

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.Фединский (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.

ВВЕДЕНИЕ

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, степенью 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 озоливыми 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. Кинге, 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					
	Малые ионы	Большие ионы		Ионы Ланжевена		
		Мелкодисперсные частицы (ядра Айткена)		Среднедисперсные (большие)		
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	I-3I		49-99
Электрические	Проводимость воздуха			Объемный заряд		
Конденсационно-коагуляционные				← Активные ядра конденсации →		
Оптические				← Поглощение излучения →		
				← Атмосферная дымка →		
				← Рассеяние излучения →		
				← Продукты фотохимических реакций →		
Химические				← Стоки примесных газов →		
				← Реакционная среда (капли) →		

пере. 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 микро-структуры 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 среднелдисперсные 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 (КЭНЭК), а также в Атлантическом тропическом эксперименте (АТЭП-74) в семидесятых годах позволило накопить ооольшой 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, Б.Л. Дмоховским, В.М. Жуковым, в.В. Решетниковым, А.Ю. Семовой, В.К. Соломатинным, 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. Федыньским. В написании раздела о коагуляции аэрозолей большую помощь оказал: старший научный сотрудник Главной геофизической обсерватории им. А.И. Воейкова И.А. Довгалак 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 измеряемой 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].

Бесыма эффективным источником мелкодисперсных фракций органических аэрозолей является растительность. Согласно Ф.Венту, биосфера ежегодно выделяет в атмосферу около $0,2 \cdot 10^9$ т терпеноидных 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. Довелока в атмосферу выделяется 10^8 т/год диметилсульфида ($(\text{CH}_3)_2\text{S}$) морскими водорослями, лиственной 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 $[SO_4]^{-2}$ 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 $[SO_2]/[SO_4]^{-2}$. 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 $[SO_4^{-2}]$ свидетельствует о континентальном происхождении сульфатов. Например, отношение $[SO_4]^{-2}/[Na]$ 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-

тропического 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

55% от общей массы возникающих аэрозолей. Двуокись серы оказывает влияние на фотообразование органических аэрозолей: малые концентрации SO_2 подавляют образование аэрозолей, а большие усиливают. Параллельно с образованием органических аэрозолей возникает серная кислота. Большая часть органического вещества в фотохимических аэрозолях, составляющая 25-30% от общей массы, относится к моно- и дикарбоновым кислотам.

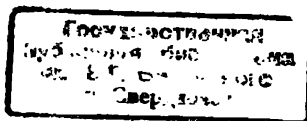
Образование аэрозольных частиц из сернистых соединений и окислов азота в загрязненной атмосфере по Х.Юнге происходит тремя основными способами.

1) Фотохимическое окисление и гетерогенные газовые реакции происходят в засушливых районах и высоких олях тропосферы. По Р.Коксу скорость конверсии сернистого газа составляет 0,03% от SO_2 , окисляемого за 1 ч в чистом воздухе фотохимическим путем [146]. Ж.Брикар показал, что если концентрация SO_2 в воздухе сильно возрастает, то достигается уровень насыщения, выше которого образование частиц не зависит от концентрации SO_2 [125].

Смесь кислорода, азота и следов сернистого газа при коротковолновом облучении не образует аэрозольные частицы, тогда как в присутствии NO_2 и N_2O оно происходит. Ж.Брикар считает, что прямое фотоокисление SO_2 не дает достаточного числа ядер конденсации, и для образования аэрозольных частиц необходимо присутствие NO_2 .

Сходные фотохимические реакции происходят также с терпенами, выделяющимися из растительных веществ. Представляет интерес исследование возможности окисления гидрокарбонатов до углерода. Если такого рода реакции в атмосфере происходят, то установится понятная корреляция между содержанием сульфатов в атмосфере и поглощением солнечной радиации.

2) Каталитическое окисление в присутствии тяжелых металлов в большой степени зависит от присутствия подходящих катализаторов (ионов тяжелых металлов) и может быть достаточно быстрым в сильно загрязненном воздухе. При определенных значениях pH процесс прекращается. Реакция проходит как в сухом воздухе, так и в облачных каплях.



8088481
с

3) Реакция аммония с двуокисью серы в присутствии жидкой воды (реакция облачных капель) зависит от поступления NH_3 . Если значение pH поддерживается достаточно высоким, например вследствие поступления NH_3 из газовой фазы, то реакция может продолжаться. Аммиак и аммиачные соединения являются, в свою очередь, продуктами процессов сгорания и распада органического вещества (в особенности животного происхождения). Механизм образования сульфата аммония эффективен только в присутствии жидкой воды, т.е. в атмосферных слоях, где существуют облака и туманы. Модельные расчеты показывают, что скорость окисления в облачных каплях равна 12% SO_2 в 1 ч. Измерения с самолетов содержания частиц $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ показывают, что максимум концентрации сульфатных частиц часто наблюдается под нижней границей облака. Частицы сульфата аммония могут оставаться взвешенными в воздухе после испарения капель облаков и туманов.

Начальные ядра сульфата аммония имеют радиус примерно $3 \cdot 10^{-8}$ см, такие ядра переходят в капли с размером 10^{-6} см. Так как время жизни сульфатных частиц больше времени жизни газовых компонентов, из которых они образуются, то этот механизм может существенно влиять на глобальное содержание аэрозолей.

Кроме серной и азотной кислот и их солей в атмосфере могут образовываться также соляная кислота и ее соли. Этот процесс происходит в результате освобождения с поверхности моря хлора в газообразной фазе. Количество хлора, выделяемого в атмосферу, не рассчитывалось.

Не упоминается в литературе возможность фотохимических и химических реакций образования атомов углерода. Такой процесс может происходить в результате неполного сгорания углеводородов (их обугливание). Предполагается, что этот процесс не может происходить в атмосфере, так как для него потребуются высокая температура (около 700°C). Однако присутствие сильных катализаторов (солей и окислов различных металлов), а также сильных окислителей (возбужденных атомов кислорода, озона, различных кислот), коротковолнового солнечного освещения, вероятно, может приводить к возникновению реакции окисления углеводородов и образованию смол и сажи.

Морская поверхность вносит в глобальное массовое содержание атмосферных аэрозолей не менее 10-20% частиц. Е.Эрикссон оценивает общее количество соли, поступающей в атмосферу, более чем в 10^9 т/год. Большинство частиц быстро возвращается в океан, и только 10^8 т оседает на суше. Химический состав этих частиц соответствует примерно химическому составу сухого остатка морской воды: NaCl - 78; MgCl_2 - 11; $\text{CaSO}_4, \text{Na}_2\text{SO}_4, \text{K}_2\text{SO}_4$ - 11%.

