

Т.В. Губарева

## Исследования структуры и оптических свойств модельных солевых частиц морского аэрозоля

*Братский государственный технический университет*

Поступила в редакцию 7.02.2001 г.

Методами электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и ИК-спектроскопии проведена идентификация новых соединений на модельных солевых частицах, которые подвергаются действию высокоэнергетических излучений. Анализ свидетельствует о том, что в системе «воздух – частицы щелочно-галогидных соединений» после активации ультрафиолетовым, рентгеновским и гамма-излучениями образуется большое количество новых веществ. Показано, что естественный и антропогенный радиационные факторы в атмосфере могут вызывать подобные сложные трансформации морского аэрозоля и вносить вклад в химию и оптику атмосферы.

### Введение

Известно, что частицы галогенидов щелочных металлов содержатся в огромных количествах над поверхностью Мирового океана, образуя морской аэрозоль. Исследования, выполненные за последние годы, показали, что интересной реакцией является образование нитрата в морских солевых частицах, когда они подвергаются воздействию  $\text{NO}_2$ . Юнге [1] обнаружил наиболее высокое содержание нитратов в береговых областях северо-восточной части США.

Из этих наблюдений становится ясно, что образование аэрозольного нитрата зависит от присутствия как частиц морской пыли, так и  $\text{NO}_2$ , причем концентрация  $\text{NO}_2$  выше в некоторых береговых областях вследствие загрязнения. В некоторых береговых областях отношение  $\text{NO}_3^-/\text{Cl}^-$  в гигантских частицах составляет около 0,5. Базируясь на этих результатах, Роббинс и др. [2] изучили эту реакцию в лаборатории. В присутствии воды  $\text{NaCl}$  реагирует с  $\text{NO}_2$  при комнатной температуре, образуя нитрозилхлорид, который очень легко подвергается гидролизу или фотолизу. Менее чем за 10 мин связанная часть хлора подвергается превращению, причем эта часть увеличивается с ростом относительной влажности. Указанная часть практически не зависит от имеющейся концентрации, пока отношение концентраций  $\text{NaCl}$  и  $\text{NO}_2$  остается прежним. Нитриты при этом не обнаруживаются.

Резюмируя, можно сказать, что наблюдения указывают на освобождение  $\text{Cl}^-$  из морских солевых частиц. При этом не изучено влияние на механизм этого процесса как химических, так и физических факторов, связанных с высокоэнергетическими воздействиями.

Радиационно-химические превращения щелочно-галогидных кристаллов изучены авторами работ [3, 4].

Для понимания процессов образования и превращений морского аэрозоля требуется знание его хими-

ческого состава. Обычно эту информацию получают, анализируя частицы, предварительно осажденные на фильтр или собранные на импактор. Для этого приходится использовать высокочувствительные аналитические методы, поскольку масса образца не превышает нескольких миллиграммов. Наиболее распространенные методы анализа дают информацию об элементном или об ионном составе образца. При этом остается вопрос, в какой химической форме находились ионы и элементы в исходных частицах. Последнее важно, потому что позволяет разделить вклад различных источников в формирование и трансформацию атмосферного аэрозоля.

Цель экспериментов – исследование физико-химических превращений в дисперсных системах, содержащих частицы щелочно-галогидных соединений и атмосферный воздух. Для этих целей были исследованы физико-химические свойства частиц. Эксперименты по исследованию превращений на поверхности кристаллов включали: облучение дисперсной системы гамма-, рентгеновским или ультрафиолетовым излучениями; регистрацию образующихся веществ методами рентгеноструктурного анализа и электронной микроскопии; спектральные исследования отдельных микрочастиц в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях.

### Методика эксперимента

В настоящее время разработано много способов подготовки дисперсных материалов. Нами радиационно-стимулированные превращения изучались с использованием поверхности нитевидных кристаллов. Для приготовления микрокристаллов использовался гомологический ряд щелочно-галогидных солей (ЩГС). Перспективными для исследований оказались нитевидные кристаллы, микроскопические монокристаллы, размеры которых в одном направлении во много

раз больше, чем в остальных (типичная длина 1–2 мм, диаметр ~1–2 мкм). В данных исследованиях кристаллы выращивались при испарении через пористую перегородку из пересыщенного водного раствора ЩГС (метод Амелинка), как показано на рис. 1.

