

ИЗУЧЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ НИТРАТОВ ЩЕЛОЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В АТМОСФЕРЕ

Рассмотрены проблемы и особенности преобразования щелочно-галогидных частиц в нитраты в условиях атмосферы. Определены возможные новые пути гетерогенных процессов реакций путем воздействия фактора химии высоких энергий (ионизирующего излучения) на базе существующих представлений об атмосферных вторичных радиоактивных аэрозолях. Исследована модель вторичной радиоактивной частицы, показавшая, что стимулированные ионизирующим излучением гетерогенные процессы могут оказывать значительное влияние на состав и свойства твердой и газовой фазы атмосферного аэрозоля.

Ключевые слова: атмосферный аэрозоль, гетерогенные реакции, атмосферная радиоактивность, щелочно-галогидные кристаллы, нитраты щелочных металлов, ионизирующее излучение.

Атмосфера земли представляет собой коллоидную систему, окружающую земной шар и состоящую из смеси газов (воздуха) и взвешенных жидких или твердых аэрозольных частиц. Много естественных явлений вводят в атмосферный воздух аэрозольные частицы. В меньшем масштабе вносят вклад антропогенные воздействия. Конденсированные твердые или жидкие частицы в зависимости от размера остаются взвешенными в воздухе и занимают меньше чем один процент объема атмосферного воздуха. Аэрозольные частицы играют прямую и косвенную роль в климатической системе Земли, в глобальном биогеохимическом цикле. Они влияют на радиационный баланс атмосферы, играют существенную роль в атмосферных химических процессах, так как обеспечивают поверхности для гетерогенной химии. Аэрозольные частицы переносят радиоактивные вещества в атмосфере, действуют как ядра конденсации при формировании тумана и облаков [1]. Следовательно, изучение аэрозолей составляет важный компонент исследований в науке об атмосфере в глобальном масштабе.

Короткое время жизни аэрозольных частиц в тропосфере определяется гравитационным воздействием и вымыванием дождем, поэтому они могут вызывать местные и сезонные эффекты. Атмосферный аэрозоль содержит частицы морской соли, минеральную пыль, сажу и водяные капли. Аэрозольные частицы различных размеров принимают участие в различных атмосферных явлениях. При ясной и безоблачной погоде аэрозольные частицы вызывают поглощение, рассеивание и отражение солнечного излучения. Данные о свойствах атмосферного аэрозоля собирают в различных регионах атмосферы, и они сильно зависят от географического положения конкретного региона и его характеристик, включающих пространственные и топографические особенности, высоту, влажность, растительность. Однако эффекты аэрозолей в атмосфере остаются в значительной степени недостаточно изученными. Прежде всего это связано с недостаточным пони-

анием свойств аэрозоля и его пространственных и временных изменений.

Гетерогенная химия атмосферы как самостоятельная область науки возникла сравнительно недавно. В конце XX века круг проблем, в решении которых важная и определяющая роль была отведена гетерогенной химии, охватывал многие вопросы атмосферного аэрозоля и малых газовых примесей, в том числе озона, температурного распределения, состава стратосферы и тропосферы и др.

В связи с развитием методик исследования существенно продвинулось изучение реакций с участием аэрозольных частиц и малых газовых составляющих, которые являются важными в понимании их влияния на состав атмосферы, а также взаимодействия с участием частиц. Подходы исследования гетерогенных реакций на поверхности частиц должны предусматривать измерение потери газов, продуктов, сформированных на поверхности частиц. В настоящее время для исследований используется оборудование, которое включает ячейки Кнудсена, проточный трубчатый реактор, аппаратуру падающих капель, аппаратуру для получения пузырьков, камеры аэрозоля, просвечивающую инфракрасную фурье-спектроскопию, отражающую инфракрасную фурье-спектроскопию, масс-спектрометрию [2]. Для исследования аэрозольных частиц используются микроанализ, рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия, ультрафиолетовая фотоэлектронная спектроскопия, сканирующая электронная микроскопия (*SEM*) с рентгенографическим анализатором, просвечивающая электронная микроскопия [3, 4].

