

АТМОСФЕРНАЯ РАДИАЦИЯ, ОПТИЧЕСКАЯ ПОГОДА И КЛИМАТ

УДК 551.510.4

М.Ю. Аршинов, Б.Д. Белан, Д.В. Симоненков

Фотохимическое образование микродисперсного аэрозоля в атмосфере континентального района

Институт оптики атмосферы СО РАН, г. Томск

Поступила в редакцию 22.12.2005 г.

Возобновленный в 2005 г. мониторинг микродисперсной фракции аэрозоля подтвердил наличие четко выраженного суточного хода концентрации наночастиц, имеющего колоколообразную форму. На основе суточного хода концентрации наночастиц дана оценка скорости образования наночастиц из газовой фазы. Произведен расчет концентрации основных газов-предшественников аэрозоля. Сделана оценка скорости роста наночастиц.

Введение

В настоящее время не утихают споры по поводу глобального потепления, как научные, так и политико-экономические. Основное внимание в этом вопросе уделяется так называемым парниковым газам, а второстепенную роль чаще всего отводят атмосферному аэрозолю. Значимость аэрозоля, как правило, рассматривают с точки зрения его возможного влияния на климатические изменения за счет прямого эффекта рассеяния и поглощения солнечного излучения, а также косвенного эффекта в процессе формирования поля облачности. Однако в этих процессах участвуют довольно крупные частицы, размером более 0,1 мкм. К настоящему времени эти частицы достаточно хорошо изучены, равно как и процессы их образования и трансформации.

Появился ряд климатических моделей, учитывающих вклад аэрозоля в изменения климата. Однако до сих пор остается не совсем ясным влияние химического состава аэрозолей на их рассеивающие и поглощающие свойства, так как реально существующие доступные методы химического анализа аэрозольных проб позволяют получать информацию лишь об ионном и элементном составе, а не о самом веществе, из которого состоят частицы.

С развитием надежных современных экспериментальных методов и теоретической базы все больше исследований нацелены на нанометровую область размеров аэрозоля, в которой сосредоточено основное количество находящихся в атмосфере частиц (имеется в виду счетная концентрация). Несмотря на достигнутые успехи, определение химического состава ультрадисперсных частиц и так называемых ядер Айткена все еще представляет собой одну из самых сложных проблем, что затрудняет выявление основных процессов, приводящих к образованию аэрозолей из газовой фазы в атмосфере [1]. Так как современный уровень технологий пока не позволяет определять ни размер

критических зародышей, ни их химический и даже элементный состав, то, пожалуй, единственная возможность решить эту задачу заключается в косвенном выявлении наиболее вероятных процессов с помощью доступных средств, включая натурные измерения наночастиц и газов-предшественников аэрозоля, а также данные лабораторных экспериментов.

Помимо роли аэрозоля при построении моделей необходимо учитывать и фотохимические процессы его образования, поскольку они в дальнейшем определяют физико-химические свойства частиц, процессы их трансформации, формирование аэрозольного и облачного поля в атмосфере. Следует отметить, что часто в фотохимических реакциях, приводящих к образованию паров аэрозолеобразующих соединений (ПАОС), участвуют и некоторые парниковые газы.

Выявление основных фотохимических процессов, приводящих к образованию новых частиц, является достаточно сложной задачей. В атмосфере происходит одновременно очень много фотохимических реакций, однако далеко не все приводят к переходу веществ из газообразного состояния в аэрозольную фазу. Лишь небольшое число реакций в значительной степени определяют образование аэрозолей *in situ* и, соответственно, интенсивность этого процесса, поскольку скорость этих реакций играет лимитирующую роль в генерации ПАОС. Формирование аэрозоля можно рассматривать как *непрерывно протекающий процесс* [2]. Тогда рождение аэрозольных частиц из газовой фазы — начало этого процесса. Оно не может быть чрезмерно сложным, поскольку известно, что чем сложнее система, тем менее она стабильна, а значит, в нашем случае вероятность рождения стабильных зародышей будет низкой. Кроме того, известно, что процесс образования новых частиц в значительной степени зависит от интенсивности приходящей солнечной радиации [3, 4].

1. Фотохимические реакции, приводящие к образованию аэрозоля *in situ*

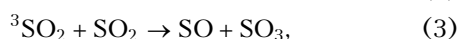
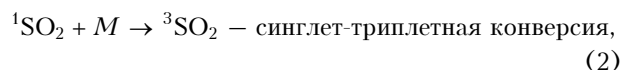
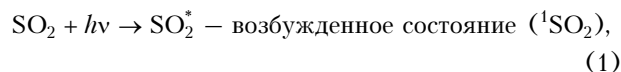
Из теории образования аэрозоля из газовой фазы (далее нуклеация) известно, что стабильные зародыши или кластеры появляются, как правило, в результате:

- бинарной гетеромолекулярной нуклеации серной кислоты и воды;
- трехкомпонентной нуклеации серной кислоты, воды и аммиака;
- бинарной нуклеации азотной кислоты и воды.

В свою очередь, появление в чистой атмосфере молекул серной и азотной кислот есть результат цепочки фотохимических и каталитических реакций с участием диоксида серы, окислов азота и озона. В данном разделе приводится краткий анализ только тех реакций, которые могут реализовываться в тропосфере в реальных условиях.

1.1. Реакции с участием соединений серы

Все наиболее значимые газофазные реакции, так или иначе приводящие к образованию серной кислоты, прежде всего, связаны с первоначальным окислением SO_2 до SO_3 . Образование SO_3 может происходить в результате прямого фотохимического окисления диоксида серы по следующей цепочке реакций [4, 5]:



Скорость этого довольно сложного преобразования, главным образом, зависит от скоростей реакций (2)–(4) и в целом не высока. Данный меха-

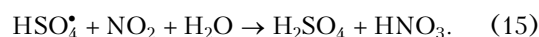
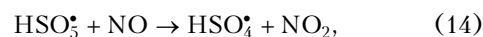
низм эффективен скорее для верхней тропосферы и нижней стратосферы, чем для пограничного слоя атмосферы [5].

В табл. 1 приведены кинетические характеристики реакций окисления SO_2 основными окислителями атмосферы – озоном, кислородом, радикалами OH^* и $CH_3O_2^*$ и гиппероксидным радикалом HO_2^* [6–9].

Из данных, приведенных в табл. 1, видно, что газофазное преобразование диоксида серы происходит в основном в ходе реакций с радикалами. При этом наиболее вероятной является реакция (5) с гидроксильным радикалом, скорость протекания которой на 2–3 порядка выше, чем других реакций, а окончательное преобразование до появления молекул H_2SO_4 происходит по цепочке (11). Реакция (7) может вносить существенный вклад в процесс окисления SO_2 только в стратосфере [6].

1.2. Реакции с участием азотных соединений

Перед тем как перейти к рассмотрению вопроса образования азотной кислоты в атмосфере, кратко остановимся на роли окислов азота в образовании серной кислоты. Согласно [6] лабораторные опыты в смоговых камерах показали, что скорость окисления диоксида серы может значительно увеличиться при наличии оксидов азота. Этот процесс может протекать следующим образом:



В результате на выходе получаются как серная, так и азотная кислоты.

Анализ информации о скоростях кинетических и фотохимических реакций, накопленной к настоящему времени, включая самый последний обзор

Таблица 1
Константы газофазных реакций окисления оксидов серы (k , $см^3/(с \cdot \text{молек.})$)

Реакция	k [6]	k [7]	k [9]	k [8]	№
$SO_2 + OH^* \rightarrow HOSO_2^*$	–	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	(5)
$SO_2 + HO_2^* \rightarrow SO_3 + OH^*$	$7,8 \cdot 10^{-16}$	$1,0 \cdot 10^{-15}$	–	$<1,0 \cdot 10^{-18}$	(6)
$SO_2 + O^* + M \rightarrow SO_3 + M$	–	$1,0 \cdot 10^{-14}$	–	–	(7)
$SO_2 + CH_3O_2^* \rightarrow SO_3 + CH_3O$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$3,3 \cdot 10^{-15}$	–	–	(8)
$SO_2 + O_3 \rightarrow SO_3 + O_2$	$1,0 \cdot 10^{-22}$	$1,0 \cdot 10^{-22}$	–	–	(9)
$SO_2 + O_2 \rightarrow SO_3 + O^*$	$1,0 \cdot 10^{-30}$	$1,0 \cdot 10^{-30}$	–	–	(10)
$SO_2 + OH^* \rightarrow HOSO_2^*$	$1,8 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$1,3 \cdot 10^{-12}$	(11)
$HOSO_2^* + O_2 \rightarrow HO_2^* + SO_3$	(для всей цепочки)	–	$1,3 \cdot 10^{-12}$	–	
$SO_3 + H_2O + M \rightarrow H_2SO_4 + M$		$1,0 \cdot 10^{-12}$	$5,7 \cdot 10^4 \text{ с}^{-1}$	(при 50% отн. вл.)	

