

УДК 535.34

Радиационная физика щелочно-галогидных кристаллов и проблемы атмосферного озона

Т.В. Губарева

Братский государственный университет, ул. Макаренко 40, Братск, Россия

tvghbratsk@mail.ru

Статья поступила 30.11.2012, принята 20.02.2013

Проанализированы вопросы исследования атмосферных гетерогенных реакций с участием солевого аэрозоля в связи с решением проблем разрушения озонового слоя. Исследовано действие ионизирующего излучения как инициатора гетерогенных реакций в системе «щелочно-галогидный кристалл – воздух». Рассмотрены лабораторные исследования радиационно-стимулированных реакций, происходящих в системе «щелочно-галогидный кристалл – воздух». Показано, что продукты радиационно-стимулированных реакций в данной системе аналогичны продуктам типичных атмосферных гетерогенных реакций с участием щелочно-галогидных аэрозольных частиц. Исследованы процессы, определяющие трансформацию аэрозольных частиц в условиях атмосферы, в том числе при воздействии ионизирующих излучений, которые до настоящего времени не рассматривались. Проведено лабораторное исследование аэрозольных частиц, взаимодействующих с атмосферной радиоактивностью или попадающих в поле грозových разрядов. Построена модель изменения свойств отдельных щелочно-галогидных микрокристаллов при действии высокоэнергетических факторов на систему «щелочно-галогидный кристалл – воздух». Рассмотрены перспективы изучения подобных реакций применительно к исследованию радиоактивных вторичных аэрозолей, когда радиоактивные вещества в атмосфере переносятся нерадиоактивными щелочно-галогидными частицами.

Ключевые слова: атмосферный аэрозоль, атмосферная радиоактивность, ионизирующие излучения, щелочно-галогидные микрокристаллы, гетерогенные реакции.

Radiation physics of alkali-halide crystals and atmospheric ozone problems

T.V. Gubareva

Bratsk State University, 40 Makarenko str., Bratsk, Russia

tvghbratsk@mail.ru

Received 30.11.2012, accepted 20.02.2013

The research problems of the saline aerosol-aided atmospheric heterogeneous reactions have been analyzed while solving the problems of the ozone layer depletion. The effect of ionizing radiation as a heterogeneous reactions initiator in the «alkali-halide crystal - air» system has been studied. The laboratory research of radiation-induced reactions taking place in the «alkali-halide crystal - air» system have been considered. It has been shown that the radiation-induced reactions products in the «alkali-halide crystal - air» system are similar to the products of the typical atmospheric heterogeneous reactions with the participation of alkali-halide aerosol particles. The processes determining the transformation of aerosol particles under the atmospheric conditions have been investigated including the ionizing radiation influence that hasn't been examined so far. The laboratory research of the aerosol particles interacting with atmospheric radio-activity or getting into a lightning discharge field has been carried out. The model of change in the properties for separate alkali-halide microcrystals under the action of high-energy factors on the «alkali-halide crystal - air» system has been constructed. The prospects for studying similar reactions with reference to the radioactive secondary aerosols research when radioactive substances are transferred by nonradioactive alkali-halide particles have been considered.

Key words: atmospheric aerosol, atmospheric radioactivity, high-energy radiation, alkali-halide microcrystal, heterogeneous reactions.

Введение. Щелочно-галогидные кристаллы (ЩГК) являются структурными элементами атмосферного аэрозоля естественного происхождения. Основным источником щелочно-галогидных частиц является поверхность Мирового океана. Поэтому щелочно-галогидные кристаллы часто становились объектом теоретического и экспериментального моделирования многих атмосферных явлений, это оптические явления, образование облаков, разрушение озона, гетерогенные

реакции в связи с изменением содержания влаги и оксидов азота в атмосферном воздухе и др. [1, 2].