Роль морских солей в создании глобальной картины атмосферных аэрозолей довольно ограничена. В частности, по вертикали они распространяются только до высоты 1-2 км, так как активно участвуют в образовании облачных капель. Б.Мейсон полагает, что одна десятая часть ядер конденсации облачных частиц состоит из морской соли, а остальная представляет собой смесь продуктов природных и антропогенных пожаров [70]. Данные по концентрации (коэффициенту обогащения $[X]/[\text{Na}]$) в морских аэрозолях таких элементов, как Fe, Cu, Zn, Sr, показывают, что аэрозольное вещество не может образовываться только из поверхностной пленки морской воды. Коэффициент обогащения сильно зависит от размера частиц. Например, отношение содержания органических веществ к содержанию Na растет с уменьшением размеров частиц. Для всех перечисленных компонентов, а также для C, P, NO_3^- наблюдается повышенное содержание этих элементов в микрослое (100-150 мкм).

Часть органического вещества морского происхождения выносятся в атмосферу в составе морских солевых частиц. Содержание углерода в аэрозольных частицах морской соли изменяется от 0,15 до 0,47 мкг/м³ с отношением $[\text{C}]/[\text{NaCl}]$, равным 0,01-0,03 при концентрациях морской соли больше 9 мкг/м³. При уменьшении концентрации соли до 2,5 мкг/м³ отношение $[\text{C}]/[\text{NaCl}]$ возрастает до 0,19, что подтверждает гипотезу о выделении органических веществ высыхающими морскими водорослями. Исследования состава и структуры морских аэрозолей В.Гиддингсом и М.Бейкер показали, что частицы дымки покрыты органической пленкой, состоящей, вероятно, из омыленных жирных кислот и белков, а не жирных кислот, как предполагалось ранее. Концентрация органического вещества дымки такова, что образование монослоя в результате простой адсорбции из воздуха маловероятно. Следует предположить,

что эти частицы образуются при диспергировании поверхностного слоя океана.

До настоящего времени неясны все механизмы выделения аэрозольного вещества океаном. Так, В.С.Савенко, основываясь на кинетической теории конденсированных состояний Я.И.Френкеля, рассмотрел возможность переноса ионов из воды в газовую среду. По

его мнению, такой перенос реален и может быть одним из механизмов выделения в атмосферу ряда ионов [83], участвующих в образовании атмосферных аэрозолей. Р.Лемлих полагает, что растворимое вещество разделяется внутри жидкости и удаляется путем адсорбции на поверхности пузырьков [193]. В.Д.Корж показал, что интенсивность испарения электролитов из морской воды определяется их относительной концентрацией [83]. Явление фракционирования обусловлено различием поверхностной и объемной концентраций солей в морской воде. Фракционирование морских солей возможно при замерзании морской воды. Образующиеся при этом кристаллы льда состоят из чистой воды, а растворы солей, обладающие разной растворимостью, вытесняются в ячейки между кристаллами. Соли из перенасыщенного раствора выделяются в такой последовательности: углекислый кальций (CaCO_3), сульфаты, в

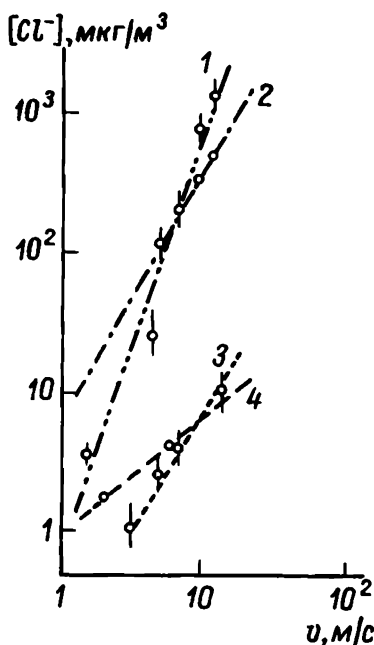


Рис.1. Зависимость концентрации хлоридов в приземном слое от скорости ветра на побережье Черного (1), Японского (2), Балтийского (3), Баренцева (4) морей.

основном в виде мирабилита $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10 \text{H}_2\text{O}$, и после всех хлористый натрий (NaCl). Так как выветривание солей из льда может происходить в процессе их вымерзания, то будет наблюдаться

обогащение аэрозолей частицами, содержащими $[Ca]^{+2}$ и $[SO_4]^{-2}$.

Процесс выноса морских солей в атмосферу при срыве водных капель и пузырей с гребней волн подробно обсуждался в работах [9, 110]. Следует отметить, что особенно интенсивное образование частиц, содержащих морские соли, происходит в прибрежной зоне как в результате прибойного разбрызгивания морской воды, так и выделения солей с поверхности песка и камней при их обсыхании. Интересные данные о зависимости концентрации морских аэрозолей от скорости ветра для разных водных бассейнов приведены в монографии О.П.Петренчук (рис.1) [76].

Вулканы при извержениях выбрасывают в атмосферу колоссальное количество дыма и пепла: до $75 \cdot 10^6 \text{ м}^3$ ($\sim 2,0 \cdot 10^8 \text{ т}$ вещества). Часть этих частиц вместе с газами вулканического происхождения может подниматься в стратосферу, на высоту более 20 км. Самые мелкие частицы сохраняются в стратосфере несколько лет. Несмотря на эпизодичность вулканических извержений, можно оценить их среднегодовую мощность величиной порядка $(1+4) \cdot 10^8 \text{ т}$. Кроме того, следует учесть, что сернистый газ, выбрасываемый в стратосферу, вступает в фотохимические реакции и также образует аэрозольные частицы. Для приближенной оценки можно предположить, что в стратосферу его попадает $\sim 10^7 \text{ т/год}$. По ходу аккумуляции монтмориллонита в осадочных морских породах Е.Гольдберг оценил выброс продуктов вулканических извержений в атмосферу величиной $1,5 \cdot 10^8 \text{ т/год}$ [74]. Наименьшее значение равно $2,5 \cdot 10^7 \text{ т/год}$.

Роль вулканов в общем загрязнении атмосферы иногда существенно преувеличивается. Хотя очевидно, что наиболее мощные извержения вулканов действительно сильно загрязняют верхние слои атмосферы, но для нижних слоев вулканы как загрязнители имеют лишь локальное значение. Р.Кейдлом были сделаны оценки среднегодового вулканического загрязнения соответственно тропосферы и стратосферы некоторыми соединениями: HCl - $7,5 \cdot 10^5$ и $2,8 \cdot 10^4$; HF - $2,8 \cdot 10^4$ и $1,4 \cdot 10^3$; SO_2 - $7,5 \cdot 10^6$ и $2,8 \cdot 10^5 \text{ т/год}$. По мнению Р.Кейдла, фреоны дают хлора и фтора значительно больше. Очевидно, роль паров HCl и HF в образовании глобального фона аэрозолей ничтожна так же, как и роль SO_2 вулканического происхождения в тропосфере [105].

Вулканическая пыль, судя по некоторым данным, может даже в тропосфере присутствовать достаточно длительное время. По крайней мере в ледниковых отложениях Антарктиды обнаружена вулканическая зола, которая была перенесена на расстояние не менее 4000 км, причем возраст исследованных отложений составлял от 1,8 до 16 млн. лет.

