 = 1000$ и $L_3 = 500$ м. Сточные воды имеют соответственно следующие значения параметров: $V_{cb,1} = 0,3$; $c_{o,1} = 30$; $V_{cb,2} = 0,3$; $c_{o,2} = 20$; $V_{cb,3} = 0,1$; $c_{o,3} = 10$. Остальные исходные данные для реки принять: $V_b = 60$ м³/с; $c_{\phi} = 0,1$ мг/л;

$H = 3$ м; $v_x = 0,5$ м/с; $\varphi = 1,2$; $\psi = 1$. Коэффициент турбулентной диффузии (формула 3.50) для всех стоков будет одинаков $D_T = 0,0157$.

Задача 3. Рассчитать концентрацию консервативного вредного вещества в створе, удаленном от берегового выпуска сточных вод, на расстояние 1000 м при следующих исходных данных: $c_0 = 30$ мг/л, $V_{св} = 0,3$ м³/с, $H_r = 2$ м, $v_x = 6$ м/с, $c_{ф} = 0,1$ мг/л.

Задача 4. Определить допустимую концентрацию сточных вод c_0 , содержащих нефть (прочую), если сброс планируется расположить выше створа питьевого водозабора на 2000 м, при следующих исходных данных: $c_{ф} = 0,2$ мг/л, $V_B = 60$, $V_{св} = 0,3$ м³/с, $\psi = 1$, $\varphi = 1,2$, $H_p = 3$ м, $v_x = 0,5$.

Задача 5. Определить наименьшее расстояние (вверх по течению реки) от питьевого водозабора до пункта сброса сточных вод, если $c_{ф} = 0,1$, $c_0 = 30$ мг/л, при следующих исходных данных: $V_B = 60$, $V_{св} = 0,3$ м³/с, $\psi = 1$, $\varphi = 1,2$, $H_p = 3$ м, $v_x = 0,5$.

Задача 6. Определить, на каком минимальном расстоянии от места культурно-бытового использования водохранилища следует организовать береговой выпуск сточных вод, содержащих аммиак ($c_{0,1} = 5$ мг/л) и свинец Pb^{2+} ($c_{0,2} = 1$ мг/л) при $V_{св} = 0,1$ м³/с. Водоем характеризуется следующими параметрами: $H_r = 2$ м, $v_x = 5,5$ м/с, $c_{ф,1} = 0,01$, $c_{ф,2} = 0,02$.

Задача 7. На сколько миллиграммов в каждом литре воды уменьшится равновесное содержание кислорода в верхнем слое воды природного водоема при увеличении температуры приземного воздуха с 5 до 25 °С, если его парциальное давление не изменилось, концентрация кислорода соответствует средним для приземного слоя значениям, давление воздуха соответствует стандартным значениям? Парциальным давлением паров воды можно пренебречь.

Задача 8. Какую жесткость и щелочность будут иметь поверхностные, воды, находящиеся в равновесии с атмосферным воздухом, в котором среди "активных" примесей присутствует лишь диоксид углерода, и карбонатными породами, состоящими из кальцита ($CaCO_3$)? Концентрация диоксида углерода

в воздухе равна 500млн^{-1} , температура равна $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, общее давление воздуха - $101,3\text{ кПа}$, парциальное давление паров воды - 3160 Па . При оценке принять, что коэффициенты активности всех компонентов равны единице.

Задача 9. Какое значение рН следует ожидать у дождевой воды, находящейся в равновесии с атмосферным воздухом, содержащим $0,035\%$ (об.) диоксида углерода, 1 млрд^{-1} диоксида серы и 1 млрд^{-1} аммиака? Температура воздуха равна $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, давление – $101,3\text{ кПа}$, парциальное давление паров воды принять равным $3,16\text{ кПа}$. Какой вклад (%) вносят эти примеси в процесс закисления воды?

Задача 10. Какое количество мг/л органического вещества условной формулы $\text{C}_n\text{H}_2\text{O}$ могло образоваться в водоеме в процессе фотосинтеза, если был нарушен контакт с воздухом и карбонатными породами, растворения или выделения диоксида углерода и карбоната кальция не происходило? Щелочность воды в исходном растворе составляла $\text{Щ} = 1,5\text{ ммоль/л}$, $\text{pH} = 7$. В процессе фотосинтеза рН увеличился до значения $10,5$. Процесс протекал при нормальном давлении и температуре $25\text{ }^{\circ}\text{C}$.

3 ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ В ПЕДОСФЕРЕ

Почва представляет собой тончайшую оболочку планеты на суше и на дне мелководий, которая тесно взаимодействует со всеми геосферами: атмосферой, гидросферой, литосферой и биосферой. Высокая пористость почвы обеспечивает возможность обмена газами с атмосферой через поры аэрации. Почвенные поры частично заполнены воздухом, частично – водой.

Почва представляет собой многофазную полидисперсную систему. Почва состоит из твердых частиц (твердая фаза почвы), воды (почвенного раствора) и почвенного воздуха. На долю твердой фазы приходится 40 – 65 % объема почвенной массы. Объем почвенного раствора может меняться в широком диапазоне. До 35 % объема почвы занимает почвенный воздух. Для типичных почв характерно следующее соотношение объемов твердой, жидкой и газообразной фаз: $T : Ж : Г = 2 : 1 : 1$.

Твердая фаза типичной плодородной почвы на 95 % состоит из неорганических и на 5 % из органических соединений.

Состав почвенных растворов меняется в очень широких пределах. Типичными компонентами почвенных растворов, концентрации которых концентрации других ионов, являются катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH_4^+ , Na^+ и анионы HCO_3^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- . При изменении влажности почвы концентрация отдельных ионов изменяется по различным законам.

В состав почвы входят четыре важных структурных компонента: минеральная основа (обычно 50-60 % общего состава почвы), органическое вещество (до 10 %), воздух (15-25 %) и вода (25-35 %). Структура почвы определяется относительным содержанием в ней песка, ила и глины.

Минеральный состав почвы представлен:

- кремнеземом (SiO_2) - свыше 50 %,
- глиноземом (Al_2O_3) - около 1-25 %,
- оксидами железа (FeO , Fe_2O_3) - 1-10 % ,

- оксидами магния, калия, фосфора, кальция (MgO, K₂O, P₂O₅, CaO) - 0,1- 5,0 %.

В почвах распространены соли угольной, серной, фосфорной, азотной, хлорводородной и др. кислот. Значительное место в минералогическом составе почвы занимают алюмосиликаты. Магматические и осадочные породы и породообразующие минералы являются главным природным источником тяжелых металлов.

Органические вещества, поступающие в почву с мертвыми тканями организмов, включают: лигнин (углеводы, целлюлозу, гемицеллюлозу), белковые вещества (протеины), жиры (липиды), а также конечные продукты обмена веществ растений: воски, смолы, дубильные вещества. Органические останки в почве минерализуются с образованием более простых (воды, углекислого газа, аммиака и др.) или более сложных соединений, например, гумуса.

Задача 1. Определите содержание кислорода и кремния в %(мас.) в нефелине – K[AlSiO₄].

Решение. Массовое содержание элемента в минерале (ω_3), %(мас.) можно определить из уравнения:

$$\omega_3 = (m_3/M_{\text{неф}}) \cdot 100, \quad (3.1)$$

где m_3 – масса элемента в молекуле; $M_{\text{неф}}$ – молекулярная масса нефелина.

Значение $M_{\text{неф}}$ определяется суммой атомных масс элементов, входящих в состав данной молекулы с учетом стехиометрических коэффициентов.

$$M_{\text{неф}} = 1 \cdot A(\text{K}) + 1 \cdot A(\text{Al}) + 1 \cdot A(\text{Si}) + 4A(\text{O}) = 39 + 27 + 28 + 4 \cdot 16 = 158.$$

Следовательно, содержание кислорода и кремния в %(мас.) будет равно:

$$\omega_{\text{O}} = (m_{\text{O}}/M_{\text{неф}}) \cdot 100 \% = (64/158) \cdot 100 \% = 40 \%(\text{мас.}).$$

$$\omega_{\text{Si}} = (m_{\text{Si}}/M_{\text{неф}}) \cdot 100 \% = (28/158) \cdot 100 \% = 18 \%(\text{мас.}).$$

Ответ: содержание кислорода и кремния в нефелине составляет 40 и 18 % (мас.) соответственно.

Органическое вещество почвы образуется при разложении мертвых организмов, их частей, экскретов и фекалий (рис. 5). Конечным продуктом

разложения является гумус, находящийся в коллоидном состоянии, подобно глине, и обладающий большой поверхностью частиц с высокой катионообменной способностью. Одновременно с образованием гумуса жизненно важные элементы переходят из органических соединений в неорганические, например азот в ионы аммония, фосфор в ортофосфат-ионы, сера в сульфат-ионы. Этот процесс называется минерализацией. Углерод высвобождается в виде CO_2 в процессе дыхания.

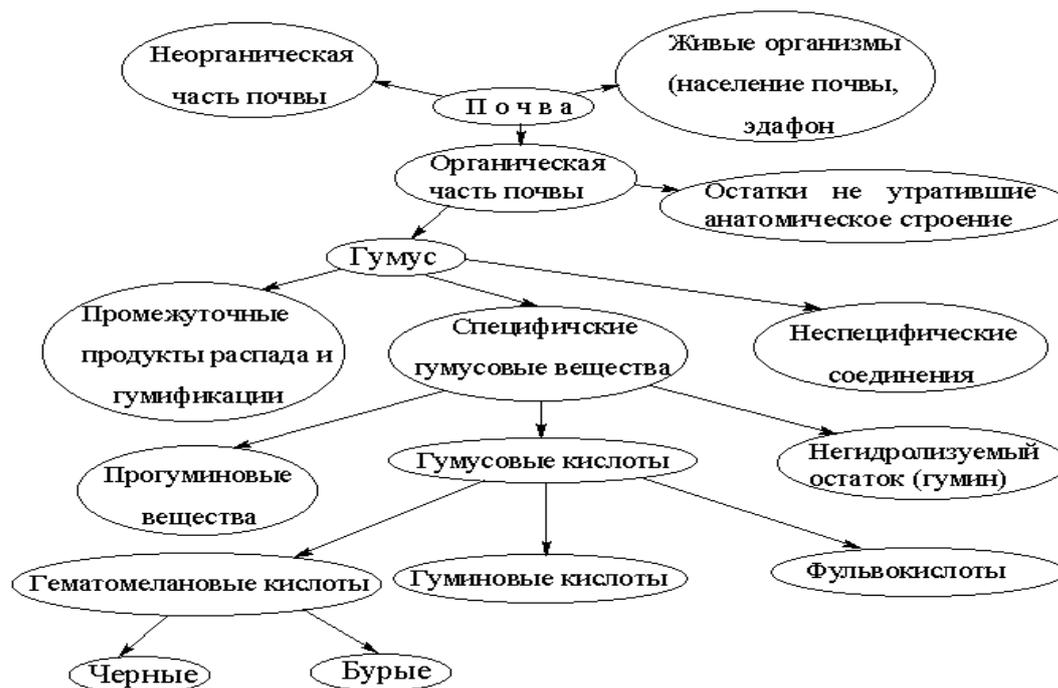


Рисунок 5- Классификация органических веществ почвы(по Д.С. Орлову)

Загрязненность почвы органическими веществами, в частности отходами производств химических продуктов из углеводородов нефти и газа, оценивают по комплексному показателю "санитарное число", представляющему собой отношение количеств почвенного белкового и органического азота (табл. 12).

Задача 2. В 100 г абсолютно сухой почвы содержится 5,2 г органического вещества. Рассчитайте содержание органического вещества в 100 г воздушно-сухой почвы, считая, что в воздушно-сухом состоянии почва содержит 2,3 г H_2O на 100 г абсолютно сухой почвы.

Решение. Из условия задачи следует, что 100 г абсолютно-сухой почвы содержатся в 102,3 г воздушно-сухой почвы. Тогда 5,2 г органического вещества содержатся в 102,3 г воздушно-сухой почвы. Составим пропорцию:

в 102,3 г возд.–сухой почвы содержится 5,2 г органического вещества, а в 100,0 г возд.–сухой почвы содержится X г органического вещества.

$$X = (5,2 \cdot 100)/102,3 = 5,08 \text{ (г)}$$

Ответ: в 100 г воздушно-сухой почвы содержится 5,08 г органического вещества.

Таблица 12- Комплексный показатель "санитарное число"

Характеристика почвы	Санитарное число
Чистая	0,98-1,00
Слабо загрязненная	0,85-0,98
Загрязненная	0,70-0,80
Сильно загрязненная	Менее 0,70

Задача 3. Песчаные и глинистые почвы имеют удельную поверхность 7 и 70 м²/г абсолютно сухой почвы соответственно. Считая, что воздушно-сухая почва адсорбирует воду только поверхностью однородного слоя толщиной 1 нм, вычислите содержание воды в каждой из почв в воздушно-сухом состоянии.

Решение. Из условия задачи следует, что вода в 1 г почвы равномерно адсорбирована на поверхности S с толщиной слоя h. Следовательно, можно определить объем, который занимает вода в одном слое образца почвы.

$$V = S_{\text{уд}} h \quad (3.2)$$

$$V(\text{H}_2\text{O})_{\text{гтсх.}} = 7 \cdot 1 \cdot 10^{-9} = 7 \cdot 10^{-8} \text{ (м}^3\text{/г)}$$

$$V(\text{H}_2\text{O})_{\text{глинист.}} = 70 \cdot 1 \cdot 10^{-9} = 7 \cdot 10^{-7} \text{ (м}^3\text{/г)}$$

Содержание воды $m(\text{H}_2\text{O})$ в 1 г образца воздушно-сухой почвы можно определить, зная, что плотность воды $\rho(\text{H}_2\text{O})$ равна $10^3 \text{ кг/ м}^3 = 10^6 \text{ г/ м}^3$:

$$m(\text{H}_2\text{O}) = \rho(\text{H}_2\text{O}) \cdot V(\text{H}_2\text{O})$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{песч.}} = 10^6 \cdot 7 \cdot 10^{-8} = 7 \cdot 10^{-3} \text{ (г H}_2\text{O/г песчаной почвы)}$$

$$m(\text{H}_2\text{O})_{\text{глинистая.}} = 10^6 \cdot 7 \cdot 10^{-7} = 7 \cdot 10^{-2} \text{ (г H}_2\text{O/г глинистой почвы)}$$

Процентное содержание воды в почве есть отношение содержания воды в 1 г воздушно-сухой почвы к массе навески ($m_{\text{навески}} = 1 \text{ г}$):

$$\omega = (m / m_{\text{навески}}) \cdot 100 \text{ \%};$$

$$\omega_{\text{гтсх/}} = (7 \cdot 10^{-3} / 1) \cdot 100\% = 0,7 \text{ \%};$$

$$\omega_{(\text{глинист.})} = (7 \cdot 10^{-2} / 1) \cdot 100\% = 7\%;$$

Ответ: содержание воды равно $7 \cdot 10^{-3}$ и $7 \cdot 10^{-2}$ г/г абсолютно сухой почвы (песчаной и глинистой соответственно), или 0,7 и 7 %

Деградацией почв называют постепенное ухудшение свойств почв, которое сопровождается уменьшением содержания гумуса, разрушением почвенной структуры, снижением плодородия. Деградацию почв вызывают следующие процессы: заболачивание или осушение, связанные с подъемом уровня грунтовых вод или их падением; засоление; загрязнение; эрозия и др.

Деградировавшие почвы изымаются из севооборота и, следовательно, не участвуют в производстве продуктов питания. Хорошие черноземные почвы в России занимают лишь около 7 % общей площади и на них размещается более половины пахотных земель, на которых производится около 80 % сельскохозяйственной продукции. Деградация почв в России характеризуется следующими цифрами:

- площадь поверхностных эрозий сельскохозяйственных угодий – 56 %;
- содержание гумуса за последние 20 лет сократилось на 25-30 %;
- площадь засоленных земель составляет 20 %.

Воздействия на почву относят к категории очень опасных, так как на естественное восстановление слоя почвы может потребоваться тысячи лет (один сантиметр слоя почвы образуется за тысячу лет).

Эрозия – это разрушение почвы, сопровождающееся обычно переносом частиц с одного места на другое. Она происходит под действием следующих факторов: ветра (ветровая эрозия), воды (водная эрозия), биологических агентов (вытаптывание), загрязнения среды. Процесс деградации идет в следующей последовательности: сначала уничтожается растительный покров, затем незащищенная почва уносится ветром или смывается водой и в результате образуется техногенная пустыня.

Под загрязнением почвы следует понимать лишь то содержание химических и биологических загрязнителей в ней, которое становится опасным

для здоровья при прямом контакте человека с загрязненной почвой или через контактирующие с почвой среды: почва-вода-человек, почва-воздух-человек, почва-растения-человек, почва-растения-животное-человек и т.д.

Вредные вещества из почвы в организм человека попадают в основном вместе с пищей, питьевой водой и вдыханием воздуха. Вредные вещества из почвы аккумулируются растениями, затем накапливаются в организмах животных, которые поедают эти растения. Кроме того, в организм животных вредные вещества могут попасть с вдыхаемым воздухом и питьевой водой. С растительной и животной пищей вредные вещества проникают в организм человека. Пищевая цепочка может оказаться довольно неожиданной. Например, до 1956 года считалось, что ртуть, попавшая на дно водоема со сточными водами, не представляет опасности, так как она в 13,5 раз тяжелее воды и не растворяется в ней. Однако, она может усваиваться некоторыми микроорганизмами, и в виде метилртути накапливаться в рыбах и с мясом рыб попадать в организм человека, вызывая расстройство речи, походки, понижение слуха и зрения. Болезнь была впервые зафиксирована в японской деревне Минамата. Содержание ртути в органах погибших людей превышало обычное содержание в 50-30000 раз.