В основе строящихся моделей неустойчивости щелочно-галогидных аэрозольных частиц при воздействии атмосферных факторов часто используется феномен воздействия оксидов азота, повышенные концентрации которых наблюдаются в атмосферном воздухе на территориях, подвергающихся загрязнению промышленными источниками. Реализация трансформации, вызванной антропогенным загрязнением атмосферного

воздуха, предполагает преобразование частиц в результате гетерогенных реакций на границе *кристалл – газовая фаза*, когда образуются продукты реакции в виде твердых нитратов щелочных металлов при вытеснении газообразных соединений галогенов в атмосферный воздух [1, 2].

Все предложенные модели содержат недостаток: при натуральных наблюдениях регистрируют концентрации нитратов и газообразных галогенов в регионах, подвергающихся антропогенному загрязнению, а также и в регионах, в которых концентрации оксидов азота существенно меньше, чем необходимо для реализации обсуждаемых видов неустойчивости щелочно-галоидных аэрозольных частиц.

Известно, что в атмосфере содержится естественная радиоактивность, и с ее участием происходит образование вторичных радиоактивных аэрозольных частиц, представляющих собой нерадиоактивные аэрозольные частицы, несущие радиоактивные вещества [3, 4].

Исследования щелочно-галоидных кристаллов в полях ионизирующей радиации показывают, что действие ионизирующих излучений существенно изменяет свойства этих кристаллов [5, 6].

Цель настоящей работы: разработать модель эффективного превращения щелочно-галоидных частиц в системе «микрорекристалл – воздух» под действием ионизирующих излучений для прогнозирования новых процессов трансформации аэрозольных частиц в атмосфере.

Методика эксперимента. Разработан комплекс аппаратуры, на котором исследовались микрорекристаллы щелочно-галоидных соединений после воздействия ионизирующими излучениями на систему «микрорекристалл – воздух». Для оценки роли различных факторов в изменении фазового состава, структуры и оптических свойств щелочно-галоидных микрорекристаллов использованы данные лабораторных измерений фазового состава, микроструктуры и оптических свойств щелочно-галоидных микрорекристаллов после воздействия ионизирующей радиации с использованием электронной микроскопии, рентгеноструктурного анализа и методов исследований ультрафиолетовых, видимых и инфракрасных (ИК) спектров.

Для моделирования превращений атмосферных аэрозольных частиц выбраны кристаллы ряда щелочно-галоидных соединений с диаметром 10-100 мкм, как показано на рис. 1.

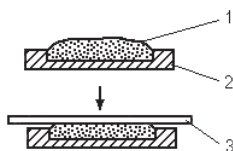


Рис. 1. Образцы щелочно-галоидных микрорекристаллов для исследования. Образцы для измерения ИК-спектров: 1 – порошок соли; 2 – кювета; 3 – стеклянная пластинка

Для инициирования гетерогенных реакций было использовано гамма-излучение. Гамма-облучение образцов проводилось в центральном канале установки РХМ-γ-20 (изотопы ^{60}Co) при температуре 38-400 °С. Энергия излучения составляла 1,25 МэВ, мощность

поглощенной дозы – 0,9 Мрад/час. Температура в зоне облучения (центральный канал) составила 310 К. Облучение образцов проводилось в центре канала, где мощность поглощенной дозы составляла 0,8-2,5 Гр/с.

Измерение ИК-спектров проводилось при использовании образцов в виде порошков, спрессованных в таблетки. Из образцов кристаллов в виде порошков после облучения изготавливались методом прессования таблетки для измерения ИК-спектров. ИК-спектры измерялись в области 450-5000 см^{-1} в сравнении с необлученными образцами. ИК-спектры измерялись с помощью спектрофотометра Perkin Elmer 2000 в сравнении с исходными необлученными материалами.

Результаты и обсуждение. Исследование микрорекристаллов после облучения в системе «кристалл – воздух» показало их микронеоднородное строение. Речь идет об образовании на поверхности исходных кристаллов пленки, толщина и структура которой изменялись в зависимости от дозы облучения. На ранних стадиях облучения на поверхности исходных кристаллов наблюдались микрообласти частиц размером от 1 до 20 нм, отличающихся химическим составом или геометрическим упорядочением в расположении.

Доказательством микронеоднородного строения микрорекристаллов после обработки в системе «кристалл – воздух» являются результаты исследований свойств щелочно-галоидных микрорекристаллов и их структуры с помощью прямых методов анализа (электронная микроскопия, рентгеноструктурный анализ).