Ф.Фольцем приведена оценка общего количества вулканического вещества в стратосфере в период после извержения вулкана Агунг - $1,3 \cdot 10^7$ т. Инъекция вулканической пыли и SO_2 происходила в основном в северном полушарии в зоне широт $40-58^\circ$. Через два месяца после извержения вулкана наблюдались аэрозольные слои в глобальном масштабе на высоте 15 (в Арктике) и 20 (на экваторе) км. Время пребывания этих вулканических продуктов в атмосфере составляло примерно один год.

Относительно недавнее извержение вулкана Этна позволило оценить роль вулканических загрязнений в районе, где высок уровень антропогенных загрязнений. Анализ проб, взятых в июне 1973 г. с помощью сканирующего электронного микроскопа и рентгенофлуоресцентным методом показал, что загрязнение атмосферы элементами Cd , Hg , Cu , Zn - одного порядка, элементом Sc - значительно больше, а элементом Pb - значительно меньше, чем в результате человеческой деятельности.

Химический анализ дыма и пыли для разных вулканов показывает преимущественное содержание соединений кремния - 60-80, сульфатов - 30-10, кальцитов - 3-10, соединений алюминия - 0-20; железа - 1-10%. Химический состав продуктов вулканических выделений для разных вулканов различен (табл.2, 3). Е.Мроз, исследовавший с помощью забора проб импактором и нуклеопор-фильтрами продукты деятельности вулкана Химаеу (Исландия), отмечает обогащенное содержание в аэрозолях таких элементов, как Br , Se , Sb , Zn [208]. Анализ проб частиц, взятых из эруптивных газов вблизи вулкана Гекла, позволил предположить, что основная масса частиц состоит из осколков лавы, но присутствуют и такие кристаллические соединения, как сульфаты кальция и аммония, а также мелкие сферические включения.

Р.Кейдлом было замечено, что частицы, собранные из газов вулкана Килауэа до и после извержений, имели намного большее

Т а б л и ц а 2

Коэффициенты обогащения EF различных элементов
в аэрозольном веществе при извержениях вулканов
относительно их содержания в земной коре

Элемент	Вулкан							
	Изал-ко	Хима-еу	Кила-уза	Май-он	Аре-нал	Этна	Толба-чикский	Авгус-тин
K	0,056	-	-	-	0,030	8,9	-	0,43
Na	0,19	-	-	0,040	0,080	15,0	1,9	1,3
Mg	0,30	-	-	0,27	0,13	-	-	0,78
Mn	0,026	-	-	-	-	5,9	-	0,78
Sc	-	0,90	-	-	-	0,30	1,6	1,5
La	-	0,40	-	-	-	-	4,1	0,69
V	-	-	-	-	-	2,4	-	1,6
Co	-	3,3	-	-	-	4,4	4,0	0,75
Hf	-	0,40	-	-	-	-	16,8	-
Cr	-	-	-	-	-	2,8	32,0	7,5
J	-	-	-	-	-	-	30,8	-
Cs	-	-	-	-	-	20	1620	-
Zn	-	53	-	-	-	580	950	4,3
Pb	-	-	-	-	-	320	-	20
Cu	-	-	-	-	-	240	2200	13
Cd	-	-	-	-	-	1900	-	233
S	-	-	-	60	13	22000	-	-
As	-	-	200	-	-	800	2780	173
Sb	-	115	17000	-	-	660	11000	84
Se	-	-	-	-	-	180000	-	-
Cl	-	-	-	-	25	31000	28,5	17+8000
Br	-	-	-	-	-	36000	230	1060
Hg	-	-	35000	-	-	13000	1740	5000

П р и м е ч а н и е. Для Al, Si, Fe коэффициент обога-
щения EF = 1.

Т а б л и ц а 3

Содержание отдельных элементов в воздухе вблизи
фумарол (август 1974 г., усредненное значение) и при
извержении вулкана Толбачикский (северный прорыв,
август 1976 г.), мкг/м³

Элемент	Долина гейзеров	Фумаролы		Влк Толба- чикский
		на влк Ключев- ская Сопка	на влк Безн- мянный	
Fe	180,0	30,0	50,0	120,0
Na	25,0	3,2	17,0	12,0
Ca	11,0	1,5	2,7	1,0
K	12,0	1,5	5,0	1,0
Br	5,5	0,68	2,4	0,50
Cu	5,5	1,4	1,9	1,4
Cl	6,3	0,70	1,0	2,7
Sr	2,0	2,3	2,0	2,5
Sc	0,023	0,023	0,017	0,14
Th	0,030	0,020	0,063	0,050
Hf	0,020	0,008	0,011	0,032
Yb	0,047	0,015	0,024	0,029
Ta	2,7	0,26	1,90	1,0
Cd	1,4	0,22	0,90	< 0,50
As	1,1	0,38	0,80	< 1,0
Mo	0,73	0,36	0,71	< 0,20
Hg	0,21	0,054	0,24	0,25
Cs	0,041	0,010	0,015	0,068
Lu	0,0095	0,00042	0,0010	0,00046
Sm	0,50	0,38	0,23	< 0,10
Se	0,17	0,13	0,090	0,39
Sb	0,12	0,050	0,050	0,32
Co	0,12	0,025	0,025	0,56
Zn	0,30	0,30	0,30	0,13
Rb	0,070	0,10	0,10	0,062
Ag	0,050	0,050	0,050	0,052
La	0,010	0,0085	0,0085	-
Au	0,022	0,0063	0,060	-

содержание растворимых солей, чем частицы, собранные из газов, выделяющихся из лопающихся верхушек фонтанчиков лавы. Возможное объяснение этого явления заключается в том, что при извержении сернистый газ смешивается при высокой температуре с кислородом воздуха и окисляется до триоксида серы, которая переходит при наличии влаги в кислоту и растворяет соли металлов.

Г.Мак-Дональд подсчитал, что масса газов, выделившихся при извержениях того же вулкана, составила $\sim 0,5\%$ от массы изверженной лавы, причем на сернистый газ приходится всего 10% от общего количества изверженного газа [59, 105, 209].

Таким образом, вулканические продукты представляют собой: 1) частицы тонко измельченной лавы и продукты истирания стенок кратера; 2) капли серной кислоты с растворенными кристаллическими веществами, часть из которых, возможно, является продуктом сублимации магмы; 3) сернистый газ и сероводород, не успевшие окислиться до выброса в атмосферу.

Почвы и пустыни. Вдали от морских и промышленных районов химический состав аэрозольных частиц практически полностью определяют почвы. Косвенные оценки позволяют предполагать, что в приземном слое почва генерирует около 50% всех аэрозольных частиц (по массе). Абсолютная продукция почвенных частиц составляет не менее $(1+5) \cdot 10^8$ т/год [19]. Однако химический состав этих частиц не идентичен составу почвы, так как минералы и другие почвенные продукты не одинаково диспергируются, выветриваются и поднимаются в атмосферу. Основные компоненты пыли — соединения кремния, глиноземы, карбонаты и кальциты, окислы железа. Количество органических соединений в аэрозолях почвенного происхождения сравнительно невелико и не превосходит 10% .

