

В.С. Захаренко¹, А.Н. Мосейчук², В.Н. Пармон¹

Фотоиндуцированные химические процессы на твердых аэрозолях тропосферы

¹ *Институт катализа СО РАН, г. Новосибирск*

² *Институт химии нефти СО РАН, г. Томск*

Поступила в редакцию 27.11.2001 г.

Полученные экспериментальные результаты свидетельствуют о том, что фтор-, хлорорганические соединения, содержащие в своем составе атомы водорода, деструктивно фотосорбируются на MgO, выдержанном длительное время на воздухе в условиях, близких к условиям тропосферы. При этом скорость фотосорбции выше для галогенсодержащих углеводородов (ГСУ), имеющих в своем составе фтор, и в несколько раз меньше для хлорсодержащих углеводородов. Количество фотосорбированных ГСУ при комнатной температуре и давлении 1 Па может превышать 15% монослоя поверхности MgO, что подтверждает гипотезу о существенном вкладе фотопроцессов на поверхности MgO в удалении вышеуказанных ГСУ из тропосферы.

Отсутствие фотоадсорбционной активности в отношении ГСУ на γ -Al₂O₃ и SiO₂ ($S_{уд} = 150$ и 500 м²/г соответственно) связывается с различием в степени кристалличности исследованных порошкообразных оксидов металлов.

Атмосфера Земли способна противостоять многим техногенным воздействиям за счет естественно протекающих в ней природных химических процессов [1, 2]. В частности, химическое состояние атмосферы может стабилизироваться на безопасном для биосферы уровне в результате процессов, происходящих на поверхности частиц твердых аэрозолей тропосферы под действием солнечного излучения [3].

Твердые аэрозоли тропосферы центральной части Сибири представлены в основном континентальным аэрозолем, образованным частицами почвы и горных образований. Эти частицы подвергаются воздействию газов атмосферы, воды, коагулируют с твердыми частицами выбросов промышленности и транспорта, продуктами горения лесов и т.п. В результате состав и состояние исходных твердых частиц видоизменяются тем более, чем более длительно их пребывание в условиях тропосферы.

Последнее обстоятельство приводит к усложнению и без того сложного фазового состава частиц твердого аэрозоля [4]. Это затрудняет исследование взаимодействия газовой фазы атмосферы с твердым аэрозолем тропосферы, так как в частицах аэрозолей находится большое количество различных химических соединений.

Полагают, что исходные компоненты частиц континентального аэрозоля были образованы в условиях их длительной минерализации из высокотемпературных расплавов при больших давлениях в процессе образования земной коры. Это способствовало тому, что некоторые основные компоненты твердого аэрозоля находятся в виде микрокристаллов минералов типа кварца, корунда, силикатов и т.п. [5].

В лабораторных условиях можно получать соединения, по химическому составу соответствующие минералам, например кварцу SiO₂, корунду Al₂O₃, и оценить влияние этих аналогов природных минералов на удаление из атмосферы загрязняющих ее газообразных соединений.

В статье представлены результаты исследования взаимодействия галогенсодержащих углеводородов (ГСУ) с поверхностью порошкообразных оксидов магния, кремния и алюминия с удельной поверхностью от 10 до 500 м²/г в условиях, близких к условиям тропосферы, в темноте и в присутствии излучения, соответствующего по спектру солнечному тропосферному излучению.

Методика экспериментов

В экспериментах использовали промышленные препараты оксида магния квалификации «ч.д.а.» (чистый для анализа) и γ -Al₂O₃ марки А-2 с удельными поверхностями ($S_{уд}$) соответственно 10 и 150 м²/г. Оксид кремния был получен в лаборатории приготовления катализаторов Института катализа СО РАН. Препарат соответствовал квалификации «ос.ч.» (особой чистоты) и имел удельную поверхность 500 м²/г. Все оксиды из водной суспензии наносили на внутреннюю стенку цилиндрического кварцевого реактора и сушили на воздухе при комнатной температуре в течение недели.