Исследование морфологии поверхности боковых граней микрорекристаллов после облучения в системе «кристалл – воздух» показало следующее. На начальных стадиях облучения (доза 1,5·10⁵ Р) на поверхности микрорекристаллов NaCl образуются разветвленные кристаллиты, имеющие размер 0,5-1 мкм. Затем происходит коалесценция (слияние) мелких кристаллитов и образование островков размером около 0,5 мкм и высотой 0,3-0,4 мкм. Дальнейшее облучение (доза 3,6·10⁷ Р) приводит к образованию сплошной поликристаллической пленки, состоящей из кристаллитов с кубической огранкой. Средний размер ребер ограненных кристаллитов составляет 0,5 мкм, высота около 0,5 мкм. Ребра кристаллитов ориентированы вдоль направлений <100> поверхности (100) облучаемого микрорекристалла NaCl.

Экспериментальное обнаружение микронеоднородного строения облученных микрорекристаллов и последующее детальное изучение их свойств и структуры значительно расширило круг сведений о радиационных свойствах щелочно-галоидных кристаллов. Оказалось, что микронеоднородное строение приобретают практически все щелочно-галоидные кристаллы после облучения в системе «кристалл – атмосферный воздух».

Схема накопления твердых продуктов реакций, образующихся на поверхности исходных микрорекристаллов KBr в процессе облучения в системе «кристалл – воздух», построена по данным электронно-микроскопических исследований и представлена на рис. 2. Согласно этой схеме микрорекристалл KBr после облучения содержит поверхностные слои, состоящие из твердых продуктов гетерогенных реакций, которые образуются при облучении системы «кристалл – воздух».

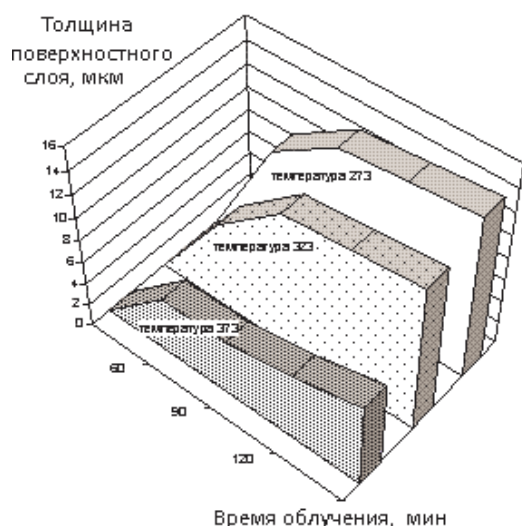


Рис. 2. Накопление продуктов реакций на поверхности нитевидного кристалла KBr после воздействия рентгеновского излучения на систему «кристалл – воздух» при облучении в интервале температур

С ростом величины дозы облучения на поверхности облучаемых кристаллов наблюдаются следующие изменения. На ранних стадиях облучения образуются мелкие кристаллиты, имеющие форму капель. В процессе коалесценции, который происходит при дальнейшем облучении, образуются плоские кристаллиты в форме дисков. Увеличение дозы облучения приводит к слиянию кристаллитов и образованию сплошной поверхностной пленки. Установлено, что образование сплошной поверхностной пленки на боковых гранях микрокристаллов NaCl, KCl, KBr при облучении в системе «кристалл – воздух» при температуре 285 К происходит в области доз до $6 \cdot 10^5 \text{ P} \cdot \text{c}^{-1} \cdot \text{cm}^{-2}$. В условиях высокоинтенсивного облучения возрастает количество кристаллизирующихся продуктов на поверхности исходных микрокристаллов. Это происходит за счет увеличения скорости диффузионных потоков на поверхности и в объеме кристаллов, что приводит к нарушению огранки и ориентации поверхностных кристаллитов.

Концентрации и состав продуктов реакций в обработанных образцах определяли с помощью рентгеновского фазового анализа.