Таблица 2

Константы газофазных реакций окисления оксидов азота (k , см³/(с · молек.))

Реакция	k [6]	k [7]	k [9]	k [8]	№
$\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$	—	$1,6 \cdot 10^{-14}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	$1,8 \cdot 10^{-14}$	(16)
$\text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{O}(^3\text{P}), \lambda < 398 \text{ нм}$	—	$4,0 \cdot 10^{-3}$	—	$301 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	(17)
$\text{NO}_2 \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{O}(^1\text{D}), \lambda < 244 \text{ нм}$	—	—	—	$490 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	
$\text{NO} + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{NO}_2 + \text{OH}^*$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	$8,1 \cdot 10^{-12}$	—	$8,8 \cdot 10^{-12}$	(18)
$\text{NO}_2 + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_3 + \text{O}_2$	$1,2 \cdot 10^{-13} \exp[-2450/T]$	$1,3 \cdot 10^{-17}$	$3,2 \cdot 10^{-17}$	$3,5 \cdot 10^{-17}$	(19)
$\text{NO}_3 + \text{NO} \rightarrow \text{NO}_2 + \text{NO}_2$	—	$1,9 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$	$2,6 \cdot 10^{-11}$	(20)
$\text{NO}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{NO}_2 + \text{O}(^3\text{P}), \lambda < 587 \text{ нм}$	—	$2,1 \cdot 10^{-1}$	—	$204 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	(21)
$\text{NO}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{O}_2(^3\Sigma), \lambda < 11080 \text{ нм}$	—	—	—	$10,8 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	(22)
$\text{NO}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{O}_2(^1\Delta), \lambda < 1139 \text{ нм}$	—	$8,3 \cdot 10^{-2}$	—	$105 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	
$\text{NO}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{NO} + \text{O}_2(^1\Sigma), \lambda < 714 \text{ нм}$	—	—	—	$168 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	
$\text{NO}_2 + \text{OH}^* + M \rightarrow \text{HNO}_3 + M$	$1,1 \cdot 10^{-11}$	$9,0 \cdot 10^{-12}$	$2,4 \cdot 10^{-11}$	$4,1 \cdot 10^{-11}$	(23)
$3\text{NO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3 + \text{NO}$	—	$2,0 \cdot 10^{-25}$	—	—	(24)
$\text{NO}_3 + \text{NO}_2 + M \rightarrow \text{N}_2\text{O}_5 + M$	$1,48 \cdot 10^{-13} \exp[861/T]$	—	$1,5 \cdot 10^{-12}$	$1,9 \cdot 10^{-12}$	(25)
$\text{N}_2\text{O}_5 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{HNO}_3$	—	—	—	$2,5 \cdot 10^{-22}$	(26)
$\text{NO} + \text{CH}_3\text{O}_2^* \rightarrow \text{NO}_2 + \text{CH}_3\text{O}$	$1,7 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	(27)
$\text{NO}_2 + \text{RCOOO} \rightarrow \text{RCOOONO}_2$	—	$1,4 \cdot 10^{-15}$	—	—	(28)

данных, рекомендованных подкомитетом по оценке газокинетических данных атмосферной химии «Международного союза фундаментальной и прикладной химии» (IUPAC), указывает на то, что основную роль в газофазных реакциях окисления оксидов азота играют различные радикалы (табл. 2).

Таким образом, из данных о скоростях реакций (см. пп. 1.1 и 1.2) видно, что ключевыми веществами в формировании поля ПАОС, которые затем конвертируются в аэрозольную фазу, являются радикалы (главным образом гидроксильный радикал). Однако скорость реакций образования молекул азотной кислоты на порядок выше, чем серной.

Мы выяснили, что наличие радикалов ограничивает интенсивность процесса образования ПАОС,

поэтому далее рассмотрим константы скорости образования радикалов.

1.3. Образование радикалов в атмосфере

Образование гидроксильного радикала может происходить путем прямого фотолиза паров воды. Однако для такой реакции необходимо жесткое излучение с длиной волны менее 242 нм, поэтому она возможна только в верхних слоях атмосферы. Согласно [6] основным источником гидроксильных радикалов является реакция молекул воды с метастабильным кислородом $\text{O}(^1\text{D})$. Главным источником $\text{O}(^1\text{D})$ в тропосфере является фотолиз озона (табл. 3).

Таблица 3

Основные реакции, приводящие к образованию радикалов (k , см³/(с · молек.))

Реакция	k [6]	k [7]	k [9]	k [8]	№
$\text{O}_3 \xrightarrow{h\nu} \text{O}_2(^1\Delta_g) + \text{O}(^1\text{D}), \lambda < 310 \text{ нм}$	—	$2,6 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$	—	$386 \text{ кДж} \cdot \text{моль}^{-1}$	(29)
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{OH}^*$	$2,2 \cdot 10^{-10}$	$2,3 \cdot 10^{-10}$	—	$2,2 \cdot 10^{-10}$	(30)
$\text{O}(^1\text{D}) + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + \text{H}_2\text{O}^*$	$2,9 \cdot 10^{-11}$	—	—	—	(31)
$\text{O}(^1\text{D}) + M \rightarrow \text{O}(^3\text{P}) + M^*$	$2,9 \cdot 10^{-11}$	$2,9 \cdot 10^{-11}$	—	—	(32)
$\text{CO} + \text{OH}^* \rightarrow \text{CO}_2 + \text{H}^*$	—	—	$1,5 \cdot 10^{-13}$	—	(33)
$\text{CH}_4 + \text{OH}^* \rightarrow \text{CH}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$8,0 \cdot 10^{-15}$	—	$6,3 \cdot 10^{-15}$	—	(34)
$\text{O}_3 + \text{OH}^* \rightarrow \text{HO}_2^* + \text{O}_2$	—	$5,2 \cdot 10^{-14}$	$6,8 \cdot 10^{-14}$	$7,3 \cdot 10^{-14}$	(35)
$\text{O}_3 + \text{HO}_2^* \rightarrow \text{OH}^* + 2\text{O}_2$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	$2,0 \cdot 10^{-15}$	(36)

Обобщив данные о скоростях реакций, связанных с образованием и стоком гидроксильного радикала, В.А. Исидоров предложил [6] следующие формулы для расчета стационарной концентрации метастабильного кислорода и гидроксильного радикала:

$$[\text{O}(^1\text{D})] = \frac{J_{29}[\text{O}_3]}{k_{32}[\text{M}] + k_{30}[\text{H}_2\text{O}] + k_{31}[\text{H}_2\text{O}]}; \quad (37)$$

величина коэффициента фотодиссоциации

$$J = \int_0^{\infty} \phi_{\lambda} \sigma_{\lambda} I_{\lambda} d\lambda, \quad (38)$$

где ϕ_{λ} — квантовый выход диссоциации O_3 при поглощении света с длиной волны λ ; σ_{λ} — сечение поглощения молекулой O_3 света с длиной волны λ ; I_{λ} — интенсивность потока квантов, $\text{квант} \cdot \text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$;

$$[\text{OH}^*] = \frac{2k_{30}[\text{O}(^1\text{D})][\text{H}_2\text{O}]}{k_{33}[\text{CO}] + k_{34}[\text{CH}_4] + k_{35}[\text{O}_3]}. \quad (39)$$

Итак, зная плотность потока УФ-радиации с длиной волны менее 320 нм, можно приблизительно рассчитать концентрацию гидроксильного радикала по формулам (37)–(39).

2. Аппаратура

В наших экспериментах мы использовали данные мониторинга параметров атмосферы, полученные на TOR-станции ИОА СО РАН. Измерительный комплекс станции состоит из четырех основных блоков: метеорологического, аэрозольного, газового и радиационного [10].

Концентрация и распределение наночастиц по размерам в диапазоне от 3 до 200 нм измерялись с помощью 8-канальной автоматической диффузионной батареи (АДБ). Минимальное время полного сканирования всех каналов, необходимое для восстановления полного спектра размеров, составляет 6 мин. Данная АДБ является новой версией диффузионного спектрометра аэрозолей (ДСА) [11]. Главным ее отличием от ДСА является переход интерфейса на современную электронную базу, позволившую повысить стабильность и безотказность работы прибора, что важно для длительного непрерывного мониторинга. Сам же блок диффузионной батареи, конденсационного укрупнителя и фотоэлектронного счетчика частиц остался таким же, как и в базовой модели ДСА. Для обращения данных проскока частиц в распределение по размерам использовался, как и ранее, алгоритм Анкилова–Еременко, который в свое время был признан одним из лучших и долгое время использовался фирмой TSI для своих диффузионных батарей [12].