Оценивая количество частиц горных пород и почвенных частиц, поступающих в атмосферу вследствие естественных процессов, Е.Гольдберг экстраполировал скорость накопления материалов выветривания в ледниках и морских осадочных породах для расчета глобального среднего выброса частиц и получил величины в пределах $(1+5) \cdot 10^8$ т/год. Г.Робинсон и Е.Робинс оценили средний выброс частиц равным $2 \cdot 10^8$ т/год, приняв при расчетах, что концентрация атмосферной пыли — величина постоянная. Ж.Петерсон и Х.Кнге при экстраполяции количества естественной и образовавшейся

ся в результате сельскохозяйственных работ пыли, поднятой ветром над США, получили близкую величину — $2,5 \cdot 10^8$ т/год [74]. Наиболее вероятно, что эти значения сильно занижены, и их можно принять как величину вклада почвенных аэрозолей в фоновую глобальную концентрацию атмосферных аэрозолей.

Некоторые оценки по мощности и распространению аэрозолей почвенного происхождения позволяют делать наблюдения с космических спутников Земли [26]. Однако неточность определения дисперсности пыли приводит к значительным ошибкам в таких оценках.

По оценкам О.П.Петренчук из почвы поступает в атмосферу $9,6 \cdot 10^8$ т/год аэрозольного вещества [76].

Часть пыли, осевшей на земную поверхность, может попадать в атмосферу вторично. Эффективность вторичного ветрового захвата пылевых частиц не менее 10% [69].

Биологические частицы (пыльца, споры, грибки, микробы, вирусы) имеют диаметр в основном более 1 мкм. Эти частицы переносятся на большие расстояния и присутствуют даже в стратосфере. Например, споры грибов находили над Карибским морем на расстоянии не менее 1000 км от источника, пыльца обнаруживалась на расстоянии 2500 км от возможного источника, а морские бактерии — на расстояниях до 130 км от побережья в глубь материка. При заборах проб частиц в ловушки на высотах 11–22 км были собраны споры ряда плесневых грибов [99, 105].

С помощью аэрозольного опектрометра А.Гётц и О.Прейнинг собрали пробы частиц естественных аэрозолей с размерами $0,09 \text{ мкм} < r < 0,5 \text{ мкм}$ (западные районы США). При повторном просмотре проб через несколько дней обнаружилось уменьшение размеров и числа мельчайших частиц [105]. По-видимому, это связано с медленным испарением летучего органического вещества после их осаждения на подложку, поэтому можно предполагать, что в атмосферных аэрозолях роль органической фракции больше, чем следует из оценок массы органического вещества в пробах.

Натурные оптические эксперименты по наблюдению процесса образования аэрозолей из органических веществ проводились В.Н.Капустиним и Ю.С.Любовцевой [52].

Значительное выделение аэрозольного вещества наблюдается при высыхании морских водорослей: после полудня на морском по-

сережье в результате этого процесса концентрация ядер Айткена возрастает до 10^5 см^{-3} и более.

Р.Янике [184] утверждает, что интенсивность образования органических аэрозолей того же порядка величины, что и интенсивность образования почвенных, морских и сульфатных аэрозолей. Время жизни частиц с $r < 0,01 \text{ мкм}$ меньше суток, а для частиц $0,01 < r < 0,1 \text{ мкм}$ — около 80 сут. По его оценкам четверть всех ядер Айткена состоит из органического вещества.

Продукты сгорания растительности. Из этих веществ наиболее существенны продукты сгорания, образованные в результате лесных пожаров и сжигания отходов лесоразработок — главным образом, сажа, которая может поглощать заметную долю падающей на Землю солнечной радиации, и пепел. Оценка вклада этого источника в общее содержание аэрозолей весьма неточна. Так, экстраполяция данных по вкладу твердых продуктов сгорания лесов в США на весь земной шар оставила $3 \cdot 10^6 \text{ т/год}$. Очевидно, что оценка занижена. Например, Р.Фленом подчитано, что только в результате сгорания кустарников в саваннах Африки в атмосферу поступает частиц $8 \cdot 10^7 \text{ т/год}$ [99]. Х.Нойбергер подсчитал, что при степном пожаре на площади 0,5 га образуется в среднем около $2 \cdot 10^{22}$ мелких частиц [105]. По оценке [74], полученной также глобальной экстраполяцией данных о лесных пожарах в США, доля массн продуктов сгорания растительности по всему земному шару составляет $1,5 \cdot 10^8 \text{ т/год}$.

Многочисленные данные свидетельствуют, что частицы, образующиеся при лесных пожарах, не только существенно увеличивают общее содержание аэрозольных частиц в глобальном масштабе, но и заметно влияют на погоду в местном и региональном масштабах, в частности, они увеличивают концентрацию активных ядер конденсации, задерживая процесс коалесценции при образовании дождя.

Промышленность и транспорт вносят относительно небольшой вклад в общее содержание аэрозолей и примесных газов в атмосфере, но большая доля промышленных загрязнений является весьма токсичной. Наиболее токсичны соединения ртути, овища, различные органические соединения. Большинство газовых примесей участвует в процессе образования вторичных аэрозолей.

Удельное выделение вредных веществ
или получения 1 т

Вещество	Источник	Топливо			
		Уголь	Мазут	Газ	
				Комсо- вый	Домен- ный
Пыль	Тепловозы	120	-	-	-
	ТЭЦ	6,0	-	-	-
	Автотранспорт ..	-	-	-	-
	Авиация	-	-	-	-
	Прочие	-	-	-	-
Сернистый газ	Очистные устрой- ства.....	21	5,4	2,8	1,0
	ТЭЦ	8,2	11,0	1,1	0,36
	Печи	8,2	7,2	0,83	0,30
Оксиды азота	Автотранспорт ..	-	-	-	-
	Авиация	-	-	-	-
	Воздухонагрева- тели	-	-	0,83	0,18
	Котельные теп- ловозы	3,3	1,1	-	-
	Прочие	-	-	-	-
Углеводоро- ды и альде- гиды	Автотранспорт ..	-	-	-	-
	Прочие	-	-	0-0,5	-
3,4-бензпи- рен	Автотранспорт ..	-	-	-	-
	Котельные	0,03	$7 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-3}$	-
Прочие ор- ганические вещества	Автотранспорт ..	-	-	-	-
	Авиация	-	-	-	-
	Прочие	-	-	0+1,0	-

Основные источники промышленных аэрозольных и газовых загрязнений атмосферы связаны с четырьмя отраслями хозяйственной деятельности человека: энергетикой, транспортом, химической

Т а б л и ц а 4

в атмосферу при расходовании
продукта, кг/т

Природ- ный	Другие продукты				
	Дизель- ное	Бензин, керосин	Мусор	Цемент	Цветные металлы
-	2,0+5,0	-	-	-	-
-	2,0+5,0	-	-	-	-
-	1,0+10	0+4,0	-	-	-
-	-	0,5+5,0	-	-	-
-	-	-	2,0+15,0	320-350	1,0+10
-	0,5	-	1,0	-	0+1,0
5,0	-	-	-	-	-
3,7	-	-	-	-	-
-	0+80	0,02+50	-	-	-
-	-	0+50	-	-	-
-	-	-	-	-	-
1,3	-	-	-	-	-
-	-	-	0,05+1,0	-	-
-	0,1+1,0	0+20	-	-	-
-	-	-	0,05+30	-	-
-	10^{-3}	$10+2 \cdot 10^3$	-	-	-
-	до 100	-	-	-	-
-	0,1+4.5	1,0+15,0	-	-	-
-	-	0,5+20	-	-	-
-	-	-	0,7+50	-	-

промышленностью и металлургией. В глобальном масштабе наибольшая интенсивность загрязняющих атмосферу выбросов приходится на тепловые электростанции, нефтехимические предприятия, металлургические комбинаты и автотранспорт. Удельное выделение

некоторых примесей в результате деятельности человека приведено в табл.4. Наибольшее количество особо токсичных компонентов выбрасывают в атмосферу автотранспорт и некоторые химические предприятия.

