

Л.С.ИВЛЕВ

**Химический
состав
и структура
АТМОСФЕРНЫХ
АЭРОЗОЛЕЙ**



ЛЕНИНГРАДСКИЙ ОРДЕНА ЛЕНИНА
И ОРДЕНА ТРУДОВОГО КРАСНОГО ЗНАМЕНИ
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ имени А. А. ЖДАНОВА

Л. С. Ивлев

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ



ЛЕНИНГРАД
ИЗДАТЕЛЬСТВО ЛЕНИНГРАДСКОГО УНИВЕРСИТЕТА
1982

Печатается по постановлению
Редакционно-издательского совета
Ленинградского университета

УДК 551.510+536.7

И в л е в Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. - Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982. Ил. - 36, табл. - 38, библиогр. - 241 назв. - 368 с.

В монографии рассмотрены основные источники аэрозольного вещества, механизмы распределения стоков и трансформации аэрозольных частиц в воздушной среде. Представлен обзор экспериментальных данных о структуре и химическом составе аэрозолей в чистой и загрязненной атмосфере и предложены аэрозольные модели атмосферы.

Книга предназначена для специалистов в области метеорологии, физики и химии атмосферы, атмосферной фотохимии, геохимии, а также для аспирантов и студентов старших курсов физических и географических факультетов университетов.

Р е ц е н з е н т ы:

акад. И.В.Соколов-Петрянов, канд.хим.наук Б.И.Огородников (Научно-исслед. физ.-хим. ин-т им.Л.Я.Карпова), канд. физ.-мат. наук А.В.Федьинский (Центр. аэролог. обсерв.), Сев.-Зап. территориальное управление по гидрометеорологии и контролю природной среды

И 1903040000 - 180 84-82
076(02) - 82

© Издательство Ленинградского университета,
1982 г.

В В Е Д Е Н И Е

Увеличение общей загрязненности атмосферы и связанные с этим глобальные изменения ноосферы и биосферы, в частности изменения климата Земли [15, 19], вызвали повышенный интерес к физико-химическим свойствам и структуре атмосферных аэрозолей. Аэрозоли, существенно влияя на изменения радиационного режима атмосферы и фазовых переходов в ней [19, 36], являются важнейшей компонентой загрязненной атмосферы. Количественные оценки роли аэрозолей в процессах, вызывающих изменения энергетического баланса в системе атмосфера – Земля, затруднены как в силу сложности корректного решения подобной задачи, так и в связи с большой неопределенностью наших сведений об атмосферных аэрозолях и чрезвычайно высокой изменчивостью их структуры.

Определенные сведения о структуре атмосферных аэрозолей требуются для решения теоретических [29, 81] и прикладных [10, 35, 56, 74] задач физики атмосферы и других областей науки и техники. В большинстве случаев при этом необходимо знание только отдельных характеристик аэрозолей: счетной или массовой концентрации, индикатрисы рассеяния, коэффициентов ослабления или поглощения света и т.д. Непосредственные измерения этих характеристик не всегда возможны, да и сами характеристики сильно варьируют по величине в зависимости от различных внешних условий. Поэтому в расчетах часто используются модельные представления об атмосферных аэрозолях или их характеристиках, которые позволяют по имеющимся у исследователя исходным данным получить требуемые параметры и характеристики.

Пространственная структура аэрозолей заметно изменяется во времени в результате процессов генерации, выведения из атмосферы и распространения в ней аэрозольных частиц. Но в действительности такое разделение условно, поскольку все три типа процессов взаимосвязаны. Если при рассмотрении аэрозолей ограничиваться определенным диапазоном размеров исследуемых частиц, необходимо помнить, что эти же процессы приводят к переходу частиц из одного диапазона размеров в другой и оказываются неразделимыми. Рассматривая физическую картину существования аэрозолей во всем диапазоне их размеров, следует выделить четвертый тип процессов – процессы трансформации спектра размеров аэрозольных частиц.

Задачу построения физической картины формирования аэрозольной структуры можно разделить на два этапа: 1) формирование пространственной глобальной структуры аэрозолей (массовой концентрации частиц) в результате действия первых трех типов процессов; 2) формирование локальной структуры аэрозолей в результате действия всех факторов. Полученные на втором этапе результаты можно использовать для уточнения характеристик процессов первых типов.

