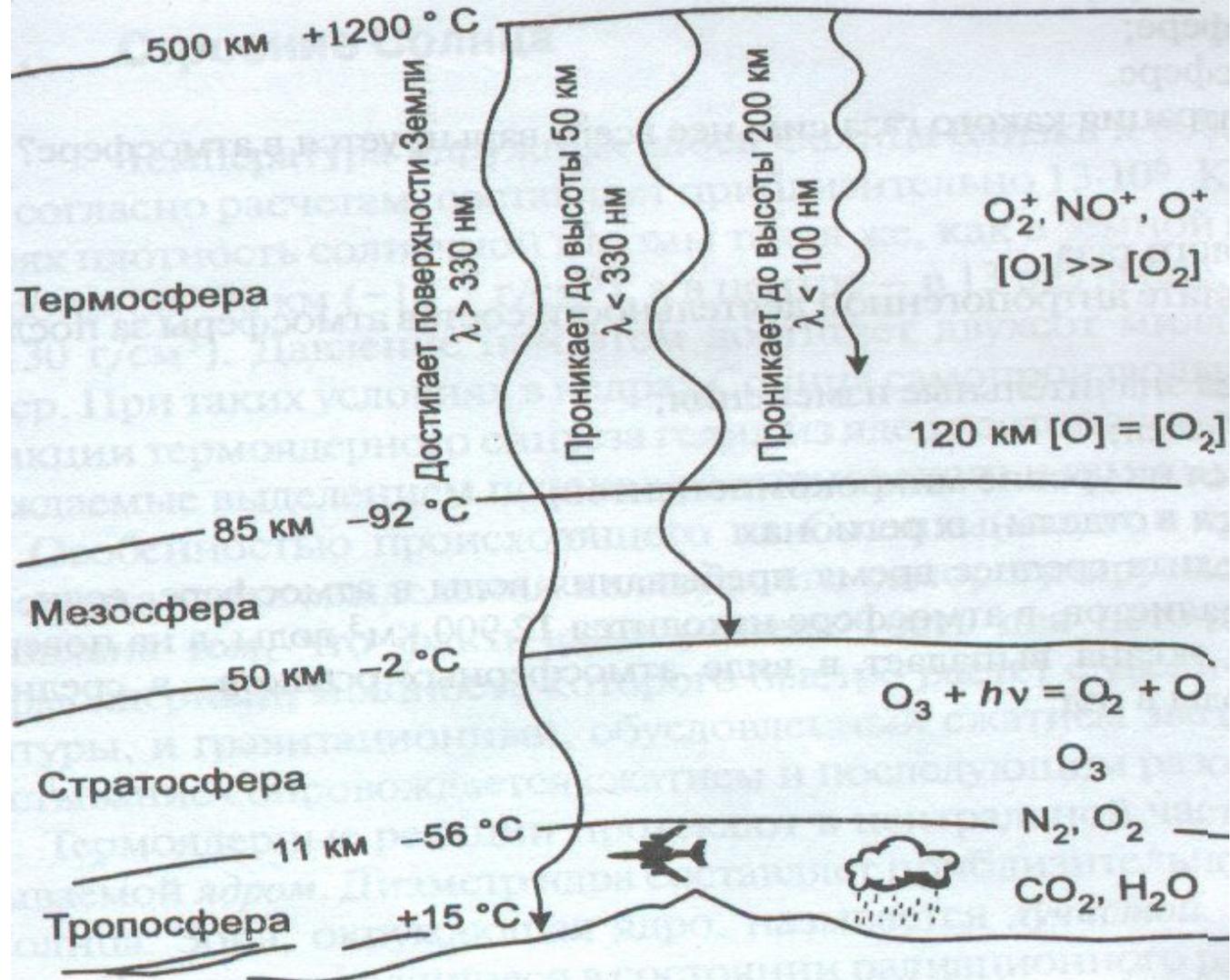


Геосферы планеты Земля и проблемы устойчивого развития

Лекция 3 Атмосфера

Солнечное излучение



Строение атмосферы

Характеристика основных зон, выделяемых в « стандартной» атмосфере

Зона атмосферы	Температура, °С		Температурный градиент, °С/км	Верхняя и нижняя граница от уровня моря, км
	нижняя граница зоны	верхняя граница зоны		
Тропосфера	15	-56	-6,45	0-11
Стратосфера	-56	-2	+1,38	11-50
Мезосфера	-2	-92	-2,56	50-85
Термосфера	-92	1200	+3,11	85-500

Тропосфера

Тропосфера – нижний, непосредственно соприкасающийся с земной поверхностью, слой атмосферы. Именно воздухом тропосферы дышат живые организмы, влага, конденсирующаяся в тропосфере и выпадающая с атмосферными осадками, обеспечивает человека питьевой водой, а проникающее через тропосферу солнечное излучение используется автотрофными организмами в процессе фотосинтеза.

Процессы окисления примесей в тропосфере

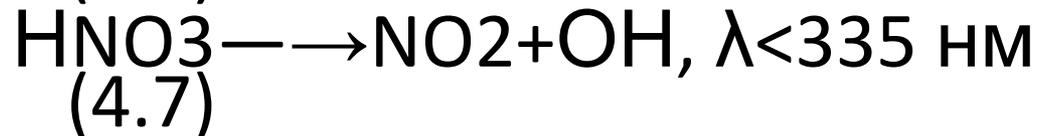
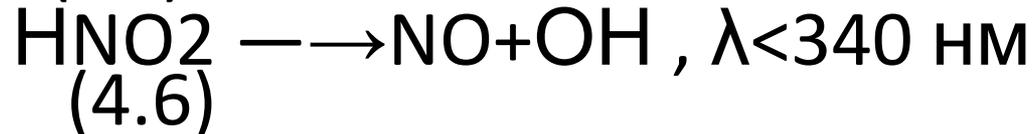
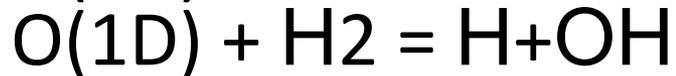
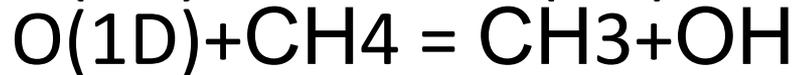
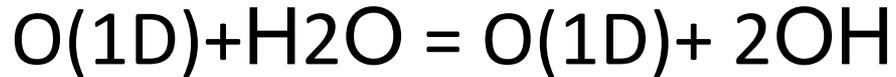
Протекают по различным направлениям:

- 1) Окисление непосредственно в газовой фазе;
- 2) Окислению предшествует абсорбция частицами воды, и в дальнейшем процесс окисления протекает в растворе;
- 3) Окислению предшествует адсорбция примесей на поверхности твердых частиц, взвешенных в воздухе.