Уже отмечалось, что атмосферные загрязнения по всему земному шару распределены весьма неравномерно. Это определяется неравномерностью распределения источников загрязнений, малым временем жизни большинства загрязняющих примесей, особенностями атмосферной циркуляции и атмосферными процессами выведения загрязнений из атмосферы.

Наибольшее количество источников антропогенных загрязнений сосредоточено в промышленно развитых районах в средних широтах северного полушария. Особенно интенсивно загрязняется атмосфера Западной Европы (Рурский промышленный район, Бельгия, Нидерланды и южная часть Англии). Загрязняющие компоненты, имеющие малое время жизни, опасны только для самих районов с интенсивными источниками загрязнения. В настоящее время практически во всех таких районах существует постоянно действующая служба контроля уровня загрязненности атмосферы. Одно из первых мероприятий, применяемых в борьбе с опасным уровнем атмосферной загрязненности – увеличение высоты труб заводов и тепловых электростанций – приводит к увеличению времени жизни выбрасываемых загрязнений, а следовательно, к увеличению загрязненности над более обширными территориями Земли, например, атмосферы скандинавских стран. Неравномерности распределения загрязнений в атмосфере способствует отсутствие перемешивания воздушных масс северного и южного полушарий; преимущественное направление воздушных масс, определяемое широтой местности, сезоном года, рельефом и близостью обширных водных бассейнов; пространственная неравномерность в образовании облачности и выпадении осадков. Вследствие указанных причин для отдельных в основном долгоживущих компонентов, таких, как аэрозоли, SO_2 , NO_x , CO , NH_3 , фреоны, существуют проблемы глобального и локального загрязнений, а для других, главным образом короткоживущих, таких, как органические соединения и соединения ртути и свинца, – проблема локального загрязнения.

В случае промышленных аэрозолей наибольшая доля выбрасываемых в атмосферу частиц приходится на продукты сгорания.

по А.Грину и В.Лейну [27] состав аэрозольных частиц из дымовых труб следующий: сажа - 48-27; смола - 1; зола - 51-62% (представляет собой главным образом соединения кремния и кальция).

Общее количество аэрозолей промышленного происхождения составляет по разным оценкам, от 5-10 до 45% по массе от всех аэрозолей, т.е. примерно $(5-10) \cdot 10^8$ т/год. Верхние оценки представляются завышенными. Размеры аэрозольных частиц промышленного происхождения лежат в наиболее оптически активном диапазоне $0,1 \text{ мкм} \leq r \leq 1 \text{ мкм}$, а вещество частиц промышленного происхождения содержит компоненты, сильно поглощающие солнечную радиацию: сажу, соединения железа, смолы и токсичные вещества (окислы свинца, соединения ртути, органические вещества); 96% всей массы ртути в атмосфере присутствует в газообразном состоянии. Основными антропогенными источниками выбросов ртути являются химические заводы, тепловые электростанции, печи, автомобили, самолеты, сточные воды. Наибольшую опасность для живых организмов представляют органические соединения ртути. Один из важнейших процессов образования таких соединений - усвоение ртути бактериями в сточных водах с последующим испарением ее в атмосферу. Наиболее высокие концентрации ртути наблюдались вблизи естественных источников - гейзеров - 28 мкг/м^3 при средних значениях $0,2 \pm 0,9 \text{ мкг/м}^3$. В сельских районах США наблюдались концентрации ртути от 0 до $0,015 \text{ мкг/м}^3$, а в городах - до 1 мкг/м^3 . Около магистралей концентрация ее не превышает $0,04 \text{ мкг/м}^3$.

Особое внимание в работах, посвященных исследованию атмосферных загрязнений, уделяется загрязнению, создаваемым автомобильным транспортом. В выхлопных газах автомобилей обычно содержится очень большое количество частиц диаметром $0,02-0,06 \text{ мкм}$ и небольшое - крупных частиц. В среднем общая масса этих твердых частиц составляет около 0,08% от массы потребляемого двигателем горючего, причем около половины этого вещества представлено соединениями свинца, в основном в виде его окислов. Эти соединения присутствуют в атмосфере в газообразном и аэрозольном состоянии, причем наибольшую опасность для здоровья представляют газообразные соединения свинца. Наблюдается тесная корреляция между интенсивностью автомобильного движения и концентрацией свинца.

Оценки содержания свинца в ледниковых отложениях на Кавказе (ледник Алибек) за 1893-1935 и 1940-1973 гг. показали, что для первого периода концентрация свинца составила 0,8, а для второго - 8 мкг/л [28]. (Свинец и его соединения как катализаторы фотохимических реакций играют определенную роль в образовании смога.)

Автотранспорт является также важнейшим антропогенным источником выброса органических соединений. По некоторым оценкам вклад автотранспорта в общее загрязнение атмосферы органическими веществами составляет 50-60% [31]. Состав органических газовых аэрозольных примесей в атмосфере по основным группам веществ распределен следующим образом: непредельные углеводороды - 27, предельные углеводороды - 32,2; ароматические углеводороды - альдегиды и кетоны - 2,2; прочие органические соединения 34,4%.

Состав углеводородов в отработанных газах бензиновых и дизельных двигателей изучен достаточно подробно. К идентифицированным органическим соединениям принадлежат альдегиды, такие как формальдегид, ацетальдегид и акролеин. Были идентифицированы также кетоны, спирты, эпокси-соединения, органические нитраты и нитриты. К последним относится пероксиацетилнитрат - RCO_3NO_2 (ПАН), играющий важную роль в образовании смога типа лос-анжелесского. Вероятно, это смешанные ангидриды органических пероксидов (метил, этил, пропил, фенил) с азотной кислотой.

Так как основным источником выбросов углеводородов и свинца является автотранспорт, между содержанием этих компонентов в приземном слое наблюдается высокая степень корреляции. Следовательно, можно контролировать уровень загрязненности атмосферы углеводородами путем относительно простого измерения содержания свинца в атмосфере. Мероприятия по очистке промышленных выбросов и оздоровлению атмосферы привели к понижению уровня загрязненности атмосферы в 1971 г., но затем снова стал наблюдаться общий рост их содержания, особенно трех компонентов: 1) растворимых сульфатов, 2) нерастворимых нитратов, 3) органических веществ, в частности полициклических углеводородов типа бензопиренов, в состав которых входят Pb, Fe, Zn, Mn, Ni, Cr, Cd.