Процессы генерации аэрозольных частиц в основном определяют их физико-химические свойства и концентрацию в атмосфере. Эти процессы очень мало исследованы даже для наземных источников, а точность определения мощности различных источников не превышает порядка измеряемой величины.

В результате длительного существования аэрозольных частиц, их переноса, перемешивания и взаимодействия особенности физико-химических свойств частиц от различных источников нивелируются, и возникает тип аэрозолей, который называют фоновым. В разных слоях атмосферы характеристики фоновых аэрозолей претерпевают существенные изменения.

Процессы распространения и выведения аэрозолей из атмосферы определяются как метеорологическими (геофизическими) факторами, так и свойствами самих аэрозольных частиц. К процессам, которые определяются метеорологическими факторами, относятся упорядоченный конвективный и адвективный переносы частиц и в значительной степени их перемешивание в результате турбулент-

ной диффузии. (Для очень крупных частиц нельзя пренебрегать влиянием на диффузию массы частиц.) Индивидуальными свойствами частиц определяются в первую очередь такие процессы их выведения из атмосферы, как седиментация и осаждение на препятствиях.

В процессе распространения или выведения частиц из атмосферы масса и состав последних трансформируются в результате коагуляционного и конденсационного роста, а также гетерогенных реакций. Коагуляция, конденсация и гетерогенные реакции формируют спектр размеров частиц, определяя вид функции распределения частиц по размерам [21, 34]. Эти процессы вместе с процессами генерации обуславливают величину комплексного показателя преломления вещества аэрозольных частиц и их форму, т.е. определяют оптические свойства частиц [17].

Строгое математическое решение проблем, связанных с описанием всех процессов, определяющих формирование аэрозольной структуры, и построением полной аэрозольной модели, в настоящее время невозможно как из-за недостаточности знаний их характеристик, реализующихся в атмосфере, так и из-за чисто математических трудностей. На современном уровне знаний об атмосферных аэрозолях и при технических возможностях XX века представляется наиболее разумным создание аэрозольных моделей с использованием при этом всех имеющихся экспериментальных и теоретических результатов. Поэтому необходимо обобщить и проанализировать имеющиеся данные, объяснить основные закономерности и свойства аэрозольной структуры атмосферы. Несомненный интерес представляет лабораторное и натурное моделирование основных процессов, которые определяют химический состав, структуру атмосферных аэрозолей и их физико-химические свойства.

По механизмам образования вещества диспергированной фазы аэрозолей, в значительной степени определяющим их физико-химические свойства, можно выделить три основных типа процессов: 1) конденсационно-коагуляционные, в том числе гетерогенная нуклеация, 2) химические реакции и 3) диспергирование аэрозольного вещества. Для аэрозолей конденсационного происхождения спектр размеров частиц начинается от размеров, определяемых несколькими атомами или молекулами, т.е. от 1 нм. Максимум распределения таких частиц определяется интенсивностью процесса

генерации аэрозольного вещества, степени его пересыщения в среде и временем жизни частиц. В большинстве случаев этот максимум находится в диапазоне при $r = 0,05 \pm 0,30$ мкм. Частицы конденсационного происхождения в атмосфере далеко не всегда становятся ядрами конденсации. Их счетная концентрация в приземном слое атмосферы колеблется от 10^5 до 10^3 см⁻³. (Величины счетной концентрации, выходящие за границы указанных значений, наблюдаются только в условиях сильного загрязнения воздуха.) Массовая концентрация частиц конденсационного происхождения редко превышает 50 мкг/м³. Конденсационные аэрозоли образуются также в результате газофазных химических реакций окислов азота, серы, органических соединений между собой и с другими атмосферными газами. Однако при наличии в атмосфере аэрозольных частиц с газофазными реакциями успешно конкурируют гетерогенные химические реакции. Образующиеся в результате этих реакций частицы могут существенно отличаться характеристиками от аэрозолей чисто конденсационного происхождения. Их модальные радиусы будут несколько больше: 0,15–0,80 мкм, счетная концентрация в приземном слое от 10^4 до 10^3 см⁻³, а массовая может достигать нескольких миллиграмм на кубический метр воздуха.