Химический механизм взаимодействия щелочно-галогидных кристаллов с оксидами азота находит широкое применение в гетерогенной химии атмосферного аэрозоля. Исследование ряда этих реакций применительно к солевому атмосферному аэрозолю проводилось в России и за рубежом. Реакции соединений MX (M – щелочной металл, X – галоген) и оксидов азота содер-

жаты в базах данных по атмосферной химии IUPAC и используются в моделировании, связанном с разрушением атмосферного озона. Однако на разработанные к настоящему времени атмосферные гетерогенные реакции с участием соединений MX и NO_x накладываются ограничения. Они связаны с объяснением процессов появления повышенных концентраций газообразных галогенов в незагрязненных промышленными выбросами (оксиды азота) регионах атмосферы. Специалисты отмечают, что известные к настоящему времени механизмы образования реакционно-способных газообразных галогенов (в том числе и с участием MX) не могут решить проблему получения надежных значений эмиссии газообразных галогенов в атмосферный воздух. Вопросы относительно механизмов атмосферных гетерогенных реакций с участием щелочно-галогидных кристаллов требуют дальнейшего исследования вклада различных факторов, способных инициировать гетерогенные процессы. Изучение действия таких факторов поможет выявить новые химические реакции на поверхности аэрозольных частиц и лучше определить их влияние на атмосферные процессы.

Вторичные радиоактивные аэрозоли характеризуются присоединением радиоактивных веществ атмосферы к аэрозольным нерадиоактивным частицам и являются носителями 95 % всей атмосферной радиоактивности. Экологическая опасность таких аэрозолей усиливается в связи с их способностью проникать глубоко внутрь дыхательного тракта человека. Радиоактивные аэрозоли могут оказывать существенное влияние на образование облаков, ионизацию атмосферы и атмосферное электричество [1].

Гетерогенные реакции исследовались в рамках радиационной физики щелочно-галогидных кристаллов (ЩГК). Впервые твердые продукты радиационно-стимулированных реакций были обнаружены при электронно-микроскопических исследованиях поверхности ЩГК после облучения системы кристалл/атмосферный воздух в середине XX века. Электронно-микроскопическим методом исследования поверхности облученных на воздухе кристаллов было показано, что твердые продукты реакций образуются на поверхности исходных кристаллов в виде так называемых радиационных кристаллитов (РК). Из-за ограничений электронно-микроскопической техники того периода состав РК долгое время оставался не установленным.

В работе [5] с использованием спектральных методов, электронной микроскопии и рентгено-

структурного анализа было установлено, что особенностью радиолитиза ЩГК в системе кристалл/воздух является аномально высокая эффективность изменения состава и свойств поверхности по сравнению с радиационным образованием дефектов в объеме решетки. При небольших дозах рентгеновского облучения системы ЩГК/воздух в обработанных нитевидных кристаллах накапливается до 5-10 % продуктов гетерогенных реакций, которые входят в состав радиационных кристаллитов, а концентрация стабильных радиационных дефектов, распределенных в объеме кристалла, не превышает десятых долей процента.

В составе радиационных кристаллитов были обнаружены основные продукты реакций, такие как нитраты щелочных металлов. Предложенный механизм образования нитрата щелочного металла как основного продукта реакций включал следующие стадии: адсорбция ионизированной молекулы азота N_2^+ на поверхности кристалла; окисление N_2^+ адсорбированным кислородом с образованием иона NO_3^- ; формирование нитрата щелочного металла при взаимодействии NO_3^- с катионами решетки обрабатываемого кристалла; кристаллизация нитрата на поверхности облучаемого кристалла.

Результаты исследования действия гамма-облучения на систему кристалл/атмосферный воздух состояли в исследовании оптических свойств кристаллов, прошедших обработку. Данные инфракрасной спектроскопии показали, что радиолитиз системы кристалл/атмосферный воздух, подвергнутой гамма-облучению, сопровождается изменением химического состава исходных кристаллов и появлением в них новых соединений, а именно нитратов щелочных металлов. На рис. 1 показаны инфракрасные спектры образцов NaCl и CsCl , содержащие полосы поглощения в области $1500\text{-}1250\text{ см}^{-1}$ (основные полосы поглощения нитрат-ионов). Продукты реакций в составе обработанных кристаллов в виде соединений MeNO_3 регистрируются в спектрах всех обработанных образцов. Как показано на рис. 1, поглощение в области $1500\text{-}1300\text{ см}^{-1}$ для NaNO_3 и $1460\text{-}1280\text{ см}^{-1}$ для CsNO_3 выявлено уже после обработки, за время меньшее, чем 1 час.