В глобальной картине атмосферного загрязнения весьма заметна неравномерность загрязнения атмосферы северного и южного полушарий. По Е.Робинсону 93% SO_2 и 95% NO_2 антропогенного происхождения выделяются в атмосферу в северном полушарии. Причем количество антропогенной серы по [74] — $0,73 \cdot 10^8$ т/год — составляет примерно треть от общего количества выделяемой в атмосферу серы ($2,20 \cdot 10^8$ т/год).

Значительно большие интенсивности глобальных источников аэрозолей приводятся в монографии [76]. О.П.Петренчук исходит из следующих положений: 1) баланс примесей, поступающих в атмосферу и выводимых из нее в течение года, в глобальном масштабе замыкается; 2) количество осадков на всем земном шаре составляет $577 \cdot 10^3$ км³, а средняя минерализация — 6,2 мг/л; 3) вклад облаков в общее содержание растворимых примесей в атмосфере принимается равным 50%; такое количество растворимых примесей содержится в подоблачном слое атмосферы; 4) основные компоненты растворимых примесей берутся в следующем соотношении: морские соли — 23, частицы почвы — 26, соединения серы — 51%. При этих предположениях общая мощность источников аэрозолей равна примерно $1,2 \cdot 10^{10}$ т/год, без учета недолгоживущей грубодисперсной фракции аэрозолей в нижнем (до 250 м) слое атмосферы. О.П.Петренчук получила уточненные по сравнению с Э. Эриксоном оценки вклада источников морских солей по данным ионного стока хлоридов в океан: $(1,23+1,5) \cdot 10^9$ т/год, примерно совпадающую со значением $1,3 \cdot 10^9$ т/год (по первому варианту оценок глобальных источников).

Эти оценки, как и более ранние, весьма приближенны. В частности, они могут измениться при учете процессов образования аэрозолей вследствие химических реакций в атмосфере, различного времени жизни растворимых примесей (например, механизм многократного обводнения и высыхания аэрозольных частиц), механизма вторичного подъема частиц в воздух, ненадежности экстраполяции данных по северному полушарию на южное, возможности протекания химических реакций образования сульфатов в пробах осадков и облачной воды и т.д. Однако можно утверждать, что большинство сделанных ранее оценок характеризуют нижнюю границу интенсивности источников аэрозольных частиц, тогда как оценки по [76] ближе к реальной величине.

Следует отметить, что сдвиг верхней границы размеров аэрозольных частиц в ту или другую сторону при оценках интенсивности источников существенно влияет на оценку глобальной мощности источников. Особенно важно, что соотношение между интенсивностями разных источников также сильно изменится, так как дисперсность частиц от разных источников различна. Это обстоятельство является главным при возникновении противоречий в оценке роли разных источников аэрозолей.

Таким образом, общее количество аэрозольной материи, выделяющейся в земную атмосферу, составляет примерно $2 \cdot 10^9 - 1,2 \cdot 10^{10}$ т/год. В монографии М.Е.Берлянда приводится значение $2,3 \cdot 10^9$ т/год [11]. Табл.5 иллюстрирует оценки мощности разных источников аэрозолей.

Следует отметить, что доля аэрозольных частиц, возникающих в результате превращений газовых примесей в атмосфере, весьма значительна. Более того, для аэрозолей антропогенного происхождения количество аэрозольных частиц, образующихся из газа, в несколько раз превышает количество частиц, непосредственно выбрасываемых в атмосферу. По мнению М.Е.Берлянда, запыленность атмосферы можно рассматривать как конечный результат превращения газовых примесей и некоторый итоговый показатель загрязнения атмосферы [11].

§ 1.2. Источники и химический состав стратосферных аэрозолей

Вклад наземных источников в общее содержание стратосферных аэрозолей невелик, если не считать эпизодических извержений вулканов. В остальных случаях тропосферные аэрозоли могут проникать в стратосферу только в результате конвективного подъема частиц в экваториальной зоне. Большое количество аэрозольных частиц образуется в стратосфере в результате химических и фотохимических реакций из окислов азота и серы. Главным источником антропогенных аэрозолей в нижней стратосфере и верхней тропосфере являются продукты сгорания авиационного топлива. Общая масса этих продуктов в настоящее время составляет $(1+5) \times$

Т а б л и ц а 5

Количество аэрозолей, поступающих в атмосферу от разных источников, млн. т/год,
по максимальным и минимальным оценкам

Источник естественного происхождения	Тропосфера	Стратосфера	Источник искусственного происхождения	Тропосфера	Стратосфера
Первичные аэрозоли					
Почва и горные породы	130+8000	-	Промышленные предприятия.....	5+27	-
Океан (в основном NaCl)	300+1300	-	Пашни	2+80	-
Вулканы (пепел)	200+1000	4,0+50	Установки для сжигания топлива.....	10+133	-
Лесные пожары (сажа) ..	3+360	-	Транспорт	1,0	0,01+0,1
Космическая пыль	0,25+14	0,25+14			
Вторичные аэрозоли					
Серная кислота и сульфаты из H_2S, SO_2, CSO	130+200	5+30	Процессы горения и химические реакции:		
Соли аммония из NH_3 ..	80+270	2+15	а) сульфаты из SO_2	65+230	-
Нитраты из NO_x	60+450	0,1	б) нитраты из NO_x	25+40	0,01+0,1
Органические соединения (терпены и др.)	75+540		в) органические соединения	10+90	0,01
В с е г о	978+12100	11+109		118+601	0,03+0,2

$\times 10^6$ т/год, причем объем такого рода загрязнений непрерывно растет. Количество пылевой материи внеземного происхождения сравнительно невелико. В атмосферу ежесуточно вторгается 100-200 млн. метеоритов, что эквивалентно примерно $(1+5) \cdot 10^6$ т космического вещества. В ряде работ приведены данные о количественном содержании элементов в метеоритах [34, 59, 93]. Среднее содержание их по массе таково: [O] - 33, [Fe] - 29, [Si] - 17, [Mg] - 14, [S] - 2,1, [Ni] - 1,7, [Ca] - 1,4, [Al] - 1, [Na] - 0,7%. Кроме них в метеоритах присутствуют в достаточно заметных количествах Cr, Mn, Ti, K, P, Co. По данным Г.Ньюкирка, количество пылевой материи внеземного происхождения в стратосфере составляет примерно 10% от общего содержания аэрозольных частиц в стратосфере [210]. Некоторое представление о массе пылевой материи внеземного происхождения можно получить из данных по отложениям на дне океана и во льдах Антарктиды и Гренландии. Установлено, что микроскопические шарики (довольно обычная составляющая отложений) на дне океана имеют космическое (метеоритное) происхождение. Они являются типичной составляющей глобегитризового ила и обнаруживаются в нем до глубины 3 м, что соответствует возрасту осадочных пород не меньше 1-3 млн. лет. На 1 кг осадочных пород приходится около 1000 таких шариков. По химическому составу они сходны с метеоритами и отличаются от земных минералов. Так как для вещества космического происхождения считается характерным высокое содержание никеля (2,5%), то это позволяет определить массу метеоритного вещества, падающего на Землю. Примерная величина аккреции метеоритного вещества составляет около $5 \cdot 10^6$ т/год для всей Земли, или $3 \cdot 10^{-14}$ г/см³ с, причем почти вся масса метеоритного вещества приходится на микрометеориты.