При переходе вредных веществ по пищевой цепи происходит их накопление. Например, если концентрация ДДТ в почве равна условной единице, то у червя, живущего в этой почве, она составит 1-10 единиц, а у глухаря, который питается этим червем, – 200 единиц.

В воздушную среду вредные вещества могут попасть в результате испарения, разложения или других химических превращений, а также вместе с пылью, поднимаемой ветром. В водную среду вредные вещества или их химические соединения могут попасть с поверхностными или грунтовыми водами.

Почва широко используется для утилизации и обезвреживания высокотоксичных веществ, промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод, различного рода захоронений. В результате интенсивного использования

почвы формируются искусственные биогеохимические провинции. Население, проживающее в этих провинциях, постоянно подвергается неблагоприятному воздействию экзогенных химических веществ. В таких искусственных геохимических провинциях отмечается повышение уровня заболеваемости, врожденных уродств и аномальных отклонений физического и психического развития человека, нарушения процесса самоочищения почвы и деградация элементов окружающей среды.

Поступление тяжелых металлов в биосферу вследствие техногенного рассеивания осуществляется разнообразными путями. Важнейшими из них является выброс при высокотемпературных процессах в черной и цветной металлургии, при обжиге цементного сырья, сжигании минерального топлива. Значительное загрязнение тяжелыми металлами, особенно свинцом, а также цинком и кадмием обнаружено вблизи автострад.

Основным критерием уровня загрязнения почвы является ПДК химических веществ в пахотном горизонте почвы, которая не должна вызывать прямого или косвенного влияния на соприкасающиеся среды и здоровье человека, а также на самоочищающуюся способность почвы.

Вопрос установления ПДК загрязняющих веществ в почвах весьма сложен. С одной стороны, почвенный покров - среда, гораздо менее подвижная, чем поверхностные воды и атмосфера, с другой стороны, активная микробиологическая жизнь почвы и протекающие в ней физико-химические процессы способствуют трансформации посторонних веществ, поступающих в почву, причем направление и глубина этого процесса определяются многими факторами.

Таким образом, ПДК(зв) в почвах определяется не только их химической природой и токсичностью, но и особенностями самих почв, а также предполагаемым временем работы предприятий, в течение которого в почве прилегающих территорий накопится количество выбрасываемого загрязняющего вещества, достигающее ПДК. Таким образом, ПДК загрязняющих веществ в почвах определяется не только химической природой

и токсичностью, но и особенностями самих почв. В отличие от воздуха и воды, почвы зонально-генетического ряда настолько отличаются друг от друга по химическому составу и свойствам, что для них не могут быть установлены унифицированные уровни ПДК. Эти уровни должны варьировать в зависимости от биоклиматических особенностей природной зоны, свойств почвы, возделываемых культур, системы удобрений, агротехники и т. п.

Принципы нормирования химических загрязнений почвы несколько отличаются от принятых для атмосферного воздуха и природных вод, поскольку поступление вредных веществ в организм человека и животных непосредственно из почвы происходит в исключительных случаях и в незначительных количествах. В основном химические соединения, находящиеся в почве, поступают в организм через другие субстраты, контактирующие с почвой, - воду, воздух, растения. Поэтому при определении ПДК загрязняющих веществ в почве особое внимание уделяется тем соединениям, которые могут мигрировать в атмосферу, грунтовые или поверхностные воды или накапливаться в растениях, снижая качество сельскохозяйственной продукции.

Для установления ПДК необходим тщательный учет связи и взаимообусловленности концентраций металлов в одновременно действующих системах: атмосфера - почва, атмосфера - растительность, атмосфера - природные воды, почва - растительность, почва - природные воды, а также в пищевых цепях живых организмов.

Реальную угрозу для экосистем представляет не валовое содержание токсикантов, а содержание их подвижных форм, поэтому в последние годы медики-гигиенисты проводят нормирование не только по общему содержанию загрязняющих веществ, но и по концентрации подвижных форм.

Сама по себе величина ПДК не свидетельствует о степени загрязнения конкретного почвенно-климатического региона. Для оценки степени загрязнения почвы в данных условиях необходимо рассчитать показатели, которые учитывали бы конкретные региональные почвенно-климатические

особенности. Предельно допустимый уровень внесения вещества (ПДУВ) характеризует допустимое безопасное для здоровья людей количества химических веществ, вносимое в почву в начале ее обработки. Безопасное остаточное количество (БОК) - допустимые, безопасные для здоровья людей остаточные количества экзогенных химических веществ в период перед обработкой полей, выхода рабочих на сельхозугодья, после обработки почвы и в конце вегетационного периода у растений.

Самоочищение почвы

Главная роль в самоочищении почвы принадлежит биологическим формам. В результате процессов самоочищения почвы количество и характер органических соединений в ней постепенно меняются - происходят процессы гумификации и минерализации этих веществ. Темпы самоочищения зависят от состояния почвы, климатических условий, характера и масштаба загрязнения почвы. Процесс проходит в 2 стадии.

Первая стадия - распад (разложение). Органические вещества распадаются на простые, по большей части минеральные вещества. Сложные органические азотсодержащие соединения, которые попадают в почву с остатками гниющих растений, трупов животных, мочевиной (содержащейся в моче человека и животных), подвергаются распаду с участием гнилостных микроорганизмов. Это процесс аммонификации, характеризующийся постепенным гидролитическим расщеплением белков до аминокислот, а затем до конечных продуктов - сероводорода, аммиака, индола, скатола - из них нитриты и из нитритов нитраты, которые считаются конечными продуктами самоочищения, они способны усваиваться почвой. Параллельно идет процесс синтеза гуминовых кислот, также безвредных в санитарном отношении.

Вторая стадия - синтез новых органических веществ (гумус). Аммонийные соли, образующиеся в результате ферментации бактериями органических соединений, частично могут использоваться высшими зелеными растениями. Однако наиболее пригодными для растений являются азотнокислые соли - нитраты (селитра). Их образование связано с этапом

минерализации азотсодержащих соединений через азотистую кислоту. Этот процесс носит название нитрификации.

Наряду с нитрификацией в почве происходит и процесс денитрификации - разложение азотно- или азотисто-кислых солей с выделением свободного азота. Этот процесс уменьшает содержание нитратов в почве и снижает ее плодородие.

Щелочность и кислотность почв

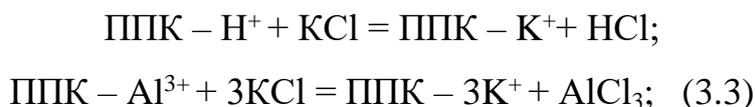
Актуальные кислотность и щелочность характеризуются концентрацией ионов водорода и гидроксидов в почвенном растворе. На практике измеряют pH водной вытяжки или водной суспензии, а не pH почвенных растворов. В почвах присутствуют органические и неорганические соединения, влияющие на кислотно-основное равновесие в растворах.

Ионное произведение чистой воды при атмосферном давлении и 25 °C имеет значение $1,008 \cdot 10^{-14}$. Для наиболее характерных сопряженных кислотно-основных пар, встречающихся в почве, кислотность и основность характеризуются следующими значениями pK_a и pK_b :

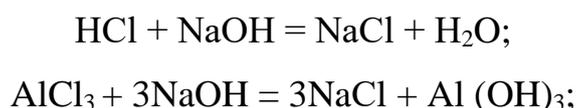
pK_a	pK_b
$0,2 S^{2-} + H_2O = HS^- + OH^-$	13,8
$1,6 PO_4^{3-} + H_2O = HPO_4^{2-} + OH^-$	12,4
$3,7 CO_3^{2-} + H_2O = HCO_3^- + OH^-$	10,3
$4,6 H_3SiO_4 + H_2O = H_4SiO_4^- + OH^-$	9,4
$4,9 H_2BO_3 + H_2O = H_2BO_3^- + OH^-$	9,1
$6,8 HPO_4^{2-} + H_2O = H_2PO_4^- + OH^-$	7,2
$7,0 HCO_3^- + H_2O = H_2CO_3 + OH^-$	7,0
$7,6 HS^- + H_2O = H_2S + OH^-$	6,4

Потенциальную кислотность почв определяют при воздействии на почву стандартного раствора хлорида калия (1 н) – обменная кислотность – или растворов гидролитически щелочной соли (обычно 1 н раствор CH_3COONa) – гидролитическая кислотность.

При обработке почвы раствором KCl возможны следующие реакции обмена катионов почвенно-поглощающего комплекса:



Далее проводят титрование солевой вытяжки раствором NaOH и в реакцию вступают HCl и AlCl₃:



Процесс ионного обмена, протекающий при обработке почвы раствором CH₃COONa, можно представить уравнением:



Величина гидролитической кислотности всегда выше, чем величина обменной кислотности, т.к. обмен по реакции:



протекает более глубоко, чем по реакции:



Это связано с тем, что уксусная кислота значительно слабее, чем соляная.

Для почв характерен самопроизвольный переход от насыщения катионами H⁺ к насыщению Al³⁺.

Поглотительная способность почв

Химическая поглотительная способность почв – образование нерастворимых или малорастворимых солей в почвенных растворах. Часто такая способность почв проявляется в карбонатном горизонте при образовании кальцита – CaCO₃. При внесении в почву фосфорных удобрений, например суперфосфата Ca(H₂PO₄)₂, возможно образование нерастворимых солей железа FePO₄ или кальция Ca₃(PO₄)₂.

Реакцию обмена в общем виде можно представить уравнением:



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

Емкость катионного обмена (ЕКО) - одна из важнейших характеристик почвенно-поглощающего комплекса (ППК).

Стандартная ЕКО – общее количество катионов одного рода, удерживаемых почвой при стандартных условиях и способных к обмену на катионы взаимодействующего с почвой раствора. При определении стандартной ЕКО почву насыщают ионами Ba^{2+} из буферного раствора с рН 6,5. После насыщения емкость определяют по количеству поглощенного почвой Ba^{2+} и выражают в смоль (p^+)/кг (сантимольях положительных зарядов в 1 кг почвы).

Реальную, или эффективную, ЕКО определяют при обработке почвы не буферными растворами солей. О реальной емкости катионного обмена можно судить по сумме обменных катионов.

Дифференциальную ЕКО характеризует приращение емкости катионного обмена с увеличением рН равновесного раствора: $\Delta EKO/\Delta pH$. Для определения дифференциального ЕКО почву насыщают катионами одного рода из буферных растворов с различными значениями рН (например, 6,5 и 8,2), а затем рассчитывают или общее приращение ЕКО, или ее приращение на единицу рН.

Влияние рН на ЕКО особенно заметно для органической части почв, поскольку в нейтральной и кислой средах в реакциях обмена будет участвовать только водород карбоксильных групп, а в щелочной среде становится подвижным и водород фенольных ОН-групп.

Поглощающая способность почв определяется илистой фракцией почв. Структурные элементы почв с размерами более 0,2-0,5 мм практически лишены способности к катионному обмену.

Почвы можно разделить на две группы: почвы, насыщенные основаниями (не содержат H^+ и Al^{3+}), и почвы, не насыщенные основаниями (содержат H^+ и Al^{3+}).

Степень насыщения почв основаниями определяется по формуле:

$$V = (S/EKO) \cdot 100\%, \quad (3.8)$$

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

Почвы обладают различной способностью селективно поглощать катионы одного рода в ущерб катионам другого рода. Коэффициент селективности катионного обмена K , количественно характеризующий это явление, может быть определен по формуле:

$$K = (M_i a_i^{Z_i}) / (M_j a_j^{Z_j}), \quad (3.10)$$

где M_i и M_j – концентрации обменных катионов i -го и j -го видов в ППК; Z_i и Z_j – их заряды; a_i и a_j активности соответствующих катионов в равновесном растворе. Предпочтительнее связываются катионы с более высоким зарядом, а при равных зарядах – катионы с большей атомной массой.

В качестве одной из характеристик природных и сточных вод, применяемых для орошения, принято использовать показатель адсорбируемости натрия, который позволяет оценить опасность засоления и осолонцевания почв:

$$SAR = 1,41 [Na^+] / ([Ca^{2+}] + [Mg^{2+}])^{1/2}, \quad (3.11)$$

где $[Na^+]$, $[Ca^{2+}]$, $[Mg^{2+}]$ – концентрация соответствующих катионов в воде (н)

Задача 4. Емкость катионного обмена (ЕКО) почвы составляет 25 смоль_{зар}/кг; 65 % ЕКО обусловлены ионами H^+ и Al^{3+} . Рассчитайте количество извести (в граммах $CaCO_3$ /кг почвы), необходимое для нейтрализации этой обменной кислотности

Решение: Согласно условию задачи количество зарядов, обусловленное ионами H^+ и Al^{3+} , составляет:

$$q = EKO \cdot \alpha, \quad (3.12)$$

где α – доля заряда, обусловленная ионами H^+ и Al^{3+} ;

$$q = 25 \cdot 10^{-2} \cdot 0,65 = 16,25 \cdot 10^2 \text{ моль}_{\text{зар}}/\text{кг}.$$

Необходимое количество CaCO_3 для нейтрализации с учетом того факта, что ионы кальция несут заряд $^{2+}$, определяется из следующего равенства:

$$0,5q = v(\text{CaCO}_3) = m(\text{CaCO}_3)/M(\text{CaCO}_3),$$

где $M(\text{CaCO}_3)$ – молярная масса карбоната кальция, равная 100г/моль.

Отсюда

$$m(\text{CaCO}_3) = 0,5qM(\text{CaCO}_3);$$

$$m(\text{CaCO}_3) = 0,5 \cdot 16,25 \cdot 10^{-2} \cdot 100 = 8,1 \text{ г/кг почвы.}$$

Ответ: для нейтрализации обменной кислотности необходимо 8,1 г CaCO_3 /кг почвы.

Задача 6. При встряхивании 10 мл почвы с 50 мл раствора NH_4NO_3 в течении 30 мин суспензию отфильтровали. Содержание катионов K^+ в фильтрате 18 мкг/мл. Считая что весь внесенный K^+ находится в экстрагируемой форме, что плотность сухой почвы равна 1 г/см³, а масса почвы 2500 т/га, определите содержание "подвижного" калия в почве и сколько калийных удобрений необходимо внести чтобы содержание экстрагируемого калия достигло 180 мг/л.

Решение. Из закона сохранения эквивалентов определим концентрацию подвижного калия в почве (C_{K^+}):

$$(C_{\text{K}^+}) = \{(C_1 V_1)/V_n\} \cdot 1000, \quad (3.13)$$

где C_1 - концентрация K^+ в анализируемом растворе, г/мл; V_1 - аликвота водного раствора, мл; V_n – объем пробы почвы, мл; 1000 – коэффициент, учитывающий переход от мл к литрам;

$$C_{\text{K}^+} = (18 \cdot 10^{-6} \cdot 50 \cdot 1000)/10 = 0,09 \text{ (г/л почвы).}$$

Определим количество калия, необходимое для увеличения его содержания с 0,09 до 0,18 г/л почвы:

$$\Delta m = 0,18 - 0,09 = 0,09 \text{ (г } \text{K}^+/\text{л почвы).}$$

Пересчитаем эту величину на килограмм почвы:

$$\Delta m_m = \Delta m/\rho = 0,09/1 = 0,009 \text{ ((г } \text{K}^+/\text{кг почвы),}$$

где ρ – плотность почвы, кг почвы/ л почвы.

Общее количество ионов калия (M_{K^+}) можно определить из выражения:

$$M_{K^+} = \Delta m_m \cdot W, \quad (3.14)$$

где W – масса 1 га почвы;

$$M_{K^+} = 0,09 \cdot 2500 \cdot 10^3 = 220 \cdot 10^3 \text{ (г } K^+/\text{га почвы)}.$$

Ответ: содержание подвижного калия в почве – 0,09 г/л почвы; для увеличения содержания в почве калия до 180 мг/л почвы необходимо внести 220 кг /га почвы.

Буферность почвы - это совокупность свойств почвы, определяющих ее барьерную функцию, обуславливающую уровни вторичного загрязнения химическими веществами контактирующих с почвой сред, растительности, поверхностных и подземных вод, атмосферного воздуха. Основными компонентами почвы, создающими буферность, являются тонкодисперсные минеральные частицы, определяющие ее механический состав, органическое вещество (гумус), а также реакция среду - pH.

Буферность почв как по отношению к воздействию техногенных потоков зависит от совокупности процессов, выводящих избыточные деструкционно активные продукты техногенеза из биологического круговорота:

1. процессов вымывания токсичных веществ за пределы почвенного профиля;
2. процессов консервации токсичных веществ на геохимических барьерах в недоступных живым организмам формах;
3. процессов разложения токсичных химических соединений до форм, неопасных для живых организмов.

Задача 7. Потребность в извести почвы с pH 5,2, предназначено для производства сельскохозяйственных культур, равна 8т CaCO₃/ га. Рассчитайте, сколько времени должно было бы пройти после внесения этого количества извести до его следующего внесения, если предположить, что фермер позволил pH снизиться до 6,0. После внесения в почву карбоната кальция значение pH должно достичь 6,7, а ежегодное поступление ионов водорода в почву состоит из 4,4 – в результате дыхания, 2,0 – нитрификации, 0,7 – поглощения питательных веществ, 1,3 – атмосферных поступлений (кг H⁺/ (га·год)).

