

02;12

Оценка концентрации комплексных отрицательных ионов при радиоактивном загрязнении тропосферы

© К.А. Боярчук

Институт общей физики РАН,
117942 Москва, Россия

(Поступило в Редакцию 23 октября 1997 г. В окончательной редакции 21 августа 1998 г.)

Предложена модель формирования заряженных частиц и отрицательных ионов окислов азота и углерода и оценена возможная концентрация комплексных отрицательных ионов при радиоактивном загрязнении тропосферы.

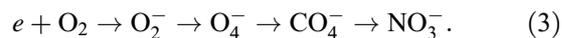
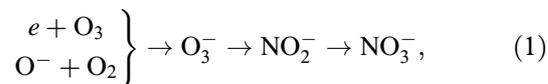
Под действием ионизирующих излучений, например, космических лучей или при радиоактивном загрязнении в атмосфере происходит изменение концентрации заряженных частиц (ионов и электронов). В работе [1,2] мы провели оценку изменения концентрации элементарных ионов за время $\sim 10^{-7}$ с, однако она не является полной, так как не было учтено влияние основных атмосферных газов. Естественно, это изменение состава атмосферы зависит от начальной концентрации атмосферных газов — окислов азота и углерода, а также паров воды. Целью данной работы является моделирование изменения концентрации ионов типа NO_x^- и CO_2^- в тропосфере, подверженной воздействию ионизирующего излучения.

Излучение радиоактивных элементов (электромагнитное: γ -, рентгеновское излучение или поток быстрых частиц: α , β , протонов, нейтронов), проходя через воздушную среду, расходует свою энергию на ионизацию и возбуждение молекул; основное воздействие на среду оказывают возникающие при ионизации вторичные электроны. Энергия этих электронов находится в диапазоне от тепловой энергии до энергии первичных быстрых частиц или γ -квантов. Большая часть вторичных электронов имеет энергию меньше энергии ионизации, однако они способны возбуждать молекулы, что облегчает диссоциацию молекул или их ионизацию другими частицами и электронами. Процессы ионизации молекул воздуха начинаются, очевидно, при энергии электронов, равной потенциалу ионизации основных компонентов для азота N_2 15.576 eV, для кислорода 12.2 eV. С увеличением энергии ионизирующих частиц может происходить диссоциативная ионизация. В результате в первый момент ионизации воздуха имеем следующий набор заряженных частиц: N_2^+ , N^+ , O_2^+ , O^+ и электроны. Выход тех или иных ионов зависит от энергии вторичных электронов [3].

Таким образом, под действием радиации в атмосфере образуются положительные ионы и свободные электроны; дальнейшее развитие системы электроны–ионы зависит от состава, плотности, влажности, температуры воздуха и характера ионизирующего излучения. Электроны, у которых энергия близка к тепловой, захватываются положительными ионами, а также молекулами и атомами, обладающими сродством к электрону [4]. Образующиеся таким образом отрицательные ионы рекомбинируют за-

тем с положительными ионами. В балансе этих реакций важную роль играют процессы отлипания электронов от отрицательных ионов в процессе их столкновения с возбужденными молекулами воздуха [5]. Поэтому здесь сказывается влияние ультрафиолетового излучения Солнца или других источников возбужденных молекул.

Формирование отрицательных ионов окислов азота и углерода протекает по трем основным каналам [6,7]



Ион O_4^- можно рассматривать в качестве комплексного иона $\text{O}_2^- \cdot \text{O}_2$ (аналогично и ион CO_4^- можно рассматривать как комплекс $\text{O}_2^- \cdot \text{CO}_2$ [8]. Реакции образования и разрушения иона O_4^- : $\text{O}_2^- + \text{O}_2 + \text{M} \leftrightarrow \text{O}_2^- \cdot \text{O}_2 + \text{M}$ более характерны для верхней стратосферы, причем скорость обратной реакции ($\sim 10^{-6} \text{ cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$) выше скорости прямой трехчастичной реакции ($\sim 10^{-30} \text{ cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}$). Поэтому рассмотрим упрощенную модель ионизированной тропосферы, учитывающую только два первых канала, как наиболее существенных [9].