Исследования в Гренландии и Антарктиде показали, что черные блестящие намагниченные шарики, вероятно, имеющие метеоритное происхождение, обнаруживаются во льдах на глубинах, которые соответствуют возрасту льда (а следовательно, и возрасту шариков), - около 750 лет. Это исключает возможность их индустриального происхождения. Форма и характеристики поверхности таких частичек несовместимы с предположением вулканического их происхождения. Изучение таких частиц в арктических льдах в нас-

тоящее время систематически используется для получения информации о флуктуациях годового притока микрометеоритов в далеком прошлом и в настоящее время. В соответствии с одной из программ на протяжении целого года одновременно собирались выпавшие за день осадки на двух арктических станциях — в центральной Аляске и на о. Корнуолл (Канадский Арктический архипелаг). На обеих станциях частота выпадения намагниченных частиц с диаметром больше 3 мкм, состоящих главным образом из железа, составляла примерно 1 част./($\text{см}^2 \cdot \text{сут}$). Согласованность данных, полученных на обеих станциях, а также их совпадение с результатами подобных же исследований, проведенных в пустынных районах Калифорнии и Нью-Мексико (США), свидетельствует об их метеоритном происхождении. Химический анализ частиц, собранных в Арктике, показывает, что это преимущественно магнетиты и что их химический состав сходен с химическим составом метеоритов [59, 92]. Поток метеоритного вещества по этим данным больше самого верхнего предела значений принятых оценок среднегодового потока частиц в атмосферу Земли. Сходные результаты получают из анализа пылевых отложений в сфагнуме в разных отдаленных от промышленных центров районах земного шара. Это позволяет предполагать, что поток пылевой материи в стратосферу составляет около 10^6 т/год. Такие же значения потока получаются и по измерениям содержания пыли в верхней атмосфере [45, 49, 59, 210].

Согласно имеющимся данным важнейшим элементом вещества стратосферных аэрозолей является сера в виде кислоты, сульфата и персульфата аммония, поэтому возникает необходимость установить источник выбросов серы, обеспечивающий наличие окислительных и сульфатных аэрозолей над обоими полюсами. Существующие гипотезы о влиянии вулканических извержений, переносе сернистого газа из тропосферы и т.д. оказываются недостаточно удовлетворительными. В полярных районах сказывается влияние такого источника серы, как морской лед, но едва ли он является достаточно мощным. Поэтому Дж. Ловелоком было предположено, что большую роль в выносе серы в атмосферу играет диметилсульфид, содержащийся в морской воде. Другим возможным источником сульфатных частиц в стратосфере может быть карбонил сульфида (химически инертный в тропосфере), попадающий в нижнюю стратосфе-

ру в результате диффузии и конвективных потоков в районе экватора.

Прямые измерения структуры стратосферных аэрозолей начали интенсивно проводиться в конце 50-х – начале 60-х годов. Наиболее важным результатом на первом этапе исследований явилось обнаружение Х.Линге стратосферного аэрозольного слоя на высотах 17–20 км. Им было установлено, что основными компонентами вещества стратосферных аэрозольных частиц являются сульфат и персульфат аммония [2, 5, 19, 45, 110], количество серы составляет 8–14% от общей массы аэрозольных проб и наблюдается присутствие Si и Fe. С.Моссопом было обнаружено, что почти в каждой сульфатной частице содержатся нерастворимые в воде вещества, главным образом силикаты. Р.Кейдл предположил, что в состав стратосферных аэрозолей входят продукты лесных пожаров [105]. Ю.Шедловски были проведены оценки вклада метеоритных осадков [50]. Кроме того, группой Х.Линге было установлено, что количества $[NH_4]$ недостаточно, чтобы считать стратосферные аэрозоли состоящими из сульфатов одного аммония. Более того, он предположил, что аммоний адсорбируется аэрозольным веществом уже после экспозиции пробы. Это было позднее подтверждено работами группы Р.Кейдла. В частности, было обнаружено, что в стратосферном слое доля аммония не превышает 10%, но возрастает с высотой в средних широтах, начиная с 20 км, а на экваторе – с 27 км. Группой Е.Бигга было установлено наличие в стратосферном аэрозольном слое серной кислоты и преимущественное присутствие сульфата аммония ниже и выше стратосферного аэрозольного слоя [117, 118]. Следует отметить, что группой Р.Кейдла было выявлено, что изменение отношения концентрации серной кислоты к сульфату аммония обратно пропорционально размеру частицы. Эмпирически было показано, что наиболее вероятное соотношение серной кислоты и воды в каплях сернокислотных стратосферных аэрозолей 3:1. Согласно результатам их работ капли серной кислоты являются основным компонентом стратосферных аэрозолей [105, 110, 117, 118, 224].

Анализы частиц, собранных на ИХБ (бумажные) и полистироловые фильтры во время полетов самолетов на высоте около 18 км над тропическими районами Центральной и средними широтами Се-

верной Америки, показали достаточно близкие результаты. На полистироловых фильтрах было обнаружено малое количество нитратов, либо они отсутствовали. Содержание кремния на тех же фильтрах было намного выше, чем на фильтрах ИХБ. Ионы аммония отсутствовали в стратосферных пробах, отобранных над тропиками, но присутствовали в пробах, отобранных в средних широтах на фильтрах обоих типов. Концентрация хлора была высокой на фильтрах ИХБ, но очень низкой – на полистироловых. Отношение $[Cl]/[Br]$ для проб на полистироловых фильтрах равно 12–19 (для морской воды – 300). В пробах, взятых на фильтры ИХБ, обнаружено очень высокое соединение иона $[NO_3]^-$, который, очевидно, присутствует в стратосфере в виде HNO_3 [105], что соответствует и данным спектральных наблюдений. В составе вещества стратосферных аэрозолей кроме сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ удалось обнаружить также $(NH_4)_2S_2O_8$ и две формы нитрозилсерной кислоты: $NONHSO_4$ и $NONHS_2O_7$.

Результаты экспериментальных исследований 70-х годов несколько противоречат данным более ранних исследований группы Х.Анге (табл.6): получены более высокие массовые концентрации аэрозольного вещества – примерно в 10–30 раз, кроме того, наблюдаются отличия по химическому составу. В первую очередь следует отметить более высокое содержание Si и Fe. В исследованиях советских ученых при определении химического состава аэрозольных частиц особое внимание обращалось на содержание Fe, Ni, Al, Ca, Si, Mg. В частности, было обнаружено высокое содержание Fe для высоты 30–31 км – примерно 0,01 – 0,05 мкг/м³. Высокое отношение концентрации Ni к Fe свидетельствует о космическом происхождении вещества частиц, в состав которых входят эти элементы. Можно предполагать, что основными химическими соединениями, содержащими Fe в стратосфере, являются окислы и гидроокислы железа. Другим существенным результатом этих исследований является обнаружение высокой доли гигантских частиц в общей концентрации аэрозолей, что объясняет высокие массовые концентрации аэрозольного вещества.