Частицы дисперсионного происхождения, образующиеся в результате разрушения поверхности или всего объема сплошных твердых или жидких тел, имеют максимум распределения по размерам обычно в области $r \geq 1$ мкм. Правда, в случае диспергирования растворов может происходить испарение растворителя и тогда максимум распределения частиц по размерам может сдвигаться в область $r \leq 1,0$ мкм. Такой процесс происходит, например, при диспергировании морской воды и скоростях ветра около 7 м/с и более. Верхний предел размеров частиц дисперсионного происхождения определяется возможностью длительного их существования в атмосфере (более часа) и находится в области $r \leq 10^2$ мкм. Счетная концентрация частиц дисперсионного происхождения может изменяться от их полного отсутствия до $10^4 - 10^5$ см⁻³. При счетных концентрациях таких частиц $> 10^4$ см⁻³ массовая концентрация достигает нескольких миллиграммов в одном кубометре воздуха, на несколько порядков превышая массовую концентрацию конденсационных аэрозолей.

Дисперсионные аэрозоли, исключая аэрозоли, образующиеся при разбрызгивании воды на морской поверхности, менее гигроскопичны, чем конденсационные. Однако значительная доля более мелких частиц конденсационного происхождения при длительном совместном существовании захватывается крупными частицами дисперсионных аэрозолей: образуются частицы смешанных аэрозолей [110], спектр размеров которых подобен спектру размеров аэрозолей дисперсионного происхождения.

Так как физические и физико-химические свойства частиц аэрозолей в первую очередь определяются их размерами, то классификация аэрозольных частиц по этому параметру является важнейшей. Рациональной классификацией является разбиение частиц на три большие группы: $r < 0,1$; $0,1 \leq r \leq 1,0$; $r > 1$ мкм. В физике аэрозолей эти группы соответственно называются мелкодисперсной, среднедисперсной и грубодисперсной фракциями. В метеорологии первая группа называется частицами Айткена, или ядрами конденсации, — по способу обнаружения частиц с помощью регистрации капель, образующихся при сильном пересыщении воздушной среды, в которой частицы находятся [110], впервые примененному Дж. Айткеном. Вторая группа называется большими частицами, или частицами Ми [34]. Рассеяние видимого света на этих частицах хорошо описывается с помощью теории, развитой Г.Ми. Другим фактором, определившим выделение частиц довольно узкой области размеров в отдельную группу, является соизмеримость длины свободного пробега молекул воздуха в приземном слое с порядком размеров этих частиц.

Счетная концентрация гигантских частиц обычно очень мала ($N < 1 \text{ см}^{-3}$), но зато их массовая концентрация может определять общую массовую концентрацию аэрозолей.

В табл.1 приведены классификация частиц атмосферных аэрозолей, их роль в основных метеорологических явлениях и соотношение между количеством частиц и их массой на основании данных Х.Юнге, полученных для относительно чистого воздуха в приземном слое на континенте [110].

Аэрозоли, в значительной степени определяющие многие атмосферные процессы и явления, представляют собой важнейший объект исследований практически во всех областях науки об атмос-

Классификация и роль аэрозольных частиц в атмосферных процессах

Параметры, процессы	Класс частиц					Грубодисперсные (гигантские)
	Малые ионы	Большие ионы	Ионы Ланжевена	Среднедисперсные (большие)		
				Мелкодисперсные частицы (ядра Айткена)		
Радиус, мкм	10^{-4}	10^{-3}	10^{-2}	10^{-1}	10^0	10^1
Относительное количество, %			90-93	9,9-7,0	0,1-1,0	
Относительная масса, %			0-20	1-31	49-99	
Электрические	Проводимость воздуха			Объемный заряд		
Конденсационно-коагуляционные					← Активные ядра конденсации →	
				← Поглощение излучения →		
Оптические					← Атмосферная дымка →	
					← Рассеяние излучения →	
Химические					← Продукты фотохимических реакций →	
					← Стоки примесных газов →	
					← Реакционная среда (капли) →	

фере. Наиболее изучена роль аэрозолей в процессах облако- и осадкообразования [34, 70].