Концентрация газов измерялась хемилюминесцентными газоанализаторами: диоксид серы — С-310, моноокись и двуокись азота — Р-310, озон — 3,02П.

Нижний предел обнаружения всех трех газоанализаторов составляет $1 \text{ мкг}/\text{м}^3$.

Непрерывные изменения интегральной интенсивности УФ-Б-радиации в диапазоне длин волн 280–320 нм производились с использованием ультрафиолетового пиранометра UVB-1 (Yankee Environmental Systems, Inc., США). С помощью спектрофотометра «Brewer» эпизодически проводились измерения интенсивности УФ-радиации в диапазоне длин волн от 290 до 325 нм с шагом 0,5 нм.

3. Результаты и обсуждение

Еще в 1996 г. длительный мониторинг микродисперсной фракции аэрозоля показал наличие явно выраженного суточного хода концентрации аэрозольных частиц диаметром менее 10 нм с максимумом в дневное время суток, что говорит о преобладании фотохимических процессов образования этих частиц [3]. Но в то время наша аппаратура не позволяла проверить в натурном эксперименте, какие именно процессы происходят в атмосфере. Хотя уже и тогда была выявлена связь между динамикой концентрации озона и ультрадисперсных частиц ($d_p < 10 \text{ нм}$), а именно: генерация озона часто протекает синхронно с образованием наночастиц [13]. Несмотря на расширение возможностей измерительного комплекса TOR-станции, произошедшее в последние годы, он не позволяет охватить полностью всю номенклатуру необходимых параметров, однако дает возможность провести оценку интенсивности наиболее вероятных процессов, приводящих к фазовой трансформации вещества в атмосфере.

3.1. Суточный ход концентрации ультрадисперсных частиц

В марте 2005 г. на TOR-станции ИОА СО РАН был возобновлен мониторинг микродисперсной фракции аэрозоля, снова показавший, что колоколообразная форма в суточном ходе концентрации ультрадисперсных частиц (рис. 1) наблюдается изо дня в день независимо от времени года. Следовательно, такая закономерность определяется каким-либо параметром или процессом.

Существование связи между интенсивностью солнечной радиации и образованием аэрозольных частиц показано в [3], однако там мы только констатировали сам факт ее наличия, имея информацию лишь о суммарной солнечной радиации в диапазоне длин волн 0,4–2,3 мкм. Это обстоятельство не позволяло нам производить какие-либо корректные расчеты. Анализ фотохимических реакций, кратко изложенный в разд. 1, указывает на то, что наиболее интенсивные процессы происходят при наличии жесткого УФ-излучения с длиной волны менее 320 нм. Но эта связь — опосредованная, поскольку само солнечное излучение напрямую не может синтезировать в атмосфере частицы в твердой или жидкой фазе, но в формировании поля газов-предшественников аэрозоля оно играет существенную роль.

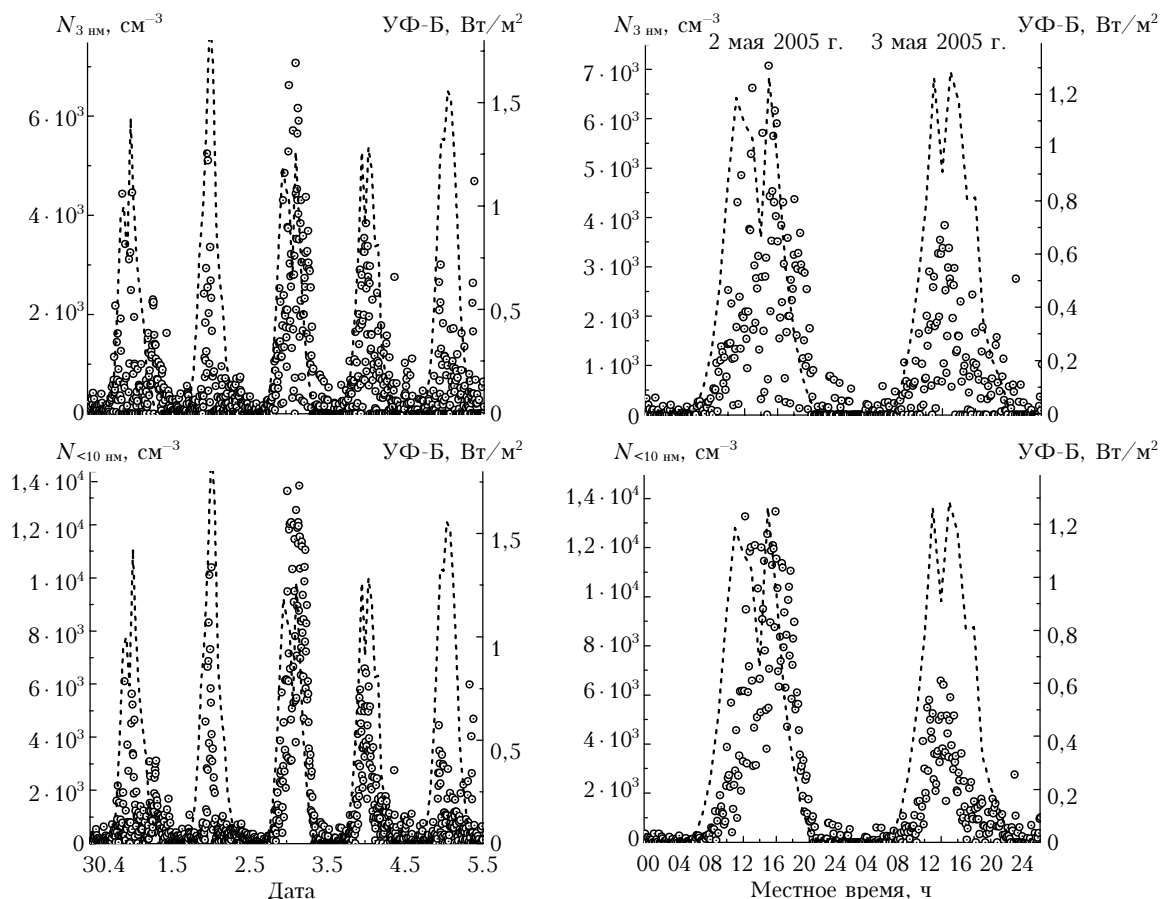


Рис. 1. Временной ход концентрации наночастиц и интегральной интенсивности УФ-Б-радиации в диапазоне 280–320 нм

3.2. Расчет концентрации гидроксильного радикала

Итак, мы выяснили, что образование аэрозоля из газовой фазы прежде всего контролируется наличием гидроксильных радикалов. Прямые измерения концентрации ОН показывают, что быстрый рост и спад концентрации радикала соответствуют времени восхода и заката солнца [14], а ее изменение в течение дня также имеет колоколообразную форму, на основании чего авторы [14] делают вывод, что такого рода изменчивость является следствием изменений интенсивности УФ-радиации.

Таким образом, зная интенсивность УФ-радиации, можно рассчитать с достаточной степенью точности концентрацию гидроксильного радикала, воспользовавшись формулами (37)–(39).

Для расчета концентраций $O(^1D)$ и ОН по (37)–(39) у нас есть вся необходимая информация: концентрации O_3 и CO , атмосферных газов M (справочная информация); концентрация молекул воды рассчитывается из относительной влажности по формуле

$$[H_2O] = 6,1078 \cdot 10^{\frac{7,665t}{243,33+t}} \frac{217f}{(273,15+t)} \frac{N_A}{M_{H_2O}} \cdot 10^{-6}, \quad (40)$$

где f – относительная влажность в долях единицы; t – температура, °С; N_A – число Авогадро; M_{H_2O} – молекулярная масса воды.

Для учета концентрации метана воспользуемся ее средними характерными значениями для нашего региона. Эти значения рассчитывались по данным мониторинга, осуществляемого на территории Сибири в рамках совместного Российско-Японского проекта по исследованию парниковых газов.

При расчете коэффициента фотодиссоциации озона J использовались данные, рекомендованные группой авторов [8]. Квантовый выход $\phi(O(^1D))$ для $\lambda < 305$ нм равен 0,9 и не зависит от температуры, а для $306 < \lambda < 320$ нм он рассчитывается по формуле [8]:

$$\begin{aligned} \phi(\lambda, T) = & \left\{ \frac{q_1}{q_1 + q_2} \right\} A_1 \exp \left\{ - \left(\frac{X_1 - \lambda}{\omega_1} \right)^4 \right\} + \\ & + \left\{ \frac{q_2}{q_1 + q_2} \right\} A_2 \left\{ \frac{T}{300} \right\}^2 \exp \left\{ - \left(\frac{X_2 - \lambda}{\omega_2} \right)^2 \right\} + \\ & + A_3 \left\{ \frac{T}{300} \right\}^{1,5} \exp \left\{ - \left(\frac{X_3 - \lambda}{\omega_3} \right)^2 \right\} + c_1, \quad (41) \end{aligned}$$

где λ – длина волны, нм; $q_i = \exp[-v_i/(kT)]$; $A_1 = 0,8036$; $A_2 = 8,9061$; $A_3 = 0,1192$; $X_1 = 304,225$; $X_2 = 314,957$; $X_3 = 310,737$; $\omega_1 = 5,576$; $\omega_2 = 6,601$; $\omega_3 = 2,187$; $v_1 = 0$; $v_2 = 825,518$; $c_1 = 0,0765$; $k = 0,695$.

