

12. Александров А.Б. и др. Введение в радиационную физикохимию поверхности щелочно-галогидных кристаллов. – Рига: Зинатне, 1989. – 244 с.
13. Gubareva T.V., Korobetsky I.A., Shudrikov E.S. Complex laboratory studies of the marine aerosols: Proc. of SPIE of VII Intern. Symp. // Atmospheric and Oceanic Optics. – 2000. – V. 4341. – P. 544–549.
14. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. – М.: Мир, 1965. – 424 с.
15. Стыро Б.И. Самоочищение атмосферы от радиоактивных загрязнений. – Л.: Гидрометеиздат, 1968. – 288 с.
16. Osthoff H.D., et al. High levels of nitryl chloride in the polluted subtropical marine boundary layer // Nature geoscience. – 2008. – V. 1. – P. 324–328.

Поступила 09.04.2010 г.

УДК 535.34;541.15

СПЕКТРЫ ПОГЛОЩЕНИЯ ЩЕЛОЧНО-ГАЛОИДНЫХ ЧАСТИЦ МОРСКОГО АЭРОЗОЛЯ

Т.В. Губарева

Братский государственный университет
E-mail: kafgmu@brstu.ru

Представлены экспериментальные результаты действия ионизирующего излучения на гетерогенные реакции в системе «щелочно-галогидный микрокристалл – атмосферный воздух». Показано, что химические преобразования щелочно-галогидных частиц сопровождается изменением их оптических свойств в связи с появлением дополнительных полос поглощения в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра.

Ключевые слова:

Аэрозольные частицы, атмосферная химия и физика, щелочно-галогидные микрокристаллы, гетерогенные реакции, оптические свойства, ионизирующее излучение.

Key words:

Aerosol particles, atmospheric chemistry and physics, alkali halides microcrystal, atmospheric radioactivity, heterogeneous reactions, optical properties, X-ray radiation.

Введение

Морской аэрозоль рассматривается в геохимических, экологических, климатологических и других исследованиях. В состав морского аэрозоля входят атмосферные частицы, источником которых является морская вода. Океан, занимая 2/3 поверхности Земли, является мощным, постоянно действующим источником, поставляющим в атмосферу аэрозольное вещество. При изучении влияния морского аэрозоля на климат рассматривают закономерности обмена веществом океана с атмосферой, определяют концентрации и химический состав аэрозольных частиц и их оптические характеристики. Измерения в атмосфере свидетельствуют о том, что на долю NaCl приходится около 20 % общей аэрозольной массы [1].

Оптические свойства морских и океанических аэрозолей определяются физико-химическими характеристиками генерируемых над морской поверхностью частиц, относительно высокой влажностью приводного слоя атмосферы и характером движения воздушных масс. Выполнено много экспериментальных исследований оптических свойств нижних слоев и всей атмосферной толщи для прибрежных районов. Обнаружены определенные зависимости этих характеристик от влажности и ветрового режима, причем выявилось, что определяющим фактором формирования оптических свойств нижних слоев атмосферы в прибрежных районах является относительная влажность воздуха [2].

Для решения задач климатического мониторинга наиболее важны оптические характеристики аэрозолей в видимой и ближней ИК-области спектра [3]. Исследование спектрального хода аэрозольных оптических толщин атмосферы в видимой области спектра показало значительное разнообразие типов спектрального хода. Спектральный ход оптических аэрозольных толщин в видимой области спектра в основном определяется дисперсностью частиц, тогда как более важный в климатологическом плане параметр – спектральная функция поглощения радиации аэрозолями – зависит от химического состава диспергированного вещества, наличия в нем поглощающих компонентов.

Цикл галогидных соединений в тропосфере к настоящему времени не достаточно изучен. Известно, что газообразные соединения, содержащие галогены (хлор, бром и йод), образуются из аэрозольных частиц галогидов щелочных металлов, которые являются относительно инертными. Однако в условиях атмосферы возможно преобразование частиц с образованием радикалов, содержащих галогены. Эти реактивные радикалы могут влиять на цикл озона, на разрушение и формирование аэрозольных частиц, а также на время жизни важных малых газовых составляющих атмосферы.