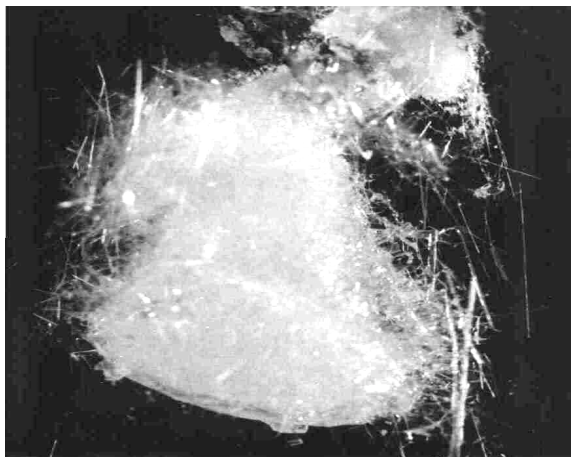


Рис. 1. Нитевидные кристаллы NaCl, выращенные по методу Амелинка (увеличено в 10 раз)

Многие задачи решались с использованием образцов в виде порошков. Приготовление порошков проводилось механическим растиранием солей в агатовой ступке. Размеры микрокристаллов при этом составляли примерно 2–5 мкм.

### Оборудование и методика проведения фотолиза

Фотолиз кристаллов изучался при использовании излучения ртутных ламп низкого давления без фильтра. Использовались лампы ДРБ-8 с кварцевым

баллоном (основные полосы излучения 185 и 254 нм) и ДГРС-12. Для обработки УФ-излучением образцы размещались на расстоянии 2 – 5 см от ламп. С этой целью использовались порошки и нитевидные кристаллы, насыпанные в кварцевые кюветы.

Радиолиз изучался в условиях проведения облучения рентгеновскими лучами и гамма-излучением. Радиационные изменения поверхности кристаллов изучались в широком интервале доз рентгеновского излучения, температур, величины давления газовой фазы, состава газовой фазы.

Общий вид установки для проведения исследований показан на рис. 2. Принципиальные узлы установки содержат металлический реактор, рентгеновскую трубку для ввода рентгеновского излучения в объем реактора, систему для получения в рабочем объеме реактора нужного состава газовой фазы, а также устройство для размещения микрообразцов. Для проведения экспериментов образцы помещались в реактор. Облучение образцов проводилось в газовой среде при заданных составе, давлении и температуре. Источниками излучения в наших экспериментах служили рентгеновские трубки.

Для изучения поверхностных изменений микрокристаллов препарирование образцов проводилось немедленно после облучения. При этом температура кристалла могла меняться от температуры жидкого азота до 300 К в условиях вакуума  $\sim 10^{-5}$  торр. После окончания высокоэнергетической обработки на поверхность микрообразцов наносились реплики. Для проведения декорирования на поверхность кристаллов, нагретых в вакууме до температуры 600 К, осаждались золото и углерод.