Реактор с образцом после припаивания к высоковакуумной установке откачивали при комнатной температуре через ловушку с охлаждающей смесью

для уменьшения скорости выделения CO_2 с поверхности оксида. В результате длительной выдержки оксида в условиях реальной атмосферы и проведения вышеописанных обработок поверхность оксида приходила в состояние, которое называем стандартным состоянием поверхности оксида.

Количество ГСУ, осушенного воздуха, кислорода, оксидов азота и продуктов их взаимодействия с поверхностью адсорбентов в реакционном объеме определяли манометром Пирани и масс-спектрометром по величине одного из наиболее интенсивных пиков при отборе газа через вентиль-натекатель.

Темновую адсорбцию проводили до установления равновесного давления ~ 1 Па в реакционном объеме и затем включали освещение. При УФ-облучении поверхности MgO использовали осветитель для люминесцентных микроскопов ОСЛ-1 с ртутной лампой ДРШ-250, тепловым водяным фильтром и фильтром УФС (полоса пропускания от 270 до 390 нм). Суммарная плотность потока излучения, измеренная термостолбиком РТН-20С, составляла для этого фильтра ~ 1 мВт/см².

Геометрия освещения, интенсивность светового потока и площадь освещаемой поверхности поддерживались постоянными для всех исследованных соединений. Для выделения монохроматического излучения применялись интерференционные фильтры.

Спектры диффузного отражения в инфракрасной области регистрировались на воздухе с использованием ИК-спектрометра FTIR-8300 РС фирмы «Shimadzu» (Япония) с приставкой DRS-8000 до и после проведения экспериментов в высоковакуумной установке.

Результаты и обсуждение

Оксид магния MgO

В природе оксид магния присутствует в небольших количествах как минерал периклаз [5]. Значительно больше его образуется при горении лесов [3]. Нами проведено исследование темновой и фотоадсорбции ГСУ на MgO с $S_{уд} = 10$ м²/г.

Темновая адсорбция ГСУ

Присутствие на поверхности оксида магния адсорбированного слоя [6], сформированного условиями тропосферы, приводит к изменению адсорбционной способности поверхности по отношению к ГСУ в сравнении с MgO после высокотемпературной кислородно-вакуумной обработки. Согласно данным табл. 1, метановые углеводороды, не содержащие в своем составе водорода (CF_2Cl_2 и CF_4 – фреоны 12 и 14), на поверхности MgO при комнатной температуре не адсорбируются. Из этановых галогенсодержащих углеводородов не адсорбируются трифтортрихлорэтан, не содержащий водорода, а также несимметричный тетрафторэтан (фреон 134а).

Водородсодержащие фреоны метанового ряда – фреоны 21 и 22 (химический состав приведен в табл. 1) – ведут себя сходным образом и по покрытию поверхности MgO адсорбированными молекулами при установлении равновесного давления ~ 1 Па, и по выделению небольшого количества CO после адсорбции этих фреонов в темноте. В количестве меньше на порядок адсорбируются на MgO хлороформ и фреон 23.

Согласно нашим данным, трихлорэтан в количестве $\sim 1\%$ монослоя частично необратимо адсорбируется в темноте на MgO, прогревом в вакууме при 750 К. Однако на MgO в стандартных для данных экспериментов состояниях трихлорэтан адсорбируется в существенно меньшем количестве ($\sim 0,1\%$ монослоя). При этом в газовую фазу выделяется диоксид углерода в количестве, эквимолярном адсорбированному трихлорэтану.

Еще большее количество CO_2 выделяется при темновой адсорбции хлороформа при комнатной температуре. При адсорбции $\sim 0,1\%$ монослоя хлороформа в газовую фазу выделяется диоксид углерода, который по количеству соответствует покрытию поверхности большему, чем 10% монослоя поверхности MgO.

Таким образом, на оксиде магния с состоянием поверхности, сформированном условиями тропосферы, темновая адсорбция ГСУ мала и не превышает 1% монослоя поверхности оксида магния.