Концентрация примесей в тропосфере

Вид примеси	Значение концентрации, млн ⁻¹	
	расчетное равновесное	экспериментально найденное
CH ₄	10 ⁻¹³⁹	1,6
CO	6·10 ⁻⁴³	0,05–0,2
O ₃	3·10 ⁻²⁴	10 ⁻² –10 ⁻¹
O	2·10 ⁻¹³	0,3
H ₂	2·10 ⁻³⁶	0,5
OH	5·10 ⁻²²	10 ⁻⁹ –10 ⁻⁶
HO ₂	4·10 ⁻²²	10 ⁻⁷ –10 ⁻⁵
H ₂ O ₂	1·10 ⁻¹⁸	10 ⁻⁴ –10 ⁻²

Образование гидроксидного радикала в тропосфере



Гидропероксидный радикал

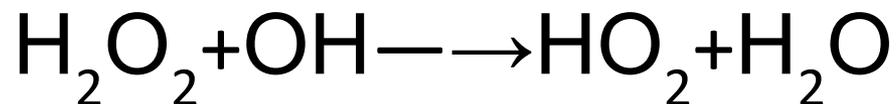
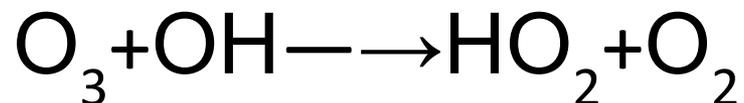
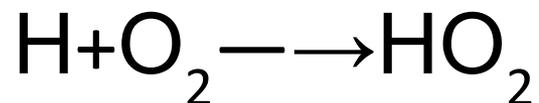
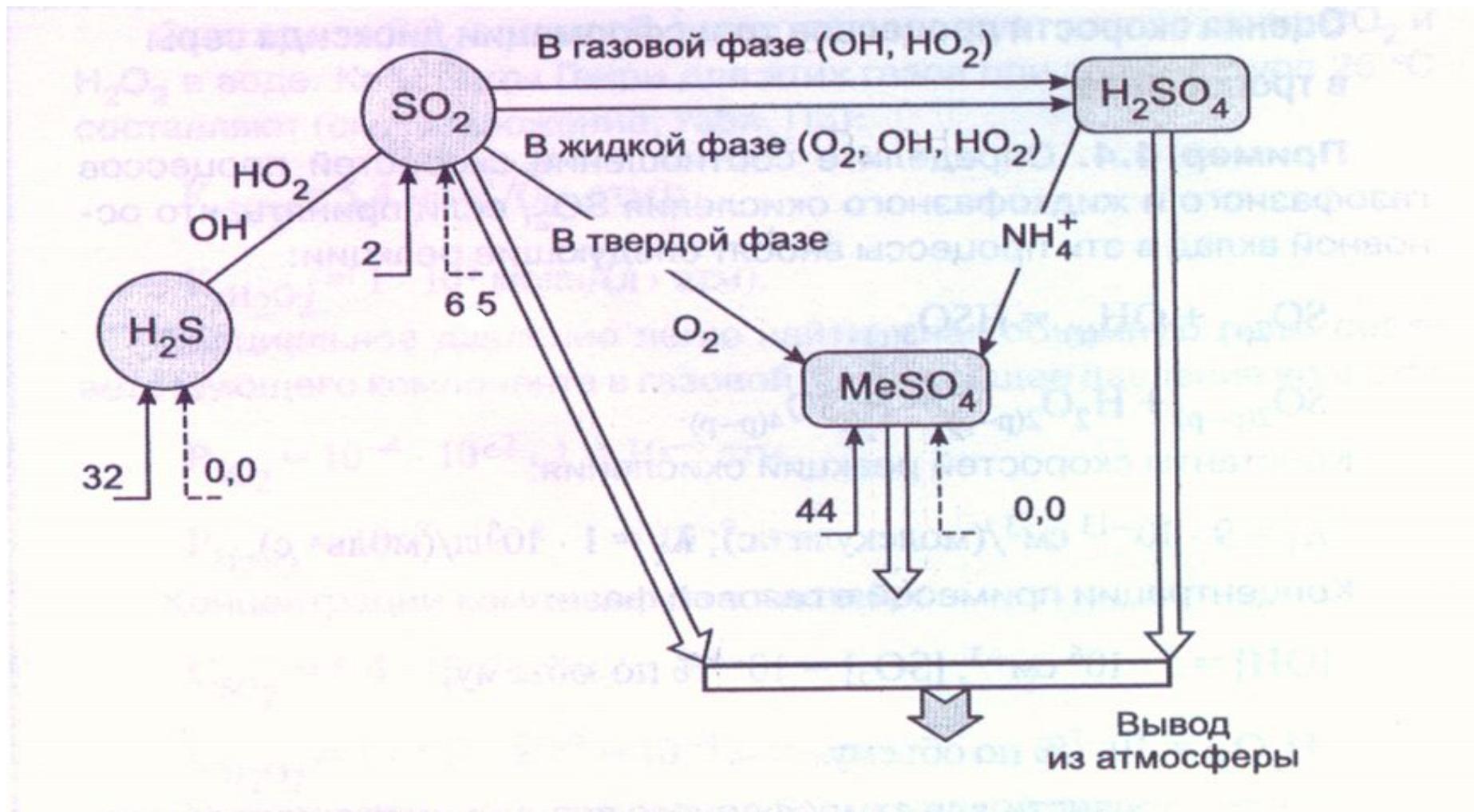


Схема трансформации соединений серы в тропосфере



Антропогенные источники серы

В природе нет ископаемого топлива, которое состояло бы из одних углеводородов. Всегда имеется примесь других элементов, и один из них — сера.

Даже природный газ содержит по крайней мере следы серы.

В сырой нефти, в зависимости от месторождения, содержится от 0,1 до 5,5 процента серы;

уголь содержит от

0,2 до 7 процентов серы.

Сжигание топлива дает 80—90 % всего антропогенного сернистого газа,

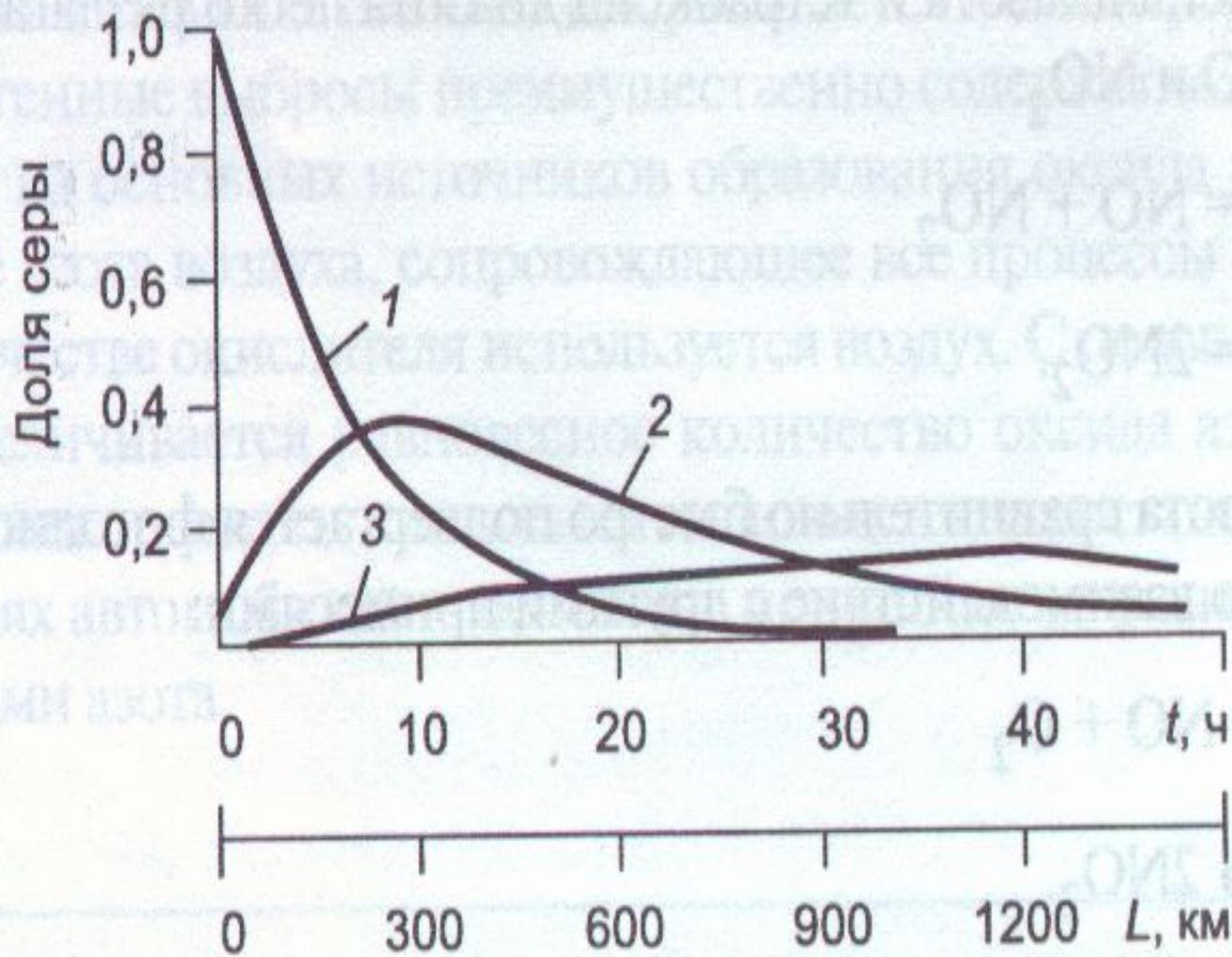
причем больше всего (70 процентов и более) дает сжигание угля.