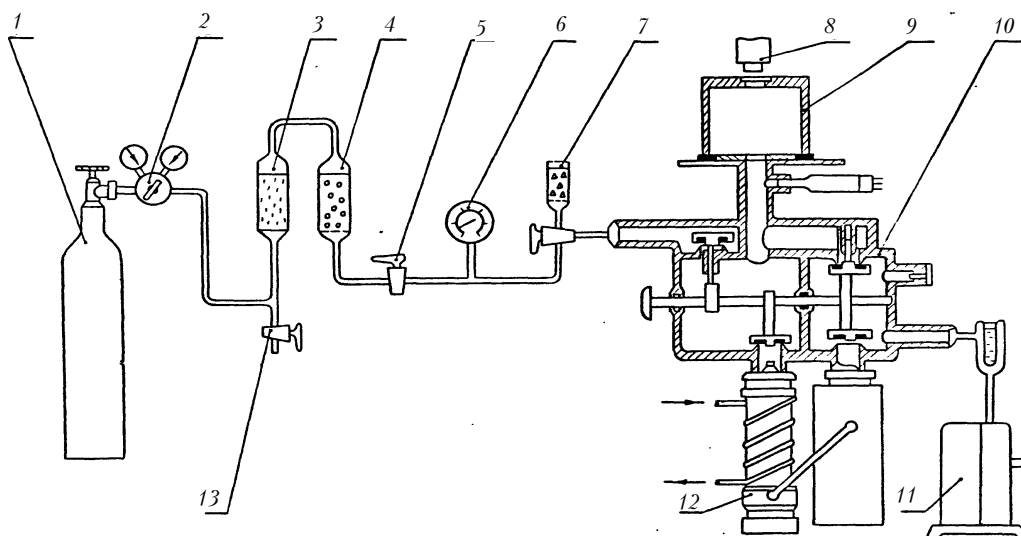


Рис. 2. Схема реактора для облучения и нанесения реплик на поверхность образцов: 1 – баллон с газом; 2 – редуктор; 3 – осушитель,  $MgClO_4$ ; 4 – осушитель  $P_2O_5$ ; 5 – вакуумный кран; 6 – манометр; 7 – силикагель; 8 – окно рентгеновской трубки; 9 – реактор; 10 – распределительный узел; 11 – форвакуумный насос; 12 – диффузионный насос; 13 – кран

## Результаты и обсуждение

Представлены некоторые результаты исследований взаимодействия атмосферных газов и паров на поверхностях частиц щелочно-галогидных соединений с учетом их потенциальной значимости с точки зрения гетерогенных процессов в естественных атмосферных условиях.

Исследованы микрокристаллы щелочно-галогидных соединений в полях излучений высоких энергий. Указанные воздействия приводят к созданию дефектов в объеме частиц, в основном это центры окраски и вакансии. Кроме этого происходит интенсивное взаимодействие на границе твердое тело – атмосферный воздух. Это взаимодействие заканчивается образованием сплошной пленки, формирующейся на кристаллической поверхности солевых частиц. Поверхностный слой обычно включает такие соединения, как  $\text{HalNO}_x$ ,  $\text{MeNO}_3$ ,  $\text{MeNO}_2$ ,  $\text{MeCO}_3$ ,  $\text{MeHalO}_3$ ,  $\text{MeHalO}_4$ , где Me – щелочной кристалл, Hal – галоген. Облучение номинально чистых монокристаллов в условиях свободного контакта с атмосферным воздухом сопровождается их эффективным взаимодействием с продуктами радиолиза газовой фазы. Рентгеноструктурные исследования показали, что результатом облучения является синтез новых фаз (табл. 1).

Таблица 1

**Идентификация веществ, образующихся при рентгеновском облучении микрокристаллов на воздухе при температуре 20 °С. Данные рентгеноструктурного анализа. Мощность экспозиционной дозы рентгеновского излучения –  $8 \cdot 10^2 \text{ P} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$**

Исходное вещество	Экспозиционная доза, $\text{P} \cdot \text{cm}^{-2}$	Межплоскостные расстояния $d$ , Å	Новая фаза
KI	$3,3 \cdot 10^7$	4,5; 3,17; 2,23; 1,82 2,85	$\text{KIO}_3$ $\text{K}_2\text{CO}_3$
KCl	$7,2 \cdot 10^7$	3,78 3,30	$\text{KNO}_3$ $\text{KNO}_2$
RbBr	$7,5 \cdot 10^7$	3,04	$\text{RbNO}_3$
NaCl	$9 \cdot 10^7$	3,05	$\text{NaNO}_3$
KBr	$1,0 \cdot 10^8$	3,78 3,30	$\text{KNO}_3$ $\text{KNO}_2$

Важно рассмотреть взаимодействие микрокристаллов щелочно-галогидных солей с атмосферным воздухом в полях излучений высоких энергий, которые могут встречаться в условиях атмосферы. Для химии атмосферы характерны прямые фотохимические реакции, порожденные «жесткой» ультрафиолетовой частью солнечной радиации и космическими лучами. В то же время атмосфера содержит естественную и антропогенную радиоактивность.