Таблица 1

Количество молекул ГСУ (N), адсорбируемых в темноте при 300 К и давлении ГСУ 1 Па

ГСУ	θ , %	N , молек.	Продукты во время темновой адсорбции
<i>Метановые:</i>			
CHCl_3 (хлороформ)	0,1	10^{13}	CO_2 , $\theta > 10$
CHFCl_2 (фреон 21)	1	10^{14}	CO , $\theta \sim 10^{-2}$
CF_2Cl_2 (фреон 12)	$< 10^{-3}$	$< 10^{11}$	–
CHF_2Cl (фреон 22)	1	10^{14}	CO , $\theta \sim 10^{-2}$
CHF_3 (фреон 23)	0,1	10^{13}	–
CF_4 (фреон 14)	$< 10^{-3}$	$< 10^{11}$	–
<i>Этановые:</i>			
$\text{CCl}_3\text{-CH}_3$ (трихлорэтан)	0,1	10^{13}	CO_2 , $\theta \sim 0,1$
$\text{CH}_2\text{Cl-CH}_2\text{Cl}$ (дихлорэтан)	0,1	10^{13}	CO_2 , $\theta \sim 0,1$
$\text{CF}_2\text{Cl-CCl}_2\text{F}$ (фреон 113)	$< 10^{-3}$	$< 10^{11}$	–
$\text{CF}_3\text{-CH}_2\text{F}$ (фреон 134а)	$< 10^{-3}$	$< 10^{11}$	–

Примечание. θ – оценка величины покрытия поверхности MgO.

Фотосорбция ГСУ

Освещение поверхности MgO в стандартном состоянии в вакууме или в присутствии в газовой фазе ~1 Па галогенсодержащего углеводорода сопровождается десорбцией в газовую фазу в основном азотсодержащих соединений (табл. 2). При освещении MgO в вакууме с его поверхности выделяется в основном смесь (2NO + N₂); то же происходит и при освещении MgO в атмосфере ГСУ, не фотосорбирующихся на поверхности MgO в стандартном состоянии. К таким ГСУ относятся фреоны 12, 14 и 113 (см. табл. 1), не содержащие в своем составе атомов водорода. В присутствии галогенсодержащих углеводородов, фотосорбирующихся на MgO, скорость фотодесорбции смеси NO и N₂ с поверхности MgO существенно возрастает. Так, при освещении оксида магния в присутствии 1 Па фреона 22 эффективный квантовый выход фотодесорбции смеси (2NO + N₂) при 365 нм возрастает на порядок в сравнении с квантовым выходом этой смеси при освещении в вакууме. Более чем на порядок увеличивается и количество фотодесорбирующихся молекул по сравнению с их количеством при освещении оксида магния в вакууме.

В продуктах газовой выделения с поверхности MgO в условиях, когда в газовой фазе находится фотосорбирующийся фреон, наблюдается присутствие N₂O (при освещении в вакууме N₂O не выделяется). Кроме того, фотодесорбция NO и N₂ характеризуется более быстрым уменьшением скорости процесса, чем фотодесорбция N₂O, а фотосорбция ГСУ протекает до его полного расходования из газовой фазы. Следовательно, NO и N₂ являются продуктами разложения N₂O при фотосорбции водородсодержащих ГСУ. Это разложение происходит с большей скоростью, чем разложение N₂O при освещении MgO в вакууме или в атмосфере ГСУ, не содержащих в своем составе атомов водорода (фреоны 12, 14 и 113).

Можно предположить, что фотосорбция водородсодержащих ГСУ приводит к дополнительному образованию поверхностных вакансий (вероятнее всего кислорода) сверх имеющихся на поверхности оксида магния в стандартном состоянии, сформированном условиями тропосферы, перед УФ-облучением в вакууме.

Дополнительные вакансии кислорода образуют дополнительное количество поверхностных центров, на которых происходят разложение закиси азота и образование оксида азота, например по схеме, приведенной в работе [6].