10—20 процентов приходится на выплавку цветных металлов и производство серной кислоты.

Антропогенные источники серы

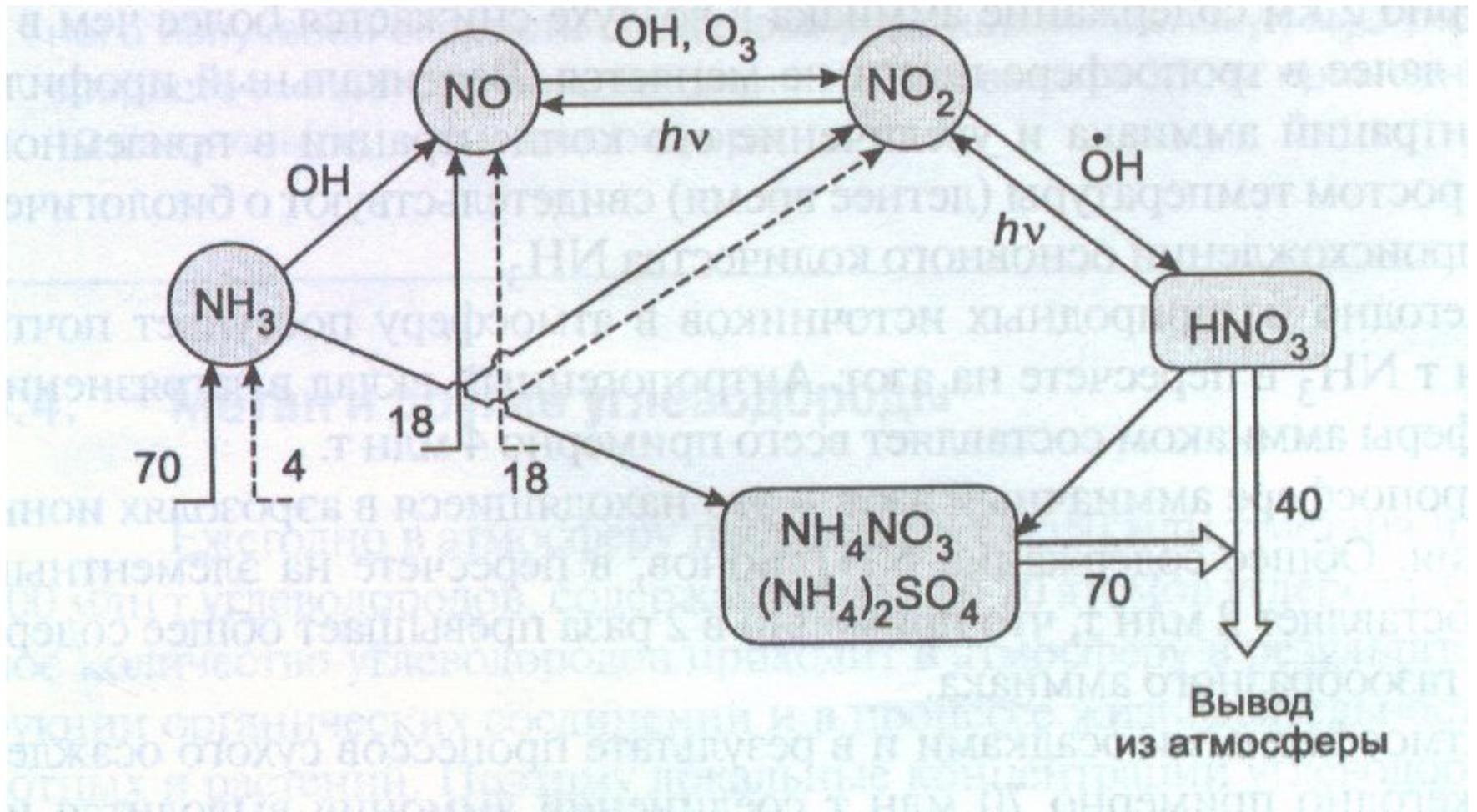
Сырьем для получения меди, свинца и цинка служат главным образом руды, содержащие большое количество серы (до 45 процентов).

Эти руды и другие богатые серой минералы служат сырьем для получения серной кислоты.



Зависимость долей серы, представленной в тропосфере в виде диоксида (1), серной кислоты (2) и сульфатов (3), от времени пребывания в атмосфере t и удаленности от точечного источника выброса L при скорости ветра 30 км/ч

Схема трансформации соединений азота в тропосфере

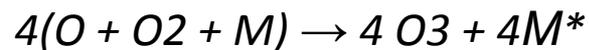
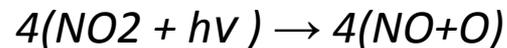
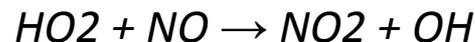
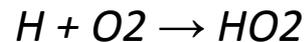
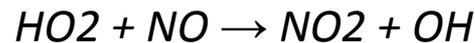
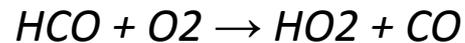
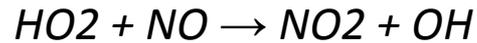
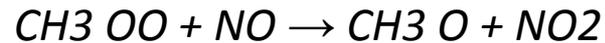
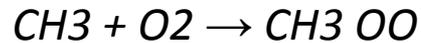


Доля метана, выделяющегося из различных источников, %

Природные источники	Доля общих поступлений	Антропогенные источники	Доля общих поступлений
Заболоченные почвы	21	Рисовые поля	20
Океаны и водоемы	5	Добыча и переработка природного газа и нефти	15
Выделения термитов	7	Сжигание биомассы ¹	10
Выделение из почвы	7	Процессы ферментации ²	15