В последние годы выполнено огромное количество исследований по оптике атмосферных аэрозолей, результаты которых частично обобщены в ряде монографий [29, 36, 77]. Однако эти результаты приводят к выводу о том, что без априорных знаний микроструктуры аэрозолей оптические измерения не дают полностью однозначного ответа о состоянии аэрозолей в момент измерений. Достаточно определенно доказано, что в атмосферных оптических явлениях в видимой области спектра важную роль играют не только большие частицы, но и гигантские.

Относительно мало исследований о роли аэрозолей в явлениях атмосферного электричества. Здесь два момента определяют роль аэрозолей: 1) мелкодисперсные частицы (ионы) в значительной степени обеспечивают проводимость воздуха, а среднедисперсные и грубодисперсные, захватывая эти ионы, резко понижают проводимость воздуха; 2) аэрозольные частицы с $r \geq 0,1$ мкм, получившие в результате различных физических процессов заряд определенного знака, могут довольно длительное время сохранять его и, следовательно, способствовать процессам разделения зарядов в пространстве.

В химии атмосферы роль аэрозолей определяется тем, что последние являются конечными продуктами различных химических и фотохимических реакций; средой, в которой проходят реакции; катализаторами ряда химических реакций, которые в чистой газовой среде при атмосферных условиях не идут [105, 128]. Аэрозольные частицы, являющиеся конечными продуктами химических реакций в нижней атмосфере, легко выводятся из атмосферы облаками и осадками, а в верхней атмосфере могут являться важным фактором в изменении радиационного режима атмосферы.

Из сказанного видно, что, как уже было отмечено, из-за большой неопределенности наших знаний о ряде физических и химических характеристик атмосферных аэрозолей, а также из-за очень больших вариаций этих характеристик, многие утверждения о роли аэрозолей в различных физико-химических процессах в атмосфере пока не имеют точных количественных оценок.

Задача, стоявшая перед автором этой монографии, заключалась в создании модели атмосферных аэрозолей для решения уравнений переноса излучения в видимой и инфракрасной областях спектра в земной атмосфере при различных метеорологических условиях.

Автор начал с анализа и обобщения экспериментальных данных о микроструктуре атмосферных аэрозолей и создания на их основе аэрозольных моделей. Этот путь оказался чрезвычайно трудным. Модели получались сложными, а главное, не всегда соответствовали модельным оптическим характеристикам и общепринятым представлениям, так как микрофизическая аппаратура не всегда позволяет измерять те параметры аэрозолей, которые ответственны за соответствующие оптические характеристики (неполный спектр размеров частиц, испарение и другие изменения микроструктурных характеристик до момента их измерения и т.д.), переход к оптическим характеристикам аэрозолей делался некорректно из-за незнания показателя преломления вещества частиц, пренебрежения их несферичностью и т.д., неправомерно сравнивались результаты локальных микроструктурных измерений аэрозолей с их интегральными оптическими свойствами.

Эти обстоятельства заставили автора углубленно заняться проблемой соответствия оптических и микроструктурных характеристик атмосферных аэрозолей. Это было тем более важно, что развитие дистанционных методов зондирования атмосферы, особенно лазерного зондирования за последние 10 лет поставило перед исследователями задачу определения микроструктурных характеристик аэрозолей по оптическим данным. Решение обратной задачи оптики аэрозолей вызвало необходимость получения априорной информации о микроструктурных характеристиках аэрозолей. На этой основе у автора возник тесный творческий контакт с коллективом сотрудников Института оптики атмосферы СО АН СССР. Участие автора и руководимого им коллектива в Комплексном энергетическом эксперименте (КЭНЭКС), а также в Атлантическом тропическом эксперименте (АТЭП-74) в семидесятых годах позволило накопить большой экспериментальный материал по микроструктурным характеристикам атмосферных аэрозолей. В результате при подготовке собранного автором материала к публикации оказалось, что

весь материал не укладывался в рамках традиционных схем. Поэтому автор решил разделить свою работу на микрофизическую и оптическую части. Это было оправдано и тем, что ряд вопросов, рассматриваемых в настоящей монографии, не находит еще большого интереса у специалистов в области оптики атмосферы, в то время как большинство специалистов в области изучения аэрозолей как объекта метеорологических исследований далеки от вопросов оптики аэрозолей.