Облучение поверхности MgO мягким УФ-излучением в атмосфере фреонов, содержащих в своем составе атомы водорода и фтора (фреоны 21–23 и 134а), приводит к практически полной их фотосорбции до парциальных давлений фреонов менее 10⁻⁵ Па. Если при постоянной интенсивности УФ-облучения после полной фотосорбции фреонов 21 – 24 производить повторные напуски фреонов, то суммарное количество необратимо фотосорбируемых фреонов может достигнуть 10% монослоя поверхности MgO.

Интересно, что ГСУ, имеющие в своем составе атомы хлора, а не фтора, и водорода (хлороформ, трихлорэтан, дихлорэтан), фотосорбируются с меньшей скоростью по сравнению с ГСУ, содержащими фтор и водород. Фотоадсорбция фторсодержащих ГСУ, не имеющих в своем составе атомов водорода (фреоны 12, 14, 113), не наблюдается.

Необходимо отметить, что при фотосорбции трифторметана (CHF₃) в газовой фазе появляется CF₂O. Последнее является дополнительным подтверждением того, что при необратимой адсорбции ГСУ кислород решетки оксида магния замещается атомами фтора фреона, как было исходно предположено в работе [7] для фотосорбции фреона 134а на оксиде магния. Об этом также свидетельствует образование С=О-связей (по данным ИК-спектроскопии наблюдается увеличение интенсивности полосы поглощения в области 1715 см⁻¹) при фотосорбции фреона 134а на поверхности MgO.

Т а б л и ц а 2

Скорости фотоадсорбции ($v_{\text{фадс}}$) ГСУ и(или) одновременно происходящей фотодесорбции ($v_{\text{фдес}}$) с поверхности MgO при $T \sim 300$ К. Освещение через фильтр УФС при давлении ГСУ ~ 1 Па

ГСУ	$v_{\text{фадс}}$, молек.·с ⁻¹	$v_{\text{фдес}}$, молек.·с ⁻¹	Продукты во время освещения
<i>Метановые:</i>			
CHCl ₃ (хлороформ)	<2 · 10 ¹³	10 ¹⁵	NO; N ₂
CHFCl ₂ (фреон 21)	10 ¹⁴	6 · 10 ¹⁴	N ₂ O; NO; N ₂
CF ₂ Cl ₂ (фреон 12)	< 10 ¹¹	10 ¹⁴	2NO + N ₂
CHF ₂ Cl (фреон 22)	8 · 10 ¹³	6 · 10 ¹⁴	N ₂ O; NO; N ₂
CHF ₃ (фреон 23)	6 · 10 ¹³	4 · 10 ¹⁴	NO; N ₂ ; CF ₂ O
CF ₄ (фреон 14)	<10 ¹¹	–	2NO + N ₂
<i>Этановые:</i>			
CCl ₃ -CH ₃ (трихлорэтан)	3 · 10 ¹³	4 · 10 ¹⁴	N ₂ O; NO; N ₂
CH ₂ Cl-CH ₂ Cl (дихлорэтан)	~ 0	3 · 10 ¹⁴	NO; N ₂
CF ₂ Cl-CCl ₂ F (фреон 113)	<10 ¹¹	–	2NO + N ₂
CF ₃ -CH ₂ F (фреон 134а)	4 · 10 ¹⁴	–	NO; N ₂ ; N ₂ O
<i>Освещение в вакууме</i>	–	10 ¹⁴	2NO + N ₂

Одновременно обнаруживается, что после фотосорбции фреона 134а на MgO в количестве, превышающем 10% монослоя его поверхности, крайне мала интенсивность линий ИК-поглощения от С–F-связей (полосы поглощения в спектральных областях 1823–1866 и 2540–2641 см⁻¹). Это также может свидетельствовать в пользу того, что под действием света связи С–F на поверхности MgO разрушаются и вместо них образуются связи Mg–F.