Наиболее вероятны реакции между электронами и ионами, представленные в таблице. Будем считать, что в результате соударения быстрого электрона с нейтральной молекулой возникает вторичный электрон и либо молекулярный, либо атомарный положительный ион и что эти процессы идут с равными вероятностями как на молекулах кислорода, так и на молекулах азота. Пусть W — вероятность появления молекулярного иона в каждом акте ионизации, Q [$\text{cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$] — скорость рождения электронов. В нижних слоях атмосферы происходит преимущественно прямая ионизация с образованием молекулярного иона азота или кислорода, поэтому будем оценивать вероятность появления молекулярного иона в акте ионизации как $W = 0.75$ [3]. Для молекулярных ионов скорости рождения равны $A_i = N_i Q W / N_L$ и для атомарных ионов $A_i = N_i Q (1 - W) / N_L$, где N_i — концентрация соответствующих молекул [cm^{-3}], $N_L = 2.687 \cdot 10^{19} \text{ cm}^{-3}$ — постоянная Лошмидта.

Основные ион-молекулярные реакции нижней атмосферы

№ реакции	Реакция	$a_n, \text{cm}^3 \cdot \text{s}^{-1}$	Литературная ссылка
1	$e + \text{O}^+ \rightarrow \text{O}$	$3.0 \cdot 10^{-12}$	[1]
2	$e + \text{N}^+ \rightarrow \text{N}$	$3.0 \cdot 10^{-12}$	[1]
3	$e + \text{O}_2^+ \rightarrow \text{O} + \text{O}$	$2.2 \cdot 10^{-7}$	[1]
4	$e + \text{N}_2^+ \rightarrow \text{N} + \text{N}$	$2.9 \cdot 10^{-7}$	[1]
5	$e + \text{NO}^+ \rightarrow \text{N} + \text{O}$	$4.1 \cdot 10^{-7}$	[1]
6-1	$e + \text{O}_2 + \text{X} \rightarrow \text{O}_2^- + \text{X}$	$2.5 \cdot 10^{-30} [\text{cm}^6 \cdot \text{s}^{-1}]$	[1]
6-2	$e + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}^- + \text{O}$	$4.8 \cdot 10^{-14}$	[1]
7-1	$e + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^-$	$\sim 10^{-13}$	[4]
7-2	$e + \text{O}_3 + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	10^{-13}	[4]
8	$\text{A}^- + \text{B}^+ \rightarrow \text{A} + \text{B}^*$	$\sim 10^{-6}$	[5]
9	$\text{O}^- + \text{O}_2^* \rightarrow \text{O}_3 + e$	$3.0 \cdot 10^{-10}$	[6]
10	$\text{O}_2^- + \text{O}_2^* \rightarrow \text{O}_2 + \text{O}_2 + e$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	[6]
11	$\text{O}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{O}$	$4.0 \cdot 10^{-11}$	[1]
12	$\text{O}^+ + \text{N}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{N}$	$4.0 \cdot 10^{-12}$	[1]
13	$\text{N}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{N}$	$5.0 \cdot 10^{-10}$	[1]
14	$\text{N}^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}^+ + \text{O}$	$5.0 \cdot 10^{-10}$	[1]
15	$\text{N}_2^+ + \text{O}_2 \rightarrow \text{O}_2^+ + \text{N}_2$	$\sim 10^{-11}$	[1]
16	$\text{O}^- + \text{O}_2 + \text{M} \rightarrow \text{O}_3^- + \text{M}$	$\sim 1.1 \cdot 10^{-30} (\text{M} = \text{N}_2, \text{O}_2)$	[4]
17	$\text{O}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{O}_3^- + \text{O}_2$	$6 \cdot 10^{-10}$	[7]
18-1	$\text{O}_2^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2$	$7 \cdot 10^{-10}$	[3]
18-2	$\text{O}_2^- + \text{N}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{NO}$	$2 \cdot 10^{-14}$	[3]
19	$\text{O}_3^- + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CO}_3^- + \text{O}_2$	$5.5 \cdot 10^{-10}$	[3]
20-1	$\text{O}_3^- + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}$	$8 \cdot 10^{-10}$	[3]
20-2		$\sim 10^{-11}$	[3]
21-1	$\text{O}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$7 \cdot 10^{-10}$	[3]
21-2		$2.8 \cdot 10^{-10}$	[3]
22	$\text{NO}_2^- + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{O}_2$	$1.2 \cdot 10^{-10}$	[3]
23	$\text{NO}_2^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{NO}$	$2 \cdot 10^{-13}$	[7]
24	$\text{CO}_3^- + \text{NO}_2 \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{CO}_2$	$2.0 \cdot 10^{-10}$	[3]