Облучение системы «кристалл – воздух» в условиях без доступа видимого освещения. Для исследований использовались образцы NaCl, KCl, KBr, KI, RbBr в виде порошка, полученного методом механического размалывания, который позволяет получить микрокристаллы со средним размером 5-10 мкм. На рентгенограммах облученных образцов наряду с полосами исходного вещества обнаружены дополнительные дифракционные максимумы.

Анализ кристаллов, облученных в системе «кристалл – воздух» дозами до $1 \cdot 10^8 \text{ P} \cdot \text{cm}^{-2}$ показал изменение фазового состава кристаллов. Дифрактограммы образцов после облучения в системе «кристалл – воздух» показаны на рис. 3. Показано, что дифрактограммы облученных образцов NaCl содержат дополнительные полосы 104 с межплоскостными расстояниями 3,05

Å, которые отвечают самым сильным линиям соответствующих нитратов NaNO_3 .

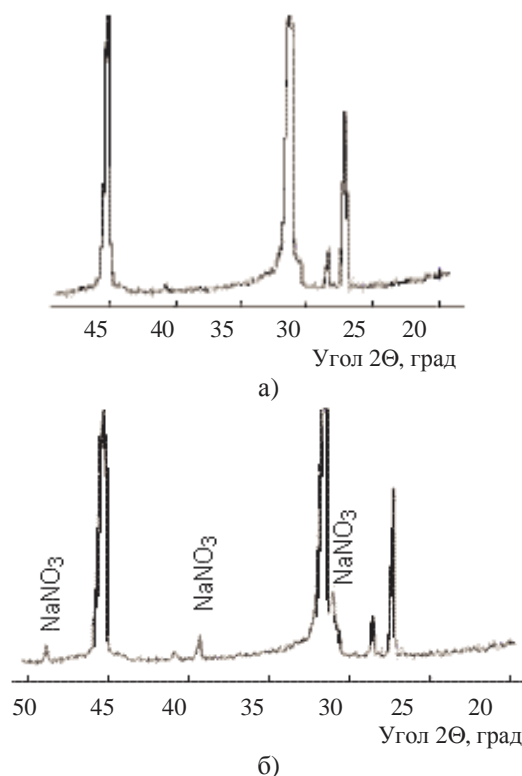


Рис. 3. Рентгенограммы микрокристаллов NaCl: а) исходный NaCl; б) после облучения в системе «кристалл – воздух» (доза облучения $1 \cdot 10^8 \text{ P} \cdot \text{cm}^{-2}$)

Полученные данные экспериментальных исследований показали, что образование твердых продуктов на поверхности исходных кристаллов при воздействии электронами, УФ-, гамма-, рентгеновским излучениями на систему «кристалл – воздух» в значительной степени связано с геометрическим рельефом облучаемых поверхностей. Кроме того, рост поверхностного слоя на определенных стадиях их образования обусловлен поверхностной миграцией и диффузией из облучаемого кристалла. Диффузионными каналами при этом могут служить любые структурные макродефекты, выходящие на поверхность.

Поверхностные слои, образующиеся при облучении, являются продуктом обработки и состоят в основном из нитратов соответствующих щелочных металлов. Таким образом, проведенные электронно-микроскопические и рентгеноструктурные исследования обработанных микрокристаллов показали, что в данном случае происходит образование двухфазной структуры обрабатываемых щелочно-галоидных микрокристаллов.

Кроме разнообразных электронно-микроскопических методик (просвечивающая микроскопия, метод реплик и декорирования) и рентгенографического анализа, также использовались оптические методы (УФ-, видимая и ИК-спектроскопия) для контроля оптических свойств и изменений химического состава обработанных микрокристаллов.