В работах [3, 4] было высказано предположение, что значительное покрытие MgO фотосорбированным фреоном 134а обусловлено образованием в процессе фотосорбции поверхностных вакансий кислорода. Эти вакансии могут образовываться после взаимодействия ГСУ с поверхностным кислородом решетки MgO в момент его разрядки подвижной свободной «дыркой» валентной зоны. Поэтому взаимодействие галогенсодержащего углеводорода с поверхностью оксида магния не ограничивается только взаимодействием с исходным количеством поверхностных вакансий кислорода, в которые при поглощении света переносится электрон из валентной зоны оксида магния.

Если фотосорбция ГСУ проводится после освещения поверхности MgO до напуска ГСУ (условия наблюдения эффекта памяти [8]), то, несмотря на большие начальные скорости фотоадсорбции ГСУ (для фреона 134а – 10¹⁵ молек./с), общее количество фотоадсорбированного ГСУ не превосходит ~ 0,1% монослоя, как и для обычных процессов фотоадсорбции простых газов (O₂, H₂, CH₄) на MgO после жесткой кислородно-вакуумной обработки [9]. Существенно, что в работах [8, 9] фотоадсорбцию проводили после высокотемпературной кислородно-вакуумной обработки оксида магния. Это приводит к отличию спектров действия фотоадсорбции простых газов на MgO (активен свет с $\lambda < 260$ нм) от спектров действия фотосорбции ГСУ на оксиде магния со стандартным состоянием поверхности, сформированным в условиях тропосферы (активен свет с $\lambda < 400$ нм) [7]. На поверхности оксида магния, сформированной в условиях тропосферы, фотоадсорбция простого газа NO также наблюдается, начиная с длины волны 400 нм (рис. 1).

Оксид алюминия γ -Al₂O₃

В виде минерала корунда ($\alpha = \text{Al}_2\text{O}_3$) оксид алюминия находится в природных месторождениях, а также широко распространены его гидратированные формы диаспор (HAlO₂), бемит (AlO(OH)) и гибсит (Al(OH)₃) [4].

При исследовании γ -Al₂O₃ с $S_{уд} = 150$ м²/г было обнаружено отсутствие заметной темновой адсорбции NO. В то же время фотоадсорбция NO регистрируется, и ее спектр действия приведен на рис. 1. Обращает на себя внимание такое же, как и для MgO, смещение красной границы спектра действия фотоадсорбции оксида азота в длинноволновую область по сравнению с фотоадсорбцией NO на γ -Al₂O₃, подвергну-

том кислородно-вакуумной обработке (активен свет с $\lambda < 370$ нм) [10].

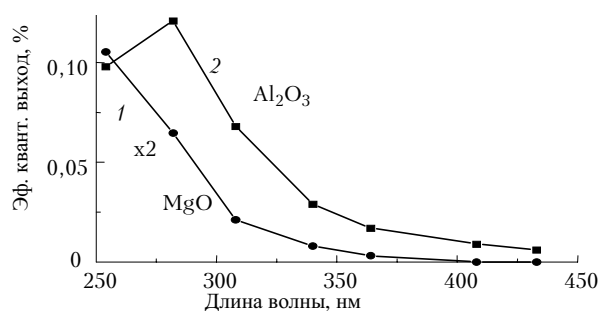


Рис. 1. Спектральные зависимости эффективного квантового выхода фотоадсорбции оксида азота на MgO (1) и на γ -Al₂O₃ (2), подвергнутого длительному воздействию реальной атмосферы

Адсорбция кислорода из осушенного воздуха на оксиде алюминия протекает в темноте с высокой скоростью: при исходном давлении кислорода в газовой фазе 0,6 Па скорость адсорбции достигала 1,6·10⁶ молек.·с⁻¹·см⁻². Спектральная зависимость эффективного квантового выхода фотоадсорбции кислорода на γ -Al₂O₃ изображена на рис. 2 (кривая 1).

