

М.Ю. Аршинов, Б.Д. Белан

Вертикальное распределение наночастиц в тропосфере континентального района

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 6.05.2004 г.

В ходе исследования наночастиц в тропосфере над югом Западной Сибири были получены вертикальные профили двух типов. Первый тип удовлетворительно описывается эмпирической формулой Jaenicke. Второй тип профилей проявил наличие z -образной структуры в распределении концентрации частиц нанометрового диапазона размеров с высотой. Анализ данных, имеющихся в литературе, и натурных данных, полученных нами, позволил оценить скорость образования аэрозольных частиц *in situ* в свободной тропосфере. Так, максимальная скорость образования новых частиц лежит в пределах 10^{-3} – 10^{-2} $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Введение

Аэрозольные частицы играют огромную роль в процессе формирования радиационного поля атмосферы и погоды, участвуют в различных физико-химических превращениях, в том числе связанных с загрязнением воздуха продуктами промышленной деятельности. Несмотря на то что важность аэрозоля в климатической системе широко признана, до сих пор остаются значительные пробелы в описании и моделировании поведения аэрозолей в свободной тропосфере, особенно наночастиц, которые затем вырастают в оптически активную субмикронную фракцию. Остается малоизученным и вопрос о вертикальном распределении наночастиц в тропосфере.

В настоящее время существуют разные точки зрения на проблему формирования вертикального распределения аэрозольных частиц. Одна из них состоит в том, что основная часть аэрозольных частиц попадает в свободную тропосферу из нижних слоев уже сформированной. Меньшая часть попадает сюда за счет оседания стратосферного аэрозоля и вулканической деятельности. Эта точка зрения ставит под сомнение возможность нуклеации в свободной тропосфере, поскольку концентрация аэрозолеобразующих веществ значительно падает с высотой, а следовательно, скорость образования аэрозольных частиц будет очень низкой.

В последние два десятилетия ряд исследований вертикального распределения концентрации наночастиц частиц выявил в отдельных эпизодах наличие аэрозольных слоев в свободной тропосфере. Причем концентрация наночастиц в них может быть сравнимой с содержанием в пограничном слое атмосферы. Это можно было бы объяснить дальним переносом аэрозольного вещества, если не учитывать, что время жизни ультрадисперсных частиц (диаметр $d_p < 20$ нм) в атмосфере невелико из-за высокой скорости конденсационного роста. Соот-

ветственно, данные частицы могут быть сформированы только *in situ* в ходе фотохимических и каталитических реакций между газами-предшественниками, которые могут поступать из удаленных районов за счет атмосферного переноса.

Исследование советскими и российскими учеными микродисперсного аэрозоля в свободной атмосфере носило эпизодический характер, поэтому известно лишь несколько пробных опытов [1, 2], проводившихся в этой области.

За рубежом первые эксперименты были проведены еще в середине прошлого века и дают лишь общее представление о вертикальном распределении аэрозоля, включая микродисперсную фракцию. Так, в 40–60-х гг. XX в. Вейкманом [3], Шеньоном и Юнге [4] и другими учеными были проведены исследования вертикального распределения частиц Айткена в тропосфере. Полученные ими профили показали экспоненциальное уменьшение концентрации до определенной высоты, после которой проявлялась явно выраженная тенденция к постоянству концентрации. Причем эти профили не выявили существенного различия в поведении частиц Айткена ($d_p < 200$ нм) и больших частиц ($d_p > 200$ нм). Основываясь на этом, Юнге [5] сделал вывод, что седиментация не играет существенной роли и другие процессы, имеющие место, почти не зависят от размера частиц.

Обобщив всю информацию о вертикальном распределении, имевшуюся на тот период времени, Юнге предложил следующее уравнение для описания устойчивого распределения с учетом вертикального перемещения, пренебрегая горизонтальной адвекцией:

$$D \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} - aN - bN^2 - V_S \frac{\partial N}{\partial z} = 0, \quad (1)$$

где D — коэффициент турбулентной диффузии; N — концентрация частиц Айткена; a — скорость удаления

частиц за счет вымывания при среднем времени пребывания $\tau = 1/a$; b — коэффициент коагуляции; V_S — скорость гравитационного оседания; z — высота.

Из уравнения видно, что только первый член представляет собой локальное увеличение концентрации частиц вследствие турбулентной диффузии, а остальные описывают убывание за счет тех или иных процессов. Следовательно, по (1) источником частиц являются только нижние слои тропосферы, из которых готовые частицы поступают в свободную тропосферу за счет турбулентного обмена. На основании обобщения данных Юнге сделал еще один важный вывод, что средняя концентрация частиц Айткена $200\text{--}300\text{ см}^{-3}$ является равновесной между расходом и притоком частиц, и отметил, что эта величина сильно близка к средней концентрации облачных капелек, если брать в расчет слоистые и конвективные облака вместе.

В литературе можно найти множество формул, как теоретических, так и эмпирических, описывающих вертикальное распределение счетной концентрации аэрозоля. В подавляющем большинстве в их основу заложена экспоненциальная зависимость изменения концентрации частиц с высотой. Так, например, на основе анализа ряда работ, Л.С. Ивлевым предлагается следующая зависимость концентрации от высоты [6], выполняющаяся, по его мнению, в большинстве случаев:

$$N_i(h) = N_i(h_0, 0) \exp\left[\frac{-(h_0 - h)}{H_i}\right], \quad (2)$$

где h_0 — высота образования и накопления аэрозоля; H_i — полутолщина слоя, на которой концентрация меняется в e раз. Причем H_i зависит от размера частиц, для частиц Айткена она в несколько раз выше, чем для крупных частиц [7].

В множестве работ, опубликованных за последние 10 лет в зарубежной печати, авторы в основном ссылаются на универсальную формулу описания распределения счетной концентрации аэрозоля, предложенную Jaenicke [8]:

$$N(h) = N(0) \left[\exp\left(\frac{-h}{H'_p}\right) + \left(\frac{N_B}{N(0)}\right)^n \right]^n, \quad (3)$$

где

$$n = H'_p / |H'_p|,$$

H'_p — то же самое, что и H_i в формуле, предложенной Л.С. Ивлевым; N_B — равновесная фоновая концентрация аэрозоля в свободной тропосфере.

Эту формулу можно считать универсальной благодаря показателю степени n , который условно можно назвать региональным. Так, например, H'_p в морских районах меняется в пределах от -290 до 440 м [9]. Отрицательный знак означает, что до некоторой высоты счетная концентрация растет. Безусловно, в случае $N(0) \ll N_B$ это уравнение имеет пределы как для $h \rightarrow \infty$, так и для $h \rightarrow 0$.

Модельные профили, рассчитанные по этой формуле с использованием осредненных данных о параметрах, входящих в нее, представлены на рис. 1.

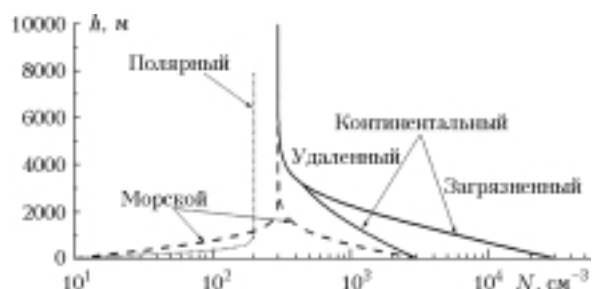


Рис. 1. Характерное вертикальное распределение счетной концентрации аэрозоля [8]

Из рис. 1 видно, что в среднем для континентальных районов характерно убывание концентрации с высотой. В морских районах могут наблюдаться как рост, так и уменьшение счетной концентрации с высотой, а при определенных условиях и равновесный профиль от самой поверхности океана. Конечно, данные модельные профили являются приблизительными, и Jaenicke указывает на то, что значительные отклонения наблюдаются в антропогенных шлейфах, в районах, подверженных влиянию местных источников, а также (что наиболее важно для рассматриваемого в данной работе вопроса) во время нуклеационных событий в свободной тропосфере.