Комплексные лабораторные исследования микрокристаллов щелочно-галогидных соединений дают возможность получить экспериментальные данные, которые могут быть использованы для объяснения сложных процессов, связанных с изменением состава, структуры и оптических свойств естественных морских аэрозолей. Это может быть источником пополнения базы данных для учета вклада морского аэрозоля при по-

строении моделей климата. Соединения, которые образуются в результате гидрирования, окисления и нитрования микрокристаллов соли, интенсивно изменяют свойства аэрозоля. Радиация стимулирует гетерогенные процессы и кристаллизацию новых соединений (нитраты, нитриты, карбонаты, оксигалогениды). Особый интерес вызывают стабилизация на поверхности солевых частиц соединений типа  $\text{HalNO}_x$  и накопление U-центров. Указанные процессы приводят к значительным изменениям оптических свойств частиц в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной областях спектра. В табл. 2 показаны частоты максимумов для основных полос и их интерпретация.

Таблица 2

**Идентификация спектров микрокристаллов после УФ-облучения. Частота максимумов основных полос и их интерпретация**

Исходный кристалл	Полоса поглощения, $\nu$ , $\text{cm}^{-1}$	Интерпретация полос
CsCl	1664	$\text{ClNO}_2$
	1098	$\text{ClO}_4^-$
	979	$\text{ClO}_3^-$
	614	$\text{ClO}_4^-$
NaCl	1683	$\text{ClNO}_2$
	1448	$\text{NO}_3^-$
	1365	$\text{NO}_3^-$
	1148	$\text{ClO}_4^-$
	995	$\text{ClO}_3^-$
	881	$\text{NO}_3^-$
KBr	1650	$\text{BrNO}_2$
	1396	$\text{NO}_3^-$
	1261	$\text{BrO}_4^-$
	1014	$\text{BrO}_3^-$
	838	$\text{NO}_3^-$
	695	$\text{BrO}_4^-$
	646	$\text{BrO}_3^-$
KI	1679	$\text{INO}_2$
	1449	$\text{NO}_3^-$
	1380	$\text{NO}_3^-$
	1272	$\text{INO}_2$
	867	$\text{IO}_4^-$
	794	$\text{IO}_3^-$
	670	$\text{INO}_2$

Результаты свидетельствуют о сложном характере взаимодействий на поверхности кристаллов щелочно-галогидных соединений в течение фотолиза.

В колебательных спектрах облученных кристаллов обнаруживаются интенсивная полоса поглощения в области волновых чисел  $1340 \div 1430 \text{ cm}^{-1}$  и более слабая полоса в области  $600 \div 800 \text{ cm}^{-1}$ . Параметры спектра являются сложной функцией времени и условий облучения и изменяются в широких пределах. При детальном рассмотрении выявляется неэлементарный характер поглощения на частотах  $1340 \div 1430 \text{ cm}^{-1}$ ,

обусловленный суперпозицией ряда сильно перекрывающихся полос. Возможными формами, обуславливающими поглощение в данной спектральной области, являются молекулярные диоксид ( $\text{NO}_2$ ) и тетраоксид азота ( $\text{N}_2\text{O}_4$ ), частоты валентных колебаний которых составляют  $1357$  и  $1373 \text{ см}^{-1}$  соответственно, а также анионы  $\text{NO}_3^-$ .

ИК-спектроскопия показывает (см. табл. 2), что радиолит и фотолит во всех случаях приводят к формированию нитратов соответствующих щелочных металлов. Кристаллическая фаза на поверхности кристаллов формируется в несколько стадий. Поглощение  $1350 \text{ см}^{-1}$  доминирует при малых дозах облучения и достаточно надежно зарегистрировано во всех исследованных системах с участием  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$ ,  $\text{KI}$ ,  $\text{NaCl}$  и  $\text{CsI}$ . Полоса поглощения  $1500\text{--}1300 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{NaNO}_3$  и  $1460\text{--}1280 \text{ см}^{-1}$  для  $\text{CsNO}_3$  имеет комплексный характер. Это, возможно, связано с вкладом кристаллической поверхности раздела и взаимным влиянием этих двух фаз друг на друга, так же как и с многочисленными дефектами кристаллической структуры. Отрицательная обратная связь приводит к исчезновению  $\nu_3$  колебания плоской молекулы  $\text{MeNO}_3$ . Кроме того, перераспределение интенсивности между отдельными пиками отчетливо наблюдается для  $\text{NaCl}$  как функция времени облучения. Результаты показывают, что кристаллы щелочно-галогидных соединений взаимодействуют с окружающим воздухом, при этом нитраты формируются уже на начальной стадии превращений.