Решение. Примем, что величина рН оптимальная для выращивания сельскохозяйственных растений равна 6,7.

$$\text{Потребность CaCO}_3 = \text{БЕ} \cdot \Delta\text{pH}, \quad (3.15)$$

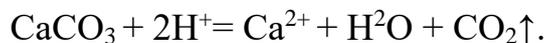
где БЕ – буферная емкость; ΔpH – изменение рН.

$$\text{БЕ} = 8 / (6,7 - 5,2) = 5,3 \text{ (т CaCO}_3 / (\text{pH} \cdot \text{га}))$$

Количество CaCO_3 необходимое для доведения рН почвы до 6:

$$\text{CaCO}_3(\text{pH } 6) = 5,3 \cdot (6 - 5,2) = 4,2 \text{ (т CaCO}_3 / \text{га})$$

Оставшаяся часть CaCO_3 ($m_{\text{ост}} = 8 - 4,2 = 3,8$ (т)) расходуется на взаимодействие с поступающими из различных источников ионами водорода по уравнению:



Количество молей CaCO_3 и H^+ :

$$n(\text{CaCO}_3) = m_{\text{ост}} / M(\text{CaCO}_3) = 3800 / 100 = 38 \text{ (кмоль)},$$

где $M(\text{CaCO}_3)$ – молярная масса карбоната кальция, равная 100 кг/кмоль.

Сумма всех поступлений ионов водорода в почву $n(\text{H}^+)$ равна:

$$n(\text{H}^+) = (4,4 + 2,0 + 0,7 + 1,3) / 1 = 8,4 \text{ (кмоль H}^+ / (\text{га} \cdot \text{год}))$$

Согласно уравнению $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ = \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$, стехиометрическое соотношение $\text{CaCO}_3 : \text{H}^+ = 1:2$, тогда

$$N(\text{CaCO}_3) = S n(\text{H}^+) \cdot t,$$

где t – время до следующего внесения извести в почву CaCO_3 .

$$t = 2n(\text{CaCO}_3) / n(\text{H}^+) = (2 \cdot 38) / 8,4 = 9 \text{ (лет)}$$

Ответ: до следующего внесения CaCO_3 в почву должно пройти 9 лет.

3.1 Вопросы к практическим занятиям по теме "Физико-химические процессы в педосфере"

1. Состав почв
2. Особенность ФХ процессов в почвах
3. Ионный обмен в почвах. Кислотно-основное взаимодействие в почвах
3. Поглотительная способность почв. Ее виды, характеристика

4. Емкость поглощения, степень насыщенности почв основаниями и состав обменных катионов в различных почвах. Изменение этих показателей под влиянием различных факторов

5. Буферные свойства почв (понятие буферности; буферная емкость; характеристика буферности различных типов почв)

6. Почвенный поглощающий комплекс

7. Понятие о окислительно-восстановительных процессах в почве. Факторы, влияющие на окислительно-восстановительные процессы

8. Почвенный раствор. Осмотическое давление почвенного раствора

9. Коллоиды почв

10. Деградация почв и степень опасности этого процесса.

Литература

Трифонов К.И., Девисилов В.А. Физико-химические процессы в техносфере : учебник. / К.И. Трифонов, В.А. Девисилов.– М.: Форум: Инфра – М, 2010. - 240 с. (Гл.3)

3.2 Задачи к теме "Физико-химические процессы в педосфере"

Задача 1. Из образца влажной почвы массой 50 г были экстрагированы нитраты 200 мл 2М раствором KCl. Концентрация ионов NO_3^- составила 6 мг/л. Содержание воды во влажной почве – 26 г/100 г абсолютно сухой почвы. Рассчитайте количество ионов NO_3^- в почве в миллиграммах на килограмм абсолютно сухой почвы (мг/кг). Какова концентрация нитрата в почвенном растворе? Рассчитайте количество ионов NO_3^- в верхнем слое почвы (2500 т/га) в килограммах на гектар (кг/га).

Задача 2. 4 мл раствора фосфата с концентрацией 0,4 г/л смешали с 40 г почвы и выдержали ее во влажном состоянии в течение одной недели. Затем 5 г такой почвы обработали 50 мл 0,001 моль/л раствора KCl. Образовавшуюся суспензию отфильтровали и определили, что концентрация фосфатов в

фильтрате составила 1,1 мкг PO_4^{3-} /мл. Сколько внесенного фосфата адсорбировалось на почве?

Задача 3. Для понижения кислотности почву подвергают известкованию. В результате известкования почвы в ней протекают химические реакции. Приняв, что ионы водорода вступают в реакцию с CaCO_3 только в стехиометрическом соотношении 2:1, рассчитайте объем газа (при нормальных условиях), который выделяется при обработке 250 л воды с рН 3,3 избытком CaCO_3 .

Задача 4. В результате аварийного сброса сточных вод, в которых содержалось 60 г сурьмы, было загрязнено пастбище площадью 1000 м², глубина проникновения вод составляет 0,5 м. Можно ли пить молоко коров, которые паслись на этом пастбище, если на каждом звене пищевой цепи происходит накопление токсичных веществ в 10-кратном размере? ПДК сурьмы в молоке 0,05 мг/кг.

Задача 5. Доза меди, рекомендуемая для внесения в конкретную почву, составляет 115 мг/кг почвы. (Медь входит в состав хлорофилла и играет важную роль в процессах метаболизма и фотосинтеза. Дефицит меди приводит к снижению урожая.) Если почва содержит 2,5 % гумуса с отрицательным зарядом 65 смоль_{зар}/кг гумуса и вся медь прочно связывается гумусом при образовании хелатных комплексов, какой процент заряда гумуса компенсируется?

Задача 6. В 100 г дерново-подзолистой почвы в поглощенном состоянии содержится 240 мг подвижного кальция, 26 мг магния, 3,6 мг аммония, 1 мг подвижного водорода и 2,7 мг алюминия. Рассчитайте ЕКО.

Задача 7. Почва содержит 3,1 г органического вещества. Вычислите процентное содержание углерода и азота в почве, если органическое вещество содержит 60 % углерода и массовое отношение С:N равно 10:1.

4 РАСПРОСТРАНЕНИЕ ЗАГРЯЗНЯЮЩИХ ВЕЩЕСТВ В АТМОСФЕРЕ, ГИДРОСФЕРЕ, ПЕДОСФЕРЕ. МИГРАЦИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ

Загрязнение окружающей среды - это антропогенное привнесение в экосистему агентов различной природы, воздействие которых на живые организмы превышает природный уровень. В числе этих агентов могут быть как свойственные экосистеме, так и чуждые ей.

Загрязнение окружающей среды подразделяют на природное, вызванное какими-то естественными причинами: извержение вулканов, разломы земной коры, стихийные пожары, пыльные бури и т. д. и антропогенное, возникающее в связи с хозяйственной деятельностью человека (рисунок 6).



Рисунок 6 - Виды загрязнений окружающей среды

В соответствии с данным определением загрязнения классифицируют по виду воздействия, способу поступления действующих агентов в окружающую среду и по характеру воздействия на нее выделяют следующие *виды загрязнений окружающей среды*:

1)механическое- загрязнение окружающей среды агентами, которые оказывают механическое воздействие (например, захламление мусором разных видов);

2)химическое- загрязнение химическими веществами, оказывающими токсическое действие на живые организмы или вызывающими ухудшение химических свойств объектов окружающей среды;

3)физическое- антропогенное воздействие, вызывающее негативные изменения физических свойств окружающей среды (тепловых, световых, шумовых, электромагнитных и др.);

4)радиационное- антропогенное воздействие ионизирующего излучения радиоактивных веществ, превышающее природный уровень радиоактивности;

5)биологическое - загрязнение отличается большим разнообразием и включает:

- привнесение в экосистему чуждых ей живых организмов (животных, растений, микроорганизмов);
- поступление биогенных веществ;
- привнесение организмов, вызывающих нарушение баланса популяций;
- антропогенное нарушение исходного состояния присущих экосистеме живых организмов (например, массовое размножение микроорганизмов или негативное изменение их свойств).

Загрязняющие вещества можно классифицировать по следующим основным признакам:

- химическая природа вещества (органические, минеральные, естественного или искусственного происхождения);
- токсичность для живых организмов;
- технофильность;
- характер воздействия на почву;
- источники поступления в окружающую среду;
- режим поступления в окружающую среду;

- фазовое состояние;
- дальность распространения.

Путь поступления	Физическая форма загрязнителя	Масштаб загрязнения
Выбросы в атмосферу	Газы, аэрозоли, твердые частицы	Локальное, региональное
Сбросы в водоемы, непосредственное загрязнение почв и растительности	Жидкие растворимые и нерастворимые соединения	Локальное, региональное
Захоронение отходов	Твердые и жидкие отходы	Локальное

Высоко информативным показателем потребления химических элементов человеком является технофильность (этот термин предложен А.И. Перельманом). *Коэффициент технофильности химического элемента* — показатель использования его человеком в хозяйственной деятельности — определяется как отношение средней ежегодной мировой добычи элемента (в тоннах) к кларку этого элемента в литосфере. Чем интенсивнее элемент вовлечен в использование человеком, тем выше уровень этого показателя. При равных объемах потребления химических элементов коэффициент технофильности тем выше, чем ниже его содержание в литосфере. Коэффициент технофильности непостоянен, его изменение со временем связано с развитием производства, науки и техники.

Вовлечение химических элементов в циклы техногенной миграции характеризует показатель технофильность элемента (Т), рассчитываемый как отношение ежегодной добычи элемента (Д) к его кларку в земной коре:

$$T = D/K \quad (4.1)$$

В результате техногенного воздействия в компонентах природной среды (атмосфера, вода, почва, растения) формируются участки с повышенным содержанием некоторых химических элементов – техногенные геохимические аномалии. По охвату территории аномалии могут быть глобальными, региональными или локальными.

Оценка аномальности химического состава природного компонента, измененного техногенезом, основывается на сопоставлении с фоновыми

аналогами. Для этого используется показатель коэффициент содержания (Кс) или индекс загрязнения, показывающий, во сколько раз содержание элемента в атмосферном воздухе, водах, почвах или растениях выше содержания элемента в соответствующем природном компоненте на фоновом участке, выбранном на достаточном удалении от техногенных источников:

$$K_i = C_i/C_{\phi}. \quad (4.2)$$

где C_i – содержание элемента в анализируемой почве; C_{ϕ} – фоновое содержание элемента (допустимо использование ПДК).

Индекс загрязнения атмосферы (гидросферы, педосферы) отдельной примесью – количественная характеристика уровня загрязнения атмосферы, учитывающая различия в скорости возрастания степени вредности веществ, приведенной к вредности диоксида серы, по мере увеличения превышения ПДК:

$$I_i = \left(\frac{Q_{\Gamma}}{\text{ПДК}_{\text{с.с.}}}_i \right)^{c_i} \text{ или } I_i = \left(\frac{\bar{q}_{\Gamma}}{\text{ПДК}_{\text{с.с.}}}_i \right)^{c_i} \quad (4.3)$$

где i – примесь; Q_{Γ} – среднегодовая концентрация примеси для города (района) (среднеарифметическое значение среднегодовых концентраций примесей по постам города); q_{Γ} – среднегодовая концентрация примеси (среднеарифметическое значение разовых или среднесуточных концентраций, измеренных в течение года); ПДК(с.с.) – среднесуточная ПДК i -го вещества; c_i – константа, принимающая значения 1,7; 1,3; 1,0 и 0,9 соответственно для 1, 2, 3 и 4 классов опасности веществ, позволяющая привести степень вредности i -го вещества к степени вредности диоксида серы.

К комплексным показателям загрязнения атмосферы относятся:

1) *комплексный индекс загрязнения атмосферы (гидросферы, педосферы) (КИЗ)* – количественная характеристика уровня загрязнения атмосферы, создаваемого n веществами, присутствующими в атмосфере города:

$$I_n = \sum_{i=1}^n I_i \quad (4.4)$$

где i – примесь; n – количество рассматриваемых примесей; I_i – индекс загрязнения атмосферы отдельной примесью;

2) комплексный показатель загрязнения атмосферы (гидросферы, педосферы) приоритетными l веществами, определяющими состояние загрязнения атмосферы в городе:

$$I_l = \sum_{i=1}^l I_i \quad (4.5)$$

где l – совокупность приоритетных веществ-загрязнителей, типичных для характера загрязнения атмосферного воздуха города; I_i – индекс загрязнения атмосферы (гидросферы, педосферы) отдельной примесью.

При расчете комплексного показателя загрязнения атмосферы, как правило, используют данные по основным 5-ти веществам, которые вносят максимальный вклад в уровень загрязнения атмосферного воздуха (гидросферы, педосферы) на территории рассматриваемого города.

Таким образом, по значению I_l (при $l = 5$) устанавливаются следующие уровни загрязнения атмосферного воздуха города:

- ≤ 5 – ниже среднего;
- 5–8 – примерно равен среднему;
- 8–15 – выше среднего;
- > 15 – значительно выше среднего.

3) в качестве комплексной характеристики состояния атмосферного воздуха (гидросферы, педосферы) используется индекс загрязнения:

$$ИЗ = \sum_{i=1}^n \left(\frac{C_i}{ПДК_i} \right) K_i \quad (4.6)$$

где C_i – содержание вещества; $ПДК_i$ – предельно допустимая среднесуточная концентрация i -го вещества; K_i – коэффициент, учитывающий класс опасности вещества.

При этом вещества-загрязнители, находящиеся в составе атмосферного воздуха подразделяются на 4 класса опасности:

- I – чрезвычайно опасные;
- II – высокоопасные;
- III – умеренно опасные;
- IV – малоопасные.

Степень опасности вещества, на основе которой выбирается показатель K_i , стандартизуется по "эталонному" классу опасности. В качестве эталона в методике выбран III класс. Для оценки стандартизованных уровней загрязнения по классам используются следующие уравнения:

$$\begin{aligned} \text{(I)} \quad K_i &= 4x_1 - 3 \\ \text{(II)} \quad K_i &= 1,5x_2 - 0,5 \\ \text{(III)} \quad K_i &= x_3 \\ \text{(IV)} \quad K_i &= 0,75x_4 + 0,25 \end{aligned} \quad (4.7)$$

где x_1, \dots, x_4 – значения концентраций загрязнителей (C_i).

Величина ИЗА показывает уровень загрязнения атмосферы:

- < 2,5 – чистая атмосфера;
- 2,5–7,5 – слабо загрязненная;
- 7,5–12,5 – загрязненная;
- 12,5–22,5 – сильно загрязненная;
- 22,5–52,5 – высоко загрязненная;
- > 52,5 – экстремально загрязненная.

Фактический уровень загрязненности воздуха (воды, почвы) населенных мест, согласно рекомендациям, оценивается по 5-балльной шкале. Загрязнение I степени (допустимое загрязнение) является безопасным для здоровья населения; при загрязнении II степени и более негативное влияние на состояние здоровья населения увеличивается.

Результирующее загрязнение атмосферы определяется в соответствии с формулой:

$$P = \sqrt{\sum K_i^2} \quad (4.8)$$

где K_i – фактическое среднегодовое загрязнение атмосферы i -м веществом в долях среднесуточного ПДК, приведенное к биологическому эквиваленту 3-го класса опасности.

K_i определяется следующим образом: вначале определяется кратность превышения ПДК i -го вещества по формуле 4.2.

Задача 1. В атмосферном воздухе города А присутствуют загрязнители в концентрациях, представленных в таблице 13. Определите: превышение концентраций загрязняющих веществ относительно установленных ПДК; индекс загрязнения атмосферного воздуха данного населенного пункта; уровень загрязнения атмосферы по величине ИЗА.

Таблица 13-Средние концентрации загрязняющих веществ в атмосферном воздухе города А

Вещество	ПДК _{с.с.} , мг/м ³	Класс опасности	Среднее значение концентрации вещества, мг/м ³
Оксид азота (IV)	0,04	2	0,75
Оксид серы (IV)	0,05	3	0,28
Сажа	0,05	3	0,15
Фенол	0,003	2	0,0025
Неорганическая пыль с кремнием до 20 %	0,15	3	1

Решение.

1) Рассчитаем Индекс загрязнения атмосферы отдельной примесью по формуле 4.3

$$I_i = \left(\frac{\bar{q}_Г}{\text{ПДК}_{с.с.}_i} \right)^{c_i}$$

с учетом, что c_i – константа, принимающая значения 1,3; 1,0 соответственно для 2 и 3 классов опасности веществ,

$$I_{NO_2} = \left(\frac{0,75}{0,04} \right)^{1,3} = 9,53$$

$$I_{SO_2} = \left(\frac{0,28}{0,05} \right)^1 = 5,6$$

$$I_{сажа} = \left(\frac{0,15}{0,05} \right)^1 = 3$$

$$I_{фенол} = \left(\frac{0,0025}{0,003} \right)^{1,3} = 0,87$$

$$I_{неорг.пыль} = \left(\frac{1}{0,15} \right)^1 = 6,67$$

2) Рассчитаем комплексный индекс загрязнения атмосферы по формуле 4.4

$$I_n = \sum_{i=1}^n I_i = 9,53 + 5,6 + 3 + 0,87 + 6,67 = 25,67$$

3) уровень загрязнения атмосферы равен 25,67 и по величине ИЗА (22,5 – 52,5) относится к высокому уровню загрязнения

Ответ. Загрязнения атмосферы города относится к высокому уровню.

На измененных или загрязненных техногенезом территориях, как правило, аномальные концентрации в компонентах среды характерны для целого ряда химических элементов, который в таких случаях называют ассоциацией элементов-загрязнителей. Интенсивность загрязнения объекта (например, почвы) ассоциацией элементов отражает суммарный показатель загрязнения (Z_c):

$$Z_c = \sum K_c - (n - 1), \quad (4.9)$$

где $\sum K_c$ – сумма коэффициентов содержания элементов, величина которых превышает значение 1,5; n – число элементов с $K_c > 1,5$.