Хотя квантовый выход резко падает при длинах волн более 305 нм, достигая значения $\approx 0,1$ при $\lambda = 320$ нм, тем не менее его необходимо учитывать при расчете J , так как интенсивность потока

квантов на уровне поверхности земли в данном диапазоне длин волн в несколько раз больше, чем в области спектра менее 305 нм.

Интенсивность потока квантов рассчитывается по формуле

$$I_\lambda = \lambda Q_\lambda / (hc), \quad (42)$$

где Q_λ — интенсивность солнечного излучения на длине волны λ ($\text{Вт}\cdot\text{см}^{-2}$ или $\text{Дж}\cdot\text{с}^{-1}\cdot\text{см}^{-2}$); h — постоянная Планка; c — скорость света.

Значения сечения поглощения озона в интересующем нас диапазоне длин волн представлены табл. 4.

Таблица 4

Сечение поглощение озона [8, JPL NASA-14]

λ , нм	$\sigma \cdot 10^{20}$, см^2 ($T = 273 \text{ K}$)
281,7	402
285,7	277
289,9	179
294,1	109
298,5	62,4
303,0	34,3
307,7	18,5
312,5	9,8
317,5	5,0
322,5	2,49

Анализ данных показал, что солнечное излучение с длиной волны менее 290 нм практически не достигает поверхности земли, поглощаясь в верхних слоях атмосферы, поэтому на рис. 2 представлена суточная динамика интенсивности солнечной радиации в спектральном интервале от 292,5 до 320 нм.

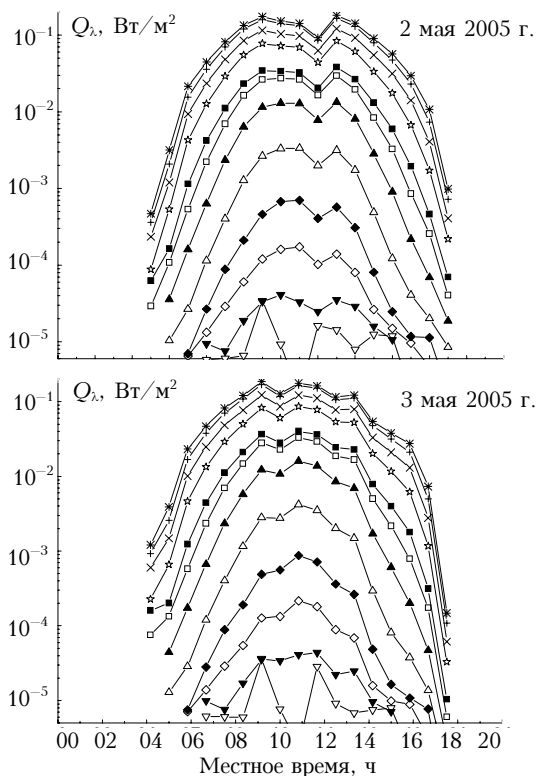


Рис. 2. Суточная динамика УФ-Б-радиации в зависимости от длины волны: ∇ 292,5 нм, \blacktriangledown 295, \diamond 297,5, \blacklozenge 300, \triangleleft 302,5, \blacktriangle 305, \square 307,5, \blacksquare 310, \star 312,5, \times 315, $+$ 317,5, $*$ 320 нм

Из рис. 2 видно, что основная часть (> 90%) УФ-Б-радиации приходится на длины волн $\lambda > 310$ нм. Однако при этом сечение поглощения молекул озона на этих длинах волн уменьшается на два порядка, а квантовый выход метастабильного кислорода $\text{O}^1(\text{D})$ падает в несколько раз (рис. 3).

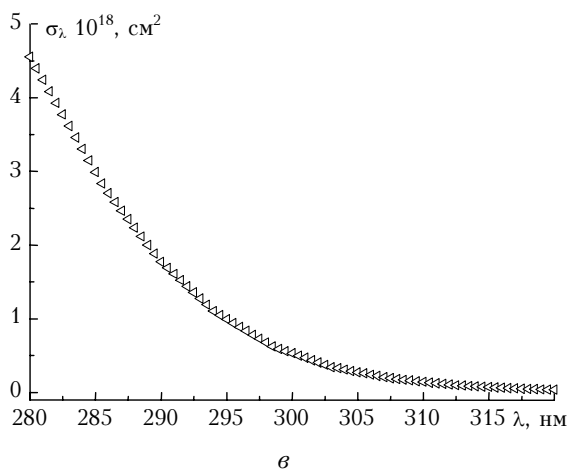
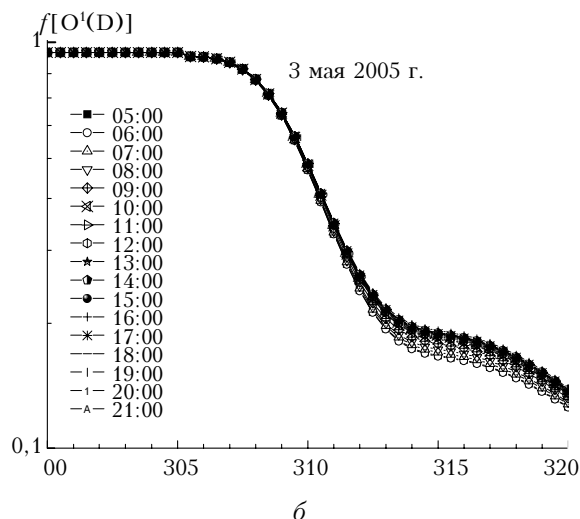
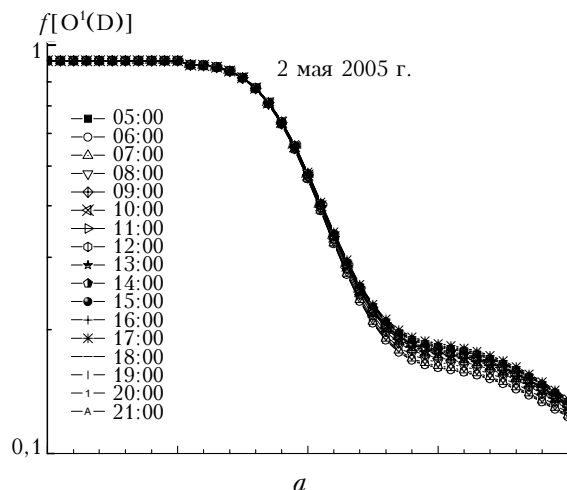


Рис. 3. Квантовый выход $\text{O}^1(\text{D})$ при фотоллизе озона (а, б) и сечение поглощения O_3 (в)

Следовательно, при определенных условиях это может приводить к более или менее равномерному распределению коэффициентов фотодиссоциации в зависимости от длины волны, что и видно из рис. 4,а.

В утренние и вечерние часы значения J_λ в диапазоне длин волн 305–320 нм находятся в пределах $\approx 1,0 \cdot 10^{-7} \text{ с}^{-1}$. Днем основной вклад в образование метастабильного кислорода $\text{O}(^1\text{D})$ вносит излучение с длинами волн $305 \text{ нм} < \lambda < 310 \text{ нм}$, несмотря на невысокую его интенсивность, наблюдающуюся на уровне поверхности земли. Интегральные значения J , рассчитанные по формуле (38) с учетом измеряемых на TOR-станции параметров, представлены на рис. 4,б. Полученные значения $J_{\text{O}(^1\text{D})}$ соответствуют данным [1, 6], а значит, применимы для расчета концентрации $\text{O}(^1\text{D})$ и гидроксильного радикала.

Из результатов расчетов концентрации $\text{O}(^1\text{D})$ и OH (рис. 5) видно, что в силу зависимости образования этих компонентов от интенсивности УФ-Б-радиации полученная форма суточного хода имеет колоколообразный вид и близка к суточному ходу

концентрации наночастиц, диаметр которых не превышает 10 нм. Значения концентраций $\text{O}(^1\text{D})$ в дневное время суток находятся в пределах $1 \cdot 10^{-3} - 9 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-3}$, а для OH $1 \cdot 10^5 - 5 \cdot 10^5 \text{ см}^{-3}$ и сопоставимы с данными, полученными экспериментальным путем [1, 6, 9, 14].