На рис. 2 представлено характерное распределение счетной концентрации в свободной тропосфере, полученное Jaenicke на основе осреднения экспериментальных данных [8].

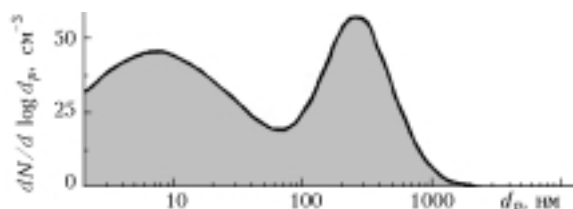


Рис. 2. Характерное распределение аэрозоля по размерам в свободной тропосфере [8]

В последние годы исследованием микродисперсных аэрозольных частиц применительно к проблеме облакообразования в свободной атмосфере занимаются сборные группы американских ученых, представляющих различные институты и университеты США, объединенные различными совместными программами или проектами [10–12]. Этими группами проводятся самолетные исследования нуклеации и вертикального распределения аэрозоля в атмосфере экваториальных районов Тихого океана, которые в основном направлены на изучение процессов облакообразования. Их исследования показали [11, 13, 14], что при благоприятных условиях нуклеация может быть достаточно интенсивной, вплоть до появления аэрозольных слоев, в которых концентрация микродисперсных частиц может превышать таковую в пограничном слое.

Достаточно детальное исследование наночастиц в свободной тропосфере континентального района было проведено в 1998 г. в Европе Институтом физики атмосферы (Германия) в рамках летней измерительной кампании Линденбергского эксперимента по определению характеристик аэрозоля LACE-98 [15]. Полученные профили показали наличие максимумов счетной концентрации ультрадисперсных частиц и ядер Айткена в свободной тропосфере, которые, по мнению авторов, являются результатом образования аэрозольных частиц *in situ*.

1. Экспериментальные данные и оборудование

В настоящей статье представлены данные о вертикальном распределении микродисперсного аэрозоля в тропосфере, полученные в ходе ежемесячных самолетных экспериментов по исследованию газового и аэрозольного состава атмосферы, проводимых над южным районом Западной Сибири. Район работ и схема эксперимента показаны на рис. 3.

Измерения проводились с использованием самолета лаборатории Ан-30 «Оптик-Э» [16]. Все данные приведены к концентрации наночастиц при давлении и температуре на уровне земли так, чтобы можно было сравнить концентрации на различных высотах.

Для измерения концентрации наночастиц использовалась 8-канальная автоматическая диффу-

зионная батарея (АДБ производства ИХКиГ СО РАН, г. Новосибирск) [17], позволяющая регистрировать аэрозольные частицы в диапазоне диаметров от 2,5 до 200 нм. Данная АДБ была специально доработана изготовителем для использования в самолетных измерениях, а именно: был переделан аспирационный блок для стабилизации расхода анализируемого воздуха при изменении высоты полета (рис. 4).

Кроме этого было создано новое программное обеспечение (ПО) для управления каналами АДБ и регистрации данных на борту самолета. Главной причиной изменения ПО является сложность получения объективной информации о концентрации аэрозольных частиц, связанная с конструктивными особенностями диффузионной батареи, причем любого типа. Все диффузионные батареи являются сканирующими, т.е. анализируемый воздух последовательно проходит через каждый из восьми каналов в конденсационный укрупнитель (КУ) и затем попадает в фотоэлектрический счетчик. В связи с этим минимальное время одного полного сканирования составляет около 4 мин. За это время самолет Ан-30 преодолевает 20–30 км, что затрудняет восстановление распределения концентрации аэрозоля в пространстве и его распределение по размерам. Поэтому в самолетном варианте для сокращения времени сканирования использовались только два канала – нулевой и пятый. Это позволяет получать данные об общей концентрации аэрозольных частиц, а также о концентрации частиц $70 \text{ нм} > d_p > 70 \text{ нм}$.

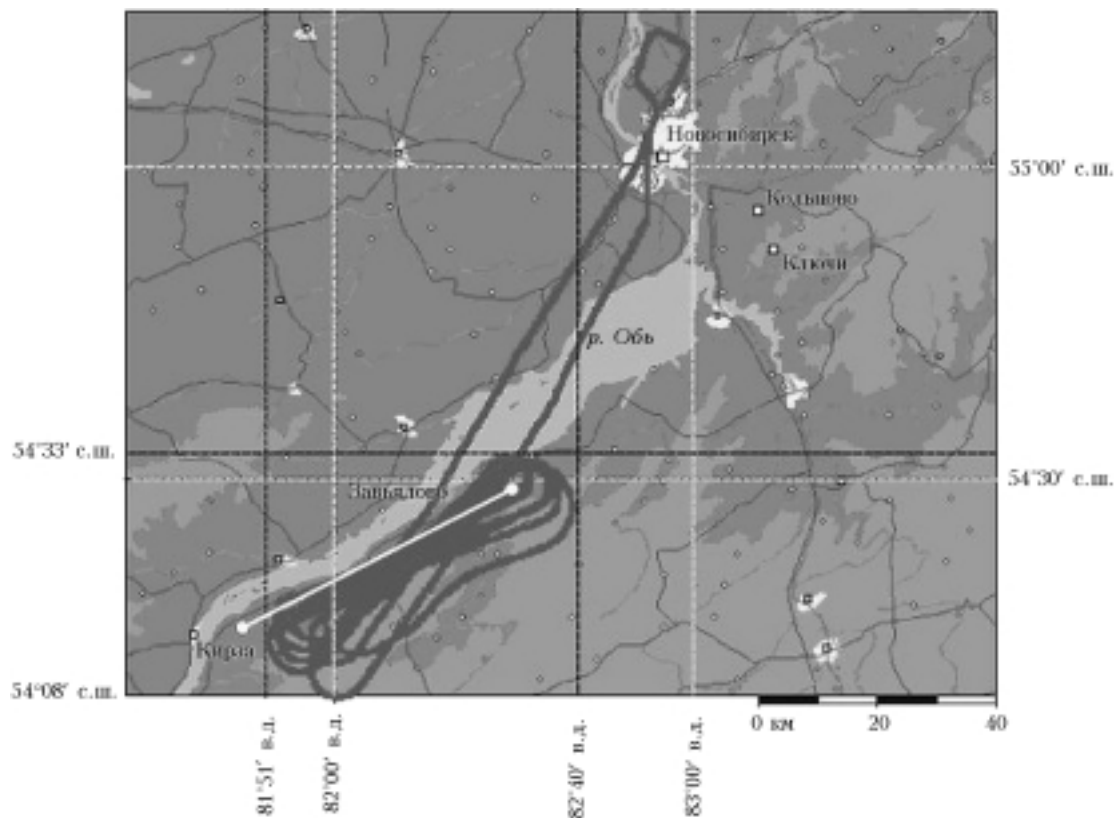


Рис. 3. Район проведения исследований

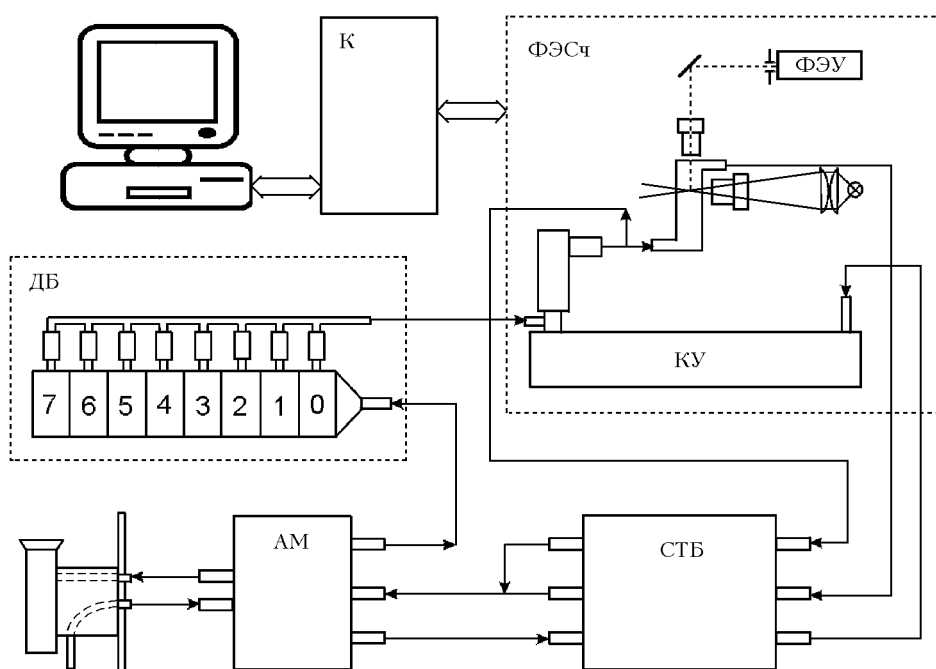


Рис. 4. Блок-схема самолетной АДБ: ДБ – модуль диффузионной батареи; ФЭСч – фотоэлектрический счетчик; КУ – конденсационный укрупнитель; СТБ – модуль стабилизаторов расхода воздуха; АМ – аспирационный модуль; К – контроллер