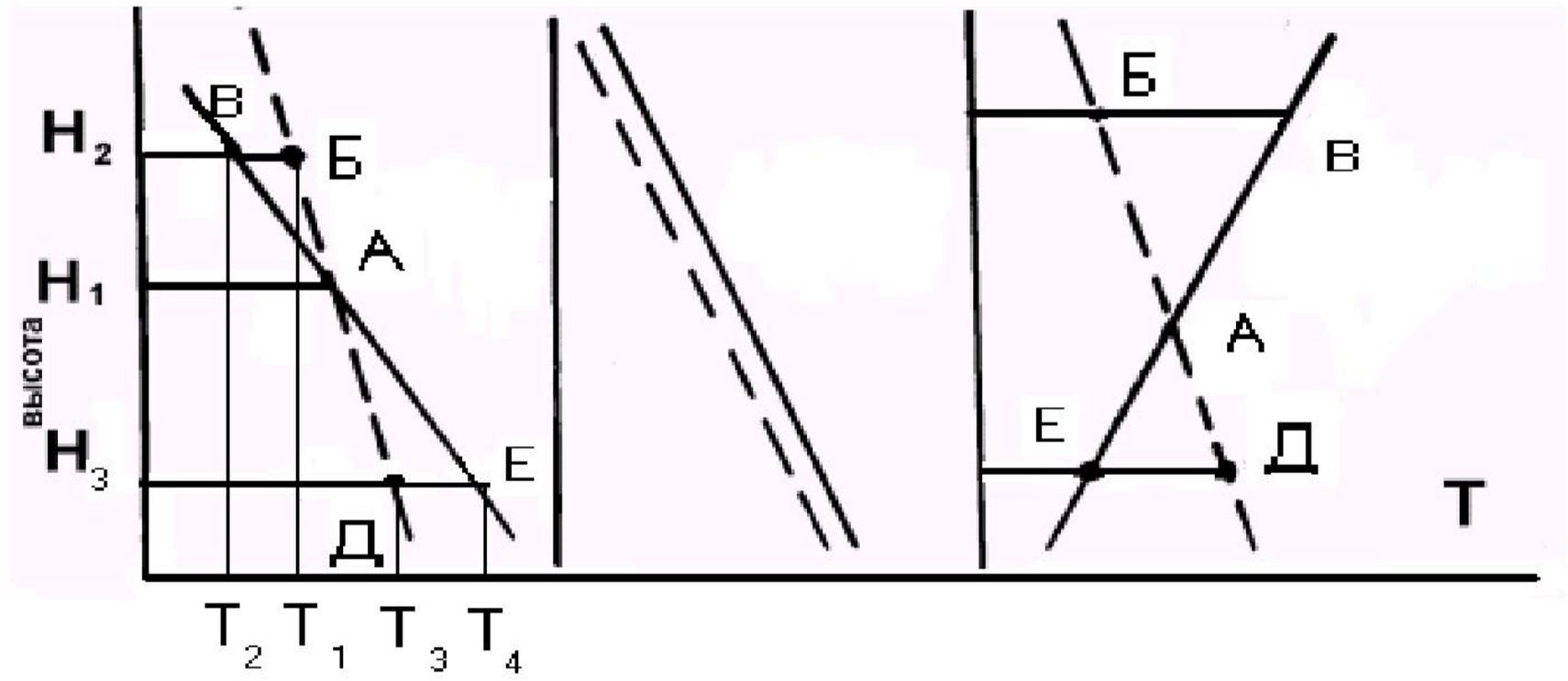
¹ В том числе при лесных пожарах.

² Преимущественно в организмах крупного рогатого скота.



Суммируя все реакции, получим:

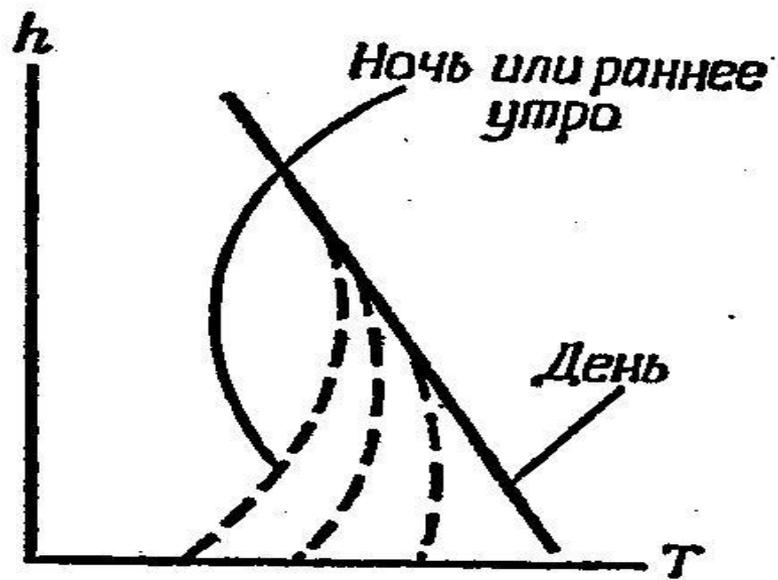
Градиент температуры и устойчивость атмосферы.



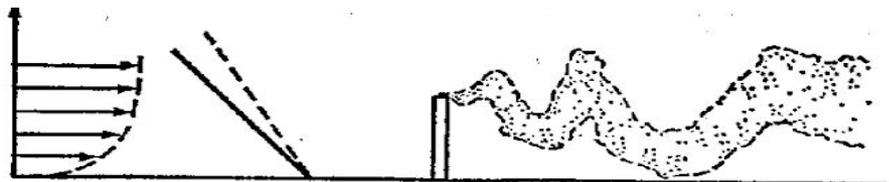
— градиент температуры в окружающем воздухе;
----- адиабатический вертикальный градиент температуры



a



б



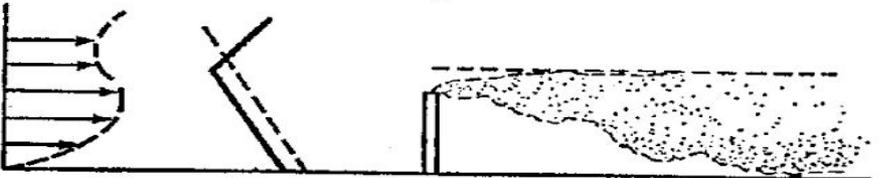
a



b



b



z



d



e

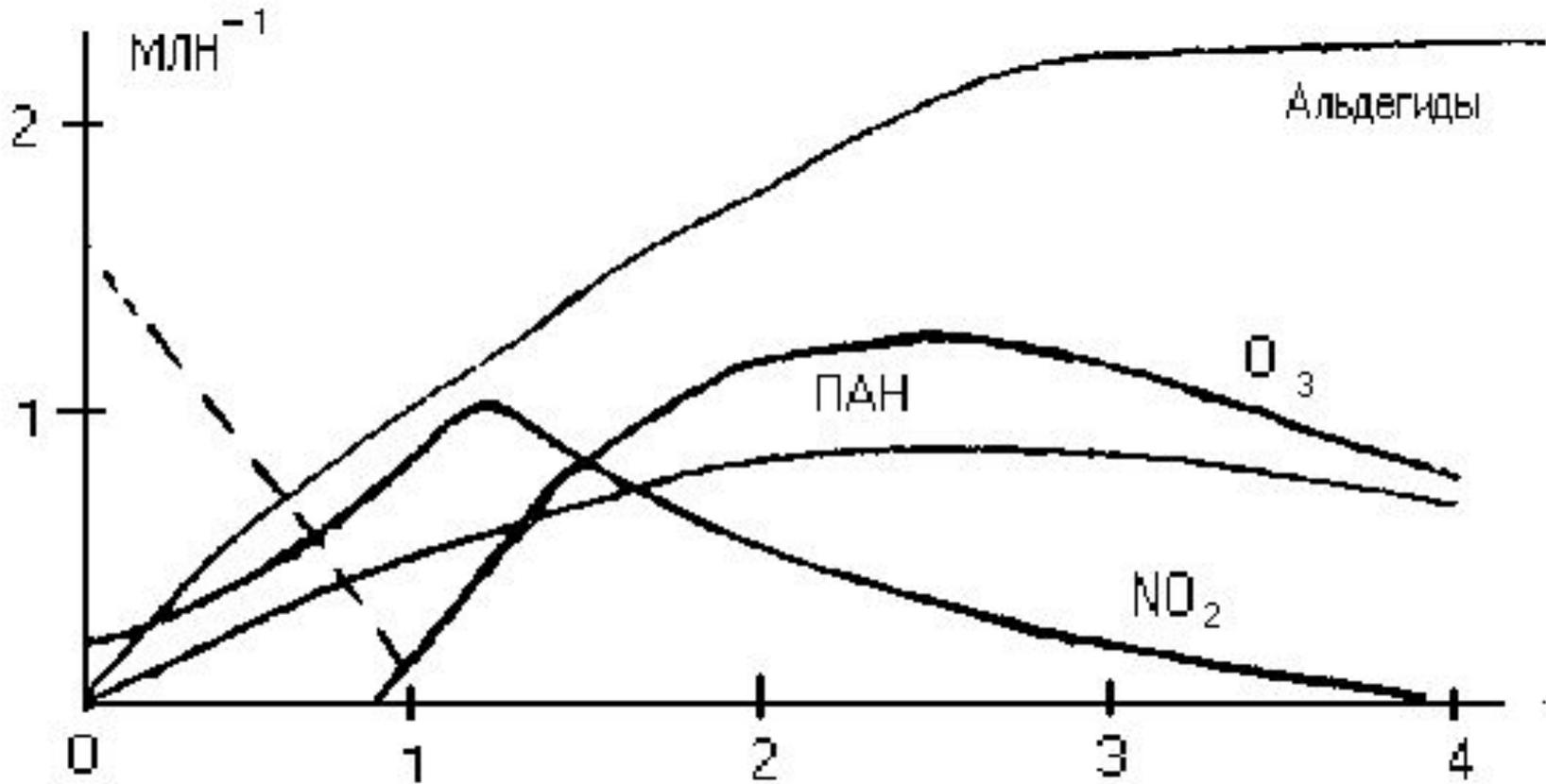
$\rightarrow u$ $\rightarrow T$ $\rightarrow x$