Однако даже в значительно более узкой по тематике монографии автору пришлось затронуть вопросы, в которых он не обладает достаточным опытом собственных исследований, поэтому он в ряде разделов ограничился обзором соответствующей литературы. Естественно, что монография в определенной степени – обобщающий проблему обзор. Экспериментальный материал, использованный в этой работе, получен сотрудниками лаборатории физики аэрозолей Ленинградского государственного университета С.Д.Андреевым, В.И.Дмоховским, В.М.Жуковым, В.В.Решетниковым, А.Ю.Семовой, В.К.Соломатиним, научным сотрудником Главной геофизической обсерватории им. А.И.Воейкова В.И.Ивановым, научным сотрудником Ленинградского гидрометеорологического института Е.Г.Головиной, а также дипломантами Н.О. Григоровым, М.И.Коноваловым и другими. Ряд экспериментальных исследований был совместно выполнен со старшим научным сотрудником НИФХИ им. Л.Я.Карпова Б.И.Огородниковым, с руководителем лаборатории ЦАО А.В.Федынским. В написании раздела о коагуляции аэрозолей большую помощь оказали старший научный сотрудник Главной геофизической обсерватории им. А.И.Воейкова Ю.А.Довгалоук и старший преподаватель Новгородского политехнического института О.А.Одинцов.

Фотохимические исследования проводились совместно с научными сотрудниками Ленинградского гидрометеорологического института и Научно-исследовательского института аналитической химии В.Г.Сиротой, В.Н.Колбенковым, С.Н.Хворостовским и другими. Автор глубоко признателен всем названным коллегам. Искреннюю благодарность автор выражает также профессору Ленинградского гидрометеорологического института В.Г.Морачевскому, который внимательно прочитал первоначальный вариант монографии, указал на ряд ошибок и неточностей в тексте.

Автор надеется, что эта работа принесет определенную пользу тем, кто интересуется вопросами химии и структуры атмосферных аэрозолей.

Г л а в а I

ИСТОЧНИКИ АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ И ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННАЯ СТРУКТУРА ИХ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА

Содержание аэрозолей в атмосфере обусловлено не только вкладом источников разной мощности (интенсивности поступления аэрозолей), а также такими факторами, как место образования аэрозолей в атмосфере, характеристики воздушных потоков, облаков и осадков, но и скоростью выведения этих аэрозолей из атмосферы, которая, в свою очередь, зависит от спектра размеров и химического состава генерируемых частиц. Кроме того, источники аэрозольных частиц определяют (по крайней мере вблизи от них) концентрацию, дисперсность и химический состав аэрозолей в атмосфере.

Физико-химические свойства аэрозолей существенно зависят от того, как распределены химические соединения в частицах разных размеров. В частности, оптические свойства характеризуются в первую очередь химическим составом больших частиц.

Поскольку основная масса аэрозольных частиц содержится в нижних слоях атмосферы, то и такие важные климатообразующие факторы, как влияние на оптическую прозрачность атмосферы и поглощение коротковолновой солнечной радиации, определяются свойствами аэрозолей нижних слоев, являются их наиболее нестабильной и изменчивой частью. Поэтому представляет интерес установить, можно ли обнаружить определенные закономерности в химическом составе аэрозолей в нижних слоях атмосферы и какова роль

местных источников в формировании глобального аэрозольного фона. Очевидно, что если аэрозольные частицы местного происхождения способны долго существовать и переходить в более высокие слои атмосферы, то это приведет к росту концентрации аэрозольного фона. Следовательно, в этом случае можно говорить о росте влияния аэрозолей местного происхождения и, в частности, антропогенных аэрозолей на климат Земли. Для протяженных и постоянно действующих источников, таких, как почвы и морская поверхность, глобальный характер химического состава частиц и влияния их на радиацию очевиден.

Для проблем, связанных с облако- и осадкообразованием особый интерес представляет задача определения пространственно-временной структуры ядер конденсации и кристаллизации. В частности, необходимо знание концентрации и дисперсности частиц морской соли и сульфатов.