Установлено изменение соотношения [Na]/[Cl] в воздухе по сравнению с этим соотношением в океанской воде. Это изменение связывают с трансформацией части аэрозольных частиц NaCl в ни-

траты [4], что приводит к освобождению хлора. В климатических проблемах вопрос о роли аэрозолей в процессах облакообразования считали более важным, чем вопрос о непосредственном их влиянии через ослабление и рассеяние радиации. Однако в последние годы интенсивно исследуются гетерогенные реакции с участием щелочно-галогидных аэрозольных частиц в связи с изучением цикла газообразных соединений галогенов, оказывающих существенное влияние на цикл атмосферного озона и на окислительную способность атмосферы.

Процессы, которыми галоиды щелочных металлов преобразуются до реактивных галогенов, специалистам в области атмосферной химии и физики представляются мало изученными [5]. В настоящее время большое внимание уделяется разработке механизмов гетерогенных реакций с участием щелочно-галогидных аэрозольных частиц, которые могут быть реализованы в условиях атмосферы. В исследованиях по атмосферной химии рассматриваются различные варианты гетерогенных реакций, в которых в качестве исходных веществ участвуют щелочно-галогидные кристаллы и окислы азота [6, 7].

Исследования о взаимодействии аэрозольных частиц и атмосферной радиоактивности представлены в работах [1, 8]. Установлено, что около 95 % радиоактивных веществ переносится нерадиоактивными аэрозольными частицами. Однако влияние ионизирующих веществ на стимулирование гетерогенных реакций во внимание не принималось.

Влияние ионизирующих излучений на стимулирование гетерогенных реакций в системе «щелочно-галогидный микрокристалл – атмосферный воздух» рассмотрено в работе [9]. Показано, что ионизирующие излучения могут значительно изменять реакционную способность этой системы и значительно изменять оптические свойства щелочно-галогидных кристаллов по сравнению с исходным состоянием.

Целью данной работы является создание экспериментальной методики, которая позволяла бы выявить значимые для реальной атмосферы факторы, способные оказывать влияние на гетерогенные реакции в системе «щелочно-галогидный микрокристалл – атмосферный воздух», а также получить данные об изменении оптических свойств обработанных микрокристаллов.

1. Методика эксперимента

Щелочно-галогидные кристаллы двух типов использовались для исследования гетерогенных реакций в системе «щелочно-галогидный микрокристалл – атмосферный воздух» (рис. 1). Первый тип – щелочно-галогидные кристаллы в нитевидной форме, которые выращивались путем испарения из насыщенного водного раствора соответствующей соли через пористую перегородку. Полученные микрокристаллы имели диаметр 10...20 мкм; длина составляла 1...10 мм. Второй тип

кристаллов – порошок, полученный методом механического измельчения соответствующей соли.

Для приготовления нитевидных кристаллов и порошков использовались соли марки «ос.ч.».

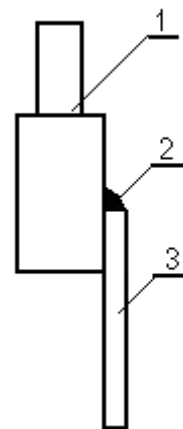


Рис. 1. Образцы щелочно-галогидных микрокристаллов, использованных для исследования. Нитевидные кристаллы NaCl: 1) держатель, 2) клей, 3) нитевидный кристалл

Для исследования гетерогенных реакций была сконструирована и использована специальная установка.

Источниками излучения в экспериментах служила рентгеновская трубка БСВ-2 с медным антикатодом и трубка БХВ-7 с хромовым антикатодом. Питание трубок осуществлялось от рентгеновского аппарата УРС-60. Для проведения экспериментов использовали различные режимы работы рентгеновских трубок. Для трубки БСВ-2 использован режим: $U=45$ кВ, $I=20$ мА; для трубки БХВ-7: $U=30$ кВ, $I=10$ мА. Величина мощности экспозиционной дозы при работе в заданных режимах и при неизменном расположении образцов относительно окна трубки составляла 2 и 500 Pc^{-1} для трубок БСВ-2 и БХВ-7 соответственно. Дозиметрические измерения были выполнены дозиметром ИДМД-1. Измеренная для условий экспериментов мощность излучения составляла 830 $\text{Pc}^{-1}\text{см}^{-2}$ (для трубки БХВ-7) и 3 $\text{Pc}^{-1}\text{см}^{-2}$ (для трубки БСВ-2).