Облучению подвергались щелочно-галогидные кристаллы различного химического состава. В таблице 1 приведены данные спектроскопических исследований и идентификация полос, которые были выявлены в обработанных кристаллах.

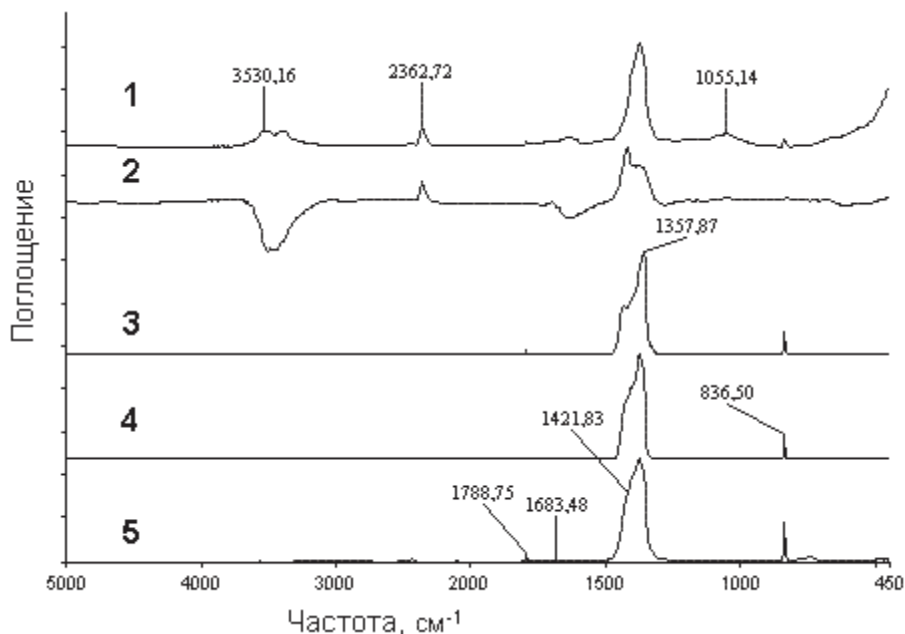


Рис. 1. Инфракрасные спектры кристаллов, обработанных в системе кристалл/воздух гамма-излучением: 1 – *NaCl* в течение 24 часов, 2 – *NaCl* в течение 24 часов, 3 – *CsCl* в течение 40 мин.; 4 – *CsCl* в течение 1 часа; 5 – *CsCl* в течение 24 часов.

Таблица 1

Идентификация веществ в составе кристаллов, обработанных в системе кристалл/воздух при воздействии гамма-облучения

| Исходное вещество | Полоса поглощения ИК-спектра, $\omega, \text{см}^{-1}$ | Интерпретация полос в ИК-спектре |
|--------------------|--|---|
| <i>KCl</i> | 1360, 835 1260, 1380 1080, 1140 | NO_3^- NO_2^- ClO_4^- |
| <i>KBr</i> | 1390, 840 1280, 1360, 810 790 | NO_3^- NO_2^- BrO_3^- |
| <i>KI</i> | 760 1460, 840 1260, 1380 | IO_3^- CO_3^- NO_2^- |
| <i>RbBr</i> | 1380, 835 1270, 1380 790 1460, 840 | NO_3^- NO_2^- BrO_3^- CO_3^- |

Облучение ультрафиолетовым излучением системы кристалл/воздух также приводит к взаимодействию кристаллов и атмосферного воздуха. Кристаллы различного химического состава после обработки существенно изменяют свои оптические характеристики, связанные с изменением химического состава. На рис. 2 показаны инфракрасные спектры обработанных образцов.

Исследование обработанных кристаллов показало, что и в случае воздействия ультрафиолетового излучения наблюдаются существенные изменения их оптических характеристик, тесно связанных с образованием продуктов реакций. Ин-

терпретация спектров кристаллов разного химического состава для случая воздействия ультрафиолетового излучения представлена в таблице 2.

Обработка щелочно-галогидных кристаллов в холодной воздушной плазме также приводит к изменению состава, а следовательно, и к изменению оптических характеристик обработанных кристаллов. В результате происходящих гетерогенных реакций состав исходных кристаллов изменяется, а в спектрах обработанных кристаллов определяются такие соединения, как KClO_4 , KNO_3 (рис. 3).