3.3. Расчет концентрации H_2SO_4 и HNO_3 . Оценка скорости нуклеации

Стационарную концентрацию серной и азотной кислот можно рассчитать следующим образом:

$$[\text{H}_2\text{SO}_4] = k_{11}[\text{OH}][\text{SO}_2]\tau, \quad (43)$$

$$[\text{HNO}_3] = k_{23}[\text{OH}][\text{NO}_2]\tau, \quad (44)$$

где τ — параметр, учитывающий скорость гетерогенного стока на постоянно присутствующие в атмосфере аэрозольные частицы и имеющий размерность времени. Величина так называемого характерного времени гетерогенного стока τ рассчитывалась с использованием выражения [9, 15]:

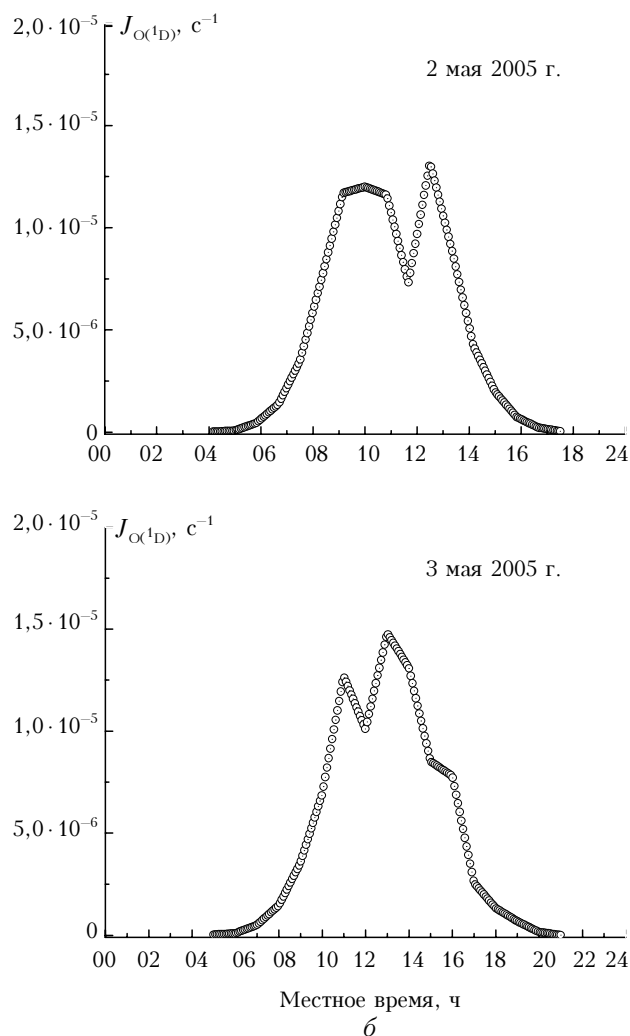
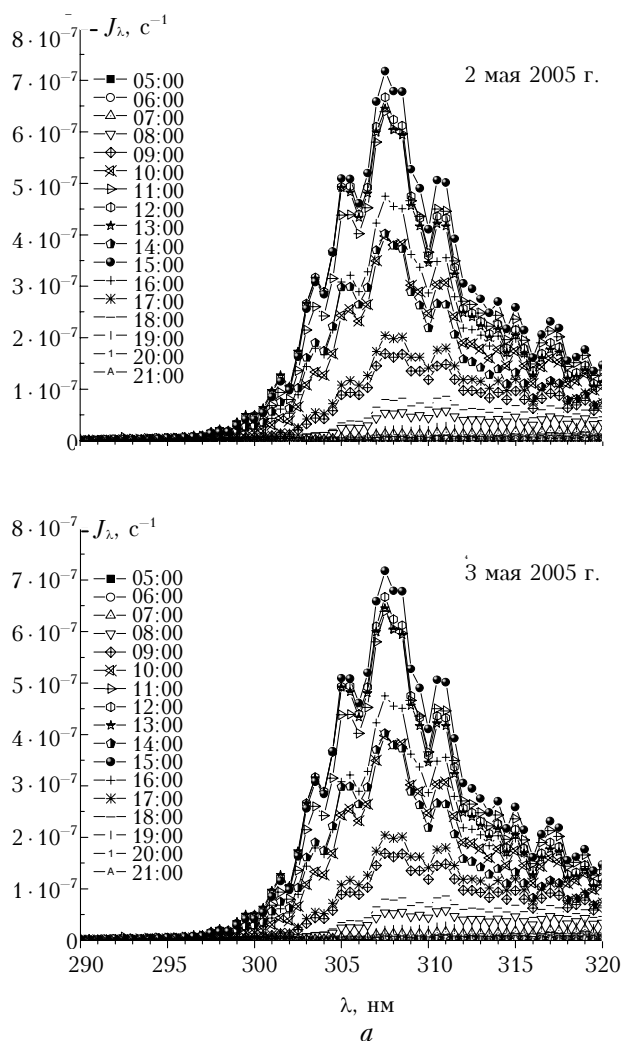


Рис. 4. Суточная динамика коэффициента фотодиссоциации озона: а — в зависимости от длины волны; б — независимо от длины волны

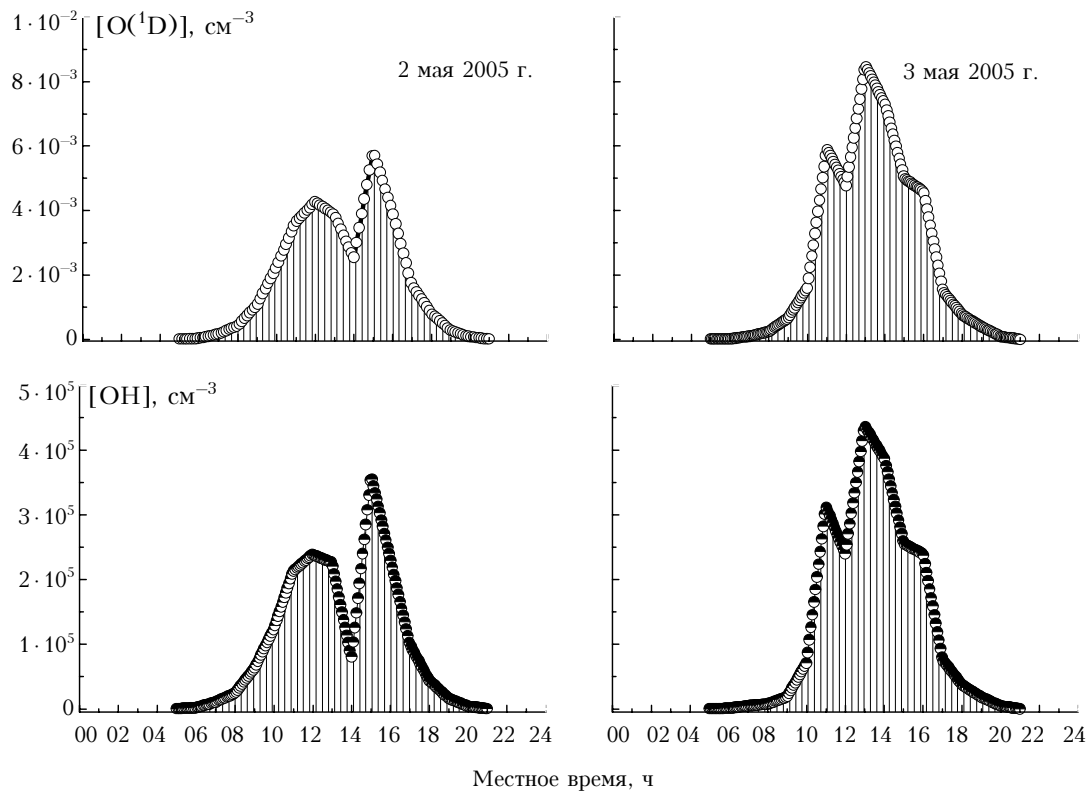


Рис. 5. Расчетные стационарные концентрации метастабильного кислорода $O(^1D)$ и гидроксильного радикала OH