Смог в городской атмосфере

Понятие "смог"* впервые было употреблено около 100 лет назад применительно к смеси дыма и тумана, обычно имевшей жёлтый цвет и образовывавшейся над Лондоном в периоды температурных инверсий

Позже *(smog → smoke + fog (англ.), дым + туман) его стали применять для характеристики задымленных или туманных условий, наблюдаемых в атмосфере и других регионах. В настоящее время различают два основных вида смога: смог, связанный с загрязнением атмосферы копотью или дымом, содержащим диоксид серы (лондонский смог), и смог, вызванный загрязнением воздуха выхлопными газами транспорта, содержащими оксиды азота (смог Лос-Анджелеса).

Изменение концентрации примесей во времени при облучении разбавленных выхлопных газов автомобилями



С присутствием органических соединений в воздухе городов связаны и процессы образования высокотоксичных пероксидных соединений:



Наиболее распространенным пероксидным соединением, синтезирующимся в атмосфере, является пероксиацетилнитрат - первый член гомологического ряда, часто сокращенно называемый ПАН,
 $CH_3-C(O)-O-O-NO_2$.

В случае присутствия в воздухе ароматических углеводородов возможно образование ароматических производных.

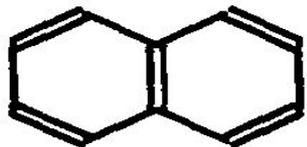
Так, например, пероксибензоилнитрат, являющийся сильным слезоточивым газом, был идентифицирован в атмосфере Лос-Анджелеса наряду с пероксиацетилнитратом и его гомологами.

Высокотоксичные соединения в атмосфере

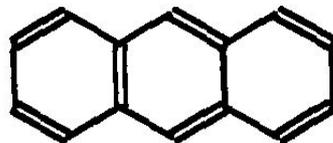
В последние десятилетия внимание специалистов в области охраны окружающей среды направлено на изучение химических превращений и мониторинг высокотоксичных соединений, часто называемых суперэкоотоксикантами.

Среди суперэкоотоксикантов следует особо упомянуть группы наиболее распространенных органических соединений – полиядерные ароматические углеводороды (ПАУ) и галогенсодержащие органические соединения, а также, соединения, содержащие тяжелые металлы.

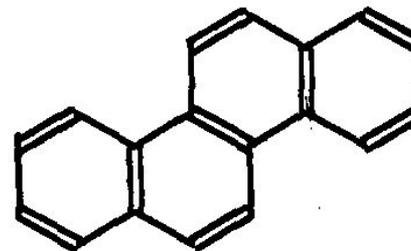
Полиядерные ароматические углеводороды



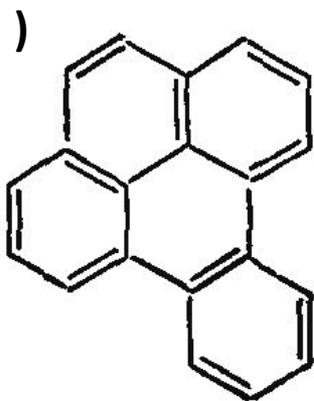
нафталин



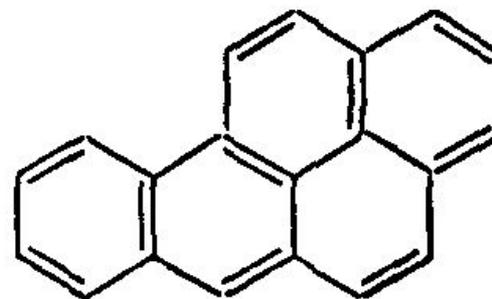
антрацен



хризен



4,5 - бензопирен
пирен



1,2 –бензопирен (бенз(а))

Присутствующие в атмосфере в газовой фазе ПАУ интенсивно поглощают излучение длиной волны 320 – 400 нм и сравнительно быстро подвергаются трансформации с образованием хинонов и карбонильных соединений.

Так экспериментально установлено, что в результате 20 - минутного облучения ультрафиолетом (А) происходит разложение более 30% пирена, примерно 80% антрацена и около 50% бенз(а) пирена.

Процессы частичного окисления ПАУ приводят к появлению в отходящих газах разнообразных кислородсодержащих ПАУ (хинонов, спиртов, альдегидов).

В присутствии оксидов азота и озона ПАУ образуют нитро- и кислород содержащие производные.

Так, при взаимодействии с диоксидом азота в воздухе появляются обладающие высокой мутагенной и канцерогенной активностью нитробензпирены, а в присутствии озона образуются полиядерные хиноны и гидроксипроизводные бензпирена.

Галогенсодержащие суперэкоотоксиканты

Все наиболее опасные из этих соединений попадают в список так называемой «грязной дюжины», в который эксперты UNEP выделили 12 наиболее опасных стойких органических загрязнителей (СОЗ). В целом к СОЗ (в английском варианте – Persistent organic pollutants (POPs)) относятся вещества, которые отвечают следующим требованиям:

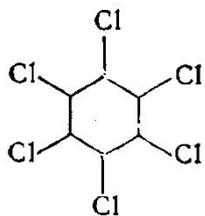
Являются токсичными;

Являются устойчивыми в окружающей среде;

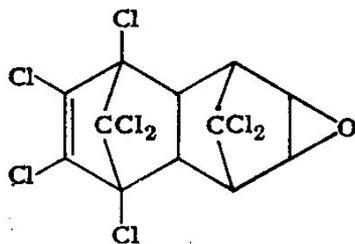
Способны к биоаккумуляции;

Склонны к трансграничному переносу и к накоплению в окружающей среде;

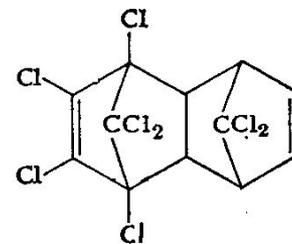
Являются причиной значительного вредного воздействия на здоровье человека или на окружающую среду вследствие его трансграничного распространения.