Оценка категории загрязнения почвы по суммарному показателю загрязнения приведена в таблице 14.

Таблица 14- Ориентировочная оценочная шкала опасности загрязнения почвы по суммарному показателю загрязнения (Z_c)

Категория загрязнения почвы	Величина Z_c	Изменения показателей здоровья населения в очагах загрязнения
Допустимая	Менее 16	Наиболее низкий уровень заболеваемости детей и минимальная встречаемости функциональных отклонений
Умеренно опасная	16–32	Увеличение общей заболеваемости
Опасная	32–128	Увеличение общей заболеваемости числа болеющих детей, детей с хроническими заболеваниями, нарушениями функционального состояния сердечно-сосудистой системы
Чрезвычайно опасная	Более 128	Увеличение заболеваемости детского населения, нарушение репродуктивной функции женщин

Содержание химических элементов в выбросах, стоках, отходах ряда производств (лакокрасочное, металлообработка и др.) в сотни раз превышает содержание элементов в почвах. В тех местах, где загрязнители поступают в природную среду, образуются контрастные геохимические аномалии в воде, почве, донных отложениях. Химический состав отходов, складированных на

полигонах промышленных и коммунальных отходов, сложен и разнообразен. Наиболее токсичные отходы машиностроения и металлообработки – гальванические осадки, в которых в высоких концентрациях присутствуют ионы Cd, Cu, Cr, Pb. Для химических производств характерно образование шламов, обогащенных ионами Cd, Zn, Cu, Pb и другими элементами. Промышленный мусор, состоящий из отходов бумаги, резины, бетона и полиэтилена, обогащен ионами Zn, Cu, Pb, Sb. Отходы, образование которых связано с производством кож, отличаются высоким содержанием ионов Cr. Химический состав коммунальных отходов характеризуется высоким содержанием органического вещества, биогенных элементов (N, P, K), микроэлементов. Так, концентрации ионов Hg, Cd, Pb, Cu, Zn и Ni значительно превышают их содержание в почвах.

Задача 2. Рассчитать коэффициенты содержания ионов Pb, Cu, если содержание микроэлементов в почвах зон влияния полигонов твердых отходов равно 26,6 и 133,1 мг/кг абс. сух. вещества соответственно. Фоновое содержание ионов Pb, Cu равно соответственно 12 и 13 мг/кг абс. сух. вещества. Определить уровень загрязнения почв отдельными элементами, сопоставив концентрации элементов в загрязненных почвах с ПДК (ОДК), если ПДК элементов равно соответственно 32 и 33 мг/кг абс. сух. вещества.

Решение. Рассчитаем коэффициент содержания для каждого элемента по формуле (4.2)

$$K_{Pb} = \frac{C}{C_{\phi}} = \frac{26,6}{12} = 2,22$$
$$K_{Cu} = \frac{C}{C_{\phi}} = \frac{133,1}{13} = 10,24$$

Определим уровень загрязнения почв по формуле 4.10 для каждого элемента

$$K_{\text{ПДК}} = C/\text{ПДК}$$
$$K_{\text{ПДК}}(Pb) = \frac{26,6}{32} = 0,83$$

$$K_{\text{ПДК}}(\text{Cu}) = \frac{133,1}{33} = 4,03$$

Таким образом, можно сделать вывод, что почва в большей степени загрязнена медью.

Ответ. Коэффициенты содержания ионов Pb, Cu равны соответственно 2,22 и 10,24. Уровень загрязнения образца почвы ионами Pb, Cu равен 0,83 и 4,03 соответственно.

Задача 3. Определить ассоциации элементов, накапливающихся в анализируемых почвах. Рассчитать суммарный показатель загрязнения (Z_c). Определить ориентировочный уровень загрязнения почв, пользуясь данными таблицы 14.

	Pb	Cr	V	Ti	Zn	Cu
Содержание элемента в анализируемой почве, мг/кг абс. сух. вещества	30,0	6500,0	45,0	1800,0	1100	120
Фоновая концентрация, мг/кг абс. сух. вещества	12	36	34	1562	50	13

Решение. Рассчитаем коэффициент содержания для каждого элемента по формуле (4.2)

$$K_{\text{ПДК}}(\text{Pb}) = \frac{30,0}{12} = 2,5$$

$$K_{\text{ПДК}}(\text{Cr}) = \frac{6500}{36} = 180,56$$

$$K_{\text{ПДК}}(\text{V}) = \frac{45}{34} = 1,32$$

$$K_{\text{ПДК}}(\text{Ti}) = \frac{1800}{1562} = 1,15$$

$$K_{\text{ПДК}}(\text{Zn}) = \frac{1100}{50} = 22$$

$$K_{\text{ПДК}}(\text{Cu}) = \frac{120}{13} = 9,23$$

Интенсивность загрязнения образца почвы рассчитаем по формуле 4.9:

$$Z_c = \sum K_c - (n - 1) = (2,5 + 180,56 + 1,32 + 1,15 + 22 + 9,23) - (6 - 1) = 216,76 - 5 = 211,76$$

По суммарному показателю загрязнения образец почвы относится к чрезвычайно опасным почвам.

Ответ. Суммарный показатель загрязнения образца равен 211,76. Данный образец почвы относится к чрезвычайно опасным почвам.

Атмосферное загрязнение

Воздушное загрязнение вызывается выбросом вредных веществ в атмосферу. Одним из ключевых факторов является загрязнение автомобильными выхлопами. С развитием технологий, число транспортных средств на дорогах неимоверно увеличивается, что, в конечном итоге, повышает уровень атмосферного загрязнения. Не говоря уже о том, что различные отрасли промышленности, такие как цементная, сталелитейная, угледобывающая, нефтехимическая и теплоэлектростанции, также вырабатывают вредные вещества, которые выбрасываются в атмосферу (табл. 15). Этот вид загрязнения наносит вред защитному озоновому слою в атмосфере. Этот слой защищает землю от вредного влияния ультрафиолетовых лучей, а его утончение влечет за собой угрозу человеческой жизни.

Таблица 15 - Источники выбросов загрязняющих веществ в атмосферу

Примеси	Основные источники		Средняя концентрация в воздухе мг/м ³
	Естественные	Антропогенные	
1	2	3	4
Пыль	Вулканические извержения, пылевые бури, лесные пожары	Сжигание топлива в промышленных и бытовых условиях	в городах 0,04-0,4
Диоксид серы	Вулканические извержения, окисление серы и сульфатов, рассеянных в море	Сжигание топлива в промышленных и бытовых установках	в городах до 1,0

Продолжение таблицы 15

1	2	3	4
Оксиды азота	Лесные пожары	Промышленность, автотранспорт, теплоэлектростанции	В районах с развитой промышленностью до 0,2
Оксиды углерода	Лесные пожары, природный метан	Автотранспорт, испарение нефтепродуктов	В районах с развитой промышленностью до 0,3
Летучие углеводороды	Лесные пожары, природный метан	Автотранспорт, испарение нефтепродуктов	В районах с развитой промышленностью до 0,3
Полициклические ароматические углеводороды	-	Автотранспорт, химические и нефтеперерабатывающие заводы	В районах с развитой промышленностью до 0,01

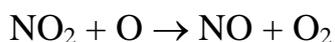
В современных условиях в атмосферу попадает более 400 млн. т частиц золы, сажи, пыли, разного рода отходов и строительных материалов. Кроме приведенных выше веществ в атмосферу выбрасываются и другие, более токсичные вещества: пары минеральных кислот (серной, хромовой и др.), органические растворители и т. п. В настоящее время насчитывается более 500 вредных веществ, загрязняющих атмосферу.

Главными виновниками утончения "озонного щита" над отдельными регионами планеты являются хлорфторуглероды (ХФУ), в особенности долгоживущие в стратосфере молекулы ХФУ-11 (CFCl_3) и ХФУ-12 (CF_2Cl_2). Эти антропогенные вещества широко используются как хладагенты в холодильниках, как распыляющие газы в аэрозольных баллонах и как пенообразователи в огнетушителях. Существует несколько синонимичных названий - хлорфторметаны, фреоны, хладоны. Первоначально ХФУ быстро завоевали популярность в связи с тем, что они химически инертны, практически не вступают в химические реакции и поэтому нетоксичны для живых существ. Однако эта инертность по мере их накопления в атмосфере обернулся злом: попадая беспрепятственно, без изменений в стратосферу и подвергаясь там УФ-облучению, они распадаются с освобождением атомов хлора.

Образовавшиеся атомы хлора и разрушают молекулы озона, выполняя роль катализатора:



Реакция (2), следующая обычно за реакцией (1), приводит к тому, что в результате атом хлора остается "цел и невредим", как и положено катализатору, а озон, увы, исчезает. Один атом хлора может уничтожить до 10000 молекул озона. Аналогичные реакции происходят с монооксидом азота NO:



Монооксид азота присутствует, в стратосферном слое как обязательный его компонент, но в низкой концентрации. Однако в последнее время активное использование человеком сверхзвуковых транспортных самолетов привело к тому, что концентрация NO стала увеличиваться как раз на высотах "озонного щита".

Сельскохозяйственная деятельность человека также приводит к увеличению содержания NO в атмосфере. На почвах, обработанных нитратными удобрениями, анаэробные бактерии восстанавливают нитрат-ионы до молекулярного азота и оксида азота (I) N₂O в качестве побочного продукта. Культивируемые земли как бы дышат этим оксидом, который, уходя в стратосферу, реагирует там с атомами кислорода:



Задача 4. Какой из фреонов CFCl₃ или C₂H₄F₂ представляет наибольшую опасность для озонового слоя планеты?

Решение. Поскольку фреон C₂H₄F₂ не содержит хлора, он не представляет опасности для озонового слоя. Но в результате его трансформации в тропосфере возможно образование соединений, токсичных для биоты.

Фреон CFCl₃ содержит три атома хлора в каждой молекуле и обладая малой химической активностью может достигнуть зоны стратосферы с максимальным содержанием озона. Попадая в стратосферу, это соединение

может взаимодействовать с излучением с длиной волны менее 240 нм, чему соответствует уравнению реакции, с образованием атомарного хлора, в результате может начаться разрушение озонового слоя.

Ответ: фреон CFCl_3 , содержащий в каждой молекуле три атома хлора, представляет большую опасность для озонового слоя, чем фреон $\text{C}_2\text{H}_4\text{F}_2$ молекулы которого не содержат хлора.

Загрязнение воды

Основными источниками загрязнения гидросферы являются сбрасываемые сточные воды, образующиеся в процессе эксплуатации энергетических, промышленных, химических, медицинских, оборонных, жилищно-коммунальных и других предприятий и объектов; захоронение радиоактивных отходов в контейнерах и емкостях, которые через определенный период времени теряют герметичность; аварии и катастрофы, происходящие на суше и в водных пространствах; атмосферный воздух, загрязненный различными веществами и другие.

Любые вредные компоненты и вещества, попадающие в тот или иной водный объект, такой как реки, океаны, пруды, водоемы и ручьи, приводят к загрязнению воды. Многие виды человеческой деятельности, такие как стирка, химчистка и сброс отходов, вносят значительный вклад в загрязнение водной среды. Мыло и моющие средства, которыми мы пользуемся ежедневно, также сделаны из вредных химикалий и синтетических материалов, которые очень сильно загрязняют воду. Кроме того, выброшенные отходы: канистры, бутылки и пластмассовые материалы, также представляют опасность. Это не только разрушает морскую флору и фауну, но также опасно для человеческой жизни. Такая загрязненная вода непригодна для питья, использования в сельском хозяйстве и даже в промышленности.

При решении задач, связанных с потреблением питьевой воды, среднесуточное поступление токсиканта с водой на 1 кг массы тела человека m определяется по следующей формуле:

$$m = \frac{C \cdot v \cdot f \cdot T_p}{P \cdot T} \quad (4.11)$$

где C – концентрация токсиканта в питьевой воде, мг/л; v – скорость поступления воды в организм человека, л/сут (считается, что взрослый человек выпивает ежедневно 2 литра воды); f – количество дней в году, в течение которых происходит воздействие токсиканта; T_p – количество лет, в течение которых потребляется рассматриваемая питьевая вода; P – средняя масса взрослого человека, принимаемая равной 70 кг; T – усредненное время воздействия токсиканта (или средняя продолжительность возможного воздействия токсиканта за время жизни человека, принимаемое равным 30 годам (10950 сут)).

После того, как вычислено среднесуточное поступление токсиканта, отнесенное к 1 кг массы тела, рассчитывается величина, называемая *индексом опасности*. Ее обозначают через HQ (от слов HazardQuotient) и определяют выражением:

$$HQ = \frac{m}{H_D} \quad (4.12)$$

где H_D – пороговая мощность дозы.

Если $HQ < 1$, то опасности нет, риска угрозы здоровью нет. Если $HQ > 1$, то существует опасность отравления, которая тем больше, чем больше индекс HQ превышает единицу.

Если в воздухе, питьевой воде или в пище содержится несколько токсикантов, то полный индекс опасности HQ_t равен сумме индексов опасности отдельных токсикантов:

$$HQ_t = HQ_1 + HQ_2 + HQ_3 + \dots \quad (4.13)$$

Если $HQ_t < 1$, то опасности нет, риска угрозы здоровью отсутствует.

Задача 5. В одном из колодцев обнаружен тяжелый металл – шестивалентный хром, причем его содержание в воде этого колодца в десять раз превысило значение ПДК хрома (VI) для питьевой воды (0,05 мг/л). Данным колодцем пользуются в течение 6 лет. Рассчитать индивидуальный риск угрозы здоровью. Скорость поступления воды в организм человека 2 л/сут. Количество дней в году, в течение которых происходит воздействие токсиканта 365 сут/год. Средний вес человека равен 70 кг. Усредненное время воздействия токсиканта

(или средняя продолжительность возможного воздействия токсиканта за время жизни человека, принимаемое равным 30 годам (10950 сут). H_D – пороговая мощность дозы - $5 \cdot 10^{-3}$ мг/кг·сут.

Решение. Среднесуточное поступление токсиканта с водой на 1 кг массы тела человека:

$$m = \frac{C \cdot v \cdot f \cdot T_p}{P \cdot T} = \frac{0,5(\text{мг} / \text{л}) \cdot 2(\text{л} / \text{сут}) \cdot 365(\text{сут}) \cdot 6(\text{лет})}{70(\text{кг}) \cdot 10950(\text{сут})} = \frac{2190(\text{мг})}{766500(\text{кг} \cdot \text{сут})} = 2,9 \cdot 10^{-3} \text{ мг} / \text{кг} \cdot \text{сут}.$$

Индекс опасности:

$$HQ = \frac{m}{H_D} = \frac{2,9 \cdot 10^{-3} (\text{мг} / \text{кг} \cdot \text{сут})}{5 \cdot 10^{-3} (\text{мг} / \text{кг} \cdot \text{сут})} = 0,58 < 1,$$

Ответ. Опасности отравления нет, риска угрозы здоровью нет.

Для сравнительной оценки загрязнения водной среды используются различные индексы, которые позволяют учесть присутствие нескольких загрязняющих веществ.

К категории наиболее часто используемых показателей для оценки качества водных объектов относят комплексный гидрохимический индекс загрязнения воды (ИЗВ).

Индекс загрязнения воды, как правило, рассчитывается по шести-семи показателям, которые можно считать гидрохимическими; часть из них (концентрация растворенного кислорода, водородный показатель рН, биологическое потребление кислорода – БПК₅) является обязательной.

$$\text{ИЗВ} = \sum_{i=1}^T \frac{C_i}{\frac{\text{ПДК}_i}{N}} \quad (4.14)$$

где C_i – концентрация i -го компонента (в ряде случаев – значение параметра); ПДК_i – установленная нормативная величина для i -го компонента соответствующего типа водного объекта; N – число показателей, используемых для расчета индекса.

В России для оценки качества воды на основе гидробиологических показателей наибольшее применение нашел так называемый индекс сапробности водных объектов (S), а также индексы Вудивисса и Майера.

Индекс сапробности относится к интегральным характеристикам состояния водоемов и рассчитывается, исходя из индивидуальных характеристик сапробности видов, представленных в различных водных сообществах (фитопланктоне, перифитоне). По результатам расчетов в соответствии с численным значением *S* нормируется качество воды.

При оценке качества водных объектов следует также учитывать состояние *донных отложений*.

В связи с отсутствием нормативов для *донных отложений* при комплексной оценке загрязненности вод и донных отложений используют показатели превышения концентрации элементов относительно фона ($C_{\text{фи}}$) или коэффициенты концентрации K_c :

$$K_c = C_i / C_{\text{фи}} \quad (4.15)$$

где C_i – концентрация *i*-го компонента в донных отложениях.

В связи с тем что загрязнение вод и донных отложений происходит несколькими элементами, для них рассчитывается суммарный показатель загрязнения (Z_c), который рассчитывается по формуле 4.9.

Далее по значению показателю Z_c и превышению нормативов химического состава воды в расчетном пункте по отношению к фону производится отнесение воды и донных отложений к одному из уровней загрязненности (табл.16).

