

В.С. Захаренко, А.Н. Мосейчук

**Химические реакции в тропосфере***Институт катализа им. Г.К. Борескова СО РАН, г. Новосибирск  
Институт химии нефти СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 17.02.2003 г.

Дан краткий обзор первичных газофазных химических реакций, инициированных тропосферным солнечным излучением. Работа включает также обзор исследований фотоиндуцированных гетерогенных химических процессов, протекающих на поверхности основных фазовых компонентов твердых аэрозолей тропосферы. Предложено разделить эти процессы по группам, различающимся процессами поглощения квантов излучения. На основании такого разделения возможно выделить и определить такие экспериментально наблюдаемые процессы, как фотоадсорбция, фотокаталитические реакции, взаимодействие молекул газовой фазы с поверхностью твердого тела под действием квантов излучения и поверхностные фотохимические реакции.

**Введение**

Несмотря на присутствие в газовой фазе тропосферы молекулярного кислорода в значительной концентрации, условия тропосферы в отсутствие солнечного излучения не способствуют протеканию реакций окисления загрязняющих тропосферу соединений (CO, SO<sub>2</sub>, оксиды азота, H<sub>2</sub>S, различные углеводороды и т.п.) даже в том случае, когда в тропосфере находятся частицы аэрозоля, которые могли бы выступать в роли катализаторов процессов окисления. В присутствии солнечного тропосферного излучения картина резко меняется, так как кванты солнечного излучения инициируют многие газофазные и гетерогенные реакции. Краткому обзору процессов инициирования солнечным излучением химических реакций, происходящих в загрязненной тропосфере, и посвящена данная статья.

**Иницированные светом химические реакции в газовой фазе тропосферы**

Движущей силой химических реакций в тропосфере является солнечное излучение. После прохождения озонового слоя стратосферы в солнечном излучении остаются только кванты с длиной волны  $\lambda > 300$  нм. Газы, находящиеся в тропосфере в наибольшем количестве (таблица), такое излучение не поглощают и, следовательно, активированы быть не могут. Влияние фотохимических реакций в области солнечного тропосферного излучения для газов, находящихся в крайне малых количествах (менее 1 млрд<sup>-1</sup>), на химию тропосферы незначительно и в данной работе рассматриваться не будет. Из газов, находящихся также в следовых количествах (~ 10 млрд<sup>-1</sup>), к фотохимически активным относятся озон и диоксид азота (таблица), причем концентрация последнего при загрязнении воздуха

может достигать 100 млрд<sup>-1</sup> [1]. Концентрационные профили для O<sub>3</sub> в незагрязненных районах приведены на рис. 1. Концентрационные профили для других атмосферных газов можно найти в Интернете (<http://atmos.iao.ru>).

**Содержание газов в незагрязненной атмосфере по данным [1–9]**

Газ	Концентрация, молек·см <sup>-3</sup> , % или частей		Время пребывания
<i>Газы, находящиеся в атмосфере в наибольшем количестве</i>			
N <sub>2</sub>	2·10 <sup>19</sup>	78%	10 <sup>6</sup> лет
O <sub>2</sub>	5·10 <sup>18</sup>	21%	5·10 <sup>3</sup> лет
H <sub>2</sub> O	<6·10 <sup>17</sup>	<2%	10 сут
CO <sub>2</sub>	9·10 <sup>15</sup>	330 млн <sup>-1</sup>	4 года
<i>Газы, поглощающие солнечное тропосферное излучение</i>			
O <sub>3</sub>	10 <sup>11</sup>	10 млрд <sup>-1</sup>	—
NO <sub>2</sub>	3·10 <sup>9</sup>	0,3 млрд <sup>-1</sup>	4 сут
CH <sub>2</sub> O	10 <sup>9</sup> –10 <sup>10</sup>	0,1–1 млрд <sup>-1</sup>	5–10 сут
<i>Газы, приводящие к образованию кислотных дождей</i>			
NO	10 <sup>9</sup>	0,1 млрд <sup>-1</sup>	4 сут
SO <sub>2</sub>	10 <sup>8</sup> –10 <sup>9</sup>	0,01–0,1 млрд <sup>-1</sup>	3–7 сут
<i>Газы, приводящие к образованию смога</i>			
Углеводороды (без метана и формальдегида)	<10 <sup>10</sup>	<1 млрд <sup>-1</sup>	—
CH <sub>4</sub>	4·10 <sup>13</sup>	1,5 млрд <sup>-1</sup>	3,6 лет
<i>Радикалы</i>			
OH	7·10 <sup>5</sup>		—
HO <sub>2</sub>	2·10 <sup>7</sup>		—
O( <sup>1</sup> D)	1 в 100 см <sup>-3</sup>		—

Антропогенное загрязнение тропосферы диоксидом азота связано в большой степени с окислением молекулярного азота и монооксида азота кислородом воздуха в высокотемпературных процессах (горение, вулканическая деятельность, разряды молний). В свою очередь, фоновое содержание озона в тропосфере обусловлено его образованием в стратосфере

и, вероятно, медленной дальнейшей диффузией в тропосфере. В загрязненной монооксидом азота атмосфере взаимодействие NO с озоном приводит к дополнительному увеличению концентрации диоксида азота. Эта реакция является основной в тропосфере в отсутствие солнечного излучения (темное время суток). В присутствии солнечного излучения (светлое время суток) в тропосфере протекают фотохимические реакции диссоциации озона и диоксида азота.