Такой выбор каналов был определен величиной стандартного геометрического отклонения σ_g , что хорошо согласуется с имеющимися осредненными данными распределения счетной концентрации аэрозоля по размерам в свободной тропосфере.

2. Вертикальное распределение над югом Западной Сибири

На рис. 5 представлены основные типы вертикальных профилей концентрации наночастиц, полученных в ходе ежемесячного самолетного зондирования над югом Западной Сибири в период с декабря 2002 по август 2003 г. Их можно разделить на два типа.

К первому типу относится вертикальный профиль, измеренный 5 марта 2003 г. Его структура близка к модельному распределению, описываемому формулой Jaenicke, а именно: выше 2000 м концентрация наночастиц принимает фоновые значения и претерпевает незначительные изменения с высотой, колеблясь вблизи значения 100 см^{-3} . Во время проведения данного полета исследуемый район находился под влиянием континентальной арктической массы, что объясняет относительно низкую фоновую счетную концентрацию аэрозольных частиц в свободной тропосфере в соответствии с осредненными данными для полярных районов (см. рис. 1).

Другие три профиля, представленные на рис. 5, относятся ко второму типу. Из рис. 5 видно, что во всех трех приведенных случаях наблюдается хорошо известное уменьшение концентрации аэрозольных частиц с высотой в нижней тропосфере,

характерное для континентальных районов. Однако в средней тропосфере наблюдались явно выраженные вторичные максимумы концентрации наночастиц. Так, например, 28 июля 2003 г. концентрация в слое 6000–7000 м практически была равна по величине приземным значениям. Иными словами, вертикальные профили проявили так называемую z-образную структуру, подобную той, что была получена над континентальными районами Европы [15]. Структура профилей говорит о том, что верхняя тропосфера эффективно отделена от поверхности, так как имеется минимум над верхней границей слоя перемешивания. От поверхности Земли происходит экспоненциальное уменьшение концентрации аэрозоля до границы слоя перемешивания. В свободной тропосфере идет формирование собственных аэрозольных слоев наночастиц. Очевидно, что эти слои являются результатом процессов образования новых частиц непосредственно в верхней тропосфере [8].

Профили, относящиеся ко второму типу, имеют и отличия между собой. Первое отличие заключается в том, что основной вторичный максимум концентрации частиц $d_p < 70 \text{ нм}$ наблюдается на различных уровнях в свободной тропосфере. Так, например, 31 мая 2003 г. он был зарегистрирован на высотах ниже 6000 м, а 28 июля 2003 г. выше 6000 м.

Ко второму отличию можно отнести вертикальное распределение наночастиц, наблюдавшееся 29 августа 2003 г., поскольку в нем явно выражены два максимума в свободной тропосфере. Причем мощность одного из слоев составляет несколько километров.

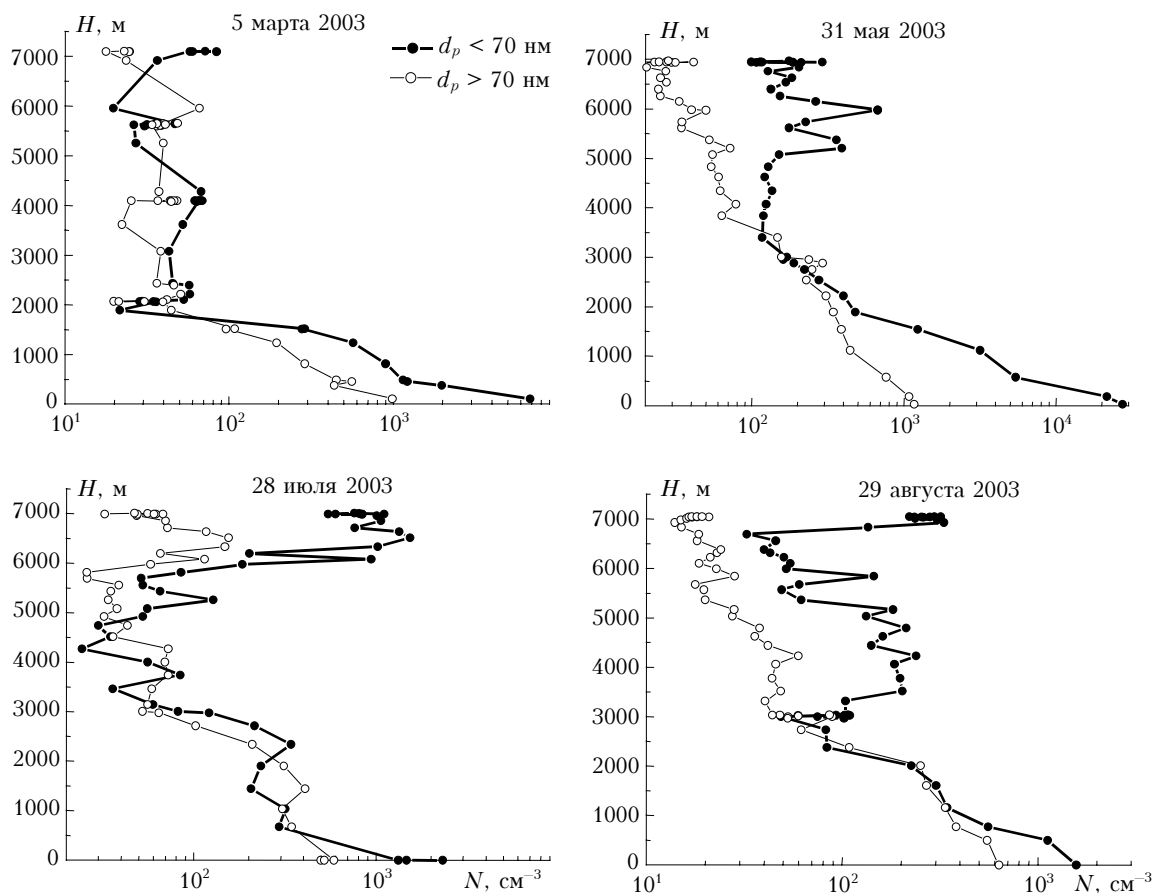


Рис. 5. Основные типы вертикального распределения счетной концентрации наночастиц в атмосфере

Отсюда следует вывод, что проходившая в тот день над районом исследований континентальная умеренная воздушная масса была обогащена веществами — предшественниками аэрозоля и в свободной тропосфере наблюдались интенсивные процессы образования новых аэрозольных частиц из газовой фазы. Следует отметить, что это не могло быть результатом дальнего переноса самого аэрозольного вещества, так как концентрация более старых и долгоживущих частиц $d_p > 70$ нм была низкой и монотонно убывала практически от самой поверхности Земли. При дальнем переносе концентрации частиц $d_p < 70$ нм и $d_p > 70$ нм были бы соизмеримы, так как для формирования последней фракции было бы достаточно времени.