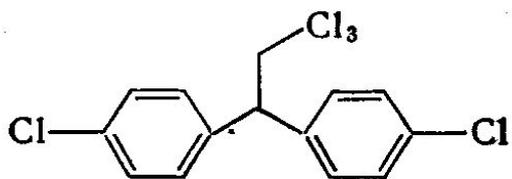
Линдан
(гексахлоран)



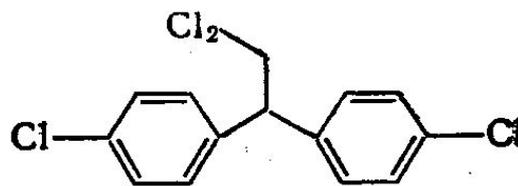
Элдрин



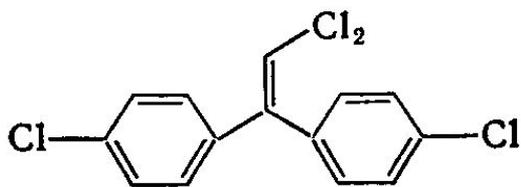
Диэлдрин



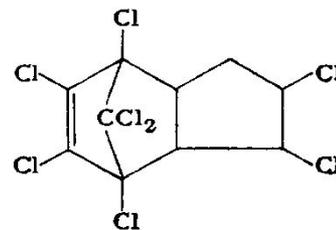
ДДТ
(дихлордифенилтрихлорметилметан)



ДДД
дихлордифенилдихлорметилметан)



ДДЕ
(дихлордифенилдихлорэтилен)

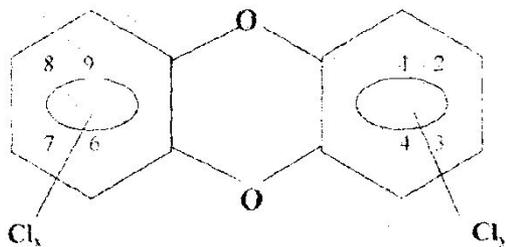


Хлордан

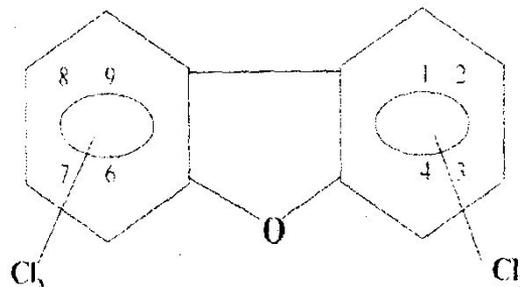
Диоксины и дибензофураны

. К этим хлорорганическим соединениям относится большая группа гетероциклических полихлорированных соединений, основу которых составляют два ароматических кольца, соединенные, в случае диоксинов, или правильнее, дибензо-*п*-диоксинов (ПХДД), двумя кислородными мостиками, и, в случае дибензофуранов (ПХДФ), одним кислородным мостиком, содержащих от одного до 8 атомов хлора.

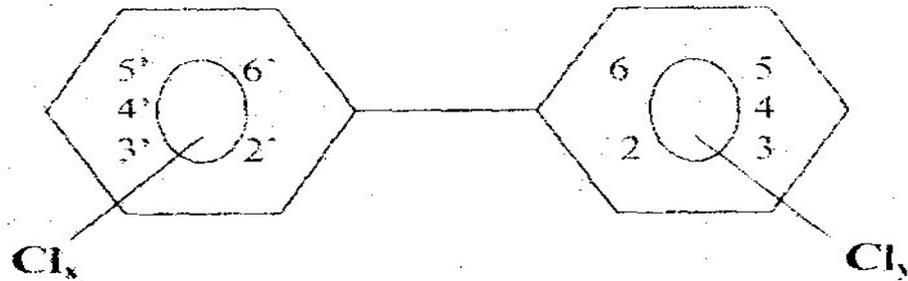
К этой группе хлорорганических соединений часто относят хотя и менее токсичные, но выпускаемые в промышленных масштабах полихлорированные бифенилы (ПХБ), в которых два бензольных кольца непосредственно связаны друг с другом



дибензо-*p*-диоксин



дибензофуран



полихлорированные
бифенилы

Тяжелые металлы в атмосфере

Поскольку одна из важнейших особенностей элементов, объединяемых в группу «тяжелых металлов» связана с их опасностью для человека, представляется целесообразным учитывать не только плотность и атомную массу элемента, но и такие характеристики, как – токсичность, стойкость, способность накапливаться в окружающей среде и масштабы использования металлов.

По этим признакам в группу «тяжелых металлов» относят - **свинец, ртуть, кадмий, цинк, висмут, кобальт, никель, медь, олово, сурьму, ванадий, марганец, хром, молибден, мышьяк и, часто, сравнительно легкий алюминий.**

В целом эта группа суперэкотоксикантов имеет широкий спектр токсического действия, в некоторых случаях они проявляют канцерогенные свойства. Хотя у различных видов живых организмов нет единого порядка чувствительности по отношению к тяжелым металлам, по этому показателю их часто располагают в следующей последовательности:

Hg > Cu > Zn > Ni > Pb > Cd > Cr > Sn > Fe > Mn > Al.

Необходимо помнить, что опасность воздействия тяжелых металлов на организмы и их способность мигрировать в окружающей среде во многом зависит от вида соединений в состав, которого они входят.

Поэтому при контроле качества тех или иных сред и продуктов нельзя ограничиваться лишь определением их валового содержания. Следует определить и дифференцировать структуры соединений, в которые входят конкретные тяжелые металлы.

Концентрации некоторых тяжелых металлов в природных районах и на урбанизированных территориях Северной Америки и Европы

Тяжелый металл	Воздух природных территорий нг/м ³	Воздух на урбанизированных территориях нг/м ³	ПДК _{СС} [*] мг/м ³
Pb	0,1 – 250	120 – 2700	0,0003
Cu	0,0035 – 7,4	100 – 340	0,001
Zn	0,038 – 25,0	500 – 1200	0,005
Hg	1,9 – 4	2,9 -34	0,0003

Загрязнение воздуха внутри некоторых, типовых помещений

Загрязняющие вещества	Концентрация примесей		Коэффициент накопления*
	с наружи здания, мг/м ³	внутри помещения мг/м ³	
Оксид углерода	0,8-7,2	1-5,7	0,8-3,1
Оксиды азота	0,04-0,08	0,14-0,09	0,8-1,57
Свинец	0-0,0016	0-0,0022	1.3-3.6
Хром	0-0,0016	0-0,0022	0,7-1,3
Кадмий	0-0,0001	0-0,0004	1,2-4,0
Медь	0-0,009	0-0,0083	0,7-4,0
Железо	0,035-0,167	0,0015-0,169	0,4-1,1
Цинк	0,002-0,141	0,002-0,108	0,5-0,76
Формальдегид	0,004-0,01	0,004-0,077	>4
Фенол	0-0,009	0,001-0,036	>2
Бензол	0,005-0,035	0,017-0,12	>4
Ксилол	0,008-0,082	0,04-0,47	>4
Толуол	0,002-0,06	0,04-0,2	>5

Содержание оксидов азота и оксида углерода в воздухе помещений при работающей газовой плите

Место отбора проб воздуха	Содержание примесей			
	NO _x *		СО	
	мкг/м ³	Доли ПДК _{сс}	мг/м ³	Доли ПДК _{сс}
Кухня	140	3,5	5,9	1,9
Гостиная	140	3,5	5,9	1,9
Спальня	85	2,1	4,7	1,6
Снаружи здания	66	1,7	0,5	0,2

Аэрозоли в атмосфере

Аэрозолями называют дисперсные системы, содержащие твердые или жидкие частицы, суспендированные в газовой фазе.