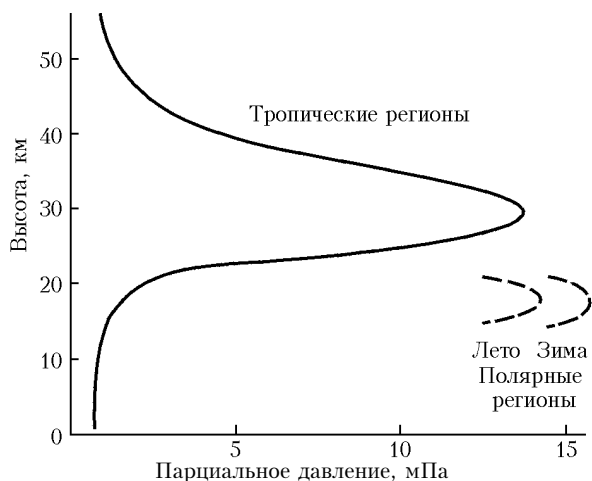
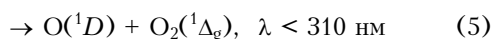
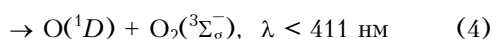
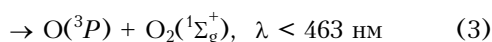
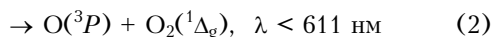
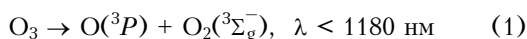


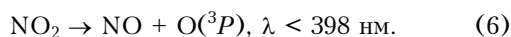
Рис. 1. Концентрационный профиль озона в незагрязненной атмосфере [3]

Под действием квантов с разными длинами волн из спектра тропосферного солнечного излучения происходят следующие реакции фотодиссоциации озона [2]:



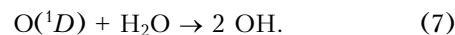
Максимальное сечение поглощения квантов в области около 600 нм равняется  $4,89 \cdot 10^{-21} \text{ см}^2$ , а квантовый выход для реакции (5) — 0,90.

Фотодиссоциация диоксида азота в тропосфере происходит под действием квантов с длинами волн  $300 < \lambda < 398 \text{ нм}$  по единственной реакции [2]:



Максимальное сечение поглощения при 400 нм составляет  $6,76 \cdot 10^{-19} \text{ см}^2$ , и квантовый выход равен 0,69.

Образование атомов кислорода при фотодиссоциации озона и диоксида азота приводит к протеканию вторичных реакций и образованию радикалов, концентрации которых в незагрязненной тропосфере приведены в таблице. Основная вторичная реакция представляет собой взаимодействие атомарного кислорода в синглетном  $D$ -состоянии, полученном по реакциям (4) и (5), с молекулой воды с образованием гидроксидов:



Влияние гидроксидов на химию тропосферы значительно [3–7] и может быть проиллюстрировано следующими реакциями:

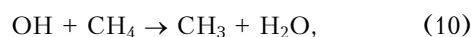
а) образование азотной кислоты:



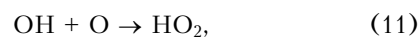
б) серной кислоты (окисление  $\text{SO}_2$ ):



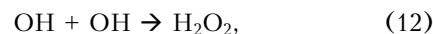
в) взаимодействие с метаном:



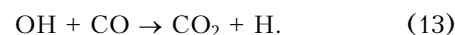
г) образование гидроперекисного радикала:



д) сильного окислителя — перекиси водорода:



е) атомов водорода:



Образование сильных окислителей ( $\text{H}_2\text{O}_2$  и  $\text{HO}_2$ ) по реакциям (11) и (12) приводит к протеканию реакции окисления углеводородов, с дальнейшим образованием перекисных соединений в загрязненной выбросами транспорта тропосфере и возникновению смога [3, 7, 8]. Кроме того, перекисные соединения окисляют монооксид азота и концентрация озона при этом возрастает, так как он не расходуется на окисление монооксида азота.

Таким образом, инициирование газофазных химических реакций в тропосфере обусловлено воздействием тропосферного солнечного излучения на озон (незагрязненная тропосфера) и озон и диоксид азота (загрязненная тропосфера).

## Гетерогенные индуцированные светом химические реакции в тропосфере

Тропосфера загрязнена не только различными газообразными соединениями, но и частицами жидкого и твердого аэрозоля. В объеме частиц жидкого аэрозоля химические реакции подобны газофазным реакциям, различаясь только концентрациями реагентов в жидкой фазе из-за их различной растворимости в жидкости [9, 10]. В присутствии частиц аэрозоля, имеющих развитую поверхность [11], и вблизи поверхности Земли протекание химических реакций по радикальному механизму становится маловероятным [12]. В присутствии твердых частиц тропосферного аэрозоля возможно протекание фотоиндуцированных реакций под действием квантов тропосферного солнечного излучения на поверхности частиц [13].