Образцы в виде порошков облучались в системе «кристалл – воздух». Затем из них изготавливались таблетки для измерения ИК-спектров. ИК-спектры измерялись в области $700\text{--}3100\text{ см}^{-1}$ в сравнении с необлученными образцами. Полученный ИК-спектр порошка NaCl, облученного в системе «кристалл – воздух» (доза $9 \cdot 10^7\text{ Р} \cdot \text{см}^{-2}$) при температуре $20\text{ }^\circ\text{C}$, приведен на рис. 4. В ИК-спектре обнаружены интенсивные полосы с максимумами 1360 и 830 см^{-1} , которые отвечают поглощению иона NO_3^- . На фоне широкой полосы в области 1360 см^{-1} проявляется полоса малой интенсивности с максимумом 1270 см^{-1} , которая может быть обусловлена присутствием иона NO_2^- . Широкая полоса в диапазоне $1060\text{--}1120\text{ см}^{-1}$, вероятно, соответствует поглощению иона ClO_4^- . Полосы в области широкой полосы $2970\text{--}3040\text{ см}^{-1}$ соответствуют поглощению адсорбированной воды.

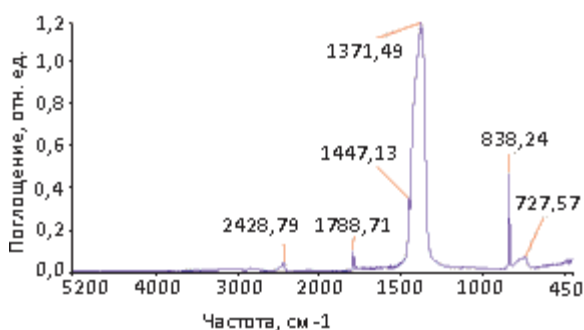


Рис. 4. ИК-спектр кристаллов NaCl после гамма-облучения в системе «кристалл – воздух» (доза облучения $9 \cdot 10^7\text{ Р} \cdot \text{см}^{-2}$)

Из анализа полученных экспериментальных данных следует, что большие дозы облучения приводят к появлению довольно широкого набора полос в ИК-спектрах; это является следствием рентгенизации щелочно-галоидных кристаллов в системе «кристалл – воздух». Характер поглощения, обусловленного образованием продуктов реакций, во всех рассматриваемых случаях сводится к появлению в ИК-спектрах полос поглощения ионов NO_3^- и NO_2^- , кислородосодержащих соединений галогенов – ClO_4^- , BrO_3^- , IO_3^- и карбонат-ионов CO_3^{2-} .

Были также изучены ультрафиолетовые (УФ) спектры щелочно-галоидных микрокристаллов, облученных в системе «кристалл – воздух». На всех измеренных спектрах содержатся полосы, поглощение в которых обусловлено F-центрами, а также интенсивные и широкие полосы в ультрафиолетовой области.

Оказалось, что образование поверхностной пленки продуктов реакций, состоящих из нитратов щелочных металлов, на поверхности микрокристаллов KBr и KCl, облученных в системе «кристалл – воздух», подтверждается также при анализе УФ-спектров. В данном исследовании были изучены спектры поглощения микрокристаллов KBr, области $205\text{--}220\text{ нм}$, после облучения рентгеновским излучением системы «кристалл – воздух». Спектры поглощения в видимой области, измеренные для кристаллов KI, KBr, KCl, RbBr, NaCl,

содержат полосу поглощения в видимой области спектра, обусловленную поглощением F-центрами.

При воздействии ионизирующих излучений (рентген, гамма) на систему «кристалл – газ» происходит создание новых продуктов в газовой фазе, а также в кристаллах. Основные эффекты облучения сводятся к взаимодействию образующихся ионов и радикалов в воздухе и реакциям между ними и продуктами радиолиза микрокристаллов. Эти реакции происходят на поверхности микрокристаллов при их облучении в системе «кристалл – воздух» и отличаются сложностью и многоступенчатостью. Действие излучений на твердое кристаллическое вещество приводит к изменению строения электронных оболочек ионного остова, сопровождающемуся отрывом электрона. На поверхности кристалла происходит взаимодействие продуктов радиолиза газовой фазы с возбужденной кристаллической структурой кристалла. В случае обработки щелочно-галоидных микрокристаллов облучение сопровождается довольно сильными изменениями поверхности, связанными с образованием поверхностных слоев, состоящих из твердых продуктов гетерогенных реакций.