Исследуемые кристаллы помещались в реактор и облучались рентгеновскими лучами, а затем проводилось исследование по методике, показанной на рис. 2.

Для нахождения оптических характеристик (поглощения) микрокристаллов, облученных рентгеновским излучением, использовались спектрально-абсорбционные методы анализа в инфракрасной (ИК), видимой и ультрафиолетовой (УФ) областях.

Измерение ИК-спектров проводилось с применением образцов в виде порошков, спрессованных в таблетки. ИК-спектры измерялись с помощью спектрофотометров UR-10, UR-20 и Perkin Elmer 2000 в сравнении с исходными необлученными материалами. Для идентификации полос поглощения

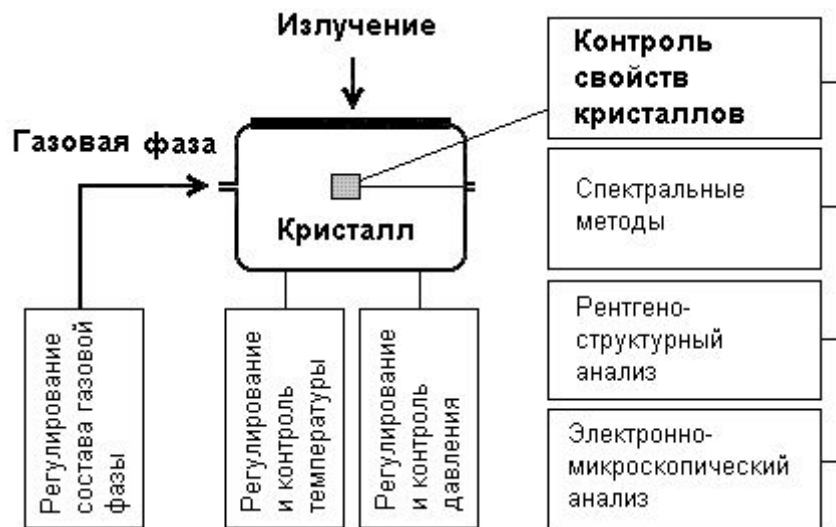


Рис. 2. Схема комплекса для облучения и исследования образцов

использовались данные [2, 3]. Измерение спектров поглощения в области 200...800 нм производилось с помощью спектрофотометра СФ-4. Для проведения измерений использовались отдельные микрокристаллы в нитевидной форме.

2. Результаты и обсуждение

Спектры поглощения в ультрафиолетовой области были измерены для нитевидных кристаллов KBr, KCl после обработки рентгеновским излучением в системе «щелочно-галоидный микрокристалл – атмосферный воздух». По данным [5] для растворов щелочно-галоидных солей положение полосы поглощения нитрат- и нитрит-ионов приходится на область 204...220 нм. Данные [10] свидетельствуют о том, что облучение щелочно-галоидных нитевидных кристаллов на воздухе вызывает радиационное гидрирование, сопровождающееся накоплением в приповерхностных слоях нитевидных кристаллов U-центров с положением максимумов полос поглощения 224 нм – для KBr и 214 нм – для KCl. Поэтому предполагалось, что интенсивность и положение максимума полосы поглощения кристаллов KBr и KCl может быть результатом суммы двух процессов: образования на поверхности нитратов и создания U-центров в приповерхностном слое.

В измеренном спектре поглощения нитевидного кристалла KBr в области 205...220 нм после рентгенизации в системе «микрокристалл – атмосферный воздух» появляется широкая полоса, имеющая сложный характер. В процессе облучения интенсивность ее увеличивается, при этом выделяются два максимума при 215 и 224 нм. Согласно данным [11, 12], максимум при 224 нм связан с образованием U-центров, а полосы поглощения с максимумом 215 нм – с появлением ионов NO_3^- в составе нитратов, кристаллизующихся на поверхности исходных кристаллов.