Фотоиндуцированные процессы могут быть разделены по группам, различающимся процессами по-

глощения квантов излучения, определяющими направление протекания химических реакций на поверхности частиц твердого аэрозоля тропосферы. На основании такого разделения можно выделить и охарактеризовать экспериментально наблюдаемые фотоиндуцированные процессы: фотоадсорбцию, фотокаталитические реакции, реакции взаимодействия молекул газовой фазы с поверхностью твердого аэрозоля под действием квантов излучения и поверхностные фотохимические реакции.

### **Фотоадсорбция**

Фотоадсорбция характеризуется образованием поверхностных электронных или дырочных центров после переноса электрона в твердой частице под действием излучения. Максимальное покрытие поверхности фотоадсорбированными молекулами не превышает 0,1% монослоя поверхности [14].

### **Фотокатализ**

Фотокаталитические реакции характеризуются образованием свободных подвижных электронов в зоне проводимости частиц твердого тела и одновременно свободных подвижных дырок в валентной зоне после поглощения квантов излучения с энергией, превышающей ширину запрещенной зоны твердого тела. Так, при протекании фотокаталитической реакции окисления происходит взаимодействие окисляемой молекулы газовой фазы тропосферы ( $H_2$ , CO, NO,  $SO_2$ , углеводороды) с поверхностным решеточным кислородом в момент его разрядки подвижной свободной дыркой [15]. В работе [16] было подтверждено экспериментально, что фотокаталитическую активность имеют оксиды металлов, вершина валентной зоны которых образована  $2p$ -орбиталями кислорода ( $TiO_2$ , ZnO,  $SnO_2$ ,  $PbO_2$  и т.п.).

В состав частиц тропосферного аэрозоля могут входить в качестве фазы оксиды металлов [17–19], являющиеся фотокатализаторами реакций окисления кислородом различных химических соединений и в том числе органических соединений. К таким фотокатализаторам относятся: ZnO,  $SnO_2$ ,  $TiO_2$ ,  $In_2O_3$ ,  $V_2O_5$ ,  $MoO_3$ ,  $WO_3$ ,  $ZrO_2$  [16, 20, 21]. В этих реакциях углеводороды окисляются до воды и  $CO_2$ , а галогенуглеводороды до воды,  $CO_2$  и соответствующих кислот (реакция минерализации).

Условия в тропосфере (температура, давление, высокая концентрация кислорода, присутствие солнечного излучения) благоприятствуют протеканию фотокаталитических реакций. Скорость фотокаталитических реакций имеет малую энергию активации, реакции протекают при малых парциальных давлениях окисляемого газа, квантовые выходы фотокаталитических реакций могут достигать 30% [16, 20, 21]. В результате этих реакций из газовой фазы тропосферы удаляются органические и галогенорганические соединения, окисляются CO,  $SO_2$ , оксиды азота.

Далее остановимся на отдельных фазовых компонентах твердых аэрозолей тропосферы, пред-

ставляющих собой оксиды металлов полупроводниковой природы.

### **ZnO**

Известно, что ZnO – наиболее активный фотоадсорбент и фотокатализатор среди всех оксидов металлов. Фотоадсорбция кислорода и метана наблюдалась при освещении в полосе поверхностного поглощения ZnO [22], в то время как фотокаталитическое окисление органических соединений и монооксида углерода – при освещении в полосе собственного поглощения (см., например, [16, 20, 21, 23]). Результаты этих работ были получены после жесткой кислородно-вакуумной обработки оксида. Без таких обработок регистрировалось длительное расхождение кислорода из газовой фазы. Это расхождение предположительно связывалось с окислением адсорбированных органических соединений [24]. В таком (необработанном) состоянии на поверхности оксида присутствует большое количество воды и диоксида углерода [25].

Согласно данным Солоницина [25], максимальное количество кислорода и метана, фотоадсорбированных на поверхности оксида цинка, составляющее 0,01% монослоя поверхности, получено при перемешивании порошкообразного оксида цинка.

На ZnO наблюдается также фотоадсорбция CO и  $CO_2$ , но имеет малую величину [26].

### **$TiO_2$**

Порошкообразная двуокись титана – это наиболее стабильно работающий и наиболее изученный фотокатализатор как для жидкофазного, так и для газофазного фотокаталитического окисления. Заметим, что для  $TiO_2$  процессы фотоадсорбции и фотокатализа наблюдаются в основном в полосе собственного поглощения диоксида, а квантовый выход этих процессов может быть 1% и выше [27–29]. Максимальное количество фотоадсорбированных молекул достигает 0,01% монослоя поверхности диоксида [25]. В исходном состоянии (до проведения кислородно-вакуумной обработки) адсорбированный слой  $TiO_2$  содержит как диоксид углерода, так и значительное количество воды [30, 31]. Без кислородно-вакуумной обработки и под освещением в атмосфере кислорода наблюдается расхождение кислорода из газовой фазы на окисление адсорбированных органических соединений [16]. Присутствие таких соединений на поверхности  $TiO_2$  с нанесенной платиной приводит к их дегидрированию и выделению водорода (что наблюдается, например, в суспензии Pt/ $TiO_2$  в 1N  $H_2SO_4$  [32]).