Таблица 16 - Ориентировочная шкала оценки загрязненности водных систем

Уровень загрязненности	Z_c токсичных элементов в донных отложениях	Содержание токсичных элементов в воде
Слабый	10	Слабо повышенное относительно фона
Средний	10-30	Повышенное относительно фона, эпизодическое превышение ПДК
Сильный	30-100	Во много раз выше фона, стабильное превышение отдельными элементами уровней ПДК
Очень сильный	> 100	Практически постоянное присутствие многих элементов в концентрациях выше ПДК

Загрязнение почвы

В наши дни в сельском хозяйстве используются многие искусственные вещества и синтетические пестициды. Они выделяют загрязняющие вещества, которые создают дисбаланс в почве, а также препятствуют естественному росту растений, выращиваемых в загрязненной земле. Ключевым фактором, способствующим загрязнению почвы, – это сточные канавы, вредные отбросы, неправильная сельскохозяйственная деятельность, использование неорганических пестицидов, вырубка леса, открытые горные работы и такая человеческая деятельность как сброс отходов и замусоривание.

Наряду с естественным неравномерным распространением тех или других химических элементов в современных условиях в огромных масштабах происходит и их искусственное перераспределение. Выбросы промышленных предприятий и объектов сельскохозяйственного производства, рассеиваясь на значительные расстояния и попадая в почву, создают новые сочетания химических элементов. Из почвы эти вещества в результате различных миграционных процессов могут попадать в организм человека (почва - растения - человек, почва - атмосферный воздух - человек, почва - вода - человек и др.). С промышленными твердыми отходами в почву поступают всевозможные металлы (железо, медь, алюминий, свинец, цинк) и другие химические загрязнители.

Почва обладает способностью накапливать радиоактивные вещества, поступающие в нее с радиоактивными отходами и атмосферными радиоактивными осадками после ядерных испытаний. Радиоактивные вещества включаются в пищевые цепи и поражают живые организмы.

К числу химических соединений, загрязняющих почву, относятся и канцерогенные вещества - канцерогены, играющие существенную роль в возникновении опухолевых заболеваний. Основными источниками загрязнения почвы канцерогенными веществами являются выхлопные газы автотранспорта, выбросы промышленных предприятий, тепловых электростанций и т. д. В почву канцерогены поступают из атмосферы вместе с крупно- и

среднедисперсными пылевыми частицами, при утечке нефти или продуктов ее переработки и др. Канцерогенные вещества обнаруживаются в почве повсеместно, но интенсивность загрязнения колеблется в значительных пределах и зависит от мощности источника загрязнения, расстояния от него, направления ветра и т.д. Основная опасность загрязнения почвы связана с глобальным загрязнением атмосферы.

Основным критерием оценки опасности загрязнения почвы вредными веществами является предельно-допустимая концентрация (ПДК) химических веществ в почве. ПДК представляет собой комплексный показатель безвредного для человека содержания химических элементов в почве. При оценке опасности загрязнения почвы химическими веществами следует учитывать:

- класс опасности контролируемых веществ. Чем выше класс опасности веществ, тем больше опасность загрязнения;
- фактические уровни содержания контролируемых веществ в почве. Чем больше фактические уровни содержания веществ в почве, тем опасность загрязнения выше.

Опасности загрязнения почвы тем выше, чем больше значение коэффициента опасности превышает единицу

$$K_0 = \frac{C}{\text{ПДК}} \quad (4.16)$$

где C - фактический уровень содержания контролируемых веществ в почве, мг/м³, ПДК - предельно-допустимая концентрация вещества в почве.

Оценка опасности загрязнения любым токсикантом должна проводиться с учетом буферности почвы, влияющей на подвижность химических элементов, что определяет их воздействие на контактирующие среды и доступность растениям. Чем меньшими буферными свойствами обладает почва, тем большую опасность представляют ее загрязнения химическими веществами. При одном и том же значении K_0 опасность загрязнения будет больше для почв с кислым значением рН, меньшим содержанием гумуса и более легким механическим составом.

При оценках воздействия нефтегазопромысловых предприятий, регламентации их деятельности, организации системы мониторинга, планировании реабилитации природных комплексов принципиальное значение имеют типы загрязнений.

Литосферное загрязнение может быть вызвано проливом нефтепродуктов, пылью, органическими растворами и растворами металлов, изменением геотермического режима, проведением взрывов.

Под *устойчивостью* природных систем понимается их способность противостоять техногенным воздействиям или способность возвращаться к исходным структуре и функциям после снятия техногенных нагрузок.

Для оценки воздействия количества поллютантов, поступающих в организм, используются также гигиенические нормативы загрязнения — *предельно-допустимые концентрации (ПДК)*. Это максимальное содержание вредного вещества в природном объекте или продукции (воде, воздухе, почве, пище), за определенный период еще не влияющее на здоровье человека или другие организмы. ПДК устанавливают для отдельных химических элементов и соединений.

Задача 6. Оцените степень опасности употребления в пищу моркови, выращенной на почве, содержащей 100 мг/кг бора, если в морковь переходит 3 % бора, а урожай моркови 300 ц/га. При содержании бора менее 1 мг/кг веса человека в организме ощущается его дефицит, а при 190 мг/кг - наблюдается токсическое действие. Ежедневная норма поступления бора в организм - 10 мг/кг. Принять ежедневное потребление моркови - 300 г. Плотность почвы - 1,4 кг/дм³, глубина пахотного слоя почвы - 40 см. Дать токсикологическую характеристику соединений бора.

Решение.

Определим сколько бора $M(B)$ переходит из почвы в 1 кг моркови:

$$M(B) = C(B) \cdot n \cdot q_1 \cdot q_2 \text{ мг/кг, (4.17)}$$

где C_B - концентрация бора в почве, мг/кг; n - доля бора, переходящая в морковь; q_1 - вес моркови, собираемой с 1 м² почвы, кг/м² ;

$$q_1 = h \cdot S \cdot \rho, \quad (4.18)$$

где h - глубина пахотного слоя, м ($h = 0,4$ м); S - площадь, m^2 ($S = 1 m^2$); ρ - плотность почвы, kg/m^3 ;

$$q_1 = 0,4 \cdot 1 \cdot 1,4 \cdot 10^3 = 560 \text{ кг/м}^2;$$

q_2 - урожай моркови с площади в один m^2 , kg/m^2 .

$$MB = 100 \cdot 0,03 \cdot 560 \cdot 3 = 5040 \text{ мг/кг}.$$

Определим сколько бора поступает в организм человека ежедневно:

$$P_b = (5040 \cdot 0,3) / 70 = 21,6 \text{ мг/кг веса человека}.$$

Ответ: Количество бора превышает ежедневную норму, но значительно меньше концентрации, при которой возникают необратимые процессы в организме.

Миграция химических элементов

Степень загрязнения окружающей среды токсикантами во многом определяется их химически активными миграционными формами и механизмом миграции.

Миграция химических элементов (*migratio* – перемещение, лат) – перемещение химических элементов и их соединений под действием различных факторов, что сопровождается их концентрированием или рассеянием

Нормой распространения отдельного элемента в данной геосфере является кларк (среднее содержание). В ходе миграции совершается отклонение концентраций элемента от кларка то в сторону рассеяния, то в сторону накопления.

Кларк - среднее содержание элемента в литосфере. Термин был предложен А.Е. Ферсманом в 1923 г. в честь американского ученого Ф.У. Кларка, посвятившего свою жизнь вычислению средних показателей содержания химических элементов в литосфере и других природных средах.

Среднее содержание химических элементов в земной коре (слой А) впервые определил американский геохимик Ф. Кларк (табл. 17).

Для количественной оценки распределения химических элементов в земной коре В.И. Вернадский ввел понятие кларк концентрации K_K :

$$\text{объемный}^{**} \quad K_K = A/K, \quad (4.19)$$

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

Одним из важных показателей миграции является ионный потенциал (W/R) или ионный потенциал Картледжа: заряд иона/радиус*10 (если радиус выражается в нм).

$$P_K = (Z/10R_i). \quad (4.20)$$

Таблица 17 - Кларки важнейших химических элементов земной коры

Элемент	Кларк		Элемент	Кларк	
	Массовый* , %(мас.)	объемный** %(об.)		массовый* , %(масс.)	объемный** %(об.)
Кислород	47,0	91,97	Калий	2,50	2,14
Кремний	29,5	0,89	Натрий	2,50	1,60
Алюминий	8,05	0,77	Магний	1,87	0,56
Железо	4,65	0,68	Титан	0,45	0,26
Кальций	2,96	1,48			

* Массовые кларки по А.В. Виноградову.

** Объемные кларки по В. Гольдшмидту.

По показателю Картледжа элементы объединяются в 3 группы:

1. P_K до 3-х. Элементы легко переходят в ионные растворы и не образуют комплексных ионов.

2. P_K 3-12. Элементы (их иногда называют гидролизатами) как правило, дают труднорастворимые гидролизованные и сложные комплексные ионы.

3. $P_K > 12$. Эти элементы при соединении с кислородом, часто образуют растворимые комплексные ионы.

Ионный потенциал – отношение валентности к радиусу W/R , чем он выше, тем ион больше склонен являться активным ионизатором. При свободной миграции с увеличением радиуса дальность миграции возрастает, а при диффузии – уменьшается.

Термин "кларк" поначалу использовался учеными только для определения содержания элементов в литосфере, отдельных типах горных пород. Позднее в связи с расширением возможностей аналитических методов

он стал применяться шире – для обозначения среднего химического состава вод, почв, биоты.

Почвы Земли несколько отличаются от литосферы по содержанию химических элементов. На химический состав почвы оказывают влияние процессы биологического поглощения и водной миграции. Высшие растения обеспечивают круговорот химических элементов в системе почвы, синтез органического вещества. В результате отмирания растений и разложения органических остатков высвобождаются элементы, которые накапливаются в верхних горизонтах почв. Прежде всего это биофильные элементы: N, C, O, H, K, P, S, Cu, Co, Mn, Zn и др. Состав химических элементов в почве значительно колеблется в зависимости от материнской породы почвообразования.

На различных территориях почвы формируются в результате глубокого выветривания пород, при этом выщелачиваются преимущественно подвижные соединения щелочных и щелочноземельных металлов и связанные с ними микроэлементы. В ходе почвообразования выносятся вниз по профилю Ca, Na, K, Mg, Fe, Ni, Cu и др. С органическим веществом почвы связываются Fe, K, Mn, Cu.

Задача 7. Используя данные таблицы 13, рассчитайте мольное соотношение атомов кислорода и кремния в земной коре.

Решение. Массовые кларки кислорода и кремния в земной коре равны 47 и 29,5 % (мас.) соответственно. Атомные массы кислорода и кремния равны 16 и 28 соответственно. Количество молей атомов кислорода и кремния в 100 г земной коры определяется из следующего выражения:

$$n = m / A, \quad (4.21)$$

где n – количество молей; m – масса элемента в 100 г земной коры, г; A – молекулярная масса атомов кислорода или кремния, г / моль.

Следовательно, количество молей кислорода $n(O)$ и кремния $n(Si)$ будет равно:

$$n(O) = m(O)/A(O) = 47,0/16 = 2,9 \text{ (моль)}.$$

$$n(Si) = m(Si)/A(Si) = 29,1/28 = 1,1 \text{ (моль)}.$$

Тогда мольное соотношение атомов кислорода и кремния в земной коре равно:

$$n(\text{O})/n(\text{Si}) = 2,9/1,1 = 2,6$$

Ответ: мольное соотношение атомов кислорода и кремния в земной коре равно 2,6.

Водная миграция химических элементов

Показатели, характеризующие водную миграцию, в зависимости от применяемых методов расчета объединяются в три группы.

Показатели 1-й группы характеризуют содержание растворенных солей в водах (M – общая минерализация, мг/дм³) и содержание основных ионов (химический состав вод, мг/дм³). К основным ионам относят обычно 7 компонентов солевого состава вод: катионы Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ и анионы HCO_3^- (гидрокарбонат-ион), SO_4^{2-} (сульфат-ион), Cl^- (хлорид-ион).

Показатели 2-й группы характеризуют балансовые соотношения между приходом и расходом химических элементов в природных системах в процессе водной миграции. Основные из таких показателей: $P_{\text{и}}$ (ионный сток) – произведение концентрации химического соединения или иона в речных водах на величину водного стока реки за год; $K_{\text{и}}$ (коэффициент гидрогеохимической активности) – отношение количества элемента, выносимого стоком, к количеству элемента, поступающего с осадками на данную территорию.

Показатели 3-й группы характеризуют интенсивность водной миграции элементов, их расчет основан на сопоставлении химического состава вод и осадочных пород. Это показатели: T (талассофильность) – отношение содержания элемента в водах Мирового океана к кларку литосферы; $K_{\text{х}}$ (коэффициент водной миграции) – отношение содержания элемента в минеральном остатке природных вод к его содержанию в горных породах.

Сопоставление состава вод и пород было предложено К. Х. Смитом и развито Б. Б. Польшовым. Установлено, что элементы вымываются из пород с различной скоростью, составлены ряды элементов согласно снижению их водной миграционной активности:

Cl, S > Ca, Na, K, Mg > P, Mn > Fe, Al, Ti > Si.

Водные мигранты подразделяются на две группы: по степени подвижности и кроме того на катионогенные и анионогенные элементы. Подвижность определяется коэффициентом водной миграции (отношение содержания химического элемента в минеральном остатке воды к его содержанию во вмещающих породах) (табл. 18).

$$K_x = \frac{m_x \cdot 100}{n_x \cdot a} \quad (4.22)$$

где m_x – содержание элемента в воде, мг/дм³; n_x – кларк этого элемента в литосфере, %; a – минерализация воды, мг/дм³.

Таблица 18 - Растворимые формы макроэлементов в речной воде и коэффициенты свободной миграции (по Добровольскому 1994)

Форма частицы	Средняя концентрация		Глобальный поток потерь, 10 ³ т/год	Коэффициент водной миграции, K_w
	в воде мг/л	содержание в соли, %		
Cl ⁻	6,4	5,33	262400	313,0
SO ₄ ²⁻	12,0	10,00	492000	-
S ²⁻	3,96	3,30	162360	82,5
HCO ₃ ⁻	58,5	48,75	2398500	-
Ca ²⁺	13,0	10,80	533000	4,6
Mg ²⁺	3,3	2,75	132300	2,3
Na ⁺	4,5	3,75	184500	1,7
K ⁺	1,5	1,25	61500	-
NO ₃ ⁻	1,0	0,83	41000	0,5
SiO ₂	13,1	10,9	537100	-
Si	5,7	4,78	233700	0,15

По интенсивности водной миграции все химические элементы можно разделить на 4 группы:

1. очень сильной миграции (от 10 до 100 и более): Cl, N, S, J, Br, Ag, Sb, Nb, Se, Cd
2. сильной миграции (от 1 до 10): As, B, Mo, Ca, Zn, Sr, Cu, Mg, Na, Sn, F
3. средней миграции (от 0,1 до 1): U, P, Ni, Li, Pb, K, Co, Ba, Cr, Y, Si, Fe, Mn, V.
4. слабой и очень слабой (от 0,01 и менее и до 0,1): Al, Th, Ga, Ti, Sc

Задача 8. В воде реки содержание кремния составляет 10⁻² г/л, цинка 5·10⁻⁵ г/л. Содержание цинка в горной породе дренируемой этой рекой –

$8,3 \cdot 10^{-3} \%$, а кремния – $29,5 \%$. Минерализация – $0,5$ г/л. Определить, какой из элементов мигрирует интенсивнее.

Решение. Определим коэффициент интенсивности водной миграции для кремния и цинка по формуле (4.14):

$$K(\text{Zn}) = \frac{5 \cdot 10^{-5} \cdot 100}{8,3 \cdot 10^{-3} \cdot 0,5} = 1,2$$

$$K(\text{Si}) = \frac{10^{-2} \cdot 100}{29,5 \cdot 0,5} = 0,07$$

Для определения более интенсивного мигранта найдем отношение их коэффициентов интенсивности водной миграции

$$\frac{K(\text{Zn})}{K(\text{Si})} = \frac{1,2}{0,07} = 17$$

Ответ. цинк мигрирует в 17 раз интенсивнее кремния, хотя кремния в воде больше, чем цинка.

Миграция происходит под действием различных процессов. Это вулканическая деятельность и другие процессы, вызванные мантийной конвекцией; процессы гипергенеза, т.е. преобразования горных пород на поверхности Земли (к которым относится, в частности, физическое, химическое и биологическое выветривание); процессы литогенеза, т.е. образования осадочных пород (в том числе в результате химического осаждения растворенных в воде веществ или деятельности организмов); механическое перемещения веществ с потоками воды и воздуха; обмен веществом с космическим пространством (поступление с метеоритами, потери из атмосферы) и другие.

Биосфера принимает участие во многих из выше перечисленных процессов. Перераспределение элементов также происходит под влиянием промышленности, сельского хозяйства, строительства. В связи с этим говорят о *техногенезе – совокупности геохимических и геофизических процессов, связанных с деятельностью человека и включающих: извлечение химических элементов из природных сред и их концентрирование; перегруппировку химических элементов, изменение химического состава соединений,*

содержащих эти элементы, создание новых химических веществ; рассеивание вовлеченных в техногенез элементов в окружающей среде.

Среднее содержание элемента в земной коре в данном регионе формирует *геохимический фон* этого региона. Участки с повышенным содержанием элемента по сравнению со среднерегиональным называют *геохимическими аномалиями*. Часто они связаны с залежами руд, окруженными ореолами рассеяния главных рудообразующих элементов и элементов-спутников. Состав пород влияет на состав грунтовых вод, почв, организмов.

Выделяют несколько типов миграции:

1. *Механическая миграция* (механогенез) происходит под действием работы рек, течений, ветра, ледников, вулканов, тектонических сил и других подобных факторов (сползание грунта по склону – тоже вид механической миграции).