Аналогичные эффекты наблюдаются и для нитевидных кристаллов KCl, когда при рентгенизации появляется широкая полоса, в которой можно выделить две отдельные полосы с максимумом 208 нм (NO_3^- ион) и 214 нм (U-центры).

Спектры поглощения в видимой области, измеренные для кристаллов KI, KBr, KCl, RbBr, NaCl, содержат полосу поглощения в видимой области спектра, обусловленную поглощением F-центров.

Инфракрасные спектры щелочно-галоидных кристаллов изучали после воздействия на систему «щелочно-галоидный кристалл – атмосферный воздух» рентгеновскими лучами. Из образцов кристаллов в виде порошков после облучения системы «щелочно-галоидные микрокристаллы – атмосферный воздух» изготавливались методом прессования таблетки для измерения ИК-спектров. ИК-спектры исследовали в области 700...3100 см^{-1} в сравнении с необлученными образцами.

После облучения в ИК-спектре кристаллов NaCl обнаружены дополнительные полосы поглощения. Появляются интенсивные полосы с максимумами 1360 и 830 см^{-1} , связанные с поглощением иона NO_3^- . На фоне широкой полосы, лежащей в области 1360 см^{-1} , проявляется полоса с малой интенсивностью, максимум которой находится при 1270 см^{-1} . Полоса обусловлена поглощением ионами NO_2^- . Полосы в диапазоне 1060...1120 см^{-1} соответствуют поглощению ионами ClO_4^- ; в области 2970...3040 см^{-1} – адсорбированной воды. Полоса поглощения в области 1700 см^{-1} соответствует поглощению соединением ClNO . Характер расположения полос в спектре поглощения облученных микрокристаллов KCl представлен на рис. 3.

В спектре обработанного образца KBr проявляются интенсивные полосы 1390 и 840 см^{-1} , отвечающие поглощению иона NO_3^- , а также 1280 и 810 см^{-1} (ион NO_2^-). Уширение полосы 1390 см^{-1} вызвано наложением полосы поглощения иона NO_2^- средней интенсивности с максимумом поглощения приблизительно 1360 см^{-1} . Уширение поло-

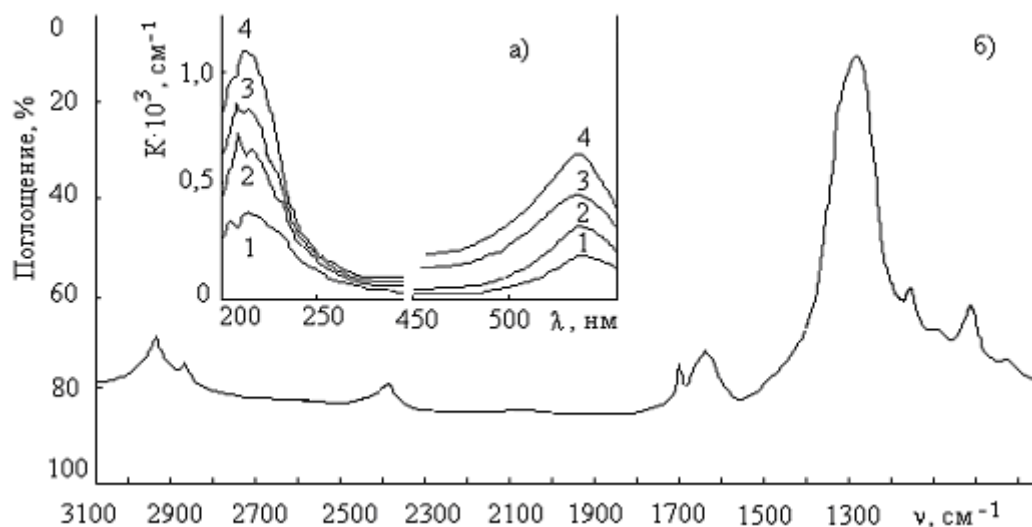


Рис. 3. Спектры поглощения образцов KCl: а) в УФ и видимой области. Спектры поглощения нитевидных кристаллов KCl, после облучения в системе «щелочно-галоидный кристалл – атмосферный воздух» при температуре 20 °С в течение 15, 30, 60, 120 мин, кривые 1–4, соответственно. Спектры поглощения нитевидных кристаллов в УФ и видимой области измерены при температуре жидкого азота; б) ИК спектры таблетки, спрессованной из обработанного порошка (доза $7,2 \cdot 10^7$ Рс $м^{-2}$) при температуре 20 °С

сы в области 810 $см^{-1}$ связано с наложением полосы 790 $см^{-1}$ (поглощение иона BrO_3^-).