В водно-органических суспензиях  $TiO_2$  хорошо известна сенсбилизация  $TiO_2$  к видимому свету после адсорбции на его поверхности органических или металлокомплексных красителей. Например, на  $TiO_2$  с нанесенной платиной такая сенсбилизация приводит к фотокаталитическому дегидрированию органических соединений в видимой области спектра [33–35].

## SnO<sub>2</sub>

В исходном состоянии поверхность SnO<sub>2</sub> содержит адсорбированную воду, которая может быть удалена полностью после прогрева при 473 К, а также гидроксильные группы и карбонаты [36]. После жесткой кислородно-вакуумной обработки фотоадсорбция O<sub>2</sub>, так же как и H<sub>2</sub>, CH<sub>4</sub>, регистрируется на диоксиде олова [27]. Фотоадсорбционная активность наблюдается в полосе собственного поглощения диоксида олова, как и фотокаталитическое окисление монооксида углерода [16, 37] и аммиака [38]. Квантовые выходы этих процессов достигают 4% для фотоадсорбции O<sub>2</sub> и 10% для фотокаталитического окисления СО [14, 16].

Для оксидов металлов, не поглощающих тропосферное солнечное излучение, возможность участия в фотоадсорбционных и фотокаталитических процессах связана с возможностью сенсibilизации таких оксидов металлов в результате образования адсорбционного или поверхностного слоев в условиях тропосферы. Такая сенсibilизация адсорбированными или поверхностными соединениями наблюдалась для диоксида олова при фотоадсорбции кислорода и монооксида азота на поверхности SnO<sub>2</sub> [39]. Авторы этого исследования показали, что диоксид олова сенсibilизируется поверхностными карбонатами, образованными после адсорбции монооксида углерода.

## Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Среди оксидов, рассмотренных в этой работе, оксид железа представляет собой единственный оксид, имеющий каталитическую активность уже при температуре 373 К, например в реакции окисления монооксида углерода [40]. Однако оксид железа не обладает свойствами фотокатализатора, по крайней мере в фотокаталитическом окислении монооксида углерода, углеводородов и аммиака [16, 38]. Отсутствие фотокаталитической активности оксида железа в реакциях окисления связано с тем, что вершина валентной зоны этого оксида образована 3*d*-орбиталями железа, а не 2*p*-орбиталями кислорода, как у фотокатализаторов – оксидов металлов полупроводникового типа [15, 16].

### **Фотоиндуцированные процессы на оксидах-изоляторах – основных компонентах частиц твердого аэрозоля тропосферы**

Наблюдаемая авторами [15, 41] деструктивная фотосорбция галогенсодержащих органических соединений, вероятно, является примером фотоиндуцированной реакции, относящейся к группе реакций, в которых происходит взаимодействие молекул газовой фазы с поверхностью оксидов металлов. В результате такого взаимодействия решеточный кислород оксида металла замещается атомом галогена молекулы галогенуглеводорода газовой фазы.

Оксиды-изоляторы (SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO, CaO) не обладают фотокаталитической активностью в спектральной области тропосферного солнечного излучения [37, 38, 42]. Полоса их собственного поглощения находится при длинах волн менее 200 нм [13], в то время как фотокаталитическая активность связана с образованием подвижных электронов и одновременно подвижных дырок при поглощении квантов излучения твердым телом (собственное поглощение твердого тела). Это дает основание предполагать, что когда фотокаталитическая активность наблюдается для природных материалов, таких как песок, мел, вулканический пепел и т.п., то она связана с присутствием в природных материалах следовых количеств оксидов металлов, являющихся хорошими фотокатализаторами в видимой области солнечного спектра (например, TiO<sub>2</sub>, ZnO, SnO<sub>2</sub>) [7, 41].

Значительная фотоадсорбция различных газов на оксидах-изоляторах после их жесткой кислородно-вакуумной обработки наблюдалась при облучении волнами длиной меньше 300 нм. Это следует из спектральных зависимостей фотоадсорбции O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub> и CH<sub>4</sub> и фоторазложения N<sub>2</sub>O на SiO<sub>2</sub>, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, MgO и CaO [14, 43]. Однако количество фотоадсорбированных молекул для оксидов-изоляторов, как и для оксидов металлов полупроводниковой природы, не превышает 0,1% монослоя поверхности оксида [14].

Заметим, что протекание процессов фотоадсорбции на оксидных компонентах твердых аэрозолей тропосферы так же, как и фотокаталитическое окисление, не только оказывает влияние на концентрацию основных компонентов газовой фазы тропосферы, но и может приводить к очистке атмосферы от загрязняющих ее галогенсодержащих углеводородов, таких как фреоны.

В работах [41, 44] была исследована фотоадсорбция ряда фреонов на поверхности MgO, не подвергавшейся кислородно-вакуумной обработке. Поверхность оксида в таком состоянии содержит главным образом воду, диоксид углерода и оксиды азота [45]. Исследования были проведены с галогенсодержащими углеводородами метанового и этанового рядов в условиях, близких к условиям тропосферы.