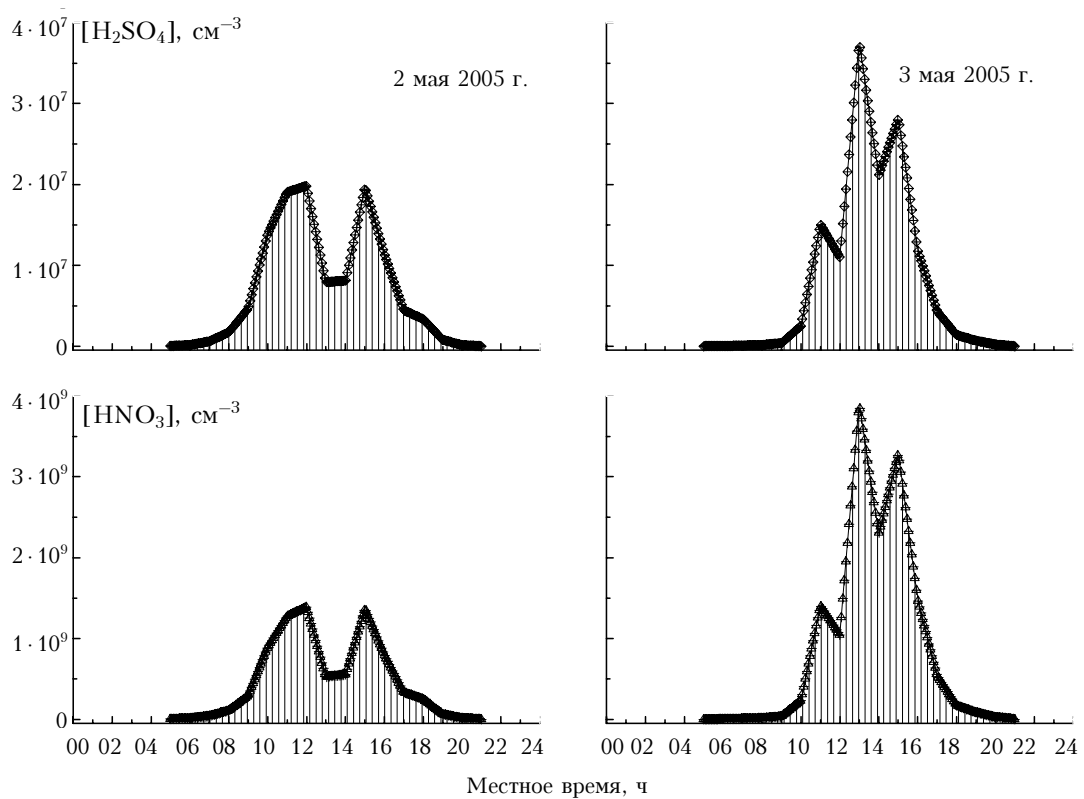


Рис. 6. Расчетные стационарные концентрации серной и азотной кислот

$$\tau = \left(4\pi D \int \frac{\bar{r}_p n(r_p)}{1 + a_c l / \bar{r}_p} dr_p \right)^{-1}, \quad (45)$$

где D и l — коэффициент диффузии и длина свободного пробега конденсирующегося вещества; a — поправочный множитель, мало меняющийся в пределах от 0,8 до 1,1; $n(r_p)$ — счетное распределение частиц по размерам.

Характерное время, необходимое для установления стационарного состояния между образованием и стоком на присутствующие в атмосфере аэрозольные частицы конденсирующихся веществ, колебалось в пределах от $\approx 10^2$ до 10^3 с.

Концентрации серной и азотной кислот, рассчитанные по формулам (43) и (44), представлены на рис. 6. Как и в случае с метастабильным кислородом и гидроксильным радикалом, расчетные значения не выходят за пределы реально измеряемых в атмосфере концентраций H_2SO_4 и HNO_3 [1, 6, 7, 9, 14].

Прежде чем перейти к рассмотрению процессов образования частиц и нуклеации, необходимо оценить, достаточно ли в атмосфере исходных веществ, рассматриваемых нами, для формирования аэрозольной массы. Для этого вернемся к формулам (43) и (44). Если из правой части этих уравнений убрать τ , то фактически мы получаем скорость образования серной и азотной кислот (рис. 7).

Проинтегрировав скорости образования по времени, получаем массу вещества, образованного

в единице объема за рассматриваемый период времени. В результате оказывается, что в течение дня фотохимические и газофазные преобразования в атмосфере приводят к образованию $\approx 0,3$ – $0,5$ мкг/м³ серной кислоты и ≈ 15 – 30 мкг/м³ азотной. Согласно одному из постулатов термодинамики аэрозолей практически вся серная кислота переходит из газовой фазы в аэрозольную [9].

Исследования ионного и элементного состава аэрозоля, проводимые на территории Сибирского региона [6, 15–19], показывают, что в приземном слое атмосферы массовая концентрация сульфатов составляет примерно $0,5$ – $10,0$ мкг/м³. Таким образом, значения, полученные для серной кислоты, хорошо согласуются с данными об ионном составе аэрозоля, если учесть, что основная масса аэрозоля приходится на частицы в диапазоне размеров от $0,1$ до $1,0$ мкм, а их время жизни составляет ≈ 10 сут [20]. Содержание же нитратов в аэрозоле значительно ниже того количества азотной кислоты, которое образуется в атмосфере. По всей видимости, большая часть азотной кислоты выводится из атмосферы за счет газофазного химического стока, сухого и влажного осаждения [6, 9] вследствие ее высокой химической активности и растворимости.

Несмотря на то что все описанные выше процессы приводят к образованию аэрозольных частиц из газовой фазы, остается не до конца выясненным механизм протекания процесса гомогенной нуклеации.

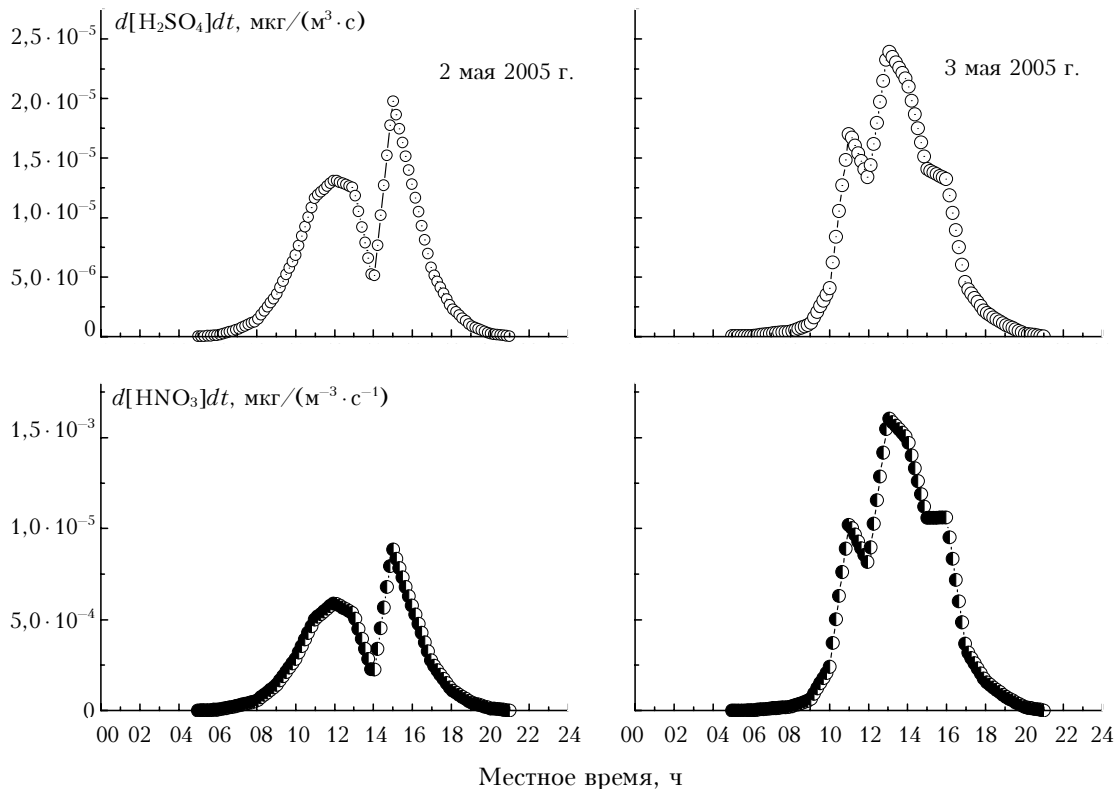


Рис. 7. Скорости образования серной и азотной кислот в атмосфере

Реально измерить скорость самой нуклеации в атмосфере не представляется возможным, так как и по сей день нет методов регистрации критических зародышей, а существующие методы ограничены нижним пределом обнаружения частиц диаметром 2,5–3,0 нм. Поэтому чаще всего считают так называемую скорость образования частиц J_d , которая математически равна потоку частиц, превысивших некий размер d вследствие конденсационного роста [21]:

$$J_d(t') = \left. \frac{dn(d_p, t')}{dd_p} \right|_d \left. \frac{dd_p}{dt'} \right|_d, \quad (46)$$

где t' – время; $n(d_p, t')$ – счетное распределение частиц по размерам.