2. *Физико-химическая миграция* включает в себя процессы растворения, диффузии (в воде, воздухе), конвекции, фильтрации (в горных породах, почве), сорбции (адсорбции, абсорбции, ионного обмена).

3. *Биогенная миграция* представляет собой захват и удерживание элементов живыми организмами.

4. *Техногенная миграция* связана с хозяйственной деятельностью человека. Ее процессы делят на две группы. К первой группе относят процессы, унаследованные от биосферы (хотя и с некоторыми изменениями).

Ко второй группе относят процессы, чуждые биосфере. Это изготовление веществ, в биосфере не встречающихся – например, металлов (железа, никеля, хрома, которые в природе существуют в виде солей, оксидов, гидроксидов), искусственных полимеров (пластмасс), радиоактивных изотопов.

Факторы, определяющие устойчивость природных систем подразделяют на три группы:

1. Факторы, определяющие интенсивность выноса и рассеяния продуктов техногенеза.

1.1. Возможные показатели рассеяния и выноса продуктов техногенеза из атмосферы

1.2. Возможные показатели скорости миграции и выноса продуктов техногенеза из почв и проточных водоемов.

Таковыми показателями являются: осадки (по сезонам), скорость ветра (по сезонам), сток (по сезонам), соотношение испаряемости и садков, положение территории в каскадной системе, механический состав почв и грунтов.

2. Факторы, определяющие интенсивность метаболизма продуктов техногенеза.

2.1. Возможные показатели энергии разложения вещества

2.2. Возможные показатели скорости разложения вещества.

Таковыми показателями являются: сумма солнечной радиации в год, сумма температур больше нуля, количество ультрафиолетовой радиации, количество гроз в год, опадо-подстилочный индекс, интенсивность фотохимических реакций.

3. Факторы, определяющие возможность и интенсивность закрепления в ландшафтах продуктов техногенеза или их метаболизма.

3.1. Возможные показатели интенсивности закрепления продуктов техногенеза в почвах, грунтах.

3.2. Количество элементов, участвующих в техногенных потоках.

Таковыми показателями для основных депонирующих сред (почвы и грунтов) являются емкость почвенного поглощающего комплекса, исходная емкость грунтов, кислотнo-щелочные условия, окислительно-восстановительные условия, сорбционная емкость, количество гумуса, тип геохимической арены (открытая - закрытая, контрастная - неконтрастная), геохимические барьеры, минеральный состав почв и грунтов.

Миграцию химических элементов (как работу) можно выразить через произведение экстенсивных и интенсивных параметров. Интенсивность миграции элемента в данной системе (P_x) - это количество элемента, которое переходит в подвижное состояние в единицу времени отнесенное к единице

количества вещества элемента "X" в системе. Если в системе общее количество атомов "X" равно B_x и за время dt мигрировало dB_x , то скорость миграции равна dB_x/dt . Однако она ещё не характеризует интенсивность миграции, т.к. не учитывает общую массу атомов элемента X. Учтя общую массу элемента X $\rightarrow B_x$ и разделив скорость на B_x получим интенсивность миграции

$$P_x = \frac{1}{B_x} \frac{dB_x}{dt} \quad (4.23)$$

Обозначив dB_x/B_x (бесконечная малая величина) через du ,

$$P_x = \frac{du}{dt} \quad (4.24)$$

получим:

$$du = P_x dt \quad (4.24)$$

где, du - произведение интенсивности миграции на бесконечно малый промежуток времени dt , в течение которого интенсивность сохраняет значение P_x ; du –элементарный импульс миграции; u – импульс миграции, он представляет собой сумму элементарных импульсов за промежуток времени $t_2 - t_1$;

$$u = \int_{t_1}^{t_2} P_x dt \quad (4.26)$$

Для определения u необходимо знать зависимость интенсивности миграции от времени, которая в большинстве случаев неизвестна. Но, приняв, что в изучаемом процессе интенсивность миграции $P_x = \text{const}$, уравнение интегрируется:

$$u = P_x(t_2 - t_1) \quad (4.27)$$

Или принимая $t_1 = 0$

$$u = \int_{B_1}^{B_2} \frac{dB}{B} \text{ или } u = \ln(B_2/B_1); \quad (4.28)$$

преобразовав получим:

$$B_2 = B_1 e^u = B_1 e^{P_x(t_2 - t_1)} \quad (4.29)$$

где B_1 - содержание элемента X в системе до начала изучаемого процесса в момент времени t_1 ; B_2 - количество элемента в системе к моменту времени t_2 . Зависимость количества элемента "X" в системе передается экспонентой.

Из уравнения интенсивности миграции следует, что R_x уменьшается с увеличением B т.е. содержанием элемента в "X" системе. Это объясняется (используя закон действия масс); чем меньше содержание элемента в природных системах, тем меньше возможностей для образования насыщенных растворов, самостоятельной минеральной фазы, больше возможностей для миграции (при сравнении элементов с близкими химическими свойствами), (т.е. редкие элементы мигрируют интенсивнее, чем распространенные, близкие им по химическим свойствам).

Когда катионы попадают в приповерхностные условия, вследствие, например, подземного захоронения сточных вод или выщелачивания отходов на поверхности земли, на их последующую миграцию большое влияние оказывают катионообменные и сорбционные процессы.

Если ионообменная реакция протекает быстро и обратимо и концентрация сорбируемого вещества мала, по сравнению с общей концентрацией катионов в растворе, то скорость продвижения "фронта" сорбируемого вещества определяется уравнением:

$$v_M = \frac{v}{1 + \frac{\rho}{n} K_d} \text{ или } v_M = \frac{v}{n + \rho K_d} \quad (4.30)$$

где v_M – скорость миграции катиона $L T^{-1}$, v – скорость движения или миграции воды (действительная скорость фильтрации $u = v/n$) $L T^{-1}$, ρ – плотность скелета породы $M L^{-3}$, v – скорость фильтрации $L T^{-1}$, n – пористость, K_d – коэффициент распределения линейной изотермы сорбции Генри $L^3 M^{-1}$.

Выражение

$$R_f = 1 + \frac{\rho}{n} K_d \quad (4.31)$$

называется коэффициентом (фактором) замедления, показывающий во сколько раз мигрант движется медленнее воды.

А.И. Перельман предложил интенсивность миграции химических элементов определять, исходя из следующей формулы:

$$I = m/(t C_k^{-1}), \quad (4.32)$$

где I – интенсивность миграции; m – масса мигрирующего элемента; t – промежуток времени существования миграции; C_k – кларковое или местное фоновое содержание элемента в рассматриваемой части биосферы.

Одним из критериев устойчивости ландшафтов является совместимость или несовместимость техногенных и природных геохимических потоков.

1. Техногенное воздействие совместимо с направлением природных процессов, ускоряет их. Возникающая техногенная модификация ландшафта будет устойчива. Например; воздействие кислых осадков на кислые почвы. Это воздействие приводит к усилению процесса подзолообразования, изменения будут устойчивыми и при неизменных природных условиях необратимыми. В аридных условиях воздействие минерализованных пластовых вод приводит к усилению галогенеза и формированию устойчивых техногенных галоморфных ландшафтов.

2. Техногенное воздействие несовместимо с ландшафтообразующими процессами. Ландшафт обладает свойством буферности и создание техногенных модификаций будет составлять продолжительное время и формирующиеся ландшафты будут неустойчивыми. Например, воздействие кислых дождей на щелочные почвы будет приводить к нейтрализации почв, пока не исчерпается запас карбонатов, только после этого техногенная трансформация ландшафта.

Для характеристики локальных техногенных аномалий используют коэффициент техногенной концентрации или аномальности (K_k), представляющий собой отношение содержания элемента в рассматриваемом аномальном объекте к его фоновому содержанию в незагрязненных ландшафтах. Ю.Е. Саеком предложен суммарный показатель загрязнения (K_c), который характеризует полиэлементные аномалии и равен сумме K_k со значением больше 1.

$$K_c = \sum K_k - (n - 1), \quad (4.33)$$

где K_k – коэффициенты концентрации техногенных элементов больше 1, n – число элементов с K_k больше 1. Суммарные показатели определяются для

различных компонентов ландшафта – почв, снега, растений, донных отложений.

Количество поступающих в экосистему химических веществ из антропогенных источников зависит от степени вовлечения их человеком в производственный процесс. Потребность общества в различных веществах неодинакова. Однако оценить ее на основании абсолютных количеств использования этих веществ трудно. Более информативными оказываются относительные показатели.

Причины высокого потребления человеческим обществом разные для разных химических элементов. Наибольший уровень технофильности установлен для углерода, основного компонента органических веществ. Углерод-содержащие природные органические вещества составляют основу различных видов топлива. Уголь, нефть, газ, будучи аккумуляторами солнечной энергии, во все времена активно использовались как топливо. Масштабы ежегодной добычи угля, нефти измеряются миллиардами тонн. Высоко потребление человеком хлорида натрия, помимо производственных целей эта соль потребляется человеком с пищей. Высокий уровень технофильности имеет золото, являющееся мерой стоимости людского труда. Ценность золота как международной валюты обусловлена его высокой химической инертностью. Высокий показатель технофильности у многих элементов, которые содержатся в горных породах в низких количествах, но широко применяются в различных производствах (Bi, Sb, Pb, Mo, W, Sn, N, Cr, Cu, S, Zn, P, Ca).

4.1 Вопросы к практическому занятию по теме "

Распространение загрязняющих веществ в атмосфере, гидросфере, педосфере. Миграция химических элементов "

1. Техносфера и окружающая среда. Классификации загрязнителей.
2. Техногенез. Показатели техногенеза.

3. Виды и типы миграции химических элементов.
4. Формы миграции химических элементов. Факторы миграции
5. Распределение химических соединений между воздухом, водой и почвой
6. Токсичные соединения в быту. Способы предотвращения и методы ликвидации аварийных ситуаций
7. Особо опасные органические соединения в окружающей среде. Полиароматические углеводороды, бензпирен, пестициды. Полихлорированные бифенилы, дибензофураны, диоксины
8. Загрязнение почвы пестицидами. Связывание пестицидов почвой и их превращение.

Литература

Трифонов К.И., Девисилов В.А. Физико-химические процессы в техносфере : учебник. / К.И. Трифонов, В.А. Девисилов.– М.: Форум: Инфра – М, 2010. - 240 с. (Гл.1, 4)

4.2 Задачи к теме "Распространение загрязняющих веществ в атмосфере, гидросфере, педосфере. Миграция химических элементов"

Задача 1. Допустимая концентрация винилхлорида C_2H_3Cl в воздухе химического предприятия равна $2,05 \cdot 10^{-6}$ г/л. Сколько молекул и сколько моль винилхлорида содержится в 1 л воздуха при такой концентрации?

Задача 2. В питьевой воде некоторой местности обнаружен хлорорганический пестицид – ДДТ с концентрацией, равной утроенному значению его ПДК в воде, которая составляет 0,002 мг/л. Рассчитать риск угрозы здоровью человека, пьющего эту воду в течение одного года (T_p). Учесть, что ежегодно этот человек уезжает из данной местности в отпуск, в котором проводит в среднем 30 дней. Пороговая мощность дозы ДДТ при попадании в организм с водой составляет $5 \cdot 10^{-4}$ мг/(кг·сут). Скорость

поступления воды в организм человека $v = 2$ л/сут. Количество дней в году, в течение которых происходит воздействие токсиканта $f = 335$ сут/год. Средний вес человека равен $P = 70$ кг. Усредненное время воздействия токсиканта или средняя продолжительность возможного воздействия токсиканта за время жизни человека (T), принимаемое равным 30 годам (10950 сут).

Задача 3. В питьевой воде обнаружены весьма токсичные тяжелые металлы – кадмий и ртуть, причем их содержание равно значениям соответствующих ПДК в питьевой воде. Эти значения равны 0,001 мг/л для кадмия и 0,0005 мг/л для ртути. Каков индивидуальный риск угрозы здоровью, если человек будет пить такую воду в течение 10 лет? На протяжении каждого года действие токсикантов длится в среднем 300 дней. Пороговая мощность дозы составляет $5 \cdot 10^{-4}$ мг/(кг·сут) для кадмия и $3 \cdot 10^{-4}$ мг/(кг·сут) для ртути. Скорость поступления воды в организм человека $v = 2$ л/сут. Средний вес человека равен $P = 70$ кг. Усредненное время воздействия токсиканта или средняя продолжительность возможного воздействия токсиканта за время жизни человека (T), принимаемое равным 30 годам (10950 сут).

Задача 4. Мышьяк, содержащийся в средстве для борьбы с/х вредителями (пестициде) массой 1,22 г, путем соответствующей химической обработки превратили в AsO_4^{3-} . Затем титровали раствором, содержащим Ag^+ , и получили осадок Ag_3AsO_4 . Для достижения точки эквивалентности этого титрования понадобилось 25,0 мл раствора с концентрацией ионов серебра 0,102 моль/л. Каково содержание мышьяка (в %) в данном пестициде?

Задача 5. Какой процесс – растворение или осаждение гипса – будет происходить при его контакте с природной водой, в которой активности катионов кальция и анионов SO_4^{2-} составляют $10^{-3,5}$ и $10^{-2,2}$ моль/л соответственно? Температура и давление соответствуют стандартным условиям.

Задача 6. Оцените степень опасности отравления кадмием, если при выкуривании одной сигареты в организм курильщика с дымом поступает 10 мкг Cd. Заядлый курильщик выкуривает за день 35 сигарет. Предельно-

допустимая среднесуточная концентрация Cd в воздухе 10 мкг/м³. Известно, что вдыхание паров и пыли, содержащей 3 мг/м Cd, в течение шести часов приводит к острому отравлению. Через какое время отравление может произойти у заядлого курильщика, если пренебречь процессами выведения Cd из организма?

Задача 7. Исходя из величин кларка, определить, какой химический элемент мигрирует интенсивнее в таежном ландшафте: железо или кремний? В частности, в профиле подзолистой почвы. Известно, что масштаб миграции Fe³⁺ $m_1 = 326$ мг/м², а кремния $m_2 = 3108$ мг/м²; Кларки железа и кремния в почве соответственно составляют 2,7 % и 54 %. Сухой остаток в природной воде равен 0,22 г/л.

Задача 8. Определите степень загрязненности реки Оби, используя следующие данные по загрязняющим веществам:

	Содержание химических элементов, мкг/л	Фон	Среднее содержание химических элементов в питьевой воде, мкг/л	ПДКр.х.
Cu	5,0	0,1	7,0	10,0
Zn	19	12	20	10,0
V	0,5	1,0	1	1,0
Mn	9,0	20,0	10	10,0
Ni	3,0	0,5	2,5	10,0
Mo	0,6	1,0	1,0	1,2

5 РАДИОНУКЛЕИДЫ В ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Ионизирующим называется излучение, взаимодействие которого с атомами среды приводит к образованию ионов разного знака. Различают непосредственное ионизирующее излучение (состоящее из заряженных частиц с энергией, достаточной для ионизации атомов при столкновении) и косвенное ионизирующее излучение (состоящее из незаряженных частиц и квантов, которые могут создавать непосредственное ионизирующее излучение и (или) вызывать ядерные превращения). Источники ионизирующего излучения – среда, объект или техническое устройство, испускающее или способное в определенных условиях испускать, ионизирующее излучение. Источники ионизирующего излучения формируют радиационный фон в среде, у земной поверхности на открытой местности, вокруг объектов или внутри зданий или сооружений.

Радиационный фон у поверхности Земли складывается из космического излучения, излучения от радионуклидов, содержащихся в земной коре, почве и других объектах внешней среды - естественных радионуклидов (ЕРН), излучения от ЕРН, повышенного в результате добычи и (или) переработки значительных количеств минерального сырья, технологически измененный (как правило, повышенный) фон от ЕРН, излучения от искусственных радионуклидов (ИРН), образовавшихся в результате деятельности человека (ядерные взрывы, сбросы и выбросы предприятиями ядерного топливного цикла и др.).

Фоновое облучение живых организмов космическим излучением, излучением от ЕРН, содержащихся в самом организме и окружающей среде, в большинстве случаев превосходит излучение от других источников. Фоновое излучение сопровождало всю историю возникновения и развития жизни на Земле, являясь важным фактором мутагенеза, существенного для эволюции живых организмов в биосфере.

Техногенное повышение радиационного фона от ЕРН и ИРН может привести к отрицательным и (или) даже губительным последствиям для живых организмов.

В результате распада урана и тория и выщелачивания их вмещающих пород в нефти постоянно образуются радионуклиды радия. В сжиженном состоянии нефть находится в природных ловушках, интенсивного обмена радием между нефтью и подпирающими ее водами нет (кроме зоны контакта вода-нефть) и в результате имеется избыток радия в нефти. При разработке месторождения пластовые и закачиваемые воды интенсивно поступают в нефтяной пласт, поверхность раздела вода-нефть резко увеличивается, и в результате радий уходит в поток фильтрующихся вод.

В результате вытеснения нефти водой наступает равновесие радия между водой и нефтью. Содержание радия в пластовой воде $A(\text{Ra})_н$ при этом равно

$$A(\text{Ra})_н = A(\text{Ra})_н / K \quad (5.1),$$

где $A(\text{Ra})_н$ – содержание радия в безводной нефти (примерно 280 Бк/м^3), K – равновесный коэффициент распределения радия между нефтью и водой (примерно $2,9 \cdot 10^{-4}$). Таким образом, в результате перераспределения радионуклидов радия между фазами при вытеснении нефти вверх в воде содержание радия достигает $\sim 10^6 \text{ Бк/м}^3$ и более.