Если обратиться к поведению концентрации наночастиц в нижней тропосфере, то из всех выделяется профиль, полученный 28 июля 2003 г. Во всех других профилях, от поверхности Земли до перехода в свободную тропосферу, наблюдался монотонный экспоненциальный спад концентрации наночастиц с высотой, а в этом профиле, начиная с высоты 500 м, наблюдалось относительное постоянное содержание концентрации аэрозоля $d_p > 70$ нм до высоты ≈ 1900 м, а частиц $d_p < 70$ нм до высоты 2300 м. Это стало результатом хорошо развитого турбулентного перемешивания в пограничном слое атмосферы вследствие сильного прогрева подстилающей поверхности, которое привело к образованию внутреннего слоя

перемешивания (ВСП) и равномерному распределению концентрации аэрозоля в нем.

На рис. 6, а, б представлены все профили наночастиц, предлагаемых к рассмотрению в данной статье. Из рис. 5 и 6 видно, что выше слоя перемешивания концентрация частиц $d_p < 70$ нм значительно больше, чем частиц $d_p > 70$ нм, т.е. основной вклад в общую счетную концентрацию аэрозольных частиц вносят мелкие частицы. Следовательно, нуклеация является основным источником, поддерживающим счетную концентрацию в свободной тропосфере, а в конечном итоге и необходимое количество облачных ядер конденсации. Поскольку это непосредственно относится к непрямому эффекту воздействия аэрозоля на радиационный баланс атмосферы, то при построении климатических моделей, по всей видимости, необходимо учитывать и процессы образования новых частиц в верхних слоях тропосферы. Таким образом, при наличии процессов образования аэрозольных частиц *in situ* устойчивое состояние, описываемое уравнением (1), нарушается и в общем виде его можно записать следующим образом:

$$\frac{\partial N}{\partial t} = D \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} - aN - bN^2 - V_S \frac{\partial N}{\partial z} + J, \quad (4)$$

где J — скорость образования новых частиц (нуклеации).

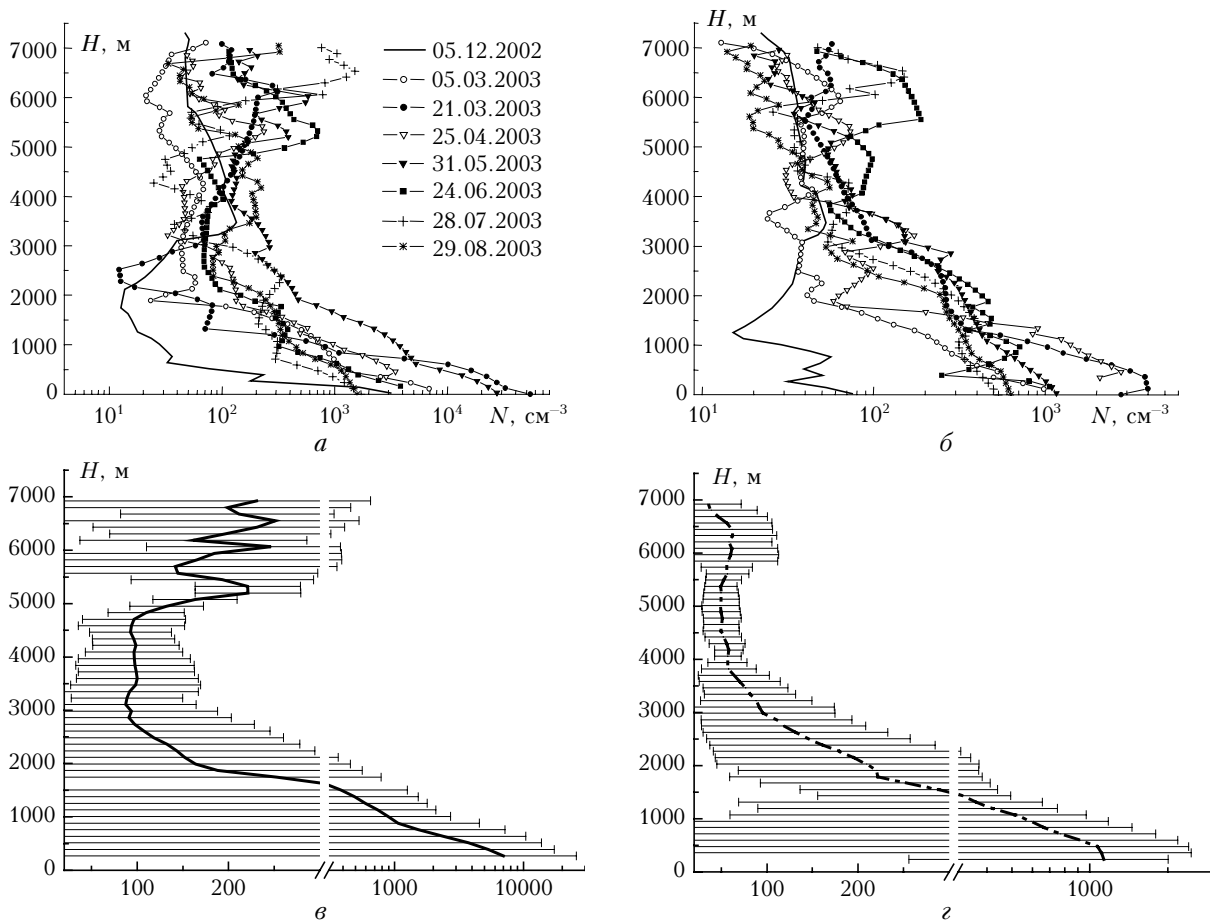


Рис. 6. Вертикальные профили счетной концентрации наночастиц в атмосфере над югом Западной Сибири: *a* – $d_p < 70$ нм; *б* – $d_p > 70$ нм; *в* – осредненный для частиц $d_p < 70$ нм; *г* – осредненный для частиц $d_p > 70$ нм

Эта форма записи уравнения идентична выражению, предложенному в работе [18]. Отличие заключается в том, что в правой части отсутствуют члены, описывающие вертикальное и горизонтальное перемещение. Уравнение (4) не имеет решения в общем случае. Если первые четыре члена правой части уравнения так или иначе можно рассчитать, то теоретически описать распределение скорости нуклеации по высоте не представляется возможным, поскольку сами процессы преобразования типа газ–частица зависят от большого количества термодинамических параметров, а также неизвестны концентрации целого ряда веществ – предшественников аэрозоля. Пока остаются непонятными причины формирования именно *z*-образной структуры профиля концентрации наночастиц, точнее говоря, почему процесс нуклеации в верхних слоях тропосферы интенсивнее, чем на границе слоя перемешивания. Тем не менее такая структура проявляется и в осредненном распределении счетной концентрации наночастиц размером менее 70 нм (рис. 6, *в*), а значит, процесс образования новых частиц *in situ* в верхней тропосфере – явление достаточно регулярное и, по всей видимости, носит глобальный характер.

Анализ рис. 6 также позволяет выявить сезонную динамику границы слоя перемешивания (СП).

Видно, что сезонный ход высоты СП хорошо соответствует среднему многолетнему ходу, рассчитанному по профилям счетной концентрации больших частиц ($d_p > 400$ нм) для Западной Сибири [19], т.е. максимум высоты наблюдается летом, а минимум – зимой. Исключение составляет июньский профиль, поскольку полет проводился в утреннее время и высота слоя была несколько ниже из-за слабо развитой конвекции в это время.

3. Обсуждение

3.1. Вертикальные профили наночастиц

Вертикальные профили наночастиц, подобные приведенным выше, были получены и над центральными районами Западной Европы [15]. В свободной атмосфере континентальной Европы наблюдался явно выраженный вторичный максимум концентрации как ультрадисперсных частиц, так и ядер Айткена. Авторы [15] связывают этот максимум с процессами образования новых частиц, или, другими словами, нуклеацией, и обосновывают эту точку зрения следующим образом. На рис. 7 представлена упрощенная блок-схема возможных состояний аэрозоля в тропосфере, составленная на основе результатов их измерений в Центральной Европе. Блок НК представляет собой типичные концентрации частиц

$N(3 < d_p < 100 \text{ нм}) \approx 2500 \text{ см}^{-3}$, образовавшихся в результате нуклеации и еще не взаимодействующих с более крупными частицами. Низкая суммарная площадь поверхности аэрозольных частиц, имеющих в свободной тропосфере, обеспечивает благоприятные условия для образования частиц из газовой фазы.