Так как способ вычисления мгновенной $J_d(t')$ тоже трудно выполним, то наибольшее применение нашел другой способ, который заключается в расчете среднего значения J_d за интервал времени Δt , когда наблюдался процесс образования частиц [3, 21, 22]:

$$\frac{\Delta N_{d, d_{\max}}}{\Delta t'} \Big|_{\text{набл.}} = J_d - \frac{\Delta N_{d, d_{\max}}}{\Delta t'} \Big|_{\text{самокоаг.}} - \frac{\Delta N_{d, d_{\max}}}{\Delta t'} \Big|_{\text{коаг.}} - \frac{\Delta N_{d, d_{\max}}}{\Delta t'} \Big|_{\text{перенос}}, \quad (47)$$

где $N_{d, d_{\max}}$ – общая счетная концентрация частиц в диапазоне размеров от d до d_{\max} ; d_{\max} – максимальный размер, который может быть достигнут за счет роста в течение времени Δt . Второй и третий члены правой части уравнения представляют потери за счет самокоагуляции и коагуляции на частицах, превышающих d_{\max} . Последний член учитывает потери за счет переноса воздушных масс. В условиях ярко выраженной нуклеации или в нашем случае достаточно высокой скорости J_d второй и третий члены очень малы по сравнению с J_d и ими можно пренебречь. Наличие же колоколообразной формы суточного хода концентрации ультрадисперсных частиц говорит о том, что и последним членом правой части тоже можно пренебречь. Согласно [21] выражение (47) приобретает вид

$$J_d \approx \frac{\Delta N_{d, d_{\max}}}{\Delta t} \Big|_{\text{набл.}}. \quad (48)$$

Чтобы определить d_{\max} , нужно найти скорость роста по формуле [14, 16]:

$$GR \approx \frac{d - d_{\text{крит}}}{t'_{\text{обр}} - t'_{\text{нукл}}}, \quad (49)$$

где $d_{\text{крит}}$ – диаметр критического зародыша (кластера), согласно теории нуклеации равный ~ 1 нм; d – диаметр, соответствующий пределу обнаружения измерительной аппаратуры (в нашем случае 3 нм); $t'_{\text{нукл}}$ – время начала нуклеации, которое обычно определяют по началу увеличения концентраций веществ-предшественников аэрозоля, на-

пример серной кислоты; $t'_{\text{обр}}$ – момент начала роста концентрации частиц размером 3 нм.

Рассчитанные таким образом скорости роста составили $\approx 1,5$ нм/ч. В результате к моменту максимума концентрации ультрадисперсных частиц кластеры попадают в диапазон размеров до $d_p \approx 10$ нм, а значит, этот размер мы можем принять за d_{\max} при использовании выражения (48).

На этом основании $J_{10 \text{ нм}} = 0,45$ (02.05.2005) и $0,34 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (03.05.2005).

Однако после захода Солнца, когда J_d должна быть равна практически нулю вследствие падения концентраций основных предшественников аэрозоля до критических значений, спад концентрации частиц $d_p < 10$ нм продолжается еще какое-то время до достижения минимальных значений. Значит, полученная нами $J_{10 \text{ нм}}$ несколько занижена, поскольку, пользуясь выражением (48), мы все-таки не учли изменение концентрации этих частиц за счет коагуляции. Хотя скорость коагуляции и не очень высокая, но она действует непрерывно. А после наступления момента, когда выросшие частицы достигли диаметра 10 нм, нужно учитывать и изменение концентрации в данном диапазоне размеров частиц. Суммарно эти потери можно оценить по запаздыванию снижения концентрации после предполагаемого окончания процесса нуклеации. Скорость этих потерь составила $\approx 0,055 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Таким образом, с учетом этой поправки $J_{10 \text{ нм}} \approx 0,4-0,5 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Теперь сравним полученное значение с теоретической скоростью бинарной нуклеации молекул воды и серной кислоты. Для расчета скоростей была использована эмпирическая формула, предложенная К. Capaldo [23] и основанная на классической теории гомогенной нуклеации:

$$\log J = -(64,24 + 4,7f) + (6,13 + 1,95f) \times (\log[\text{H}_2\text{SO}_4] + (298 - T)/25). \quad (50)$$

Результаты этих расчетов явственно показывают (рис. 8), что бинарная нуклеация H_2O и H_2SO_4 не может обеспечить образование наночастиц в том количестве, которое реально наблюдается, по крайней мере, в приземном слое атмосферы. При этом скорость образования критических зародышей должна превосходить скорость прироста концентрации наночастиц, поскольку значительная часть кластеров не успевает вырасти до размера 3 нм из-за гетерогенной конденсации на присутствующие в атмосфере аэрозольные частицы.

Однако то обстоятельство, что значения скоростей нуклеации, рассчитанные для 3 мая 2005 г., ниже, чем для 2 мая, говорит о том, что, в принципе, мы находимся на правильном пути, так как концентрация ультрадисперсных частиц 3 мая тоже была ниже. Скорее всего в приземном слое доминирует трехкомпонентная нуклеация серной кислоты, аммиака и воды. Так, по данным авторов [24], присутствие даже небольшого количества NH_3 повышает скорость нуклеации на несколько порядков.

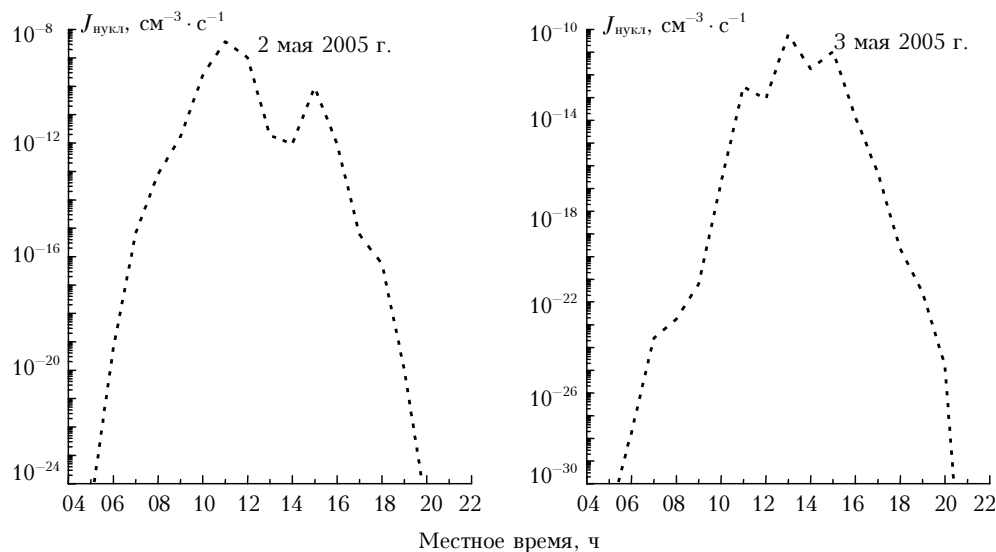


Рис. 8. Модельная скорость бинарной гомогенной нуклеации серной кислоты и воды

Например, по их расчетам наличие всего лишь 0,04 ppb NH_3 при концентрации $\text{H}_2\text{SO}_4 \approx 10^7 \text{ см}^{-3}$ приводит к увеличению скорости до $10^1 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ (при $T = 298,15 \text{ К}$ и относительной влажности 50%). При этом согласно [9] над континентами концентрация аммиака колеблется в пределах 0,1–10,0 ppb.

Азотная кислота, наряду с некоторыми легколетучими органическими соединениями, скорее участвует в процессах гетерогенной конденсации, чем в гомогенной нуклеации. Так, расчеты [25] показали, что для достижения значимых скоростей нуклеации при различных вариантах трехкомпонентной гомогенной нуклеации с участием азотной кислоты ее концентрации должны быть не менее $\approx 10^{16}–10^{18} \text{ см}^{-3}$, что невозможно в условиях земной атмосферы. Тем не менее в настоящий момент к бинарной гомогенной нуклеации системы $\text{HNO}_3–\text{H}_2\text{O}$ проявляется все больше интереса, применительно к проблеме образования полярных стратосферных облаков. При этом большинство авторов указывают на то, что вероятность этого процесса низка вследствие того, что давление насыщенного пара азотной кислоты намного выше, чем серной кислоты, и HNO_3 захватывается частицами $\text{H}_2\text{SO}_4–\text{H}_2\text{O}$, образуя частицы трехкомпонентного раствора. Также возможен вариант четырехкомпонентной нуклеации $\text{H}^+–\text{NH}_4^+–\text{SO}_4^{2-}–\text{NO}_3^-–\text{H}_2\text{O}$, однако термодинамика такого процесса настолько сложна, что результаты, полученные различными исследовательскими группами, имеют значительные расхождения.