Идентификация веществ, образовавшихся при фотолизе кристаллов в системе кристалл/воздух

| Исходный кристалл | Положение полосы поглощения в ИК-спектре, ω , см^{-1} | Интерпретация полос |
|-------------------|---|--------------------------|
| CsCl | 1664 | Вероятно ClNO_2 |
| | 1098 | CsClO_3 |
| | 979 | CsClO_3 |
| | 614 | CsClO_4 |
| NaCl | 1683 | Вероятно ClNO_2 |
| | 1448 | NaNO_3 |
| | 1365 | NaNO_3 |
| | 1148 | NaClO_4 |
| | 995 | NaClO_3 |
| | 881 | NaNO_3 |
| KBr | 1650 | Вероятно BrNO_2 |
| | 1396 | KNO_3 |
| | 1261 | KBrO_4 |
| | 1014 | KBrO_3 |
| | 838 | KNO_3 |
| | 695 | KBrO_4 |
| | 646 | KBrO_3 |
| | KI | 1676 |
| 1449 | | KNO_3 |
| 1380 | | KNO_3 |
| 1272 | | Вероятно INO_2 |
| 867 | | KIO_4 |
| 794 | | KIO_3 |
| 670 | | Вероятно INO_2 |

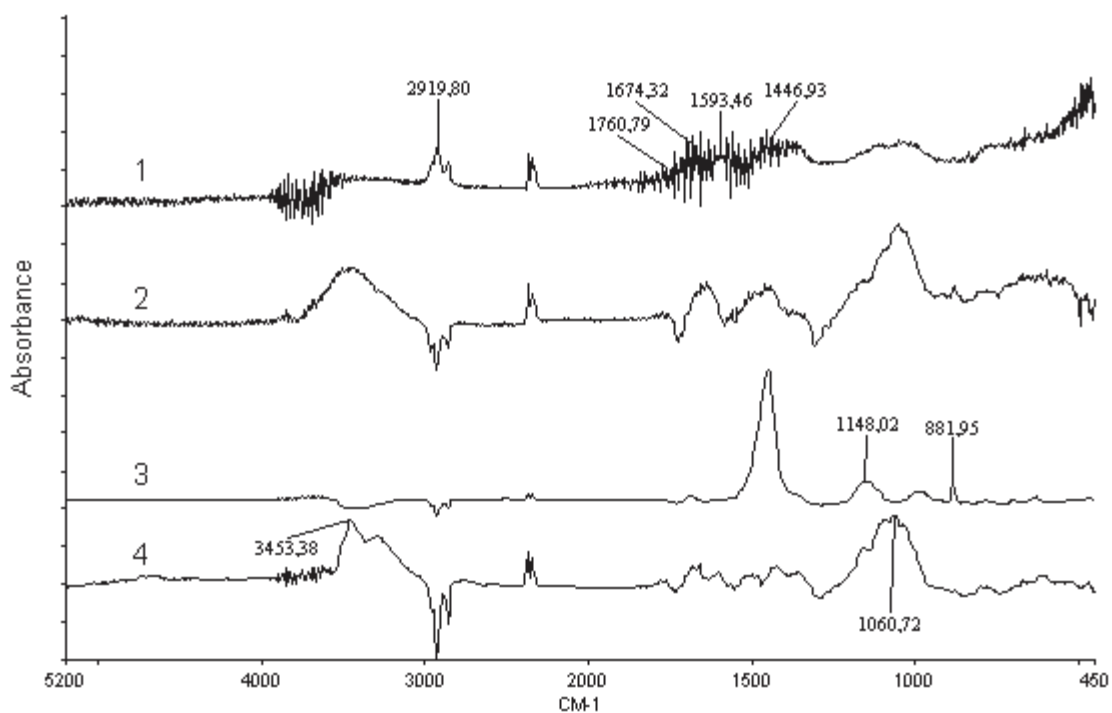


Рис. 2. Инфракрасные спектры щелочно-галогидных кристаллов разного состава после фотолиза в течение 50 часов: 1 – CsCl; 2 – NaCl; 3 – KBr; 4 – KI.