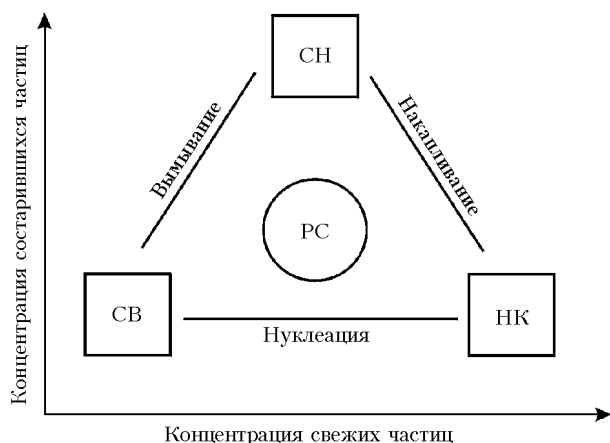


Рис. 7. Схематический рисунок вероятных состояний аэрозоля в верхней тропосфере: НК — состояние нуклеации; СН — состояние накопления; СВ — состояние после воздействия облаков; PC — равновесное (фоновое) состояние [15]

Блок СН характеризует хорошо развитое состояние накопленного аэрозоля $N(d_p > 100 \text{ нм}) \approx 200 \text{ см}^{-3}$, т.е. накопление стареющих аэрозольных частиц в результате коагуляции, конвективного переноса частиц от подстилающей поверхности и конденсационного роста «свежих» частиц по пути «НК → СН». После накопления достаточно большой поверхностной концентрации «состарившиеся» частицы начинают подавлять процессы образования новых частиц. И, наконец, третий блок СВ представляет собой состояние со счетной концентрацией частиц $N(d_p > 100 \text{ нм}) \approx 20 \text{ см}^{-3}$, предположительно уменьшенной за счет вымывания большими облачными капельками. Блок PC означает равновесные концентрации: $N(d_p > 100 \text{ нм}) \approx 60 \text{ см}^{-3}$ и $N(3 < d_p < 100 \text{ нм}) \approx 300 \text{ см}^{-3}$. При этом необходимо уточнить, что при анализе использовались только данные полетов в безоблачной атмосфере и преимущественно в дневное время суток.

Большой объем экспериментов по исследованию процессов образования новых частиц выполнен группой американских ученых в удаленных районах Тихого океана, в рамках международных экспериментов ACE-1 [13] и REM-T [12]. Эти исследования выявили наличие мощных нуклеационных процессов, происходящих в дневное время суток в свободной атмосфере как в окрестностях конвективных облаков, так и в условиях безоблачной атмосферы. Обобщая результаты этих экспериментов, они делают вывод, что обычно нуклеация в свободной тропосфере наблюдается в районах, «очищенных» от больших аэрозольных частиц (площадь поверхности менее $5 \text{ мкм}^2 \cdot \text{см}^{-3}$) в результате прохождение облаков.

Необходимо указать на немаловажный факт, что при полетах над одним и тем же районом в разное время суток была выявлена динамика в вертикальном распределении концентрации наночастиц. Так, в утренние часы их концентрация практически не изменялась с высотой, оставаясь на уровне фоновых значений в соответствии с вертикальным распределением, удовлетворительно описываемым формулой Jaenicke. Вблизи полудня в свободной тропосфере уже наблюдался мощный слой наночастиц, причем их концентрация в 10 раз превышала таковую в пограничном слое атмосферы. Это может говорить о фотохимическом механизме нуклеации в свободной атмосфере.

3.2. Процессы нуклеации в свободной тропосфере

В определенных случаях данные о концентрации озона можно использовать как индикатор фотохимических процессов, происходящих в атмосфере. Так, например, при анализе данных мониторинга микродисперсной фракции аэрозоля и озона в приземном слое воздуха было выявлено, что процессы генерации озона и ультрадисперсных частиц ($d_p < 12 \text{ нм}$) протекают синхронно [20]. На рис. 8 представлены профили концентрации озона и счетной концентрации наночастиц, полученные в ходе самолетного зондирования 31 мая 2003 г.

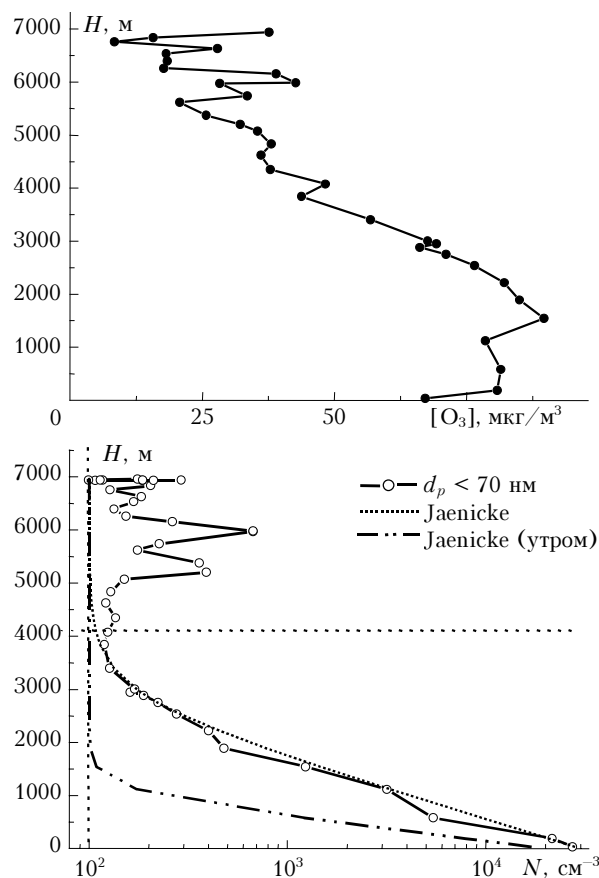


Рис. 8. Вертикальные распределения озона и наночастиц 31.05.2003

Из рис. 8 видно, что в верхней тропосфере максимумы концентрации этих двух компонент практически совпадают. Отсюда следует вывод, что в верхней тропосфере создаются благоприятные условия для фотохимического образования новых частиц.

Рассмотрим, какие термодинамические параметры атмосферы и процессы могут способствовать образованию частиц *in situ* в свободной тропосфере.

Согласно имеющимся данным [21–24], основанным на измерениях концентрации наночастиц и серной кислоты, в свободной атмосфере превалирует механизм бинарной нуклеации системы $H_2SO_4-H_2O$. Первым теоретически описал и рассчитал скорости нуклеации такой системы в 1961 г. Doyle [21], заложив основу так называемой классической теории бинарной нуклеации серной кислоты и воды. Экспериментальные же данные о скорости нуклеации отличались от значений теоретических расчетов на несколько порядков величины. Позднее в эту теорию были внесены усовершенствования с учетом влияния образования гидратов в системе $H_2SO_4-H_2O$ [22], которые в последнее десятилетие развили Jaeger-Voirol и Mirabel [23], Kulmala и Laaksonen [24]. Согласно обновленной теории наличие гидратов уменьшает скорость бинарной гомогенной нуклеации $H_2SO_4-H_2O$ по сравнению со скоростью, рассчитанной без учета гидратов (старая теория), на 5–6 порядков.

3.3. Возможные причины формирования z-образной структуры в вертикальном распределении концентрации наночастиц

Применительно к атмосферным условиям для оценки возможности существенных процессов бинарной нуклеации системы $H_2SO_4-H_2O$ широко применяется выражение для расчета критической концентрации серной кислоты ($мкг/м^3$), необходимой для скорости нуклеации $J = 1 см^{-3} \cdot с^{-1}$ [25]:

$$[H_2SO_4]_{крит} = const \exp(0,1T - 3,5RH - 27,7), \quad (5)$$

где T – температура воздуха, К; RH – относительная влажность в долях от 1.