В водах нефтяных месторождений радий всегда присутствует совместно с близким по химическим свойствам барием. Барий и радий обычно находятся в растворенном состоянии, но при повышенном содержании в воде сульфат-ионов происходит соосаждение их в виде радиобария $\text{Ba}(\text{Ra})\text{SO}_4$. Такое повышение концентрации сульфат-ионов имеет место при заводнении пластов закачиваемыми и пластовыми водами. При подъеме жидкости по стволу скважины происходит выпадение радиобария на поверхности технологического оборудования (ствола скважины, насосного оборудования, резервуаров и т.п.). Объемная активность водонефтяной смеси поступающей на поверхность, такова, что ее можно отнести к жидким радиоактивным отходам, а трубы и

другое оборудование с осажженным на них радиобарием – к твердым радиоактивным отходам.

При этом материнских радионуклидов ^{238}U , ^{222}Rn в пластовых водах нефтяных месторождений очень мало, арматура и земная поверхность ими практически не загрязнены.

Объемная активность поступающей на поверхность водонефтяной смеси – 10 Бк/л по ^{226}Ra и 14 Бк/л по ^{228}Ra , содержания ^{238}U и ^{222}Rn очень низкие, содержание продуктов распада ^{226}Ra (^{222}Rn , ^{210}Bi , ^{210}Po) ~ 37 Бк/л.

Таким образом, при нефтедобыче происходит радиоактивное загрязнение:

- а) сбросных пластовых дебалансных вод (полей орошения и фильтрации);
- б) технологического оборудования;
- в) шлаков и отложений, удаленных из установок при ремонте;
- г) металлолома, реализуемого организациями и населением;
- д) земной поверхности в результате пролива обводненной нефти и пластовой воды под нефтепроводом и водоводом;
- е) грунтовых вод;
- ж) приземного слоя атмосферы (в результате выделения радона с загрязненной территории и сжигания газа в факелах) и др.

Для природного газа существенное значение имеет содержание в нем радона. Типичное содержание ^{222}Rn в природном газе ~ 1000 Бк/м³. В действительности вариации содержания ^{222}Rn очень широкие.

Закон радиоактивного распада радионуклида в источнике (уменьшение активности со временем)

$$A(t) = A_0 \cdot e^{\frac{-0,693t}{T_{1/2}}} \quad (5.2)$$

где A_0 – активность радионуклида в источнике в начальный момент времени $t = 0$.

Закон накопления числа радиоактивных ядер $N(t)$: при постоянной скорости их образования ν_0 и начальном значении $N(0) = 0$

$$N(t) = \frac{\nu_0}{\lambda} (1 - e^{-\lambda t}) \quad (5.3)$$

При распаде ядра может образоваться ядро нового нуклида в нестабильном состоянии, при распаде нового нуклида также может образоваться нестабильное ядро и т.д., пока цепочка распадов не закончится устойчивым (стабильным) нуклидом. Принято называть первичное ядро материнским, вторичные – дочерними.

Соотношение между активностью A и числом радиоактивных атомов $N(t)$, имеющих в источнике в данный момент времени t ,

$$A(t) = \lambda N(t), \quad (5.4)$$

где λ – постоянная распада, характеризующая вероятность ядерного превращения одного атома в единицу времени, s^{-1} .

Активность радионуклида в источнике A – отношение числа спонтанных ядерных переходов dN из определенного энергетического состояния ядра радионуклида в источнике за интервал времени dt к этому интервалу:

$$A = \frac{dN}{dt} \quad (5.5).$$

Единица активности радионуклида – беккерель (Бк), физическая размерность $[1/s]$.

Период полураспада $T_{1/2}$ – время, в течение которого распадается (испытывает ядерные превращения) половина атомов радионуклида, с. Период полураспада $T_{1/2}$ связан с постоянной распада λ соотношением

$$\lambda = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} \quad (5.6)$$

Активность A [Бк] радионуклида, имеющего массу m [г], период полураспада $T_{1/2}$ [с] и атомную массу M ,

$$A = \frac{m}{M \cdot T_{1/2}} \ln 2 \quad (5.7)$$

Задача 1. Какова активность (без учета дочерних продуктов) а) $1 \text{ г } {}^{226}_{88}\text{Ra}$ ($T_{1/2} = 1600$ лет) и б) $1 \text{ г } {}^{238}_{92}\text{U}$ ($T_{1/2} = 4,47 \cdot 10^9$ лет)? Во сколько раз активность ${}^{226}_{88}\text{Ra}$ больше активности ${}^{238}_{92}\text{U}$?

Решение.

Найдем число радиоактивных атомов $N = \frac{N_A m}{M}$

$$N(\text{U}) = 2,53 \cdot 10^{21} \quad N(\text{Ra}) = 2,66 \cdot 10^{21}$$

$$l(\text{U}) = 3,16 \cdot 10^{-10} \quad l(\text{Ra}) = 8,84 \cdot 10^{-4}$$

$$A(\text{U}) = 7,99 \cdot 10^{11} \quad A(\text{Ra}) = 2,35 \cdot 10^{14}$$

$$A(\text{Ra})/A(\text{U}) = 2,94 \cdot 10^2 = 294 \text{ раза}$$

Ответ. Активности урана и радия равны соответственно $A(\text{U}) = 7,99 \cdot 10^{11}$
 $A(\text{Ra}) = 2,35 \cdot 10^{14}$ Бк. Активность радия в 294 раза больше, чем активность урана.

Задача 2. Определить массу активных атомов нуклида ^{239}Pu ($T_{1/2} = 1,22 \cdot 10^4$ лет) активностью 10^{10} Бк

Решение.

Найдем постоянную распада l из формулы 5.6

$$l = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{0,69}{1,22 \cdot 10^4 \cdot 24 \cdot 365 \cdot 3600} = 1,79 \cdot 10^{-12}$$

Из формулы 5.4 найдем число радиоактивных атомов

$$N = \frac{A}{l} = \frac{10^{10}}{1,81 \cdot 10^{-12}} = 5,52 \cdot 10^{21}$$

Определим массу радиоактивных атомов заданного нуклеида

$$m = \frac{N \cdot M}{N_A} = \frac{239 \cdot 5,52 \cdot 10^{21}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 2,19 \text{ (г)}$$

Ответ. Масса активных атомов плутония равна 2,19 г

Задача 3. Определить в процентах (по массе) состав радиоактивных атомов $^{91}_{40}\text{Zr}$ ($T_{1/2} = 17$ ч) в образце металлического циркония активностью 10^{10} Бк и массой 10 г.

Решение.

Найдем постоянную распада l из формулы 5.6

$$l = \frac{\ln 2}{T_{1/2}} = \frac{0,69}{17 \cdot 3600} = 1,13 \cdot 10^{-5}$$

Из формулы 5.4 найдем число радиоактивных атомов

$$N = \frac{A}{l} = \frac{10^{10}}{1,13 \cdot 10^{-5}} = 8,85 \cdot 10^{14}$$

Определим массу радиоактивных атомов заданного нуклеида

$$m = \frac{N \cdot M}{N_A} = \frac{91 \cdot 8,85 \cdot 10^{14}}{6,02 \cdot 10^{23}} = 1,34 \cdot 10^{-7} \text{ (г)}$$

Определим содержание радиоактивных атомов в образце

$$\omega = \frac{m(\text{Zr})}{m_{\text{об}}} = \frac{1,34 \cdot 10^{-7}}{10} 100\% = 1,34 \cdot 10^{-6} \%$$

Ответ. Содержание радиоактивных атомов в образце равно $1,34 \cdot 10^{-6} \%$

Возможны два подхода к расчету миграции радиоактивных частиц:

1) оценка максимально возможных значений коэффициента перехода K_s "выпадения из атмосферы - пероральное поступление в организм человека" для каждой отдельно взятой пищевой цепи с последующим суммированием полученных таким образом экстремальных оценок для всех цепочек, не взирая на то, что для каждой из них максимумы реализации могут приходиться на различные моменты времени выпадения;

2) расчет суммарного по всем пищевым цепочкам коэффициента перехода K_s в зависимости от момента выпадения в течение вегетативного периода года и поиск его максимума для совокупности всех характерных для данной местности пищевых путей.

Первый подход более прост, но практически всегда дает завышенные оценки. Согласно ему в течение какого-либо, достаточно продолжительного периода последовательно перебирают все реализовавшиеся условия рассеяния, и с учетом всех факторов влияния для каждой точки местности ищется максимальная реализация искомой характеристики (интеграла концентрации в воздухе, выпадения на землю, ожидаемых доз облучения).

Предполагается, что:

- выброс кратковременный и его продолжительность настолько мала, что за время реализации условия рассеяния выбрасываемой примеси не меняются;
- оценки всех характеристик радиационной обстановки в каждой точке местности являются максимально возможными для совокупности разнообразных условий рассеяния выброса и формирования ожидаемых доз;

- имеется начальное разбавление выброса, приводящее к тому, что удельная активность выбрасываемой газо-воздушной смеси C_v^0 , Бк/м³, ограничена. Обычно это означает, что вышедшая из оборудования активность изначально перемешивается с воздухом внутри какого-либо помещения здания объемом V_0 , м³. Последний можно определить по формуле

$$V_0 = \frac{Q_0}{C_v^0} \quad (5.8)$$

где Q_0 - интегральная величина выброса, Бк;

- выброс газо-воздушной смеси происходит не мгновенно, хлопком, а с некоторой конечной скоростью V , м³/сек. Возможны следующие варианты:

- выброс происходит через исправную штатную вентсистему. В этом случае объемная скорость выхода газо-воздушной смеси постоянна;

- выброс происходит не штатно, через проемы здания. При этом объемная скорость истечения газо-воздушной смеси $V(t)$, м³/сек, уменьшаясь изменяется со временем. В этом случае, при расчетах высоты подъема облака предполагается, что объемная скорость выброса неизменна, равна ее значению в момент начала выброса и продолжается эффективное время

$$T_{bf} = \frac{\int_0^{\infty} V(t) dt}{V(0)} \quad (5.9)$$

где $V(0)$ - скорость истечения в начальный момент выброса $t = 0$, м³/сек.

- термический подъем облака выброса происходит по траектории. Его предельная величина при устойчивых условиях ограничена рассчитываемой максимальной высотой подъема облака (в некоторых моделях ее называют "эффективной высотой выброса"). Для неустойчивых и нейтральных условий постепенный подъем облака выброса происходит до высоты слоя перемешивания атмосферы H_z^{max} (фактически - до границы пограничного слоя атмосферы);

- во время движения облака выброса и миграции выпавших радионуклидов во внешней среде происходит распад материнских нуклидов и накопление дочерних изотопов;

- вертикальная дисперсия облака ограничена максимальной величиной σ_z^{max} , связанной с высотой слоя перемешивания атмосферы H_z^{max} формулой

$$\sigma_z^{max} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \cdot H_z^{max} \approx 0,8 H_z^{max} \quad (5.10)$$

- след выпадений на почву формируется как за счет сухого осаждения выброшенных радиоактивных аэрозолей, так и при вымывания их осадками. Последнее приводит к значимым выпадениям под приподнятым источником выброса;

- наряду с тепловым и динамическим подъемом облака выброса происходит "проседание" центра масс его аэрозольной компоненты со скоростью гравитационного оседания аэрозолей V_s . Если дисперсность аэрозолей велика, то за счет этого эффекта и разных скоростей осаждения происходит расслоение облака - "тяжелые" аэрозоли больших размеров осаждаются на более близком расстоянии и быстрее легкой мелкодисперсной компоненты облака;

- при расчетах ожидаемых доз на территории промплощадки возможно только внешнее облучение от облака выброса и следа выпадений на землю, и внутреннее облучения от вдыхания радионуклидов во время прохождения облака выброса;

- при расчете ожидаемых доз в санитарно-защитной зоне в числе прочих следует учитывать и пищевой путь поступления радионуклидов при потреблении местных продуктов питания, выращивание которых в санитарно-защитной зоне санитарными правилами ОСП-72/87 допускается.

Второй способ дает более реальные оценки, но более сложен и неоднозначен. Трудность в том, что для различных радионуклидов моменты выпадения, дающие максимальные оценки перорального поступления, могут быть разными. Например, для короткоживущих радионуклидов критической цепочкой обычно является поступление с листовыми овощами (салатом, зеленым луком, щавелем и т.п.), которые потребляются "с грядки", и максимум потребления которых приходится на начало лета. Долгоживущие же нуклиды

накапливаются в наибольшей степени в долго созревающих растениях, урожай которых собирается в конце лета. При этом, для переменного состава выпадений максимальные оценки совокупного для всех радионуклидов выброса и получаемого по всем пищевым цепочкам внутреннего облучения могут оказаться неопределенными. Поэтому, для практических задач предпочтительным является 1-й подход к оценке миграции по пищевым цепям, который дает хотя и завышенные, но зато определенные оценки пероральных поступлений и ожидаемых доз.

На рассеяние примеси в атмосфере и формирование следа выпадений на земле влияют следующие факторы:

- 1) высота и продолжительность выброса;
- 2) скорость ветра и термическая стратификация атмосферы (т.н. категория устойчивости атмосферы);
- 3) траектория подъема облака выброса, которая зависит от объема и "перегрева" по отношению к окружающему атмосферному воздуху выбрасываемой газо-воздушной смеси;
- 4) для "низких" выбросов - высота и эффективное сечение здания с которого осуществляется выброс (его аэродинамическая тень);
- 5) дисперсность выброшенных аэрозолей, а также наличие в момент выброса, тип и интенсивность осадков.

Последний фактор на небольших расстояниях от места выброса существенно влияет только на формирование следа выпадений. В частности, при наличии осадков, максимум выпадений может сформироваться непосредственно под местом выброса, даже если выброс был "приподнятым" и приземные концентрации примеси под ним были равны нулю.

Уровень радиации (мощность дозы) – это доза, отнесенная к единице времени. Таким образом, уровень радиации экспозиционной дозы измеряется в Р/ч, поглощенной дозы в Гр/ч и т.д. В зависимости от степени заражения на следе радиоактивного облака выделяют следующие зоны: умеренного (А), сильного (Б), опасного (В), чрезвычайно опасного (Г) загрязнения, (табл. 19).

Таблица 19 - Уровень радиации на внешней границе ЗРЗ на 1 ч после взрыва

Зона радиоактивного заражения	Уровень радиации, Р/ч
А (умеренного загрязнения)	8
Б (сильного загрязнения)	80
В (опасного загрязнения)	240
Г (чрезвычайно опасного загрязнения)	800

Со временем, вследствие распада радиоактивных веществ (изотопов) на следе радиоактивного облака наблюдается спад уровня радиации. Чтобы определить уровень радиации в любой час (t) после взрыва (P_1), используется коэффициент K_t для перерасчета

$$K_t = P_1/P_t, \quad (5.11)$$

где P_1 – уровень радиации на один час после взрыв, (табл. 20).

Таблица 20 - Коэффициент перерасчета уровней радиации на различное время после взрыва

t, час	K_t						
0,5	1,32	4,5	0,545	8,5	0,427	12,5	0,364
1,0	1,0	5,0	0,525	9,0	0,415	13,0	0,358
1,5	0,85	5,5	0,508	9,5	0,408	13,5	0,352
2,0	0,76	6,0	0,49	10,0	0,4	14,0	0,347
2,5	0,7	6,5	0,474	10,5	0,39	14,5	0,342
3,0	0,645	7,0	0,459	11,0	0,385	15,0	0,330
3,5	0,61	7,5	0,447	11,5	0,377	15,5	0,333
4,0	0,574	8,0	0,434	12,0	0,37	16,0	0,329

Уровень радиации на конкретное время после взрыва определяется из приведенного выше уравнения

$$P_t = P_1 / K_t \quad (5.12)$$

Для определения дозы радиации (D_t), полученной за время (t) пребывания в ЗРЗ, используется формула

$$D_t = \frac{P_{cp} \cdot t}{K_{осл}} (\text{Рад}) \quad (5.13)$$

где t – время пребывания в ЗРЗ, ч; $K_{осл}$ – коэффициент ослабления или $K_{защ}$ – коэффициент защиты укрытия (ослабления радиации).

Для расчета данный коэффициент принять, равным 5; P_{cp} – средний уровень радиации, Р/ч

$$P_{cp} = \frac{P_n + P_k}{2} \text{ (Рад/ч)}, \quad (5.14)$$

где P_n и P_k – уровень радиации в начале (P_n) и в конце пребывания (P_k) в ЗРЗ, Р/ч.

Уровень радиации в конце пребывания в ЗРЗ принимается по варианту, как P_t . Уровень радиации в начале (P_n) приблизительно равно уровню радиации на 1 ч после взрыва, т.е. P_1 , а

$$P_k = P_t = P_1/K_t. \quad (5.15)$$

Уровень радиации на оси следа наземного ЯВ на 1 ч после взрыва приводится в таблице 21.

Таблица 21 - Уровень радиации на оси следа наземного ЯВ на 1 ч после взрыва

Расстояние от взрыва, км	Скорость ветра, км/ч	Уровень радиации P_1 в Р/ч по мощности взрыва, кТ		
		100	200	300
1	25	18200	33000	43800
	50	13550	25100	34000
2	25	14000	25000	35700
	50	9350	17100	26800
3	25	10100	20300	26500
	50	7200	10400	19900

Коэффициент защиты здания, т.е. коэффициент ослабления радиации ($K_{осл}$) в здании (убежище), в котором люди не получают лучевую болезнь, рассчитывают по формуле

$$K_{осл} = P_{cp} \cdot t / D_{доп}. \quad (5.16)$$

Изменение уровня радиации на радиоактивно загрязненной (зараженной) местности в общем виде характеризуется зависимостью:

$$P_t = P_o(1/10)^{n(1)} \quad (5.17)$$

где P_o - уровень радиации в момент времени t_0 после аварии (взрыва); P_t - то же в рассматриваемый момент времени t после аварии (взрыва); n - показатель степени, характеризующий величину спада радиации во времени и зависящий от состава радиоизотопов. Приняв $t_0 = 1$ ч, получим:

$$P_t = P_1 t^{-n} \quad (5.18)$$

Из выражения (5.18) определяем

$$P_t = P_1 t^{-n} \quad (3) \quad t^{-n} = P_t/P_1 = K_t \quad (5.19)$$

где K_t - коэффициент пересчета.