После обработки в спектре образца RbBr зарегистрированы интенсивные полосы 1380 и 835 $см^{-1}$ (ион NO_3^-); на широком континууме поглощения в области 900...1800 $см^{-1}$ проявляются максимумы 1270 $см^{-1}$ (наиболее интенсивная полоса иона NO_2^-) и 1460 $см^{-1}$ (ион CO_3^{2-}).

Характер ИК-поглощения образца KI после обработки отличается от предыдущих результатов. В спектре проявляются полосы 760 $см^{-1}$ (ион IO_3^-), 1460 и 840 $см^{-1}$ (ион IO_3^-), очень интенсивная полоса 1260 $см^{-1}$ и менее интенсивная 1380 $см^{-1}$. Поглощение в областях 1260 и 1380 $см^{-1}$ обусловлено ионом NO_2^- . Основные данные по положению и интерпретации важнейших полос для исследованных образцов щелочно-галоидных микрокристаллов (режим облучения: трубка БХВ-7, мощность дозы $8 \cdot 10^7$ Рс $м^{-2}$) приведены в таблице.

Щелочно-галоидные микрочастицы солей входят в состав атмосферного аэрозоля, который в условиях атмосферы может подвергаться воздействию солнечного света [15], а также ионизирующего излучения, когда аэрозольные частицы переносят радиоактивные вещества.

Аэрозоли играют важную роль в формировании и изменении глобального климата. В глобальном масштабе аэрозоли являются главным, после облаков, регулятором потоков солнечной радиации в земной атмосфере. Аэрозольные слои поглощают тепловое излучение атмосферы и подстилающей земной поверхности, оказывая дополнительное влияние на энергетический баланс климатической системы Земли. В настоящее время интенсивно исследуются климатические эффекты аэрозолей [14, 16].

Таблица. Отнесение полос поглощения в ИК-спектрах микрокристаллов после воздействия рентгеновским излучением на систему «щелочно-галоидный микрокристалл – атмосферный воздух»

Исходное вещество	Экспозиционная доза, 10^7 Рс $м^{-2}$	Полосы поглощения в ИК-спектре, ν , $см^{-1}$	Ионы
KI	3,3	1260, 1380	NO_2^-
		760	IO_3^-
		840, 1460	CO_3^{2-}
KCl	7,2	1260, 1380	NO_2^-
		835, 1360	NO_3^-
		1080-1140	ClO_4^-
RbBr	2,1	1270, 1360	NO_2^-
		835, 1380	NO_3^-
		790	BrO_3^-
NaCl	9,0	840, 1460	CO_3^{2-}
		1360, 835	NO_3^-
KBr	10,0	1060-1120	ClO_4^-
		1360, 1280, 810	NO_2^-
		1390, 840	NO_3^-
		790	BrO_3^-

При изучении химии атмосферы и химических циклов в климатической системе Земли основное внимание уделяется малым газовым составляющим атмосферы, хотя одними из важнейших регуляторов атмосферных и океанических процессов являются аэрозоли различного происхождения и химического состава. Различают прямое и косвенное воздействие аэрозолей на климат. Прямое воздействие заключается в том, что аэрозоли рассеивают и поглощают солнечное и тепловое излучения и тем самым изменяют радиационный баланс атмосферы и подстилающей поверхности [14, 16].

В настоящее время особенностью оптических свойств морских и океанических аэрозолей (содержащих щелочно-галоидные частицы) определяют-

ся физико-химическими характеристиками генерируемых над морской поверхностью частиц, характером движения воздушных масс, влажностью атмосферы [13].