Уравнения кинетики заряженных частиц, согласно [1,2], можно записать в следующем виде:

$$\begin{aligned} \frac{d[e]}{dt} &= Q - [e] \left(\sum a_i^{\text{at}} [N_i^n] + \sum a_i^{\text{rec}} [N_i^+] - \sum a_i^{\text{det}} [N_m^{*n}] \right), \\ \frac{d[N_x^+]}{dt} &= A_x Q - \sum a_i^{\text{rec}} [N_i^+] [N_j^-] - \sum a_i^n [N_i^+] [N_j^n], \\ \frac{d[N_x^-]}{dt} &= \sum a_i^{\text{at}} [e] [N_i^n] + \sum a_i^n [N_i^-] [N_j^n] - \sum a_k^n [N_i^-] [N_m^n] \\ &\quad - \sum a_i^{\text{rec}} [N_i^+] [N_j^-] - \sum a_i^{\text{det}} [e] [N_m^{*n}]. \end{aligned} \quad (4)$$

Здесь $[N_i^\pm]$ — концентрации положительных и отрицательных ионов; $[N_i^n]$ — концентрация нейтральных молекул; $[N_i^*]$ — концентрация возбужденных молекул; a^{at} , a^{rec} , a^{det} , a^n — скорости реакций прилипания, рекомбинации, отлипания электронов, разрушения отрицательных ионов и скорость взаимодействия с нейтральными молекулами соответственно. Нетрудно убедиться, что эта система удовлетворяет закону сохранения электрического заряда в системе $[e] + \sum [N_i^-] = \sum [N_j^+]$.

Рассмотрим решение этой системы для случая $Q = 10^8 \text{ cm}^{-3} \cdot \text{s}^{-1}$ (что соответствует уровню аварийного выброса из вентиляционной трубы АЭС [10]). Будем

считать, что $[N^n] \gg [N^\pm]$. На рис. 1 представлен результат численного решения системы (4) методом Рунге–Кутты в интервале времен до 0.1 s. Естественные концентрации нитратов в тропосфере положим следующие: $\text{O}_3 = 5 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, $\text{NO} = 10^9 \text{ cm}^{-3}$, $\text{NO}_2 = 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$, $\text{CO}_2 = 10^{10} \text{ cm}^{-3}$ [3].

Таким образом, исходя из нашей упрощенной модели под действием ионизирующего излучения в атмосфере должны накапливаться ионы NO_3^- . Следует отметить, что образование комплексных ионов на основе NO_3^- в тропосфере Земли может происходить за счет окисления азота при взаимодействии с CO_2 и O_2 (канал (2)). Вообще говоря, в воздушной среде двуокись углерода играет меньшую роль, чем кислород, так как под действием ионизирующего излучения в атмосфере появляется значительное количество ионов O_2^- и O_3^- и образование NO_x^- идет в основном по каналу (1).

Так как в тропосфере Земли содержится огромное количество молекул водяного пара ($\sim 10^{17} \text{ cm}^{-3}$), обладающего заметным дипольным моментом $p_{\text{H}_2\text{O}} = 1.87 \text{ D}$, то довольно быстро происходят гидратация элементарных ионов и образование ионных комплексов типа $\text{NO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, для тропосферы характерны значения $n = 2-3$ [3]. При рассматриваемых уровнях ионизации

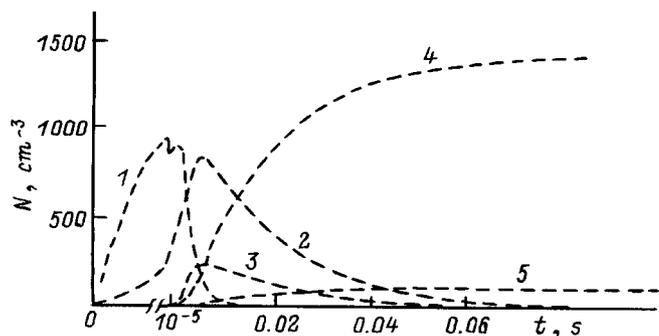


Рис. 1. Зависимость изменения концентрации ионов N (cm^{-3}) от времени (1 — O_2^- , 2 — O_3^- , 3 — NO_2^- , 4 — NO_3^- , 5 — CO_3^-) для случая естественной концентрации нитратов в тропосфере ($[\text{NO}] \sim 10^9 \text{ cm}^{-3}$, $[\text{NO}_2] \sim 2 \cdot 10^{11} \text{ cm}^{-3}$).