Рис. 5. Зависимость скорости (v) реакции от времени (t): I – инкубационный период (реакция идет с такой малой скоростью, что чувствительности приборов не хватает для ее фиксации); II – автокаталитический период (заметное увеличение скорости реакции вследствие роста границы раздела между твердыми фазами); III – период завершения реакции (скорость падает из-за уменьшения фронта реакции)

Основные результаты выполненных исследований показывают, что в условиях проведенных экспериментов находятся процессы радиолиза гетерогенной системы «щелочно-галоидный микрокристалл – воздух», которые приводят к трансформации обрабатываемых микрокристаллов.

Кинетика гетерогенного процесса на примере образования нитратов щелочных металлов на поверхности щелочно-галоидных микрокристаллов. Гетерогенный процесс образования нитрата может проходить согласно реакции:



Реакция происходит на границе раздела между двумя твердыми фазами – исходным веществом MeX и продуктом радиолиза воздуха (HNO_3). Процесс взаимодействия сопровождается замещением аниона в исходной твердой фазе и возникновением новой твердой

фазы, отличающейся от первой кристаллической структурой. Для гетерогенного взаимодействия весьма существенна стадия формирования новой и разрушения старой кристаллической решетки. Этот этап занимает определенное время (инкубационный период). Гетерогенная реакция идет с малой скоростью.

Диссоциация начинается с тех анионов X^- , которые имеют достаточный запас энергии, необходимой для отрыва от них анионов кислорода:



Замещение анионов X^- на анионы NO_3^- и возникновение трехмерных зародышей щелочного металла $Me+ + NO_3^- \rightarrow MeNO_3$ представляют собой элементарный кристаллохимический акт рассматриваемой реакции.

Появление зародышей новой фазы, и, следовательно, поверхности раздела между двумя твердыми фазами, а также замещение анионов X^- , происходит на поверхности щелочно-галоидных кристаллов, а именно – в активных центрах. Активными центрами могут быть отдельные дефектные места на их гранях ЩГК, где частицы вещества обладают повышенным запасом энергии. Начиная с зародышей новой фазы, граница раздела твердых фаз перемещается вглубь кристаллической решетки материнской фазы кристалла ЩГК – MeX . Следует заметить, что с увеличением степени дисперсности MX растет число активных центров, что при прочих равных условиях приводит к уменьшению инкубационного периода (рис. 5, период I).

С момента появления зародышей новой фазы процесс образования нитратов развивается на границе раздела между MeX и $MeNO_3$. Течение реакции на границе раздела твердых фаз облегчено, поскольку:

1) поверхностные ионы MeX находятся в несимметричном силовом поле, в силу чего они деформированы и легче распадаются;

2) ионы NO_3^- и $Me+$ на поверхности раздела дстраивают решетку, что требует меньших затрат энергии, чем зарождение новой фазы в объеме MeX ;

3) процесс удаления молекул X за счет диффузии от границы MeX - $MeNO_3$ осуществляется быстрее, чем из объема MeX .

Увеличение межфазной границы облегчает дальнейшее течение реакции диссоциации, что ведет к росту количества распадающегося MeX в единицу времени, т. е. скорости реакции (период II). Наконец, поверхность раздела твердых фаз, достигнув максимального значения, начинает убывать в силу того, что частицы MeX имеют конечные размеры и, следовательно, конечную величину площади поверхности (период III). Одновременно с уменьшением границы раздела твердых фаз падает скорость процесса. Уменьшению скорости способствует и рост толщины слоя продукта.

Если его пористость невелика, то со временем процесс переходит в диффузионный режим, и лимитирующим этапом становится диффузия молекул X из зоны реакции. При значительной пористости и сравнительно небольших размерах реагирующей фазы сохранится кинетический режим процесса (замедленность кристаллохимического превращения).

Проведенные исследования показали, что в результате облучения системы «кристалл – воздух» обрабо-

танные щелочно-галоидные кристаллы приобретают микронеоднородное строение, схематично показанное на рис. 6.