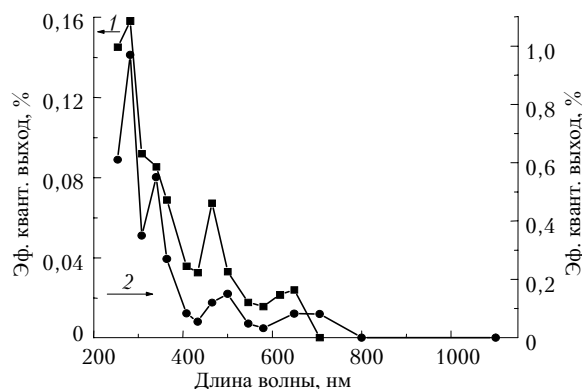


Рис. 2. Спектральные зависимости эффективного квантового выхода фотоадсорбции кислорода из осушенного воздуха (1) и кислорода (давление O₂ – 1,5 Па), полученного разложением перманганата калия (2), на γ -Al₂O₃, подвергнутого длительному воздействию реальной атмосферы

Адсорбция чистого кислорода, полученного разложением перманганата калия в вакууме, наблюдается также и в темноте. При давлении кислорода в газовой фазе 1,5 Па скорость темновой адсорбции O₂ составляла 3,2·10⁷ молек.·с⁻¹·см⁻². Спектральные зависимости величины эффективного квантового выхода фотоадсорбции кислорода на γ -Al₂O₃ представлены на рис. 2 (кривая 2) и рис. 3 (кривая 1) для давлений кислорода 1,5 и 2,5 Па соответственно. Результатом фотоадсорбции кислорода является его полное удаление из газовой фазы до давления < 10⁻⁶ Па.

Для сравнения на рис. 3 (кривая 2) приведен спектр действия фотоадсорбции O₂ на поверхности γ -Al₂O₃ в состоянии, полученном в результате высокотемпературной кислородно-вакуумной обработки (данные взяты из работы [10]).

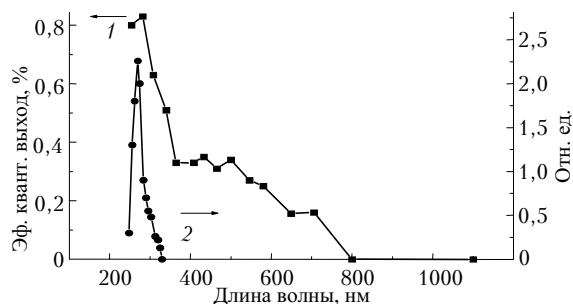


Рис. 3. Спектральные зависимости эффективного квантового выхода фотоадсорбции кислорода (давление O_2 – 2,5 Па), полученного из перманганата калия, на $\gamma-Al_2O_3$, выдержанном длительное время на воздухе (1), и на $\gamma-Al_2O_3$ после высокотемпературной кислородно-вакуумной обработки (2). Данные для построения кривой 2 взяты из работы [10]

Оксид кремния SiO_2

Континентальный природный аэрозоль содержит оксида кремния в виде минерала кварца значительно больше, чем оксида алюминия в виде минерала корунда. Исследование темновых и фотоиндуцированных процессов на оксиде кремния с $S_{уд} = 500 \text{ м}^2/\text{г}$ дало следующие результаты.

При напуске кислорода в реакционный объем наблюдается его темновая адсорбция на поверхности SiO_2 , которая прекращается через 12 мин. При исходном давлении кислорода в газовой фазе 1,5 Па начальная скорость темновой адсорбции составляла $1,5 \cdot 10^6 \text{ молек.} \cdot \text{с}^{-1} \cdot \text{см}^{-2}$.

Как и на оксиде алюминия, на SiO_2 не наблюдается заметной фотоадсорбции ГСУ при облучении светом во всем исследованном интервале длин волн от 1100 до 200 нм. Фотоиндуцированная адсорбция кислорода на поверхности оксида кремния, при давлении кислорода в газовой фазе 2,5 Па, протекает с заметной скоростью, равной $2 \cdot 10^{12} \text{ молек.} \cdot \text{с}^{-1}$ при облучении квантами с $\lambda = 254 \text{ нм}$. Спектр действия фотоадсорбции кислорода на SiO_2 представлен на рис. 4.