§ 1.1. Глобальные оценки мощности источников аэрозолей

Полной и достаточно точной инвентаризации всех источников аэрозольных частиц до настоящего времени не проведено. Оценки мощности большинства источников выполнены с точностью до порядка измерения величины.

Основными источниками аэрозолей являются почвы, растения, поверхность морей и океанов, вулканы, метеоритные потоки, лесные пожары, химические и фотохимические реакции в атмосфере, хозяйственная деятельность человека. По оценкам С.Дэвиса мощность природных источников аэрозолей составляет $2,31 \cdot 10^9$ т/год, из которых $1,10 \cdot 10^9$ т/год приходится на солевые частицы из океана [74]. (Последние существуют в атмосфере не более нескольких дней, так как быстро вымываются осадками.) Мощность антропогенных источников аэрозолей оценена им в $2,96 \cdot 10^8$ т/год, т.е. несколько больше 10% от общей мощности источников.

Химические и фотохимические реакции в атмосфере ответственны за появление мелкодисперсной фракции вторичных аэрозолей. Аэрозольные частицы образуются из продуктов реакций сернистого газа, органических соединений, аммиака, сероводорода, окислов

азота и некоторых других газов с окислителем типа озона, а также с водяным паром и солевыми аэрозольными частицами.

Верхний и нижний пределы количества углеводов, выбрасываемых в атмосферу, составляют $(0,72 \pm 2) \cdot 10^8$ т/год. Около $1,8 \cdot 10^7$ т/год поступает в атмосферу от стационарных источников США. Содержание очень мелких частиц ($r < 2$ мкм) составляет примерно 22% от общего количества, что равно $4 \cdot 10^6$ т/год. По Е.Гольдбергу эта величина для земного шара в целом равна $1,2 \cdot 10^7$ т/год. В Отчете Национальной администрации по контролю загрязнения воздуха в США приведен общий выброс органических веществ, равный $2,9 \cdot 10^7$ т/год. Можно предполагать, что 75% этого количества не метан, а более сложные соединения, которые, возможно, переходят в аэрозольное состояние (вторичные аэрозоли). В Отчете Комиссии по исследованию критических проблем окружающей среды приведено значение $9 \cdot 10^7$ т органических соединений, что является, вероятно, верхним пределом [74].

Весьма эффективным источником мелкодисперсных фракций органических аэрозолей является растительность. Согласно Ф.Венту, биосфера ежегодно выделяет в атмосферу около $0,2 \cdot 10^9$ т терпеноподобных или слабо окисленных углеводов, что создает естественный фон $\sim 3-6$ мкг/м³ [237].

В последние годы активно обсуждается гипотеза об образовании органических веществ и соединений серы из морских растений и поверхностной пленки океана. По оценке Дж. Ловелока в атмосферу выделяется 10^8 т/год диметилсульфида ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) морскими водорослями, листвой и почвой. Д. Хитчкок подверг критике эту оценку. По его данным диметилсульфида выделяется не больше $(2+5) \cdot 10^6$ т/год. Следовательно, более важен учет выделения сероводорода анаэробными бактериями [181].

Мощность различных источников серы определяется следующими цифрами: океан вносит 130, процессы сжигания — 150, вулканы — 2 Мт/год. Мощность процессов гниения и выделения серы бактериями (в виде H_2S) точно не установлена. Общая интенсивность выделения серы, приведенной к $[\text{SO}_4]^{-2}$, 550 Мт/год. Интенсивность процессов вымывания сульфатных аэрозолей осадками оценена такими цифрами: над океаном — 217, над сушей — 258 Мт/год.

Остальные 75 Мт/год должны удаляться из атмосферы с помощью других процессов – сухого выпадения и растворения.

Источниками выделения в атмосферу сернистого газа, кроме вулканов, являются промышленные предприятия (10^8 т/год), а сероводорода – в основном растительность. Оценка выделяемого растительностью и вулканами сероводорода весьма неопределенна. Можно предполагать, что порядок величины выделяемой массы тот же, что и для сернистого газа. В перерасчете на $[\text{SO}_4]^{-2}$ газовые источники дают $\sim 4 \cdot 10^8$ т/год.

Еще менее определены оценки мощности источников окислов азота и аммиака: 10^7 – 10^8 т/год. Причем лишь часть упомянутых газов (около 15+30%) идет на образование аэрозольных частиц.