Электронно-микроскопические исследования поверхности при облучении нитевидных кристаллов  $\text{NaCl}$  показали, что радиационные кристаллиты интенсивно образуются на поверхности кристаллов. В конечном счете при увеличении времени облучения образуется сплошная поверхностная пленка. Электронно-микроскопическое исследование накопления нитрата на поверхности кристаллов, по существу, дает только оценочную информацию о процессе и иллюстрирует сам факт увеличения толщины кристаллического слоя во время облучения. В действительности кинетика процесса носит более сложный характер и описывается рядом последовательных быстрых и медленных стадий. Исследование влияния температуры на рост радиационных кристаллитов на поверхности нитевидных кристаллов  $\text{KCl}$ ,  $\text{KBr}$  и  $\text{NaCl}$  показывает, что и этот фактор оказывает заметное влияние на кинетику процесса.

По электронно-микроскопическим данным рассчитывался объем поверхностных фаз нитратов, приходящийся на единицу поверхности облучаемого образца. Установлено, что при температурах выше  $320 \div 330 \text{ К}$  процесс резко замедляется. С повышением температуры системы количество вещества, кристаллизующегося при дозе порядка  $10^7 \text{ Дж/см}^2$ , уменьшается, как показано на рис. 3.

Все полученные данные согласуются с результатами, свидетельствующими о том, что при всех использованных видах высокоэнергетических воздейст-

вий происходит эффективный захват поверхностью микрокристаллов газообразных составляющих воздуха. Кроме того, выявлено, что взаимодействие на поверхности является сложным многостадийным процессом. Существенным при этом является допущение, что осуществление захвата газообразных составляющих воздуха происходит при участии постоянно обновляемого слоя воды.

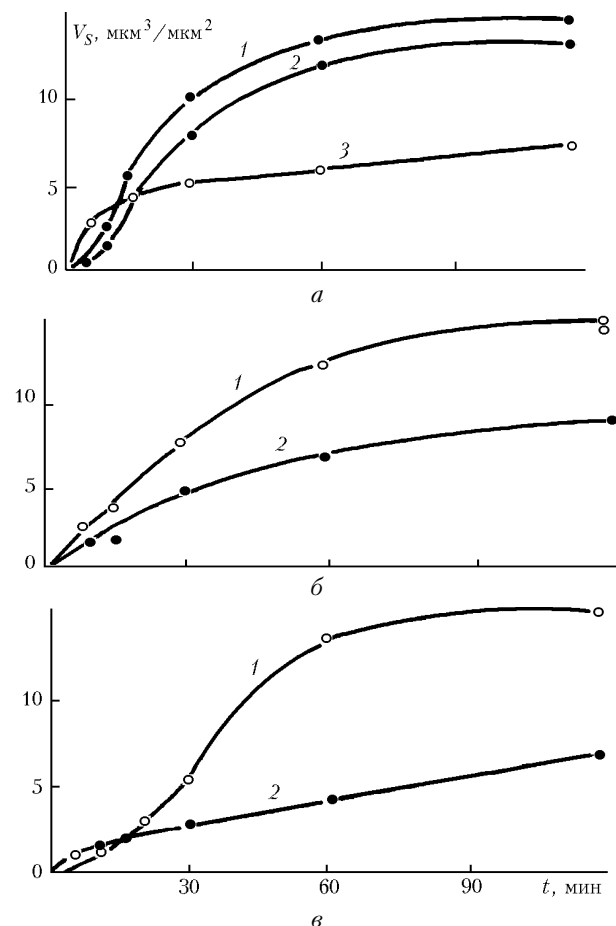


Рис. 3. Радиационные изменения поверхности кристалла  $\text{NaCl}$ : а – исходный кристалл, облученный рентгеновскими лучами (б) – 5 мин, (в) – 15 мин; 1 – 3 – облучение при разных температурах ( $V_S$  – объем кристаллитов)

Наиболее интересными представляются следующие результаты: 1) взаимодействие поверхности с  $\text{NO}_x$ , 2) взаимодействие с  $\text{CO}_2$ , 3) взаимодействие с водой, 4) окисление, 5) гидрирование кристаллов, 6) кристаллизация на поверхности новых твердых фаз, 7) стабилизация на поверхности соединений типа  $\text{HalNO}_x$ . Нами рассмотрены также некоторые выводы из этих результатов, имеющие отношение к исследованию гетерогенных процессов в естественных условиях в атмосфере.