Из этого выражения следует, что благоприятные условия для нуклеации создаются при достаточно низкой температуре воздуха и высокой относительной влажности. В этом случае нуклеация возможна и при низких критических значениях концентрации серной кислоты. При превышении критического значения концентрации H_2SO_4 в атмосфере можно ожидать начало процесса генерации частиц, поскольку скорость нуклеации сильно изменяется даже при не очень больших изменениях концентрации H_2SO_4 .

Обобщая все вышесказанное, можно сделать вывод, что наиболее предпочтительными условиями для бинарной нуклеации серной кислоты и воды являются: дневное время суток, поскольку фотохимические процессы приводят к образованию паров H_2SO_4 ; низкая суммарная поверхность аэрозольных частиц в единице объема, присутствующих в атмо-

сфере (минимизация гетерогенной конденсации); достаточно высокая относительная влажность и низкая температура воздуха.

На рис. 9 представлены вертикальные профили критической концентрации H_2SO_4 , рассчитанные с использованием параметров, входящих в (5).

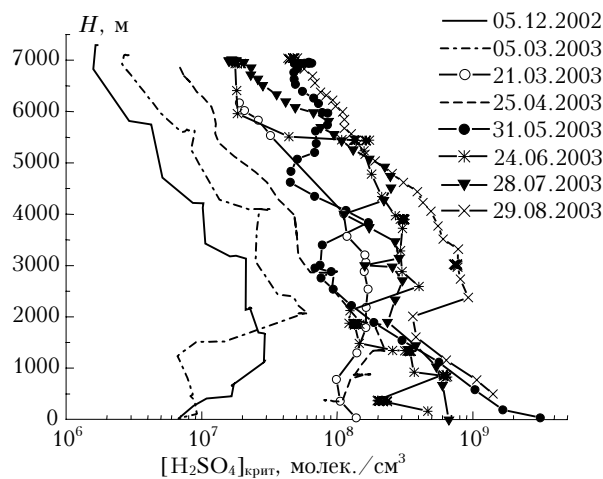


Рис. 9. Модельные профили критической концентрации серной кислоты, рассчитанные по формуле (5) с использованием данных самолетного зондирования над югом Западной Сибири

Из рис. 9 видно, что благоприятные условия для бинарной нуклеации создаются в верхней тропосфере, где значения $[H_2SO_4]_{крит}$ – наиболее низкие. При этом надо подчеркнуть, что низкие значения концентрации наночастиц и критической концентрации серной кислоты в нижних слоях тропосферы в холодный период года и, наоборот, в летнее время противоречат классической теории бинарной нуклеации. Это обусловлено тем, что в пределах слоя перемешивания эта теория применима в меньшей степени, поскольку накладываются другие механизмы нуклеации, например тройная нуклеация с участием аммиака, основным источником которого является почва. В данном исследовании не проводились измерения концентрации газообразной серной кислоты, однако анализ критических (пороговых) значений концентрации H_2SO_4 , рассчитанных с использованием выражения (5), показывает, что они начинают значительно уменьшаться на высотах выше 4000 м.

Кроме рассмотренных факторов, способствующих образованию аэрозольных частиц из газовой фазы, ряд исследований, проведенных в последнее время [26], указывает на существенное влияние на эти процессы в нижней стратосфере и верхней тропосфере так называемой ионно-индуцированной нуклеации (ИИН). Суть роли ИИН состоит в повышении стабильности электрически заряженных кластеров. Так, авторы [27] полагают, что наличие заряда уменьшает нуклеационный барьер, стабилизируя зародыши аэрозольных частиц (~1–2 нм). Таким образом, бинарная нуклеация может начинаться при более низких концентрациях $H_2SO_4-H_2O$, чем в неионизированной атмосфере. Наличие заряда у уже стабильных зародышей, в свою очередь, повышает скорость гетерогенного роста за счет элек-

тростатических сил. Самолетные исследования с использованием ионного масс-спектрометра показали наличие больших концентраций кластеров с положительными ионами в верхней тропосфере [28] и избытке отрицательных ионов с бисульфатным ядром в стратосфере и тропосфере [29, 30]. Источником же самих ионов в верхних слоях атмосферы могут быть космические лучи [31].

3.4. Оценка скорости образования новых частиц в свободной тропосфере

Поскольку в наших экспериментах не измерялась концентрация паров – предшественников аэрозоля, оценки скорости образования новых частиц в свободной тропосфере были сделаны по приросту содержания наночастиц за промежутки времени, соответствующий периоду измерения. Для этого можно воспользоваться схемой состояний аэрозоля в свободной тропосфере (см. рис. 7), предложенной в [15], и формулой Jaenicke для расчета вертикального распределения счетной концентрации аэрозоля [8].

Предположим, что в утренние часы при наличии безоблачной погоды и в отсутствие нуклеации состояние аэрозоля в свободной тропосфере соответствует равновесному или состоянию после воздействия облаков согласно схеме, представленной на рис. 7. Тогда для расчета вероятного профиля для этого времени воспользуемся формулой (3). Примем, что равновесная фоновая концентрация аэрозоля в свободной тропосфере N_B будет равна минимальным значениям концентрации наночастиц в z -образном профиле, измеренном в дневное время. Рассчитаем интегрированное содержание верхней части профиля, где концентрация наночастиц не изменяется с высотой. На рис. 8,б представлены вертикальное распределение наночастиц за 31 мая 2003 г. и два модельных распределения (Jaenicke) частиц. Одно из них получено на основании вышеизложенного обсуждения, второе – рассчитано на основе реально измеренного профиля в предположении отсутствия нуклеационных процессов в верхней тропосфере.

Для того чтобы рассчитать прирост концентрации наночастиц, воспользуемся следующим простым подходом. Зная концентрацию частиц в слое от высоты $h_{СП}$ до максимальной высоты h_{max} , где осуществлялось самолетное зондирование, путем интегрирования по высоте в этих пределах рассчитаем общее число частиц, содержащихся в данном вертикальном столбе воздуха в утренние часы и в районе полудня. Разница этих интегралов дает прирост частиц вследствие нуклеации. Если разделить это значение на Δt , то получим число частиц, образовавшихся в столбе воздуха единичным сечением 1 см^2 , за 1 с:

$$\frac{\Delta n}{\Delta t} = \Delta S \left(\int_{h_{СП}}^{h_{max}} N(h) dh \Big|_d - \int_{h_{СП}}^{h_{max}} N(h) dh \Big|_y \right) / \Delta t \text{ \#}/c, \quad (6)$$

где индексы «д» и «у» обозначают день и утро; n – число частиц; $\#$ /с – число частиц за 1 с.

Полагая, что горизонтальное распределение аэрозоля на некоторой площади можно считать однородным, и пронормировав значения, полученные с помощью выражения (6), на объем столба сечением 1 см^2 , получим среднюю скорость образования частиц в общепринятых единицах $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Данные этих расчетов приведены в табл. 1.

Таблица 1
Оценка средней скорости образования частиц в свободной тропосфере

Дата	$h_{СП}$, м	h_{max} , м	Δn , час-тиц	J^* , $\#$ /с	J , $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$
05.12.2002	1690	7300	$2,9 \cdot 10^7$	$1,6 \cdot 10^3$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
05.03.2003	1890	7100	$1,2 \cdot 10^7$	$4,1 \cdot 10^2$	$7,8 \cdot 10^{-4}$
21.03.2003	2180	7080	$5,1 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^3$	$3,9 \cdot 10^{-3}$
25.04.2003	3180	6860	$1,9 \cdot 10^7$	$4,7 \cdot 10^2$	$1,2 \cdot 10^{-3}$
31.05.2003	3840	6940	$3,2 \cdot 10^7$	$8,9 \cdot 10^2$	$2,9 \cdot 10^{-3}$
24.06.2003	2590	6930	$2,6 \cdot 10^7$	$2,4 \cdot 10^3$	$5,5 \cdot 10^{-3}$
28.07.2003	3460	7000	$1,0 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^3$	$8,0 \cdot 10^{-3}$
29.08.2003	3000	7040	$4,1 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^3$	$3,1 \cdot 10^{-3}$

Кроме того, можно оценить максимальную скорость образования наночастиц в свободной тропосфере по приросту концентрации на высоте, где в z -образном профиле наблюдался максимум. Результаты этой оценки приведены в табл. 2.