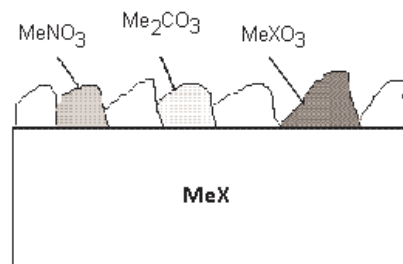


Рис. 6. Схема строения поверхностного обработанного микрокристалла, содержащего поликристаллический слой, состоящий из смеси трех фаз: нитратов, карбонатов и оксигалогенидов щелочных металлов

Механизмы, промежуточные стадии и продукты реакций радиационно-химических гетерогенных реакций в системе «щелочно-галоидный кристалл – атмосферный воздух» к настоящему времени еще недостаточно хорошо изучены в радиационной физикохимии. Таким образом, актуальна задача дальнейшего исследования радиолитической системы «кристалл – воздух». Последовательный анализ этих процессов открывает путь к пониманию механизма и определению оптимальных условий проведения этого гетерогенного процесса.

Оказалось, что преобразование кристаллов возможно при действии ионизирующего излучения на систему «кристалл – воздух». Указанный механизм реализуется при действии жесткого ультрафиолетового, рентгеновского и гамма-излучения и указывает на важную роль атмосферной радиоактивности в трансформации щелочно-галоидных аэрозольных частиц в атмосфере. Потеря устойчивости и нитрование кристаллов с вытеснением из них галогенов происходит за счет реализации многоступенчатого радиационно-химического гетерогенного процесса, при котором энергия излучения вызывает радиолитический распад воздуха и кристаллов, химическое взаимодействие этих продуктов и образование устойчивых продуктов реакции.

Заключение и выводы

1. Разработана методика определения содержания продуктов реакций в ЩГК и обнаружения образования продуктов на поверхности обрабатываемого кристалла. Содержание нитратов в щелочно-галоидных кристаллах является важным экологическим показателем, характеризующим трансформацию аэрозольных частиц в атмосфере. На основании исследования динамики изменения рентгенограмм щелочно-галоидных кристаллов в процессе их обработки в системе «кристалл – воздух» предлагается методика определения содержания продуктов реакций на основе подготовки пробы, которая может быть использована для рентгеноструктурного анализа.

2. Установлены корреляционные связи между результатами рентгеноструктурного анализа и физико-химическими характеристиками щелочно-галоидных кристаллов, определенными рентгеноструктурным методом. Метод рентгеноструктурного анализа позволил оценить вид и интенсивность образования продуктов

реакций для всех видов ЩГК при рентгеновском облучении, а также идентифицировать продукты реакций по данным рентгеновского фазового анализа.

3. Наблюдение за состоянием ЩГК в течение времени обработки позволяет выявить особенности условий облучения и обнаружить стадии в самом механизме гетерогенного взаимодействия. В этих случаях можно определить причины ускорения или замедления образования продуктов реакций.

4. Для целенаправленного изучения механизма роста тонких пленок и систематизации экспериментального материала необходимо выделить два основных вида роста частиц новой фазы (смена агрегатных состояний и взаимодействие частиц при их срастании). Экспериментальные данные показывают, что одно агрегатное состояние образующихся фаз сменяется двойным путем: по ПК-механизму и по ПЖ(К)-механизму. Частицы новой фазы срастаются посредством процесса коалесценции, коагуляции, механически, без коалесценции. В условиях облучения ЩГК в системе «кристалл – воздух» главными формами роста следует считать ПК-механизм с коалесценцией частиц, по ПК-механизму без коалесценции частиц. Разновидность роста оказывает решающее влияние на механизм формирования структуры сплошной пленки, на закономерности образования структур на исходных кристаллах (подложках), соотношение между числом исходных зародышей и размером зерна в сплошной пленке, закономерности эпитаксиального роста, механизм формирования дефектной структуры пленки.

5. Фазовый состав обработанных ЩГК является определяющим фактором для обеспечения ресурса прозрачности кристаллов. Изучен процесс образования соединения NaNO_3 и KNO_3 методом рентгеноструктурного фазового анализа. Синтез нитратов происходит при облучении рентгеновским излучением без доступа видимого освещения. Синтез нитратов не происходит при облучении рентгеновским излучением в сочетании с дневным светом. Особенностью строения этого микроромбического продукта является ромбическая кристаллическая структура с выраженным ромбическим искажением.