Освещение поверхности MgO в таком состоянии приводит в результате к полной фотоадсорбции галогенсодержащих органических соединений до парциальных давлений углеводородов менее 10<sup>-6</sup> торр. При фотоадсорбции фреонов малыми порциями (начальное давление 10<sup>-2</sup> торр) общее количество фотоадсорбированного галогенсодержащего углеводорода превышает 10% монослоя поверхности оксида магния. Это является существенным различием фотоадсорбции (в дальнейшем фотосорбции) галогенсодержащих углеводородов от фотоадсорбции кислорода, водорода и метана на оксиде магния после кислородно-вакуумной обработки. В результате такой обработки покрытие фотоадсорбированными молекулами не превышает 0,1% монослоя поверхности оксида магния [46].

Оксид кальция после выдержки в условиях атмосферного воздуха (условия тропосферы) пере-

ходит в гидроксидкарбонат кальция, фотосорбционные характеристики которого по отношению к галогенсодержащим органическим соединениям сходны с характеристиками для оксида магния, длительное время выдержанного в условиях тропосферы. Для примера на рис. 2 и 3 приведены спектральные зависимости эффективного квантового выхода фотосорбции фреона 134а на MgO и CaO, длительное время выдержанных на воздухе. Фотосорбционная активность таких оксидов в отношении фреона 134а наблюдается при длинах волн излучения короче 400 нм, как и поглощение MgO и CaO, выдержанных длительное время на воздухе.

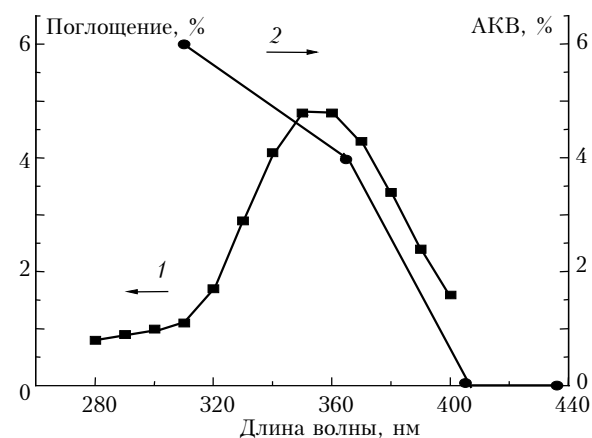


Рис. 2. Спектры диффузного отражения (1) и абсолютно квантового выхода (АКВ) фотосорбции фреона 134а на MgO, выдержанном длительное время на воздухе (2) [15]

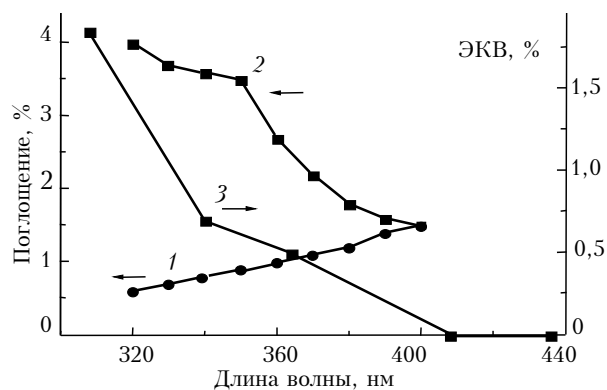


Рис. 3. Спектр диффузного отражения CaO после высокотемпературной кислородно-вакуумной обработки (1) и спектры диффузного отражения (2) и эффективного квантового выхода (ЭКВ) фотосорбции фреона 134а (3) для CaO после длительной выдержки на воздухе [15]

Проведение фотосорбции фреона в присутствии осушенного пропусканием через ловушку, охлаждаемую жидким азотом, воздуха мало изменяет величину квантового выхода фотоадсорбции фреона на CaO и вид спектра действия (рис. 4). Интересно отметить, что при этом фотоадсорбция кислорода из воздуха имеет красную границу спектра действия, расположенную около 360 нм (рис. 4), как и для фотоадсорбции кислорода на CaO, подвергнутому жесткой кислородно-вакуумной обработке [43].

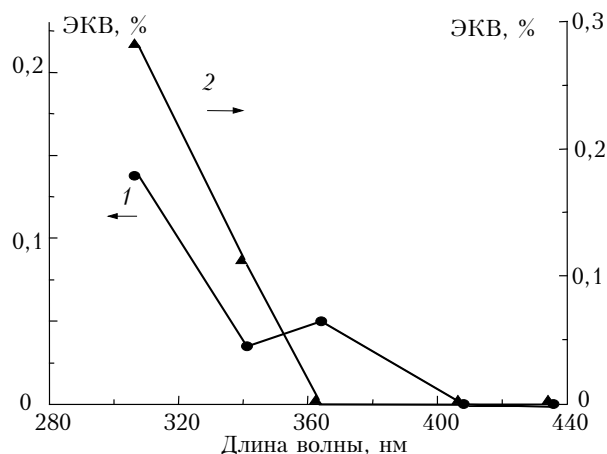


Рис. 4. Спектры эффективного квантового выхода фотосорбции фреона 134а в присутствии воздуха (1) и фотоадсорбции кислорода (2) для CaO, выдержанного длительное время на воздухе [47]

Фотосорбция (фотодеструкция) галогенсодержащих органических соединений на выдержанных длительное время на воздухе оксидах магния и кальция носит необратимый характер: фотосорбированные соединения не десорбируются при нагревании сорбентов до температуры 620 К. Не наблюдается в газовой фазе и галогенсодержащих продуктов разложения фотосорбированных соединений.