Твердая фаза представляет собой продукты конверсии примесей, либо частицы золы и минеральной пыли.

Жидкая фаза состоит из воды, продуктов превращения примесей и растворимых компонентов.

Превращения примесей сопровождаются постоянным взаимодействием между газовой, жидкой и твердой фазами, присутствующими в тропосфере.

Химические реакции, протекающие в этих сложных системах, часто называют гетерогенными химическими реакциями.

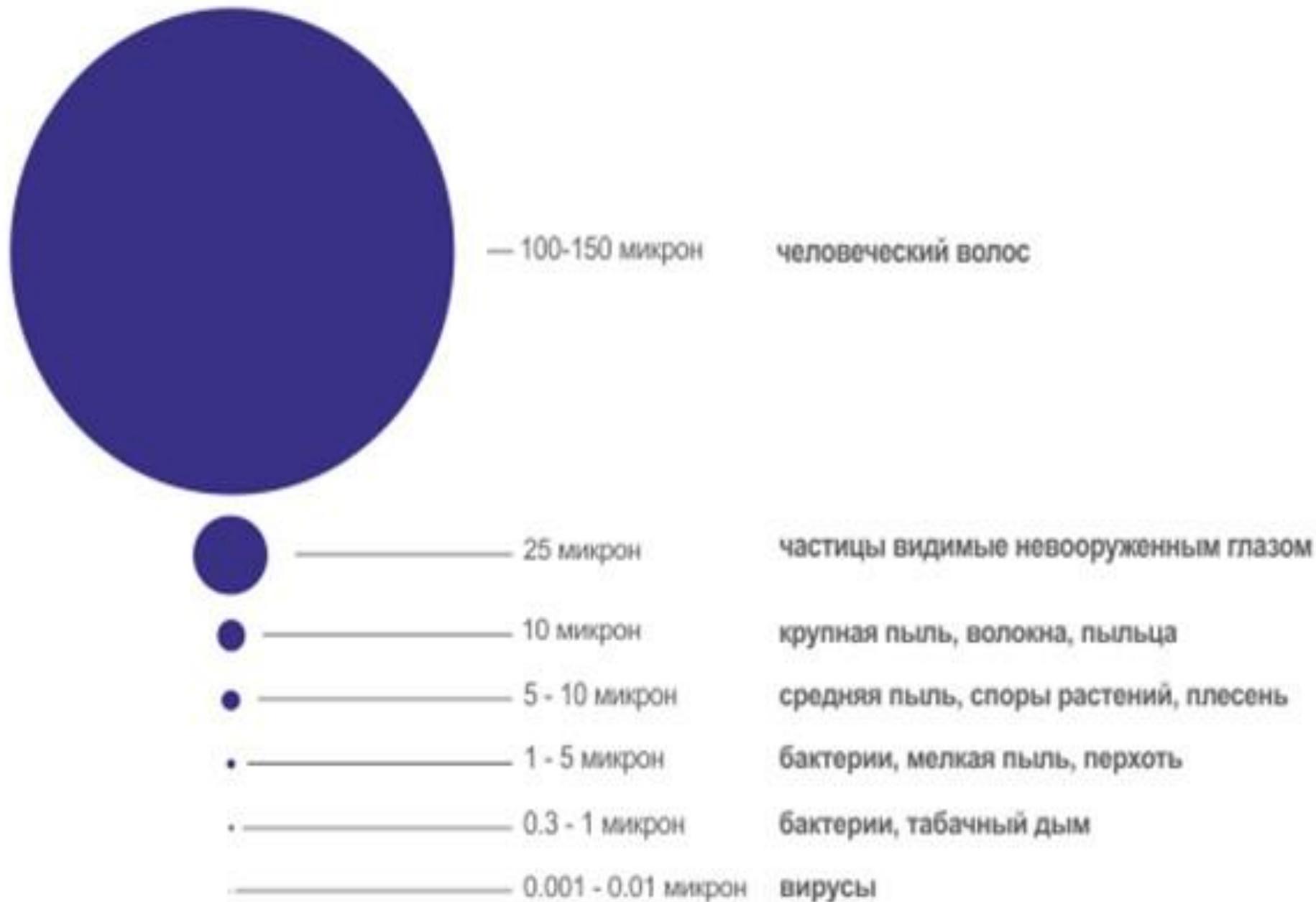
Поступление частиц из различных источников в атмосферу (10^6 т/год)

Вид частиц	Природные источники	Смешанные источники	Антропогенные источники
Прямые эмиссии частиц антропогенного происхождения	-	-	10-90
Частицы, образующиеся из углеводородов (антропог.)	-	-	15-90
Лесные пожары и подсечно-огневое земледелие	-	3-150	-
Вулканы	25-150	-	-
Углеводороды из растений	75-200	-	-
Сульфаты из SO_2	-	-	130-200
Морская соль	300	-	-
Аммонийные соли	-	80-270	-
Нитраты из NO_x	30-35	-	-
Дезинтеграция почвы и скальных пород	-	100-500	-

Критерии устойчивости аэрозольных частиц

Для существования устойчивого аэрозоля (аэродисперсной системы) необходимы следующие условия:

- 1) скорость седиментации частиц мала;
- 2) силами инерции при перемещении частиц можно пренебречь (отношение сил инерции к силам вязкости мало);
- 3) броуновское движение частиц весьма эффективно;
- 4) система характеризуется высокой удельной поверхностью.



По типу происхождения и по размерам аэрозоли обычно подразделяют на две большие группы: микро- и макрочастицы.

Микрочастицы радиуса меньше 0,5 -1,0 мкм образуются в процессах коагуляции и конденсации, тогда как макрочастицы возникают в основном при дезинтеграции поверхности Земли.

Крупные частицы — больше чем 100 микрон.

Быстро падают из воздуха (оседают на пол и горизонтальные поверхности)

включают волосы, снег, грязь от насекомых, комнатную пыль, скопление сажи, крупный песок

Могут попасть в нос и рот в процессе дыхания.

Эффективно задерживаются в дыхательных путях и бронхах, не проникая в легкие. Опасны в очень больших концентрациях, увеличивают нагрузку на дыхательные пути, могут вызывать рак, аллергические реакции.

Задерживаются обычными фильтрами грубой очистки.

Средний размер частиц — в пределах до 10 микрон.

Относятся к PM_{10} по принятой классификации размеров частиц.

Медленно падают из воздуха (оседают на пол и горизонтальные поверхности)

Это - цветочная пыльца, большие бактерии, частицы золы в воздухе, угольную пыль, мелкий песок, и мелкая пыль

Частицы, которые через дыхательные пути попадают в легкие, но не попадают в зону газообмена и не всасываются в кровь.

Зашлаковывают легкие, могут вызывать рак, астму, аллергические реакции.

Задерживаются фильтрами тонкой очистки.

Мелкие частицы — менее 1 микрона

Относятся к PM_{10} по принятой классификации размеров частиц.

Очень медленно падают из воздуха (оседают на пол и горизонтальные поверхности).

В спокойной атмосфере процесс оседания может занять от дней до нескольких лет.

В возмущенной атмосфере они могут никогда не осесть.

Включает вирусы, мелкие бактерии, металлургическую копоть, сажу, пары масла, табачный дым, копоть.

Эти частицы проникают в зону легких, отвечающую за газообмен.

Через альвеолы могут всасываться в кровь, вызывая зашлаковывание сердечно-сосудистой системы, аллергические реакции, интоксикацию адсорбированными на поверхности частиц химическими соединениями.

Задерживаются фильтрами высокой эффективности.