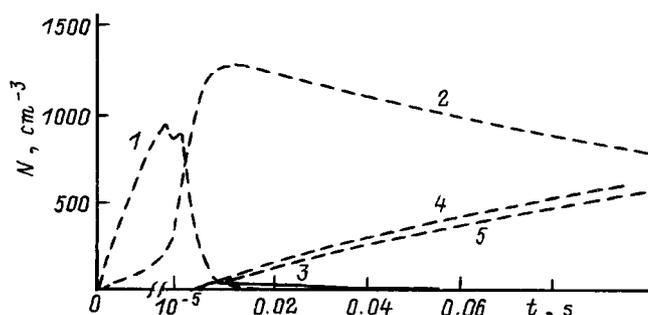


Рис. 2. Зависимость изменения концентрации ионов N (cm^{-3}) от времени (1 — O_2^- , 2 — O_3^- , 3 — NO_2^- , 4 — NO_3^- , 5 — CO_3^-) для случая пониженной концентрации нитратов в тропосфере ($[\text{NO}] \sim 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $[\text{NO}_2] \sim 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$).

атмосферы концентрации элементарных ионов мала по сравнению с концентрацией молекул водяного, поэтому с достаточной точностью можно считать, что все отрицательные элементарные ионы будут гидратированы. Следовательно, результат расчета концентраций ионов NO_3^- и CO_3^- , представленный на рис. 1 и 2, соответствует концентрации комплексных ионов типа $\text{NO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ и $\text{CO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$.

Предложенная упрощенная модель чувствительна к начальной концентрации CO_2 и NO_x в атмосфере. Если концентрация NO_x в воздухе на порядок меньше, чем их естественное содержание, а содержание CO_2 выше, то начинают преобладать ионы $\text{CO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$, а образование $\text{NO}_3^- \cdot (\text{H}_2\text{O})_n$ замедляется. Этот результат согласуется с расчетом [11], но наработка основных ионов в нашей модели происходит более медленно. На рис. 2 представлен результат численного решения системы (4) при концентрациях нитратов на порядок меньше: $\text{NO} — 10^8 \text{ cm}^{-3}$, $\text{NO}_2 — 2 \cdot 10^{10} \text{ cm}^{-3}$. Здесь же заметно менее быстрое уменьшение концентрации ионов озона, а концентрация ионов CO_3^- становится сравнимой с концентрацией ионов NO_3^- . Отсюда следует, что данный механизм при определенных условиях может оказать влияние на общую концентрацию озона в атмосфере.

Работа поддержана Российским фондом фундаментальных исследований, проект № 96-02-16540.

Список литературы

- [1] Боярчук К.А., Свирко Ю.П. // Письма в ЖТФ. Т. 22. Вып. 14. С. 47–52.
- [2] Боярчук К.А. // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 1997. № 2.
- [3] Смирнов В.В. Ионизация в тропосфере. СПб.: Гидрометеоиздат, 1992. 312 с.
- [4] Райзер Ю.П. Физика газового разряда. Изд-е 2. М.: Наука, 1992. 536 с.
- [5] Пишежецкий С.Я., Дмитриев М.Т. Радиационные физико-химические процессы в воздушной среде. М.: Атомиздат, 1978. 182 с.
- [6] Kawamoto H., Ogawa T. // Planet. Space Sci. 1986. Vol. 34. N 12. P. 1229–1236.
- [7] Ferguson E.E. // NATO Advanced Study Institutes Series. Ser. B. Physics. Vol. 40. Kinetics of Ion-Molecule Reactions / Ed. by P. Ausloos. New York: Plenum Press, 1979. P. 377–401.
- [8] Мессу Г. Отрицательные ионы. М.: Мир, 1979. 754 с.
- [9] Arijs E. // Planet. Space Sci. 1992. Vol. 40. N 2/3. P. 255–270.
- [10] Boyarchuk K.A., Lyakhov G.A., Svirko Yu.P. et al. // Bull. Russ. Acad. Sci. Physics. Suppl. Phys. of Vibrations. 1995. Vol. 59. N 4. P. 222–236.
- [11] Сальм Я.Й., Лутс А.М. // Ученые записки Тартуского гос. ун-та. 1988. Т. 809. С. 64–70.