Для количественной оценки эффективности фотосорбции в очистке атмосферы от органических и галогенсодержащих органических соединений под действием тропосферного солнечного излучения необходимо определить спектральные зависимости квантового выхода фотосорбции и определить их в условиях, близких к условиям тропосферы. К настоящему времени такие эксперименты были проведены для оксидов магния и кальция [44, 45, 47]. Для природных материалов (песок, мел, пыль, сажа, вулканический пепел) измерялась активность в деструкции (деградации) органических соединений при облучении немонахроматическим излучением [48–50]. Активность в таких фотоиндуцированных процессах на природных материалах была значительно меньше, чем для оксидов магния и кальция, а также для реакций фотокаталитического окисления на оксидах металлов полупроводникового типа.

## Поверхностные фотохимические реакции

Поверхностные фотохимические реакции происходят после поглощения квантов излучения адсорбированными на поверхности частиц твердого тела соединениями при переходе их в возбужденное реакционно-способное состояние [51]. Примером такой реакции может быть реакция фоторазложения закиси азота, адсорбированной на поверхности оксида магния [14, 52]. Поверхность в этом случае играет роль «носителя» (подложки), изменяя энергию возбужденного состояния адсорбированного соединения, или роль стабилизатора адсорбированного соединения

в состоянии, которое отличается от состояния молекул в газовой фазе, например для таких соединений, как комплекс  $\text{CO}_3$ ,  $\text{OH}$ -группы и т.п.

### Заключение

Иницирующим воздействием на последующее протекание основных химических реакций в тропосфере является воздействие солнечного излучения. Солнечное излучение с длинами волн квантов  $\lambda < 300$  нм в озоновом слое атмосферы инициирует реакцию фотодиссоциации молекулярного кислорода с последующим образованием более долгоживущего, но реакционно-способного (в первую очередь по отношению к монооксиду азота) озона. Солнечное тропосферное излучение с длинами волн квантов более 300 нм инициирует разложение озона с образованием высоко реакционно-способного по отношению к воде атомарного кислорода в состоянии  $\text{O}(^1D)$  и фотодиссоциацию в этой области спектра озона и диоксида азота, в результате которой образуется атомарный кислород в основном состоянии  $\text{O}(^3P)$ .

Другим немаловажным воздействием тропосферного солнечного излучения является инициирование гетерогенных химических реакций, обусловленных поглощением квантов излучения некоторыми фазовыми компонентами частиц твердого аэрозоля: оксидами-изоляторами (основные компоненты тропосферного аэрозоля) и оксидами металлов полупроводниковой природы. Протекание гетерогенных фотиндуцированных реакций способствует очистке газовой фазы тропосферы от многих загрязняющих ее химических соединений.

Работа поддержана финансированием по гранту Интеграционного проекта «Аэрозоли Сибири» СО РАН № 64.

1. Лэмб Б. Характеристики газообразных загрязняющих соединений // Защита атмосферы от промышленных загрязнений / Под ред. С. Калверта и Г.М. Инглунда. М.: Металлургия, 1988. С. 125–167.
2. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A. et al. Evaluated Kinetic and Photochemical Data for Atmospheric Chemistry: Supplement III // J. Phys. and Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. N 2. P. 881–1096.
3. Бримблжумб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
4. Ллойд А. Химия атмосферы // Защита атмосферы от промышленных загрязнений / Под ред. С. Калверта и Г.М. Инглунда. М.: Металлургия, 1988. С. 477–504.
5. Cox R.A., Derwent R.G., Williams M.R. et al. Atmospheric Photooxidation Reactions: Rates, Reactivity and Mechanism for Reaction of Organic Compounds with Hydroxyl Radicals // Environ. Sci. and Technol. 1980. V. 14. N 1. P. 57–61.
6. Calvert J.G., Su F., Bottenheim J.W. et al. Mechanism of the Homogeneous Oxidation of Sulfur Dioxide in Troposphere // Atmos. Environ. 1978. V. 12. N 2. P. 197–226.
7. Исидоров В.А. Органическая химия атмосферы. СПб.: Химия, 1992. 165 с.
8. Leighton P.A. Photochemistry of Air Pollution. New York: Academic Press, 1961. 320 p.
9. Penkett S.A. Atmospheric photochemistry and its role in the generation of acidity in rain // The Chemistry

of the Atmosphere: Its Impact on Global Change / Ed. J.G. Calvert. London: Blackwell Scientific Publication, 1993. P. 327–344.