Представленные результаты показывают, что ионизирующее излучение стимулирует гетерогенные реакции в системе «щелочно-галоидный микрокристалл — воздух» и изменяет оптические свойства атмосферы в широком спектральном интервале (ультрафиолетовая, видимая и инфракрасная область). Щелочно-галоидные частицы, находящиеся в атмосферном воздухе и подвергающиеся действию ионизирующего излучения, могут являться каналом природного влияния на оптические свойства атмосферы. Дальнейшие исследования, разработка детального механизма радиационно-стимулированного гетерогенного процесса позволит расширить понимание процессов трансформации щелочно-галоидных аэрозольных частиц под действием физических факторов.

Заключение

1. Показано, что применение методов абсорбционной спектроскопии позволяет зарегистри-

ровать образование продуктов радиационно-стимулированных гетерогенных реакций в системе «щелочно-галоидный микрокристалл — атмосферный воздух» в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра.

2. Установлено, что твердыми продуктами радиационно-химических реакций являются нитраты, нитриты, карбонаты и оксигалогениды соответствующих щелочных металлов.
3. Твердые продукты радиационно-стимулированных гетерогенных реакций образуют поверхностный слой, состоящий из примесных веществ. Эта же особенность отмечена в атмосферных химических реакциях с участием щелочно-галоидных аэрозольных частиц. Однако связь химической трансформации и оптических свойства атмосферных аэрозольных частиц еще не достаточно изучена. В разработанных к настоящему времени оптических моделях атмосферного аэрозоля учитывают изменение рассеяния света аэрозольными щелочно-галоидными частицами под влиянием влажности атмосферного воздуха. Возможность изменения коэффициента поглощения не рассматривается.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. — М.: Иностранная лит-ра, 1965. — 424 с.
2. Зуев В.Е., Креков Г.М. Оптические модели атмосферы. — Л.: Гидрометеиздат, 1986. — 256 с.
3. Любовцева Ю.С. Инфракрасные спектры поглощения континентального и океанического аэрозоля в пробах // Распространение лазерного излучения в атмосфере: Матер V Всес. симп. Ч. 1. — Томск, 1979. — С. 3–8.
4. Ивлев Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. — СПб.: Гидрометеиздат, 2000. — 366 с.
5. Keene W.C., et al. Composite global emissions of reactive chlorine from anthropogenic and natural sources: Reactive Chlorine Emissions Inventory // J. Geophys. Res. — 1999. — V. 104. — P. 8429–8440.
6. Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. — San Diego: Academic Press, 2000. — 650 p.
7. Vögt R., Crutzen P.J., Sander R. A mechanism for halogen release from sea-salt aerosol in the remote marine boundary layer // Nature. — 1996. — V. 383. — P. 327–330.
8. Стыро Б.И. Самоочищение атмосферы от радиоактивных загрязнений. — Л.: Гидрометеиздат, 1968. — 288 с.
9. Александров А.Б. и др. Введение в радиационную физикохимию поверхности щелочно-галоидных кристаллов. — Рига: Зинатне, 1989. — 244 с.
10. Лазарева Н.И. Спектры возбужденного поглощения нитевидных щелочно-галоидных кристаллов в УФ-области: дис. ... канд. физ.-мат. наук. — Кемерово, 1973. — 170 с.
11. Накамото К. Инфракрасные спектры неорганических и координационных соединений. — М.: Мир, 1991. — 430 с.
12. Кросс А. Введение в практическую инфракрасную спектроскопию. — М.: Иностранная лит-ра, 1961. — 140 с.
13. Irshad R., et al. Laboratory measurements of the optical properties of sea salt aerosol // Atmos. Chem. Phys. — 2009. — V. 9. — P. 221–230.
14. IPCC: The Physical Basis of Climate Change. 2007. URL: <http://ipcc-wg1.ucar.edu/wg1/wg1-report.html> (дата обращения: 09.04.2010).
15. Пармон В.Н., Захаренко В.С. Фотокатализ и фотосорбция в земной атмосфере // Химия в интересах устойчивого развития. — 2001. — № 9. — С. 461–483.
16. Гинзбург А.С., Губанова Д.П., Минашкин В.М. Влияние естественных и антропогенных аэрозолей на глобальный и региональный климат // Российский химический журнал. — 2008. — Т. 52. — № 5. — С. 112–119.

Поступила 09.04.2010 г.