Классификация частиц по размерам

Ядра Айткена	менее 0,1 мкм
Большие частицы	от 0,1 до 1 мкм
Гигантские частицы	более 1 мкм

Концентрация аэрозолей (см⁻³)

Антарктида	100 -1000
Природные территории 10000	1000 –
Городской воздух	10 млн.

	Ядра Айткена	Большие	Гигантские
N (см ⁻³)	10 ⁵	100	1
N (мкг/м ³)	40	20	20

Влияние извержения вулканов на прозрачность атмосферы

Извержение	Последствия
Маунт-Спур, 9 июля 1953 г. Аляска	Конец 1953 г. Англия. Наблюдение мощных слоёв пыли в стратосфере
Вулкан Агунг, о. Бали, Индонезия, март, 1963 г.	В Австралии через несколько месяцев наблюдалось уменьшение солнечной радиации на 24%, через год—на 16%.
Вулкан Катмай, 6 июня 1912 г., Аляска	г. Павловск – уменьшение солнечной радиации в течение года на 35%, причём на 10-й день после извержения наблюдалось уменьшение радиации на 10-20%; на 20-й на 60–70%.

Радиационный баланс

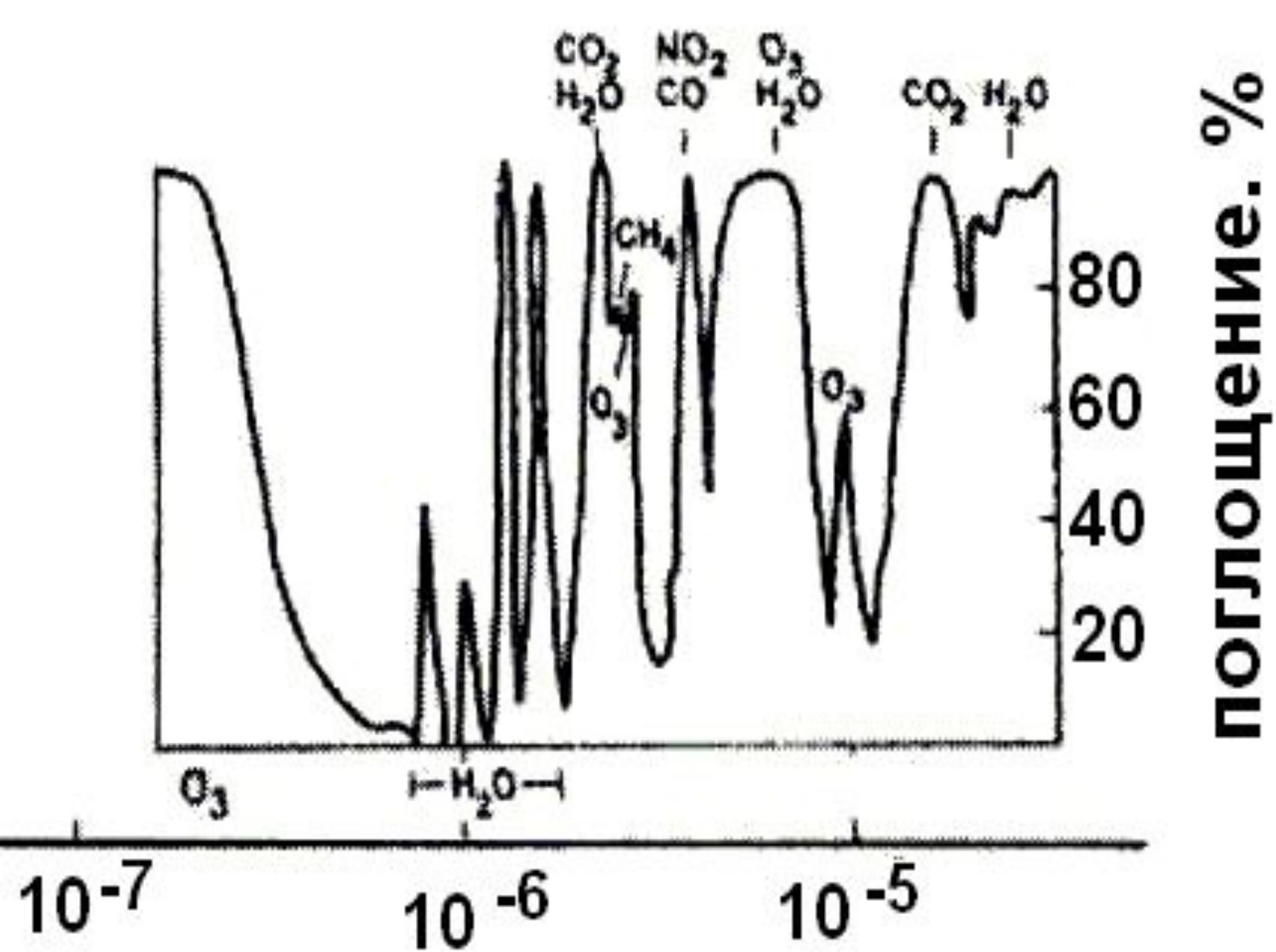
$$Q_{\text{приход}} = I * S_{\text{проекции}} = Q_{\text{расход}} * (1-A)$$

$$Q_{\text{расход}} = S_{\text{земли}} * \sigma * T^4$$

$$T = [I * (1-A) / 4 \sigma]^{1/4}$$

$$T = 252^0\text{K}$$

Вид поверхности	Альbedo
Устойчивый снежный покров в высоких широтах (выше 60°)	0,80
Устойчивый снежный покров в умеренных широтах (ниже 60°)	0,70
Лес при устойчивом снежном покрове	0,45
Неустойчивый снежный покров весной	0,38
Лес при неустойчивом снежном покрове весной	0,25
Неустойчивый снежный покров осенью	0,50
Лес при неустойчивом снежном покрове осенью	0,30
Лес и степь в период между сходом снежного покрова и переходом средней суточной температуры воздуха через 283К	0,13
Тундра в период между сходом снежного покрова и переходом средней суточной температуры воздуха через 283К	0,18
Тундра, степь, лиственный лес в период от весеннего перехода температуры через 283К до появления снежного покрова	0,18
Хвойный лес в период от весеннего перехода температуры через 283К до появления снежного покрова	0,14



Парниковый эффект

Парниковым может считаться любой газ, поглощающий в ИК-области и содержащийся в сколь угодно малых количествах в атмосфере.

- водяной пар, находящийся в атмосфере
- углекислый газ (диоксид углерода) (CO_2),
- метан (CH_4),
- оксиды азота, в особенности N_2O
- озон (O_3)
- хлорфторуглероды

Концентрация CO₂ (ppm)

180 тыс. лет назад 200

1750 год 280

1958 311

1985 345

2010 360

2017 400

2080 600

Поступления CO₂ (млрд.т/год)

Природные источники	100
Антропогенные поступления	5,7
В том числе (%):	
Производство энергии	22
Транспорт	22
Промышленность	15
ЖКХ	15
Уничтожение лесов	26

Концентрации и времена пребывания основных парниковых газов в атмосфере

Газ	Концентрация в доиндустриальную эпоху	Концентрация в 1998 г.	Скорость** изменения концентрации	Продолжительность пребывания в атмосфере
CO₂	~280 ppm	365 ppm	1,5 ppm в год*	5 – 200 лет***
CH₄	~700 ppb	1745 ppb	7,0 ppb в год*	12 лет****
N₂O	~270 ppb	314 ppb	0,8 ppb в год	114 лет****
ХФУ-11	0	268 частей на тысячу	~1,4 частей на тысячу в год	45 лет
ГФУ-23	0	14 частей на тысячу	0,55 частей на тысячу в год	260 лет
CF₄	40 частей на тысячу	80 частей на тысячу	1 часть на тысячу в год	Более 50000 лет