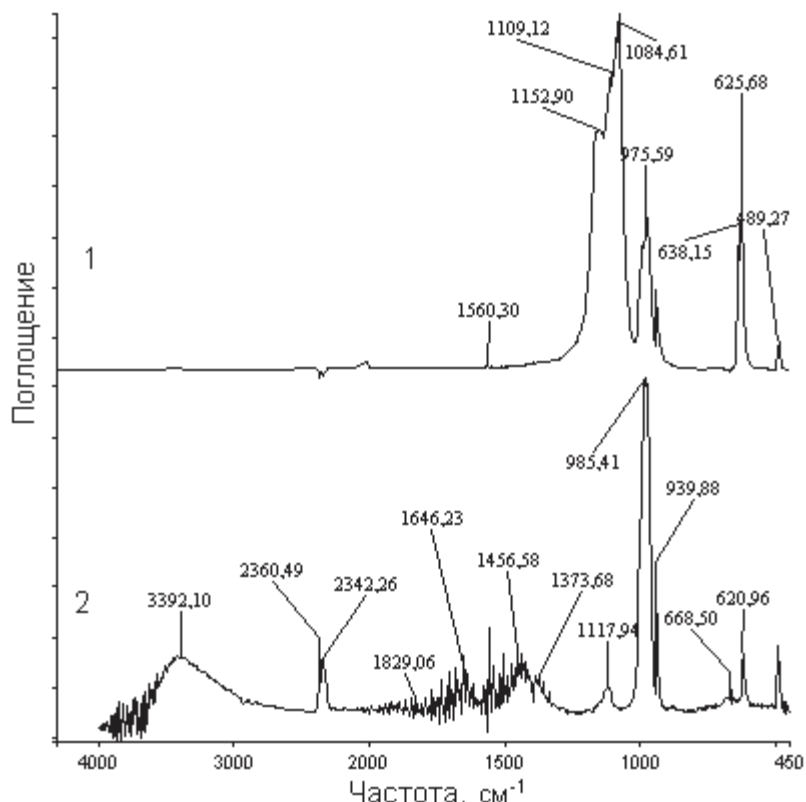


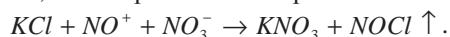
Рис. 3. Инфракрасные спектры кристаллов KCl, обработанных холодной кислородной (1) и холодной воздушной плазмой (2).

Для объяснения образования твердых продуктов радиолитической системы ЩГК/воздух были предложены механизмы образования оксигалогенидов и нитратов щелочных металлов [6], предполагающие следующие стадии:

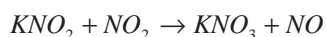
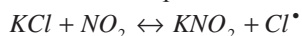
1) адсорбция и автоионизация димеров N_2O_4 по реакции:



2) взаимодействием продуктов диссоциации с частицами, из которых состоит кристалл:



Возможен также и альтернативный механизм:



Воздействие высокоэнергетических факторов (ионизирующее излучение, холодная воздушная плазма) на систему кристалл/газовая фаза вызывает ряд процессов, разрушающих кристалл и его поверхность, а также изменяет состав газовой фазы. Этот тип химических превращений может быть реализован при переносе аэрозольными частицами радиоактивных компонентов в атмосфере. Таким образом, радиационная физикохимия щелочно-галогидных кристаллов приобретает значение для атмосферной химии.

Проблемы, связанные с атмосферными гетерогенными реакциями, отличаются разнообразием. В настоящей работе сделана попытка выделить

систему кристалл/газовая фаза и рассмотреть наиболее важные и типичные для нее гетерогенные процессы, инициированные высокоэнергетическими факторами. В настоящее время процессы трансформации аэрозольных частиц объясняют гетерогенными реакциями, которые носят термодинамический, фотохимический или фотокаталитический характер. В данной работе предложен комплексный подход, основанный на учете влияния факторов, связанных с содержанием радиоактивных составляющих в составе аэрозольных частиц. В связи с этим необходимо обсуждение влияния ионизирующего излучения радиоактивных компонентов на инициирование гетерогенных реакций. Изучение природы атмосферной радиоактивности показало, что во многих случаях участие в процессе переноса радиоактивных веществ в атмосфере принимают нерадиоактивные аэрозольные частицы. Значит, во время переноса можно ожидать радиационно-химические процессы. Радиационно-химические процессы с участием щелочно-галогидных микрокристаллов показывают, что действие ионизирующих излучений на систему кристалл/атмосферный воздух приводит к гетерогенному взаимодействию, сопровождающемуся образованием продуктов реакций, подобных тем, которые обнаруживают при измерениях в атмосфере. Это позволяет прогнозировать влияние уровня естественной радиоактивности, грозовой активности, температуры, давления, освещен-

ности видимым светом на кинетику гетерогенных процессов.