Поскольку целью данной работы не являлось исследование самого процесса нуклеации, более подробно все возможные варианты нуклеационных процессов мы рассмотрим как продолжение в цикле работ, связанных с преобразованием типа газ–частица в атмосфере.

В верхней тропосфере и нижней стратосфере бинарная гомогенная нуклеация серной кислоты и воды может играть одну из ключевых ролей, по-

скольку ее скорость сильно зависит от температуры и при понижении последней возрастает на порядки величины. А роль трехкомпонентной нуклеации с участием аммиака падает, так как его концентрация в верхних слоях атмосферы ничтожно мала.

Заключение

Непрерывные измерения наночастиц, проводимые в 2005 г. с лучшим временным разрешением, чем в предыдущих исследованиях, подтвердили наличие явно выраженного суточного хода концентрации ультрадисперсных частиц, выявленного в 1996 г.

Колоколообразная форма суточного хода обусловлена фотохимическим образованием веществ-предшественников аэрозоля. Причем фотохимические процессы, приводящие к формированию сульфатного и нитратного аэрозоля из газовой фазы, в приземном слое атмосферы инициируются, главным образом, УФ-излучением в интервале длин волн 305–310 нм.

Произведенная оценка скорости образования наночастиц, выполненная по методике, отличной от использованной ранее, показала несколько большие значения, хотя порядок величины остался тот же.

Расчеты концентраций основных газов-предшественников аэрозоля, проведенные с использованием данных измерений интенсивности УФ-Б-радиации, метеорологической информации, данных о концентрации озона и некоторых парниковых газов на TOR-станции ИОА СО РАН, дали вполне достоверные результаты, сопоставимые с реальными значениями, наблюдаемыми в атмосфере. Все это позволяет использовать данный подход в дальнейшем для более детального изучения непосредственно процессов нуклеации в атмосфере.

Авторы выражают глубокую признательность Г.И. Скубневской за доброжелательные и справедливые замечания, высказанные во время проведения Школы молодых ученых «Физика окружаю-

щей среды 2002», побудившие нас критически пересмотреть полученные ранее результаты.

Работа выполнена по программе СО РАН 24.3.3, при поддержке программы Президиума РАН 13.4, грантов РФФИ № 04-05-64559, 04-05-65179 и 04-05-08010.

1. O'Dowd C.D., Hämeri K., Mäkelä J.M., Pirjola L., Kulmala M., Jennings S.G., Berresheim H., Hansson H.C., de Leeuw G., Kunz G.J., Allen A.G., Hewitt C.N., Jackson A., Viisanen Y., Hoffman T. A dedicated study of new Particle Formation and Fate in the Coastal Environment (PARFORCE): Overview of objectives and achievements // *J. Geophys. Res. D*. 2002. V. 107. N 19. 8108, doi:10.1029/2001JD000555.
2. Розенберг Г.В. Возникновение и развитие атмосферного аэрозоля – кинетически обусловленные параметры // *Изв. АН СССР. Физ. атмосф. и океана*. 1983. Т. 19. № 1. С. 21–35.
3. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д. Суточный ход концентрации микродисперсной фракции аэрозоля // *Оптика атмосф. и океана*. 2000. Т. 13. № 11. С. 983–990.
4. Окабе Х. Фотохимия малых молекул. М.: Мир, 1981. 500 с.
5. Дубцов С.Н., Дульцев Е.Н., Скубневская Г.И., Левыкин А.И., Сабельфельд К.К. Исследование процесса аэрозолеобразования при фотоллизе $\text{SO}_2\text{-H}_2\text{O}$ –воздух при пониженном давлении // *Оптика атмосф. и океана*. 2005. Т. 18. № 5–6. С. 406–409.
6. Исидоров В.А. Экологическая химия. СПб.: Химиздат, 2001. 304 с.
7. Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я. Кислотные дожди. Л.: Гидрометеониздат, 1983. 206 с.
8. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., Crowley J.N., Hampson R.F., Hynes R.G., Jenkin M.E., Rossi M.J., Troe J. Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry: V. I – gas phase reactions of O_x , HO_x , NO_x , and SO_x species // *Atmos. Chem. Phys.* 2004. N 4. P. 1461–1738.
9. Seinfeld J.H., Pandis S.N. Atmospheric chemistry and physics: from air pollution to climate change. New York: Wiley and Sons, 1998. 1327 p.
10. Аршинов М.Ю., Белан Б.Д., Давыдов Д.К., Ковалевский В.К., Плотников А.П., Покровский Е.В., Толмачев Г.Н. Автоматический пост для мониторинга малых газовых составляющих атмосферного воздуха // *Метеорол. и гидрол.* 1999. № 3. С. 110–118.
11. Reischl G.P., Majerowicz A., Ankilov A., Eremenko S., Macliev 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.
12. Knutson E.O. History of Diffusion batteries in Aerosol Measurements // *Aerosol Sci. and Technol.* 1999. V 31. P. 83–128.
13. Arshinov M.Yu., Belan B.D., Sklyadneva T.K. Study of Aerosol Nano-Particles and Their Interaction with Ozone // *Proc. of EUROTRAC Symp.* 98. Southampton: WJT press, 1999. V. 1. P. 495–500.
14. Weber R.J., Marti J.J., McMurry P.H. Measurements of new particle formation and ultrafine particle growth rates at a clean continental site // *J. Geophys. Res.* D. 1997. V. 102. N 4. P. 4375–4385.
15. Козлов А.С., Анкилов А.Н., Бакланов А.М., Власенко А.Л., Еременко С.И., Мальшикин С.Б., Пащенко С.Э. Экспериментальная оценка относительного вклада гомогенного механизма образования аэрозоля в Западной Сибири // *Оптика атмосф. и океана*. 1999. Т. 12. № 12. С. 1098–1104.
16. Belan B.D., Simonenkov D.V., Tolmachev G.N. Ion and elemental composition of the atmospheric aerosol over West Siberia in 1997–2001 // *Proc. SPIE*. 2002. V. 5026. P. 407–410.
17. Смоляков Б.С., Куценогий К.П., Оситова Л.П., Рапута В.Ф., Павлюк Л.А., Филимонова С.М. Проблема кислотных выпадений на Севере Западной Сибири: региональный и локальный аспекты // *Оптика атмосф. и океана*. 2000. Т. 13. № 6–7. С. 612–617.
18. Смоляков Б.С., Шинкоренко М.П. Сопоставление ионного состава атмосферных аэрозолей, отбиравшихся одновременно в разных точках Западной Сибири // *Оптика атмосф. и океана*. 2002. Т. 15. № 5–6. С. 441–445.
19. Анкилов А.Н., Бакланов А.М., Козлов А.С., Мальшикин С.Б. Определение концентрации аэрозолеобразующих веществ в атмосфере // *Оптика атмосф. и океана*. 2000. Т. 13. № 6–7. С. 644–647.
20. Белан Б.Д., Гришин А.И., Матвиенко Г.Г., Самохвалов И.В. Пространственная изменчивость характеристик аэрозоля. Новосибирск: Наука, 1989. 152 с.
21. Kulmala M., Vehkamäki H., Petäjä T., Dal Maso M., Lauri A., Kerminen M.-M., Birmili W., McMurry P.H. Formation and growth rates of ultrafine atmospheric particles: a review of observations // *J. Aerosol Sci.* 2004. V. 35. N 2. P. 143–176.
22. Dal Maso M., Kulmala M., Mäkelä J., Pirjola L., Laaksonen A. Characterization of the aerosol nucleation events in Hyytiälä // *Report Series in Aerosol Sci.* 2000. N 47. P. 23–32.
23. Capaldo K., Kashibhatla P., and Pandis S.N. Is aerosol production within the remote marine boundary layer sufficient to maintain observed concentrations? // *J. Geophys. Res.* 1999. N 104. P. 3483–3500.
24. Napari I., Noppel M., Vehkamäki H., and Kulmala M. An improved model for ternary nucleation of sulfuric acid-ammonia-water // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 116. N 10. P. 4221–4227.
25. Napari I., Kulmala M., Vehkamäki H. Ternary nucleation of inorganic acids, ammonia, and water // *J. Chem. Phys.* 2002. V. 117. N 18. P. 8418–8425.

M.Yu. Arshinov, B.D. Belan, D.V. Simonenkov. **Photochemical formation of microdispersion aerosol in atmosphere of a continental region.**

Renewed monitoring of ultrafine particles in 2005 confirmed the presence of a consistent bell-shaped diurnal pattern in their concentration. An estimate of rate of new particle formation due to gas-to-particle conversion was done based on the diurnal behavior of nanoparticle concentration. Predicted concentrations of major aerosol precursors have been calculated with use of data set of parameters measured at TOR-Station of IAO SB RAS. Rough estimate of nanoparticle growth rate has been done.