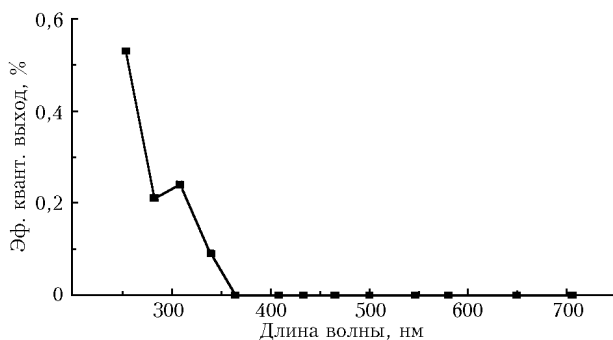


Рис. 4. Спектральная зависимость эффективного квантового выхода фотоадсорбции кислорода на высокодисперсном SiO_2 , подвергнутом длительному воздействию реальной атмосферы

Таким образом, можно утверждать, что условия реальной атмосферы формируют специфическое состояние поверхности оксидов магния, алюминия и кремния, которое проявляется в расширении спектра действия фотопрцессов в область «мягкого» УФ-

излучения, соответствующего спектру солнечного света в тропосфере ($\lambda > 300 \text{ нм}$). Отсутствие фотоадсорбционной активности $\gamma-Al_2O_3$ и SiO_2 в отношении ГСУ, фотосорбируемых на оксиде магния, выдержанном длительное время в условиях реальной атмосферы, может быть объяснено в рамках механизма, предложенного для фотоадсорбции ГСУ, содержащих в своем составе атомы водорода.

Согласно предложенному в [3, 4] механизму фотосорбции фреонов освещение в области поглощения адсорбированным слоем приводит к образованию первичной свободной подвижной «дырки» в валентной зоне оксида магния. При достаточно большом размере микрокристалликов оксида-изолятора в нем образуется валентная зона с непрерывным спектром заполненных энергетических состояний [11] и, следовательно, образованная при фотоиндуцированном переносе электрона «дырка» в валентной зоне может обладать свойствами свободной и подвижной «дырки». Оксид магния с удельной поверхностью $10 \text{ м}^2/\text{г}$ состоит из микрокристалликов достаточно большого размера ($> 1 \text{ мкм}$), и в его валентной зоне образуются свободные «дырки». Кварц с удельной поверхностью $500 \text{ м}^2/\text{г}$ не имеет окристаллизованных частиц вещества (по данным рентгенофазового анализа). Основная часть $\gamma-Al_2O_3$ с удельной поверхностью $150 \text{ м}^2/\text{г}$ также состоит из вещества, не представляющего собой микрокристаллики с линейными размерами, достаточными для образования валентной зоны, способствующей образованию свободных «дырок». Из этого следует, что наблюдаемые существенные различия в деструктивной фотоадсорбционной активности в отношении галогенсодержащих органических соединений для исследованных образцов, возможно, связаны не только с химической природой оксида, но и с различием в степени кристалличности, т.е. в количестве и размерах микрокристалликов в порошкообразных оксидах.

Значительная часть континентального аэрозоля тропосферы состоит в основном из хорошо окристаллизованных микрочастиц силикатов и кварца. Можно полагать, что в этом случае фотосорбционная активность в отношении, по крайней мере водородсодержащих ГСУ, должна наблюдаться. Как показывают литературные данные [12–14], на частицах прибрежного песка или песка пустынь действительно наблюдаются эффективные фотоиндуцированные процессы, в которых участвуют органические соединения, в том числе галогенорганические. Так, например, содержащиеся в частицах песка оксиды TiO_2 , ZnO и Fe_2O_3 [3, 4] обладают ярко выраженными фотокаталитическими свойствами в реакциях окисления органических соединений в области тропосферного спектра солнечного света. Это увеличивает вероятность того, что такие природные материалы могут быть активными в фотоиндуцированных процессах с участием ГСУ.