Таблица 2
Оценка максимальной скорости образования частиц в свободной тропосфере

Дата	H , м	J_{max} , $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$
05.12.2002	3430	$6,9 \cdot 10^{-3}$
05.03.2003	7100	$2,2 \cdot 10^{-3}$
21.03.2003	6170	$1,2 \cdot 10^{-2}$
25.04.2003	5390	$5,8 \cdot 10^{-3}$
31.05.2003	5970	$1,4 \cdot 10^{-2}$
24.06.2003	5440	$2,8 \cdot 10^{-2}$
28.07.2003	6510	$4,2 \cdot 10^{-2}$
29.08.2003	6930	$9,3 \cdot 10^{-3}$

Как видно из табл. 1 и 2, скорость образования наночастиц в свободной тропосфере невелика и находится в диапазоне от 0,001 до 0,04 $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Максимальная скорость образования наблюдалась 28 июля 2003 г. на высоте ~6500 м. Если сравнить результаты этих оценок с полученными нами ранее в приземном слое [32], то в отдельных случаях они сопоставимы.

В целом скорости генерации наночастиц, полученные как для приземного слоя атмосферы в районе г. Томска [32], так и для свободной тропосферы над югом Западной Сибири, находятся в пределах скоростей, наблюдаемых в фоновых районах. В обзоре профессора Kulmala [33] по скорости образования и роста микродисперсных частиц, основанном на данных наблюдений в атмосфере, приводятся следующие типичные значения скорости образования в пограничном слое:

- фоновые районы – $0,01-10 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$;
- город – до $100 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$;
- прибрежная зона, шлейфы SO_2 от предприятий – до $10^4-10^5 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Данные, приведенные в [33], свидетельствуют о том, что значения скорости образования наночастиц

в пограничном слое атмосферы могут быть ниже. Так, например, в фоновых районах зоны бореальных лесов Финляндии значения скорости лежат в пределах $0,001-1$ [34] и $0,002-0,6 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ [35].

С одной стороны, значения скорости образования наночастиц в свободной атмосфере над югом Западной Сибири получились меньше $1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, т.е. оказались ниже порога, который принято считать значительным для процесса нуклеации [25]. С другой стороны, анализ профилей указывает на то, что в отдельных случаях концентрация и скорость наночастиц в верхних слоях тропосферы сопоставимы со значениями, наблюдавшимися в приземном слое атмосферы. Причина такого расхождения может заключаться в том, что нижний предел обнаружения размера частиц АДБ составляет $2,5-3,0 \text{ нм}$ и, следовательно, концентрация частиц меньшего диаметра и кластеров ($d_p \sim 1 \text{ нм}$) остается неизвестной.

Согласно теории гомогенной нуклеации кластер — это стабильный i -мер, достигший критического размера, только превысив который он может расти. При этом для продолжения нуклеации концентрация кластеров должна быть выше, чем концентрация сформированных аэрозольных частиц [9]. Поскольку в результате нуклеации образуется именно термодинамически устойчивый кластер размером $\sim 1 \text{ нм}$, а не аэрозольная частица, то O'Dowd дает определение образованию новой частицы как момент, когда за счет конденсации кластер достигает размера $\sim 3 \text{ нм}$ или более [36]. Если этот зародыш не вырастет быстро, то он будет поглощен уже готовыми частицами за счет коагуляции. Поэтому нельзя полностью отождествлять процесс нуклеации с образованием новых частиц. Исходя из этого, полученные оценки скорости образования новых частиц в свободной тропосфере можно считать значимыми, так как это подразумевает, что реально скорость нуклеации должна быть выше, чтобы компенсировать сток кластеров на имеющиеся частицы и обеспечить их конденсационный рост для достижения размеров порядка $\sim 3 \text{ нм}$.

3.5. Распределение наночастиц по размерам в свободной тропосфере

Поскольку точно восстановить распределение наночастиц по размерам, имея данные только об общей концентрации частиц $3 \text{ нм} < d_p < 70 \text{ нм}$ и $d_p > 70 \text{ нм}$, не представляется возможным, в данном разделе мы будем говорить об их вероятном логнормальном распределении. Для его восстановления использовалась широко применяемая формула [9]:

$$\frac{dN}{d \log d_p} = \sum_i^k \frac{N_i}{\sqrt{2\pi} \log \sigma_i} \exp\left(-\frac{(\log d_p - \log \bar{d}_{pi})^2}{2 \log^2 \sigma_i}\right), \quad (7)$$

где N_i — счетная концентрация; \bar{d}_{pi} — средний диаметр; σ_i — стандартное отклонение i -й логнормальной моды; k — число мод.

В нашем случае $i = 2$, стандартное отклонение σ_i и средний диаметр i -й моды подбирались по ли-

тературным данным о распределении аэрозольных частиц в свободной тропосфере, как модельным [9], так и экспериментальным [15]. На рис. 10 представлены вероятные распределения наночастиц по размерам для высот, где наблюдался максимум концентрации частиц $d_p < 70 \text{ нм}$ (см. табл. 2).

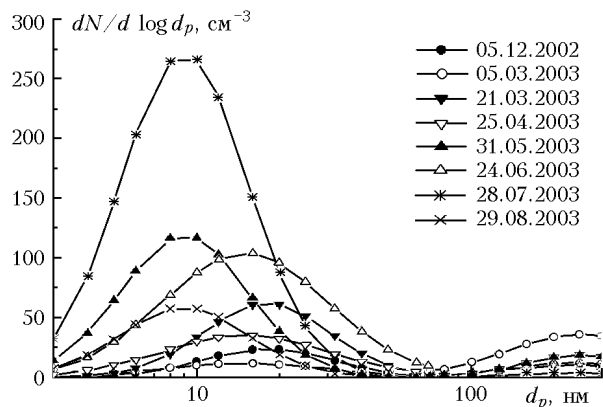


Рис. 10. Вероятное распределение наночастиц по размерам в свободной тропосфере над югом Западной Сибири

Из рис. 10 видно, что для профилей первого типа распределение наночастиц по размерам соответствует осредненному распределению [8], представленному на рис. 2. Для случаев, когда в свободной тропосфере наблюдалась интенсивная нуклеация (профили второго типа), характерно усиление первой моды логнормального распределения частиц по размерам.

Заключение

1. В ходе исследования наночастиц в тропосфере над югом Западной Сибири были получены вертикальные профили двух типов. Первый тип удовлетворительно описывается эмпирической формулой Jaenicke. Второй тип профилей проявил наличие z -образной структуры в распределении концентрации частиц нанометрового диапазона размеров с высотой.

2. В свободной тропосфере создаются благоприятные условия для нуклеационных процессов, приводящих к формированию z -образных профилей концентрации наночастиц. К одной из причин создания таких условий можно отнести термодинамические параметры верхней тропосферы, которые приводят к снижению пороговых значений концентрации паров аэрозолеобразующих соединений, необходимых для запуска процессов образования новых частиц. Ко второй причине можно отнести наличие ионов в верхних слоях тропосферы, которые стабилизируют критические зародыши, не давая им распасться и облегчая их конденсационный рост, что повышает вероятность достижения ими размеров $\sim 3 \text{ нм}$.

3. Анализ данных о вертикальном распределении наночастиц позволил оценить скорость образования аэрозольных частиц *in situ* в свободной тропосфере. Так, максимальная скорость образования новых частиц лежит в пределах $10^{-3}-10^{-2} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Работа выполнена при поддержке РФФИ, грант № 04-05-64559.