10. Рязумовский С.Д. Кинетика реакций озона с ионом гидроксила в водном растворе // Ж. физ. химии. 1996. Т. 70. № 7. С. 1325–1327.
11. Гершензон Ю.М., Пурмаль А.П. Гетерогенные процессы в земной атмосфере и их экологические последствия // Успехи химии. 1990. Т. 59. № 11. С. 1729–1755.
12. Боресков Г.К. Гетерогенный катализ. М.: Наука, 1986. 303 с.
13. Zamarayev K.I., Khratov M.I., Parmon V.N. Possible Impact of Heterogeneous Photocatalysis on the Global Chemistry of the Earth's Atmosphere // Catal. Rev.—Sci. and Eng. 1994. V. 36. N 4. P. 617–644.
14. Басов Л.Л., Котельников В.А., Лисаченко А.А., Рапопорт В.Л., Солоницын Ю.П. Фотосорбция простых газов и фотодиссоциация адсорбированных молекул // Успехи фотоники. 1969. № 1. С. 78–111.
15. Пармон В.Н., Захаренко В.С. Фотокатализ и фотосорбция в земной атмосфере // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. № 3. С. 461–483.
16. Захаренко В.С. Исследование фотокаталитического окисления окиси углерода на окислах металлов: Автореф. дис. ... канд. хим. наук. Новосибирск: Институт катализа СО РАН, 1976. 17 с.
17. Ивлев Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Наука, 1952. 480 с.
18. Малахов В.В., Власов А.А., Болдырева Н.И., Довлитова Л.В., Пушкин С.Г. Анализ химического состава атмосферных аэрозолей стехиографическим методом дифференцирующего растворения // Химия в интересах устойчивого развития. 1995. Т. 3. № 2. С. 253–260.
19. Parmon V.N. Abiogenic catalysis in nature // Colloids and Surface Sci. A: Physicochem. and Eng. Aspects. 1999. V. 151. P. 351–365.
20. Formenti M., Teichner S.J. Heterogeneous Photocatalysis // Catalysis (Specialist Periodical Reports). 1978. V. 2. P. 87–106.
21. Bickley R.J. Heterogeneous Photocatalysis // Catalysis (Specialist Periodical Reports). 1982. V. 5. P. 308–332.
22. Солоницын Ю.П. Фотосорбция  $\text{O}_2$  на  $\text{ZnO}$ . Спектральная и температурная зависимости скорости фотосорбции // Кинет. и катал. 1962. Т. 36. С. 863–867.
23. Захаренко В.С., Черкашин А.Е., Кейер Н.П. Спектральные зависимости фотоадсорбции кислорода и фотокаталитического окисления окиси углерода на окиси цинка // Докл. АН СССР. 1973. Т. 211. № 3. С. 628–631.
24. Солоницын Ю.П. Фотосорбция простых газов на окиси цинка: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Л.: ЛГУ, 1965. 17 с.
25. Солоницын Ю.П., Кузьмин Г.Н., Шурыгин А.Л., Юркин В.М. Квантовый выход фотоадсорбции, фото- и рентгенсорбционная емкость  $\text{TiO}_2$  по отношению к  $\text{H}_2$  и  $\text{CH}_4$  // Кинет. и катал. 1976. Т. 17. № 5. С. 1267–1272.
26. Ляшенко Л.В., Гороховатский Я.Б. Влияние света на адсорбцию компонентов реакции окисления  $\text{CO}$  на  $\text{ZnO}$  // Кинет. и катал. 1968. Т. 9. № 6. С. 1180–1185.
27. Басов Л.Л., Солоницын Ю.П., Теренин А.Н. Влияние освещения на адсорбционную способность некоторых оксидов // Докл. АН СССР. 1965. Т. 164. № 4. С. 122–124.
28. Bickley R.I., Stone F.S. Photoadsorption and Photocatalysis on rutile surface // J. Catal. 1973. V. 31. N 3. P. 398–407.