1. Zamaraev K.I., Khranov M.I. and 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. № 4. P. 617–644.

2. *Исидоров В.А.* Органическая химия атмосферы. СПб.: Химия, 1992. 165 с.
3. *Пармон В.Н., Захаренко В.С.* Фотокатализ и фотосорбция в земной атмосфере // Химия в интересах устойчивого развития. 2001. Т. 9. № 3. С. 461–483.
4. *Parmon V.N. and Zakharenko V.S.* Photocatalysis and photosorption in the earth's atmosphere // *CatTech*. 2001. V. 5. № 2. P. 96–115.
5. *Костов И.* Минералогия. М.: Мир, 1971. 584 с.
6. *Захаренко В.С., Пармон В.Н.* О составе адсорбированного слоя поверхности оксида магния в условиях воздействия атмосферного воздуха // Ж. физ. химии. 1999. Т. 73. № 1. С. 124–127.
7. *Захаренко В.С., Пармон В.Н., Замараев К.И.* Фотоадсорбционные и фотокаталитические процессы, влияющие на состав атмосферы Земли. I. Необратимая фотоадсорбция фреона 134a на оксиде магния в условиях, близких к атмосферным // Кинет. и катал. 1997. Т. 38. № 1. С. 140–144.
8. *Басов Л.Л., Котельников В.А., Лисаченко А.А., Рапопорт В.Л., Солоницин Ю.П.* Фотосорбция простых газов и фотосорбция адсорбированных молекул на окисных адсорбентах // Успехи фотоники. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1969. № 1. С. 76–111.
9. *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.
10. *Климовский А.О., Лисаченко А.А.* Особенности взаимодействия простых молекул с фотоиндуцированными центрами дисперсного $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ // Ж. хим. физ. 1987. Т. 6. № 4. С. 466–450.
11. *McKelvey J.P.* Solid state and semiconductor physics. New York: Harper and Row, 1966. 512 p.
12. *Ausloos P., Rebbert R.E. and Glasgow L.J.* Photodecomposition of chloromethane adsorbed on silica surfaces // Res. NBS. 1977. V. 82. № 1. P. 1–8.
13. *Исидоров В.А., Клокова Е.М., Згонник И.В.* О фотоиндуцированном разложении галогенсодержащих органических компонентов атмосферы на поверхности твердых частиц // Вестн. ЛГУ. Сер. 4. 1990. № 4. С. 71–80.
14. *Wise H. and Sancier K.M.* Photocatalyzed oxidation of crude oil residue by beach sand // *Cat. Lett.* 1991. V. 11. № 3–6. P. 277–284.

V.S. Zakharenko, A.N. Moseichuk, V.N. Parmon. **Photoinduced chemical processes on hard aerosols of the troposphere.**

The obtained experimental results discover that a fluorine-, chlorineorganic compounds containing in the structure of hydrogen atoms photosorb destructively on MgO, exposed for a long time in air under conditions close to the tropospheric ones. The photosorption rate is higher for galogencontained hydrocarbons (GCH), containing fluorine, and several times less for chlorinecontained hydrocarbons. The amount of photosorbed GCH at the room temperature and at pressure of 1 Pa can exceed 15% of MgO surface, that confirms a hypothesis about a substantial impact of photoprocesses on the MgO surface at removal of the above-stated GCH from the troposphere.

Absence of photosorption activity relative to GCH on $\gamma\text{-Al}_2\text{O}_3$ ($S_{sp} = 150 \text{ m}^2/\text{g}$) and SiO_2 ($S_{sp} = 500 \text{ m}^2/\text{g}$) and its presence on MgO ($S_{sp} = 10 \text{ m}^2/\text{g}$) is connected with difference in a crystal degree of the investigated oxide powders.