6. Показано, что в процессе рентгеновского облучения системы «кристалл – воздух» в ЩГК формируются кристаллические нитраты щелочных металлов. Уже на ранних стадиях облучения на границе раздела «кристалл – воздух» происходит формирование реакционной зоны, которая локализована на поверхности кристалла. В процессе облучения происходит образование, а также и кристаллизация новых продуктов на поверхности раздела двух фаз. При дозе до $2,7 \cdot 10^3$ Р облучение при комнатной температуре приводит к формированию поверхностных продуктов реакции в виде кристаллитов, имеющих форму капель со средним диаметром до 0,1 мкм. С ростом дозы облучения до $1,3 \cdot 10^4$ Р происходит слияние кристаллитов, и образуются кристаллиты, имеющие форму дисков. Их средний диаметр составляет 0,2 мкм, а высота – 0,1 мкм. При более

высоких дозах облучения размеры кристаллитов увеличиваются, и кристаллиты стремятся приобрести ограниченную форму. Для образцов, облученных дозами более $2,6 \cdot 10^4$ Р, характерно образование поверхностных кристаллитов, имеющих кристаллическую огранку. Дальнейшее облучение приводит к увеличению количества поверхностных кристаллитов, их срастанию и образованию сплошной поверхностной пленки. Рентгеноструктурными исследованиями установлено, что поверхностная пленка состоит из нитратов щелочных металлов.

7. Показано, что применение методов абсорбционной спектроскопии позволяет зарегистрировать образование продуктов гетерогенных реакций в системе «кристалл – воздух» в ультрафиолетовой, видимой и инфракрасной области спектра. Установлено, что твердыми продуктами радиационно-химических реакций являются нитраты, нитриты, карбонаты и оксигалогениды соответствующих щелочных металлов. Твердые продукты гетерогенных реакций образуют поверхностный слой, состоящий из твердых продуктов гетерогенных реакций (примесных фаз или веществ).

9. ЩГК широко используются в научных исследованиях в связи с изучением действия ионизирующих излучений на твердые тела. В результате исследований было установлено, что действие ионизирующих излучений инициирует гетерогенные реакции в системе «кристалл – атмосферный воздух». Однако механизмы, промежуточные стадии и продукты реакций радиационно-химических гетерогенных реакций в системе «кристалл – атмосферный воздух» в настоящее время недостаточно хорошо изучены.

Литература

1. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric Chemistry And Physics: From Air Pollution To Global Climate Change. N.Y.: Wiley, 1998. 1325 p.
2. Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. San Diego: Academic Press, 2000. 650 p.
3. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М.: Мир, 1965. 424 с.
4. Стыро Б.И. Самоочищение атмосферы от радиоактивных загрязнений. Л.: Гидрометеоздат, 1968. 288 с.
5. Александров А.Б. Введение в радиационную физикохимию поверхности щелочно-галогидных кристаллов. Рига: Зинатне, 1989. 244 с.
6. Губарева Т.В. Спектры поглощения щелочно-галогидных частиц морского аэрозоля // Изв. ТПУ. 2010. Т. 317, № 2. С. 157-161.

References

1. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution To Global Climate Change. – N.Y.: Wiley, 1998. – 1325 p.
2. Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N. Chemistry of the Upper and Lower Atmosphere. – San Diego: Academic Press, 2000. – 650 p.
3. Yunge Kh. Chemical composition and radioactivity of the atmosphere. М.: Mir, 1965. 424 s.
4. Styro B.I. Air self-cleaning from radioactive pollution. L.: Gidrometeoizdat, 1968. 288 s.
5. Aleksandrov A.B. Introduction into radiation physicochemistry of alkali halide crystals surface. Riga: Zinatne, 1989. 244 s.
6. Gubareva T.V. Absorption spectrum of sea aerosol alkali halide particles // Izv. TPU. 2010. T. 317. № 2. S. 157-161.