29. Черкашин А.Е., Володин А.М., Коцеев С.В., Захаренко В.С. Энергетическое строение и фотокаталитические свойства окислов металлов в реакциях окислительного катализа // Успехи фотоники. 1980. № 7. С. 86–142.
30. Данчевская М.Н., Панасюк Г.Н., Фигуровская Е.Н. К вопросу о состоянии поверхности  $\text{TiO}_2$  в процессе термической обработки в вакууме // Кинет. и катал. 1969. Т. 10. № 4. С. 930–934.
31. Egashira M., Kavasumi Sh., Kagawa Sh., Seiyama T. The Thermaldesorption Study of Water Adsorbed on Metal Oxides // Bull. Chem. Soc. Jap. 1978. V. 51. N 11. P. 3144–3152.
32. Захаренко В.С., Пармон В.Н. Спектральные зависимости совместного фотогенерированного выделения  $\text{H}_2$  и  $\text{CO}_2$  из суспензии  $\text{Pt/TiO}_2$  в 1N  $\text{H}_2\text{SO}_4$  // Кинет. и катал. 1996. Т. 37. № 3. С. 427–430.
33. Захаренко В.С., Ярцев А.И. Выделение водорода из суспензий  $\text{Pt/TiO}_2$ , сенсibilизированных родамином Б // Ж. физ. химии. 1987. Т. 61. № 9. С. 2524–2527.
34. Zakharenko V.S., Parmon V.N. Efficiency of sensitization of titanium dioxide by adsorbed Acridine yellow in photocatalytic hydrogen evolution // React. Kinet. Catal. Lett. 1987. V. 34. N 2. P. 389–394.
35. Zakharenko V.S., Bulatov A.V., Parmon V.N.  $\text{Pt}(\text{alizerine})_2$  complex adsorbed on titanium dioxide as a sensitizer in photocatalytic evolution of dihydrogen // React. Kinet. Catal. Lett. 1988. V. 36. N 2. P. 295–300.
36. Thornton E.M., Harrison Ph.G. Tin oxide surfaces. Part 1. Surface hydroxyl groups and chemisorption of carbon dioxide and carbon monoxide on tin (IV) oxide // J. Chem. Soc. Faraday Trans. Part 1. 1975. V. 71. № 2. P. 461–472.
37. Ляшенко Л.В., Гороховатский Я.Б. Фотокаталитическое окисление окиси углерода на окислах металлов // Теор. и эксперим. химия. 1974. Т. 10. № 2. С. 186–192.
38. Mozzanega H.  $\text{NH}_3$  oxidation over UV-irradiated semiconductor oxides: Thesis doct. sci. Univ. Claude Bernard. Lyon, 1975. 110 p.
39. Zakharenko V.S., Cherkashin A.E. Sensitization of the photoadsorption of  $\text{O}_2$  and  $\text{NO}$  on  $\text{SnO}_2$  // React. Kinet. Catal. Lett. 1983. V. 23. N 1–2. P. 131–135.
40. Жаброва Г.М., Шкарин А.В., Шибанова М.Д., Фаттахова Э.Т. Каталитическое окисление окиси углерода на окиси железа // Кинет. и катал. 1969. Т. 10. № 5. С. 1062–1067.
41. Захаренко В.С., Мосейчук А.Н., Пармон В.Н. Фотоиндуцированные химические процессы на твердых аэрозолях тропосферы // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 5–6. С. 495–500.
42. Lyashenko L.V., Gorokhovatskii Ya.B., Stepanenko V.I., Yampolskaya Ph.A. Photocatalytic oxidation of propane and *n*-butane over metal oxides // React. Kinet. Catal. Lett. 1979. V. 10. N 1. P. 13–17.
43. Володин А.М., Черкашин А.Е., Прокопьев К.Н. Образование радикальных форм адсорбированного кислорода при освещении оксида кальция в области поверхностного поглощения // Кинет. и катал. 1982. Т. 33. № 5. С. 1190–1195.
44. Захаренко В.С., Пармон В.Н., Замараев К.И. Фотоадсорбционные и фотокаталитические процессы, влияющие на состав атмосферы Земли // Кинет. и катал. 1997. Т. 38. № 1. С. 140–144.
45. Захаренко В.С., Пармон В.Н. О составе адсорбированного слоя поверхности оксида магния в условиях воздействия атмосферы воздуха // Ж. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 124–127.
46. Лисаченко А.А., Вилесов Ф.И. Влияние УФ-облучения на адсорбционные и каталитические свойства оксида магния // Кинет. и катал. 1972. Т. 13. № 3. С. 749–753.
47. Zakharenko V.S., Parmon V.N. Remediation of the Earth's Atmosphere through Photoinitiated Destruction of Freons on the Alkaline Earth Oxide Components of Tropospheric Aerosols // Colloids Surfaces A: Physicochem. Eng. Aspects. 1999. V. 151. № 2. P. 367–376.
48. Исидоров В.А., Клокова Е.М., Згонник П.В. Фотокаталитическое окисление изопрена и монотерпенов на поверхности компонентов природного аэрозоля // Вестн. ЛГУ. 1990. Сер. 4. № 18. С. 61–65.
49. Lackhoff M., Niessner R. Photocatalytic atrazine degradation by synthetic minerals, atmospheric aerosols and soil particles // 2<sup>nd</sup> European Meeting on: Solar Chemistry and Photocatalysis. Environmental Application. Saint-Avold, France, 2002. Prep. O19.
50. Dindar B., Icli S. Remarkable photoreactivity of ZnO under concentrated sun light and solar photodegradations with Sahara desert dust. Ibid. Prep. O2.
51. Теренин А.Н. Фотохимия молекул красителей и родственных органических соединений. Л.: Наука, 1967. 616 с.
52. Кузнецов В.Н., Лисаченко А.А. Спектральные проявления собственных дефектов широкозонных оксидов в фотостимулированных поверхностных реакциях // Ж. физ. химии. 1991. Т. 65. № 6. С. 1568–1574.

*V.S. Zakharenko, A.N. Moseichuk. Chemical reactions in the troposphere.*

Primary gas-phase chemical reactions initiated by the solar radiation in the troposphere are briefly reviewed. Besides, the paper reviews investigations of photo-induced heterogeneous chemical processes occurring on the surface of the main phase components of solid tropospheric aerosols. It is proposed to divide these processes into groups distinguished by the absorption of radiation quanta. Based on this division, it becomes possible to separate and define such experimentally observed processes as photoadsorption, photocatalytic reactions, interaction of gas-phase molecules with the solid-body surface under the exposure to radiation, and surface photochemical reactions.