Е.Гольдберг оценил скорость образования сульфатов в атмосфере вследствие сгорания ископаемого топлива, сравнив содержание сульфатов в ледниках в настоящее время и в те периоды, когда влияние человека отсутствовало, как $1,3 \cdot 10^8$ т/год. Ж.Петерсон и Х.Юнге дают величину $2 \cdot 10^8$ т/год [74].

Объем промышленного выброса сернистого газа и окислов азота за последние 20 лет в связи с переходом на сжигание газов вместо угля заметно увеличился. Причем большое количество этих газов окисляется до ангидридов кислот и растворяется в облачных каплях. (Попытки определить источники серы по измерениям изотопа ^{34}S не дали обнадеживающих результатов из-за сильной перемешанности сернистых соединений от разных источников.) Время жизни SO_2 в тропосфере составляет от одного часа до нескольких дней, а сульфатных частиц – около одной-двух недель. Переход SO_2 в SO_4^{-2} происходит неполностью, что подтверждается нелинейностью отношения $[\text{SO}_2]/[\text{SO}_4]^{-2}$. Превращение его в SO_4^{-2} происходит в процессе переноса SO_2 на большие расстояния. О слабой растворимости SO_2 в воде и медленном его переходе после этого в сульфаты свидетельствует тот факт, что концентрация SO_2 с высотой изменяется значительно медленнее, чем концентрация водяного пара. Большинство измерений $[\text{SO}_4^{-2}]$ свидетельствует о континентальном происхождении сульфатов. Например, отношение $[\text{SO}_4]^{-2}/[\text{Na}]$ в атмосфере Северной Атлантики изменяется от 0,54 до 20, в то время как для морской воды это отношение равно 0,25. Так как значительная часть соединений серы ан-

тропогенного происхождения, то наблюдается заметное уменьшение ее концентрации летом и увеличение зимой, когда возрастает интенсивность выбросов сернистых соединений различными теплоэнергетическими объектами. В приземном слое и в тропосфере на высотах от 50 до 3000 м обнаруживается слабая зависимость концентрации сернистых соединений от высоты, а в нижележащем слое концентрация выше при устойчивом состоянии атмосферы. Указанные закономерности хорошо объясняются особенностями распространения выбросов сернистых соединений промышленного происхождения. Оценка времени жизни SO_2 вблизи источников равна $\tau \approx 10$ ч, причем концентрация сульфатов редко превосходит концентрацию SO_2 .

Разные оценки времени жизни SO_2 в нижней атмосфере объясняются различными условиями окисления сернистого газа и превращения его в аэрозольные частицы.

Окислы азота и группа аммония NH_4^+ имеют в основном антропогенное происхождение: $\text{NO}_x - 3 \cdot 10^7$, $\text{NH}_4^+ - 13 \cdot 10^7$ т/год; NO активно участвует в образовании фотохимических аэрозолей, NO_2 растворяется в воде и в результате реакции окисления образует HNO_3 . Вертикальный градиент HNO_3 такой же, как у H_2O , тогда как содержание NH_3 с высотой уменьшается значительно медленнее. Это можно считать доводом в пользу утверждения, что большая часть NH_3 образует сульфат аммония. Локальное отношение $[\text{NO}_3]/[\text{NH}_3]$ для воздушного бассейна над городом составляет 0,91 – 1,4, т.е. на NH_4NO_3 в этом случае приходится 10–15% от всей массы аэрозолей для частиц с $r < 5$ мкм (примерно 10–14 мкг/м³).

Скорость образования нитратных загрязнений оценивалась Ж.Петерсоном и Х.Юнге по составу продуктов сгорания ископаемого топлива как $3,5 \cdot 10^7$ т/год. Примерно такие же величины приводятся в работах [11, 74, 76].

Количество образующихся вторичных аэрозолей и их химический состав известны далеко не полностью. Исследования фотохимических аэрозолей показали, что они состоят в основном из окислов металлов, солей нитратов и сульфатов, азотной кислоты и воды. Сульфаты и нитраты, входящие в органические аэрозоли, образуются при фотоокислении SO_2 и NO_2 и составляют примерно