1. Белан Б.Д., Ковалевский В.К., Щербатов А.И. Опыт измерения мелкодисперсной фракции аэрозоля с борта самолета-лаборатории с помощью диффузионной батареи // Оптика атмосф. и океана. 1992. Т. 5. № 10. С. 1036–1040.
2. Плауде Н.О., Зотов Е.И., Выжужанина М.В., Даниелян Б.Г., Монахова Н.А. Результаты исследования характеристик атмосферного аэрозоля в Сирии // Метеорол. и гидрол. 2004. № 1. С. 25–33.
3. Weickmann H. Recent measurements of the vertical distribution of Aitken nuclei, artificial stimulation of rain // Proc. 1st Conf. Physics Clouds and Precipitation particles. H. Weickmann and W. Smith. New York: Pergamon Press, 1957. P. 81.
4. Chagnon C.W., Junge C.E. The vertical distribution of submicron particles in the stratosphere // J. Meteorol. 1961. N 18. P. 746.
5. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М.: Мир, 1965. С. 423.
6. Иевлев Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 268 с.
7. Ungethüm E. Measurements of the electric field in the free atmosphere during GOSY, 1964–1965 // Report № 3. Uppsala. 1966. P. 31.
8. Jaenicke R. Tropospheric aerosols, in Aerosol-Cloud-Climate Interactions / Ed. by P.V. Hobbs. San Diego: Academic Press, CA. 1993. P. 1–31.
9. Seinfeld J.H. and Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. New York: Wiley and Sons, 1998. 1327 p.
10. Clarke A.D., Kapustin V.N., Eisele F.L., Weber R.J., and McMurry P.H. Particle production near marine clouds: Sulfuric acid and predictions from classical binary nucleation // Geophys. Res. Lett. 1999. V. 26. № 16. P. 2425–2428.
11. Clarke A.D., Li Z. and Litchy M. Aerosol dynamics in the equatorial Pacific Marine Boundary layer: Microphysics, diurnal cycles and entrainment // Geophys. Res. Lett. 1996. V. 23. № 7. P. 733–736.
12. Clarke A.D., Eisele F.L., Kapustin V.N., Kapustin V.N., Moore K., Tanner D., Mauldin L., Litchy M., Lienert B., Carrol M.A., and Albercook G. Nucleation in the equatorial free troposphere: Favorable environments during PEM-Tropics // J. Geophys. Res. D. 1999. V. 104. № 5. P. 5735–5744.
13. Clarke A.D., Varner J.L. Eisele F.L., Mauldin R.L., Tanner D., and Litchy M. Particle production in the remote marine atmosphere: Cloud outflow and subsidence during ACE1 // J. Geophys. Res. D. 1998. V. 103. № 13. P. 16397–16409.
14. Weber R.J., McMurry P.H., Mauldin R.L., Tanner D., Eisele F.L., Clarke A.D., and Kapustin V.N. New particle formation in the remote troposphere: A comparison of observation at various sites // Geophys. Res. Lett. 1999. V. 26. № 3. P. 307–310.
15. Schröder F., Kärcher B., Fiebig M. and Petzold A. Aerosol states in the free troposphere at northern midlatitudes // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 21. P. 8126–8133.
16. Зуев В.Е., Белан Б.Д., Кабанов Д.М., Ковалевский В.К., Лукьянов О.Ю., Мелешкин В.Е., Микушев М.К., Панченко М.В., Пеннер И.Э., Покровский Е.В., Сакерин С.М., Терпугова С.А., Толмачев Г.Н., Тумаков А.Г., Шаманаев В.С., Щербатов А.И. Самолет-лаборатория Ан-30 «Оптик-Э» для экологических исследований // Оптика атмосф. и океана. 1992. Т. 5. № 10. С. 1012–1021.
17. Reischl G.P., Majerowicz A., Ankilov A., Baklanov A.M., Eremenko S. and Mavliev R. Comparison of the Novosibirsk automated diffusion battery with the Vienna electro mobility spectrometer // J. Aerosol Sci. 1991. V. 22. N 2. P. 223–228.
18. Селезнева Е.С. Атмосферные аэрозоли. Л.: Гидрометеониздат, 1966. 174 с.
19. Белан Б.Д. Динамика слоя перемешивания по аэрозольным данным // Оптика атмосф. и океана. 1994. Т. 7. № 8. С. 1045–1054.
20. Arshinov M.Yu., Belan B.B., Sklyadneva T.K. Study of Aerosol Nano-Particles and Their Interaction with Ozone // Proc. of EUROTRAC Symposium 98. Southampton. WJT press. 1999. V. 1. P. 495–500.
21. Doyle G.J. Self-nucleation in the sulfuric acid-water system // J. Chem. Phys. 1961. N 35. P. 795–799.
22. Heist R.H., Reiss H. Hydrates in supersaturated sulfuric acid-water vapor // J. Chem. Phys. 1974. N 61. P. 573–581.
23. Jaecker-Voirol A., Mirabel P. Heteromolecular nucleation in the sulfuric acid-water system // Atmos. Environ. 1989. V. 23. N 9. P. 2053–2057.
24. Kulmala M., Laaksonen A. Binary nucleation of water-sulfuric acid system: comparison of classical theories with different H₂SO₄ saturation vapor pressures // J. Chem. Phys. 1990. N 93. P. 896–701.
25. Wexler A.S., Lurmann F.W., Seinfeld J.H. Modeling urban and regional aerosols. 1. Model development // Atmos. Environ. 1994. V. 28. P. 531–546.
26. Lee S.-H., Reeves J.M., Wilson J.C., Hunton D.E., Viggiano A.A., Miller T.M., Ballenthin J.O., Lait L.R. Particle formation by ion nucleation in the upper troposphere and lower stratosphere // Science. 2003. V. 301. P. 1886–1889.
27. Carlslaw K.S., Harrison R.G., Kirkby J. Cosmic rays, clouds, and climate // Science. 2002. V. 298. P. 1732–1737.
28. Eichkorn S., Wilhelm S., Aufmhoff H., Wohlfrom K.H., Arnold F. Cosmic ray-induced aerosol-formation: First observational evidence from aircraft-based ion mass spectrometer measurements in the upper troposphere // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29. N 14. P. 1698.
29. Arnold F., Viggiano A.A., Schlager H. Implications for trace gases and aerosols of large negative ion clusters in the stratosphere // Nature (Gr. Brit.). 1982. V. 297. P. 371–376.
30. Heitmann H., Arnold F. Composition measurements of tropospheric ions // Nature (Gr. Brit.). 1983. V. 306. P. 747–751.
31. Donarummo J., Jr., Ram M., Stolz M.R. Sun/dust correlations and volcanic interference // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29. N 9. P. 1361.
32. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д. Суточный ход концентрации мелкодисперсной фракции аэрозоля // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. N 11. С. 983–990.
33. Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T. et al. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations // J. Aerosol Sci. 2004. V. 35. N 2. P. 143–176.
34. Aalto P., Hämeri K., Becker T. et al. Physical characterization of aerosol particles in boreal forests // Tellus. B. 53. P. 344–358.
35. Mäkelä J., Dal Maso M., Pirijola L., Keronen P., Laakso L., Kulmala M., Laaksonen A. Characteristics of the atmospheric particle formation events observed at a boreal forest site in southern Finland // Boreal Environ. Res. 2000. V. 7. N 5. P. 299–313.
36. O'Dowd C.D. Marine Algae, Aerosols & Clouds, and Climate Change. ECI. 2002. Lecture.

M.Yu. Arshinov, B.D. Belan. Vertical distribution of nanoparticles in the continental troposphere.

Two typical profiles of nanoparticles were observed over the southern part of Western Siberia. The first type represents the well-known distribution that can be well described by the empirical equation proposed by Jaenicke. The second type of vertical profiles exhibits the so-called z-shaped structure with the secondary maximum in the free troposphere. Analysis of the data obtained in this study enabled us to estimate a new particle production rate in the free troposphere. The maximum production rate was in the 10^{-3} – 10^{-2} cm⁻³·s⁻¹ range.