Основной причиной, по которой проблема вторичных радиоактивных аэрозолей до сих пор не нашла отражения в задачах развития атмосферных гетерогенных реакций, является недостаток информации о влиянии на гетерогенные реакции щелочно-галоидных частиц таких высокоэнергетических факторов, как ионизирующие излучения.

Представляется, что ответить на данные вопросы в настоящее время можно только на основе совместного проведения теоретических и лабораторных исследований, а также натуральных измерений.

Исследование радиационно-химической модели гетерогенного взаимодействия показало, что она позволяет с достаточной точностью имитировать эволюцию вторичных радиоактивных щелочно-галоидных частиц в атмосфере. Щелочно-галоидные частицы при переносе ими радиоактивных веществ могут превращаться в атмосфере во вторичные нитратные частицы путем радиационно-стимулированных превращений. При наличии атмосферной радиоактивности будет происходить присоединение радиоактивного вещества щелочно-галоидными частицами, что в свою очередь способствует химическим превращениям на поверхности частиц. В результате проведенных исследований показано, что имеет место существенное влияние климатических факторов (в первую очередь влажности, температуры, давления и освещения дневным солнечным светом) и химического состава частиц ядер на оптическое поглощение и структурные характеристики частиц атмосферного аэрозоля. Все изменения оптических характеристик аэрозоля происходят в ультрафиолетовом, видимом и инфракрасном спектральном диапазоне.

При определенных условиях (наличие влажности, радиоактивных веществ, щелочно-галоидных частиц) вторичные радиоактивные аэрозольные

частицы могут претерпевать гетерогенные превращения по механизмам, аналогичным для превращений щелочно-галоидных частиц при загрязнении воздуха оксидами азота. Это дает основание для прогнозирования радиационно-химического превращения, которое в свою очередь способствует образованию нитратных аэрозольных частиц.

Литература

1. Junge C.E. Air Chemistry and Radioactivity. Academic Press, New York, NY, 1963. P. 450.
2. Finlayson, B. J., Hemminger, J. C. Physical chemistry of airborne sea salt particles and their components [Электронный ресурс] // J. Phys. Chem: электрон. журн. 2000. Vol. 104. P. 11463 – 11477. URL http://www.filepie.us/?title=J._Phys._Chem (дата обращения: 06.01.2011).
3. Leu M. T., Timonen R. S., Keyser L. F. Heterogeneous reactions of $\text{HNO}_3(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{HCl}(\text{g}) + \text{NaNO}_3(\text{s})$ and $\text{N}_2\text{O}_5(\text{g}) + \text{NaCl}(\text{s}) \rightarrow \text{ClNO}_2(\text{g}) + \text{NaNO}_3(\text{s})$ [Электронный ресурс] // Там же. 1995. Vol. 99. P. 13203 - 13212. URL. http://www.filepie.us/?title=J._Phys._Chem (дата обращения: 20.01.2011).
4. Hemminger J. C. Heterogeneous chemistry in the troposphere: A modern surface chemistry approach to the study of fundamental processes [Электронный ресурс] // Int. Rev. Phys. Chem: электрон. журн. 1999. Vol. 18. P. 387 - 417. URL. <http://abbreviations.yourdictionary.com/int-rev-phys-chem> (дата обращения: 02.02.2011)
5. Губарева Т.В. Исследование радиационных изменений поверхности ионных нитевидных кристаллов: дис. ... канд. физ.-мат. наук. Кемерово, 1979. 155 с.
6. Введение в радиационную физикохимию поверхности щелочно-галоидных кристаллов / А.В. Александров [и др.]. Рига: Зинатне, 1989. 244 с.

УДК 64.01

*М.Р. Ерофеева**, *А.Д. Синегибская*

ОПРЕДЕЛЕНИЕ НОРМ НАКОПЛЕНИЯ БЫТОВЫХ ОТХОДОВ ДЛЯ ГОРОДА БРАТСКА

Рассмотрены проблемы обращения с твердыми бытовыми отходами на уровне муниципального образования и обоснована необходимость периодического пересчета норм накопления отходов, образующихся в расчете на одного жителя в течение года.

Ключевые слова: твердые бытовые отходы (ТБО), способы утилизации ТБО, система управления ТБО, нормы накопления ТБО на одного жителя города в год.

* - автор, с которым следует вести переписку.