В настоящее время не существует единого подхода к объяснению природы радиационных процессов на поверхности щелочно-галогидных кристаллов и причин их высокой эффективности. Отсутствуют классификация этих явлений или хотя бы выделение какой-либо

группы гетерогенных взаимодействий на основе общего признака.

Реакционная способность поверхности щелочно-галоидных кристаллов при облучении по отношению к компонентам газовой фазы и адсорбированным веществам отмечалась неоднократно. Облучение системы «кристалл – атмосфера» приводит к интенсивному обмену между газом и твердым телом, причем движущей силой взаимодействия может являться энергия излучения, поглощенная в обеих фазах. Через поверхность образца возможно нарушение стехиометрии кристаллов с выделением компонентов кристаллической решетки в газовую фазу, что приводит к обеднению поверхностных слоев галогеном и генерации анионных вакансий. На поверхности кристалла происходит адсорбция газов, которые вступают в реакции с веществом основы и образуют примесные фазы и отдельные молекулы новых соединений (оксидов, перекисей, гидроксидов, карбонатов, гидридов щелочных металлов). Продолжительное облучение ведет к укрупнению поверхностных фаз (нитриты, йодаты). В результате электронно-микроскопических, рентгено-структурных и оптических исследований на модельных кристаллах отмечена аномально высокая скорость радиационных гетерогенных процессов.

В различных слоях атмосферы в естественных условиях могут действовать те же механизмы, что и в лабораторном реакторе. Они могут определять ход многостадийных физико-химических процессов на поверхности частиц морского аэрозоля. Известно, что атмосферный аэрозоль является продуктом сложной сово-

купности химических и физических процессов. Вследствие сложности этих процессов и относительно короткого времени жизни аэрозоля его химический состав и физические характеристики очень изменчивы.

Пространственно-временная изменчивость характеристик аэрозоля велика. Данные наблюдений, посвященные исследованию структуры и химического состава частиц, при этом фрагментарны. Подобная ситуация определяет малую достоверность данных в отношении превращений природного морского аэрозоля, в том числе и под влиянием природных и антропогенных радиационных факторов. Эти факторы, несомненно, проявляются в глобальных масштабах, воздействуя на превращения частиц морского аэрозоля, а следовательно, и на круговороты соединений азота, хлора, озона, углекислого газа и воды. Исключительно сложны и пока еще плохо изучены радиационно-химические, фотохимические и химические реакции, которые ответственны за трансформацию компонентов аэрозоля.

1. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М.: Мир, 1965. С. 110–119.
2. Robbins R.C., Cadle R.D., Eckhardt D.L. // J. Meteorol. 1959. V. 16. P. 53.
3. Губарева Т.В. Исследование радиационных изменений поверхности ионных нитевидных кристаллов: Автореф. дис. ... канд. физ.-мат. наук. Рига: Институт физики АН Латв. ССР, 1979. 16 с.
4. Александров А.Б. и др. Введение в радиационную физикохимию поверхности щелочно-галоидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1989. 244 с.

***T.V. Gubareva. Study of structure and optical properties of model salt particles of the sea aerosol.***

The methods of electronic microscopy, X-ray crystal analysis, and infrared spectroscopy were applied to identification of new compounds of model salt particles exposed to high-energy radiation. The analysis testifies that in the system «air – particle of alkali-halides» after activation by ultraviolet radiation, X-rays, and gamma-rays a plenty of new substances is formed. It is shown that the natural and anthropogenic radiative factors in the atmosphere can cause similar composite transformations of the sea aerosol and make a contribution to chemistry and optics of the atmosphere.