Тогда величина дозы, которую можно получить, находясь в зоне радиоактивного заражения в указанный промежуток времени будет равна

$$D = \int_{t_1}^{t_2} P_0(t/t_0)^{-n} dt = P_0 t_0^n \int_{t_1}^{t_2} t^{-n} dt = P_0 t_0^n t^{-n+1}/(-n+1) \Big|_{t_1}^{t_2} = P_0 t_0^n (t_2^{-n+1}/(-n+1) - t_1^{-n+1}/(-n+1)) = P_0 t_0^n (t_2^{-n+1} - t_1^{-n+1})/(1-n) = 1/(n-1) [P_0 t_0^n t_2^{-n} t_2 - P_0 t_0^n t_1^{-n} t_1] = 1/(1-n) [P_0 (t_2/t_0)^{-n} t_2 - P_0 (t_1/t_0)^{-n} t_1] = 1/(1-n) [P_2 t_2 - P_1 t_1] \quad (5.20)$$

Для ядерного взрыва $n = 1,2$, тогда:

$$D = 1/(1-1,2) [P_2 t_2 - P_1 t_1] = 5 [P_1 t_1 - P_2 t_2] \quad (5.21)$$

Для аварий на АЭС $n = 0,4$, тогда:

$$D = 1/(1-0,4) [P_2 t_2 - P_1 t_1] = 5 [P_1 t_1 - P_2 t_2] \quad (5.22)$$

Или окончательно, с учетом значения $K_{осл}$, получим:

$$D = 1,7 [P_2 t_2 - P_1 t_1] / K_{осл} \quad \text{или} \quad D = 1,7 [P_k t_k - P_n t_n] / K_{осл} \quad (5.23)$$

где P_n - уровень радиации, соответствующий началу облучения; P_k - уровень радиации, соответствующий до конца облучения; t_n - время, прошедшее после аварии до начала облучения (работы); t_k - время, прошедшее после аварии до конца облучения (работы).

Задача 4. Объект экономики через 4 часа после аварии на АЭС может подвергнуться радиоактивному загрязнению, с уровнем радиации 5 рад/ч. Определите дозу излучения, которую может получить персонал, при нахождении в цехе ($K_{осл} = 10$) в течение 6 часов.

Решение. Определяем исходные данные:

$t_n = 4$ часа (время начала облучения, после аварии);

$P_n = 5$ рад/ч (уровень радиации в момент начала облучения);

$T = 6$ часов (продолжительность облучения);

$t_k = t_n + T = 4 + 6 = 10$ часов (время конца облучения);

Пересчитываем известный уровень радиации на 1 час после аварии по формуле (5.12)

$$P_l = \frac{P_n}{K_n} = \frac{5}{0,574} = 8,71 \text{ рад/ч.}$$

Определяем уровень радиации на момент конца облучения по формуле (5.12)

$$P_t = P_1 \cdot K_t,$$

где $K_t = K_k$ – коэффициент пересчета на момент конца облучения t_k .

$$P_k = P_1 \cdot K_k = 8,71 \cdot 0,4 = 3,48 \text{ рад/ч.}$$

По формуле (5.22) определяем дозу излучения:

$$D = \frac{1,7(P_k t_E - P_n t_n)}{K_{осл}} = \frac{1,7(3,48 \cdot 10 - 5 \cdot 4)}{10} = 2,52 \text{ рад.}$$

Определяем эквивалентную дозу излучения:

$$D_{эксп} = D \cdot Q \quad (5.24)$$

где Q – коэффициент относительной биологической эффективности источника излучения (принять $Q = 1$, для γ -излучения).

$$D_{эксп} = 2,52 \cdot 1 = 2,52 \text{ рад}$$

По таблице 22 определяем тяжесть лучевых поражений и потери. Для примера потерь не ожидается.

Ответ. Потерь не ожидается.

Определение продолжительности пребывания людей на зараженной местности, T (ч, мин).

$$T = \frac{D_{зад} \cdot K_{осл}}{P_n} \quad (5.25)$$

где, P_n - уровень радиации к моменту входа на зараженный участок, рад/ч.

Таблица 22 - Определение уровня радиационных потерь

Суммарная доза излучения рад.	100	125	150	175	200	225	250	275	300
Выход из строя, %	-	5	15	30	50	70	85	95	100

Задача 5. Сводный отряд защиты АЭС проводит спасательные работы в зоне радиоактивного загрязнения для предотвращения катастрофических последствий. Запланированный предел дозы облучения 10 рад. Определите допустимое время работы $T_{доп}$, если измеренный уровень радиации через $t_n = 2$ часа составлял $P_n = 3 \text{ рад/ч}$, $K_{осл} = 1$.

Решение. Решив систему уравнений:

$$D = \frac{1,7(P_k t_z - P_H t_H)}{K_{ул}} \leq D_3$$

$$P_E = P_H \left(\frac{t_E}{t_H}\right)^{-0,4} \quad (5.26)$$

$$t_k = t_H + T_{\text{дол}}$$

получают зависимость:

$$T_{\text{дол}} = f\left(\frac{P_1}{D_{\text{зад}} K_{\text{осл}}}; t_H\right) \quad (5.27)$$

На основании данной зависимости составляют разного рода таблицы, например, таблица 23.

Для использования данной таблицы пересчитаем известный уровень радиации P_H на 1 час после аварии с помощью таблицы 21.

$$P_1 = \frac{P_H}{K_H} = \frac{3}{0,76} = 3,95 \text{ рад/ч.}$$

Определяем относительную величину α :

$$\alpha = \frac{P_1}{D_{\text{зад}} K_{\text{осл}}} = \frac{3,95}{10 \cdot 1} = 0,395 \quad (5.28)$$

Таблица 23 - Допустимая продолжительность пребывания людей на радиоактивно зараженной местности при ядерном взрыве $T_{\text{доп}}$, ч, мин.

$D_{\text{зад}} K_{\text{осл}} / P_H$	Время, прошедшее с момента взрыва до начала облучения						
	t_H , Ч						
	0,5	1	2	3	4	5	6
0,2	0,15	0,14	0,13	0,12	0,12	0,12	0,12
0,3	0,22	0,22	0,20	0,19	0,19	0,19	0,19
0,4	0,42	0,31	0,26	0,26	0,25	0,25	0,25
0,5	1,02	0,42	0,35	0,34	0,32	0,32	0,32
0,6	1,26	0,54	0,44	0,41	0,39	0,39	0,38
0,7	2,05	1,08	0,52	0,49	0,47	0,46	0,45
0,8	2,56	1,23	1,02	0,57	0,54	0,53	0,52
0,9	4,09	1,42	1,12	1,05	1,02	1,00	0,59
1,0	5,56	2,03	1,23	1,14	1,10	1,08	1,06
2,0	-	11,52	4,06	3,13	2,46	2,35	2,29
2,5	-	31,00	6,26	4,28	3,48	3,28	3,16
3,0	-	-	9,54	6,09	5,01	4,28	4,10

По таблице 24 при: $\alpha = 0,395$ и $t_H = 2$ часа, определяем допустимую продолжительность работы $T_{\text{доп}} = 3$ часа 30 мин.

Ответ. Допустимая продолжительность работы $T_{\text{доп}} = 4$ часа.

Задача 6. Поверхность почвы загрязнена радионуклеидом ^{103}Ru (рутений-103) с поверхностной активностью 10 Ки/км^2 . Рассчитать мощность эквивалентной дозы и эквивалентную дозу облучения населения за 1 год.

Решение. Мощность эквивалентной дозы можно рассчитать по формуле

$$P_H = A_s \cdot B_{sy} \quad (5.30)$$

где A_s - поверхностная активность радионуклеида, Ки/км^2 , B_{sy} - дозовый коэффициент для гамма-излучения, равный $2,68 \cdot 10^{-16}$, $\text{Звм}^2/(\text{Бкс})$

Таблица 24 - Допустимая продолжительность пребывания людей на радиоактивно зараженной местности при аварии (разрушении) АЭС, Т (ч, мин)

	Время, прошедшее с момента аварии до начала облучения (ч)							
	1	2	3	4	6	8	12	24
0,2	7.30	8.35	10.00	11.30	12.30	14.00	16.00	21.00
0,3	4.50	5.35	6.30	7.10	8.00	9.00	10.30	13.30
0,4	3.30	4.00	4.35	5.10	5.50	6.30	7.30	10.00
0,5	2.45	3.05	3.35	4.05	4.30	5.00	6.00	7.50
0,6	2.15	2.35	3.00	3.20	3.45	4.10	4.50	6.25
0,7	1.50	2.10	2.30	2.40	3.10	3.30	4.00	5.25
0,8	1.35	1.50	2.10	2.25	2.45	3.00	3.30	4.50
0,9	1.25	1.35	1.55	2.05	2.25	2.40	3.05	4.00
1,0	1.15	1.30	1.40	1.55	2.10	2.20	2.45	3.40

Тогда

$$P_H = 3,7 \cdot 10^5 \cdot 2,68 \cdot 10^{-16} = 9,9 \cdot 10^{-11} \text{ Зв/с}$$

Определим эквивалентную дозу облучения из выражения

$$D_э = P_H \cdot t = 9,9 \cdot 10^{-11} \cdot 365 \cdot 24 \cdot 3600 = 3,12 \cdot 10^{-3} \text{ Зв}$$

Ответ. Мощность эквивалентной дозы $9,9 \cdot 10^{-11} \text{ Зв/с}$, эквивалентна доза облучения $3,12 \cdot 10^{-3} \text{ Зв}$.

При описании распределения поглощенной дозы $D(z)$ от точечного изотропного β -источника в бесконечной однородной тканезквивалентной среде удобно использовать эмпирическую формулу Левингера

$$D(z) = \frac{k}{(\mu_m \cdot z)^2} \left\{ \left[1 - \frac{\mu_m z}{c} \exp\left(1 - \frac{\mu_m z}{c}\right) \right] \div \mu_m z \cdot \exp(1 - \mu_m z) \right\} \quad (5.30)$$

где $D(z)$ – поглощенная доза [Гр], рассчитанная на одну β -частицу; $z = lr$, l – расстояние от точечного источника в см, r – плотность, г/см³(размерность z – г/см²); μ_m – эффективный коэффициент поглощения, [см²/Г],

$$\mu_m = \frac{18,2}{(\varepsilon_\beta - 0,036)^{1,37}} \left(2 - \frac{\bar{\varepsilon}_\beta}{\varepsilon_\beta} \right) \quad (5.31)$$

где, ε_β – граничная энергия β -спектра, МэВ; $\bar{\varepsilon}_\beta, \bar{\varepsilon}_\beta^\circ$, – средние энергии β -спектра и разрешенного гипотетического спектра соответственно; c – безразмерный параметр:

$$c = \begin{cases} 2 & \text{при } 0,17 \leq \varepsilon_\beta \leq 0,5 \text{ МэВ} \\ 1,5 & \text{при } 0,5 \leq \varepsilon_\beta \leq 1,5 \text{ МэВ} \\ 1 & \text{при } 1,0 \leq \varepsilon_\beta \leq 3,0 \text{ МэВ} \end{cases} \quad (5.32)$$

k – нормирующий множитель, Гр на одну β -частицу:

$$k = 1,28 \cdot 10^{-11} \cdot r^2 \cdot \mu_\beta^3 \cdot \bar{\varepsilon}_\beta \cdot \alpha \quad (5.33)$$

a – поправочный множитель:

$$a = [3c^2 - (c^2 - 1) - 2,72]^{-1} \quad (5.34)$$

Отношение $\frac{\bar{\varepsilon}_\beta^\circ}{\varepsilon_\beta}$ в соотношении (5.31) зависит для всех спектров от степени запрещенности β -перехода, но, как правило, не более чем на 3 % отличается от единицы. Погрешность расчета дозы по формуле (2.42) не превышает $\pm (7-10)$ %.

Зоны радиоактивного заражения представляют собой участки местности, ограниченные изолиниями доз внешнего облучения, которые получит незащищенное население.

5.1 Вопросы к практическому занятию по теме "Радионуклеиды в окружающей среде"

1. Механизм воздействия ионизирующего излучения с веществом.
2. Плотность ионизации. Факторы, определяющие плотность ионизации.
3. Взаимодействие излучения с компонентами атмосферы.

4. Взаимодействие излучения с водой и водными растворами.
5. Взаимодействие излучения с твердым веществом.
6. Взаимодействие ядерного излучения с живыми организмами.
7. Механизмы действия ионизирующего излучения в биологических системах.
8. Доза облучения и ее измерение
9. Воздействие различных доз на организм человека.
10. Воздействие ионизирующего излучения на ткани организма
11. Этапы действия ионизирующего излучения на биологический организм
12. Радикалы в организме человека. Их действие
13. Радиационные поражения организма человека.
14. Методы защиты от радиации

Литература

Трифонов К.И., Девисилов В.А. Физико-химические процессы в техносфере : учебник. / К.И. Трифонов, В.А. Девисилов.– М.: Форум: Инфра – М, 2010. - 240 с. (Гл.5)

5.2 Задачи к теме "Радионуклеиды в окружающей среде"

Задача 1. Определить массу активных атомов нуклида ^{239}Pu активностью 10 Бк.

Задача 2. Определить удельную активность ^{40}K ($T_{1/2} = 2,28 \cdot 10^9$ лет) в образце, представляющем собой соль KCl , если содержание ^{40}K в естественном калии составляет 0,0118 % по массе.

Задача 3. Какой активностью обладает вагон с калийными удобрениями (KNO_3), если масса удобрений 50 т, а содержание ^{40}K в естественном калии составляет 0,0118 % по массе?

Задача 4. Промышленная площадка расположения в н.п. Коченево, попадает, в зону В (внутренняя граница) через 1 час после ядерного взрыва. Определить продолжительность пребывания персонала находящегося в производственных одноэтажных зданиях, при этом полученная доза не должна превысить 20 рад, если измеренный уровень радиации через $t_n = 3$ часа составлял $P_n = 2$ рад/ч, $K_{осл} = 2$.

Задача 5. Определить мощность экспозиционной дозы на расстоянии 50 см от источника ^{60}Co активностью 900 мКи.

Задача 6. Определить мощность поглощенной дозы в воздухе на расстоянии 1 м от источника, имеющего гамма-эквивалент 800 мг-экв. Ра.

Список использованной литературы

1. Андрианова М. Ю. Физико-химические основы природных и антропогенных процессов в техносфере: учеб. пособие. / М.Ю. Андрианова. – СПб.: Изд-во Политехн. ун-та, 2010. – 190 с.
2. Ахметов Н.С. Общая и неорганическая химия : Учебник для студентов вузов. / Н.С. Ахметов. – М. : Высшая школа, 1988. – 640 с.
3. Воробьева Л.Б. Физико-химические процессы в техносфере: Учеб. пособие. / Л.Б. Воробьева, С.А. Степанова. – Новосибирск: СГГА. – 2007. – 93 с.
4. Гришина Е. П. Основы химии окружающей среды : учеб пособие. В 3 ч. Ч. 1. Химические процессы в атмосфере. / Е.П. Гришина.– Владимир : Изд-во Владим. гос. ун-та, 2006 – 68 с.
5. Давыдова О.А. Влияние физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов в водных экосистемах. / О.А. Давыдова, Е.С. Климов, Е.С. Ваганова[и др.].– Ульяновск: УлГТУ, 2014. – 167 с.
6. Киреева Т.А. Гидрогеохимия: конспект лекций. / Т.А. Киреева – МГУ им. М.В. Ломоносова, 2016. глава 4. –с. 81-111.
7. Морзак Г.И. Физико-химические процессы в окружающей среде: учебно-методическое пособие для студентов специальности 1-57 01 02 "Экологический менеджмент и аудит в промышленности". / Г.И. Морзак, А.А. Хрипович. – Минск: БНТУ, 2017. –67 с.
8. Родина Т.А. Учебно-методический комплекс дисциплины "Физико-химические процессы в техносфере". / Т.А. Родина. – Благовещенск: Изд-во Амурского гос. ун-та, 2012.–41 с.
9. Соколова Т.А. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен: учебное пособие по некоторым главам химии почв. / Т.А. Соколова, С.Я. Трофимов. – Тула: Гриф и К, 2009. –172с.
10. Таловская А.В., Жорняк А.В., Язиков Е.Г. Оценка воздействия на компоненты природной среды: лабораторный практикум. / А.В. Таловская,

А.В. Жорняк, Е.Г. Язиков.- Национальный исследовательский Томский политехнический университет. – Томск: Изд. Томского политехнического университета, 2014. – 88 с.

11. Трифонов К.И., Девисилов В.А. Физико-химические процессы в техносфере : учебник. / К.И. Трифонов, В.А. Девисилов.– М.: Форум: Инфра – М, 2010. – 240 с.

12. Труфанов А.И. Геохимия окружающей среды. Лабораторный практикум: учеб. пособие. / А.И. Труфанов – Вологда: ВоГУ, 2014, – 78 с.