Специальных исследований содержания в стратосфере аэрозольных компонентов, поглощающих солнечную радиацию, не проводилось. Однако нагрев стратосферы в экваториальных областях на 6–7°C сразу после извержения вулкана Агунг и на 2–3°C в после-

Т а б л и ц а 6

Химический состав стратосферных аэрозолей, мкг/м³

Компо- нент	Стратосферные аэрозоли			
	по Х.Кинге	по Р.Кейдлу	по Г.Хиди	по Л.С.Ивлеву
SO ₄	0,0068	0,11±0,36	0,01±4,0	0,002±0,05
Si (базальт)	0,00011	0±0,19	0±0,7 0,05	0,08±0,12
NH ₄		0±0,043	0±0,01 0,005	
NO ₃		0±3,4	0	
NO ₂		.	0	
Na		0±0,05	0,001±0,05 0,01	
Cl		0±0,07	0,002±0,09 0,04	
Br		0,0006±0,007	0±0,003 0,002	
Fe	.		.	0,015±0,068
Mg	.		.	
Al	0,00043		.	0,012±0,024
Ca	0,00010		.	0,025±0,067
Ni	.		.	0,0012±0,0036

П р и м е ч а н и е. Здесь и в табл. 7, 8, 14, 18, 24 точки означают, что анализы на компонент не проводились.

дующие годы свидетельствует о большом содержании в этих слоях сажи и окислов железа, что согласуется с данными о повышении содержания Fe в стратосферных аэрозолях.

Наличие значительной доли минеральной составляющей в стратосфере может быть связано как с большим вкладом вулканического пепла в состав аэрозолей, так и с вкладом продуктов распада метеоритов. Можно согласиться с оценкой Г.Ньюкирка доли продуктов космического происхождения, составляющей 10–20%, если предположить, что годовое выпадение космической материи на

земную поверхность больше 10^5 т, а время жизни стратосферных аэрозольных частиц около года.

Весьма интересным и важным фактом является обнаружение в составе аэрозолей значительной доли нитратов, что свидетельствует о фотохимических процессах образования стратосферных аэрозолей не только из сернистого газа и других соединений серы, но и из окислов азота.

Аэрозольное отношение смеси по массе для стратосферы, вероятно, колеблется от 10^{-11} до 10^{-9} . Весьма высокие значения отношения смеси ($5 \cdot 10^{-9}$) были получены в дрейфовых полетах на высоте 30–31 км летом 1968 г. [45].

§ 1.3. Химический состав аэрозолей в приземном и нижних слоях атмосферы

Фоновые аэрозоли. Анализ химического состава аэрозолей в нижних слоях атмосферы показывает его сильную зависимость от локальных источников аэрозолей.

Оценка тенденции роста глобальных загрязнений, в том числе роста глобального содержания аэрозолей в атмосфере Земли, требует проведения фоновых измерений, т.е. измерений в таких районах земного шара, где отсутствуют антропогенные источники аэрозолей, а также нет влияния других мощных локальных источников, например пустынь. Общепризнаны в качестве фоновых станций наблюдения за составом атмосферы обсерватория "Мауна-Лоа" (Гавайские острова) и обсерваторий в Антарктиде. В названных пунктах земного шара наблюдается определенное увеличение концентрации NO_2 (важный фактор в образовании фотохимических аэрозолей).

Х.Кунге считает, что измерения концентрации морских аэрозолей в Южном полушарии дадут также фоновые величины. В Советском Союзе фоновые измерения можно проводить на севере Сибири и на Дальнем Востоке, а также в горах Памира и Тянь-Шаня. Наибольшее количество фоновых измерений проведено в обсерватории "Мауна-Лоа" на высоте 3,4 км. По данным измерений концентраций NO_2 , SO_2 и аэрозолей в 1970 г. были обнаружены высокая корреляция содержания SO_2 и аэрозолей, а также слабая корреляция

концентраций этих компонентов с содержанием Pb, т.е. можно полагать, что источник выбросов исследуемых веществ находится не же обсерватории; [NO₂] не коррелирует с содержанием SO₂ и нам более вероятно, что источником NO₂ (для района обсерватории "Мауна-Лоа") являются вулканы. Обнаружено, что содержание Na на высоте 3,4 км составляет всего 1% от содержания его на уровне моря. Это подтверждает мнение, что время жизни этого элемента в аэрозольном состоянии очень невелико. Изменение общей концентрации аэрозолей вверх по склону горы, на которой расположена обсерватория, составляет три порядка, а при удалении от берега она изменяется по закону $\lg N \sim 1/|\lg l|$. Наблюдается слабое влияние аэропорта Хило на уровень концентрации некоторых компонентов.

Особый интерес представляют результаты измерений концентраций разных элементов в Антарктиде с целью оценки влияния различных источников на глобальное загрязнение. По значению коэффициента обогащения, определенного следующим образом:

$$EF = \frac{[X_{\text{атм}}]/[Al_{\text{атм}}]}{[X]/[Al]},$$

все элементы можно разбить на три группы.

В первую группу входят элементы с $EF = 0,8 \pm 22$: K, Ca, Sc, V, Mn, Fe, La, Sm, Eu, Th, которые квалифицируются как аэрозольные компоненты естественного, в основном почвенного, происхождения. Во вторую группу входят элементы с $EF = 4,4 \pm 7,0$: Mg, Cr, Ca, Cl, которые попадают в атмосферу в результате вулканических извержений, из океана и частично в результате антропогенных загрязнений.

Элементы третьей группы с $EF = 49 \pm 43000$ — Na, Cu, Pb, Zn, Se, Br, Sb — того же происхождения, что и элементы второй [105, 216]. Элементы J, Br и Cl присутствуют в атмосфере в аэрозольном и газообразном состояниях. Время жизни этих элементов в Антарктиде значительно больше, чем на Гавайских островах, причем фоновые концентрации иода и брома ничтожны, а для хлора концентрации различаются почти на порядок (для станций "Мак-Мурдо" и "Южный полюс").

Результаты измерений концентрации Pb, Na, Mg, Ca, K, Al, Se, Th, Fe, Zn, Br станцией "Амундсен-Скотт" показали, что для Zn, Cu, Sb, Se, Br, Pb основными источниками являются высокотемпературные.

Фоновые аэрозоли в Антарктиде в основном морского происхождения и частично принесенные из верхней атмосферы, причем соединения серы вулканического происхождения. Антропогенный вклад в содержание фоновых аэрозолей в этом районе очень мал.

Измерения фоновых концентраций SO_4^{2-} над морской поверхностью в разных точках земного шара дают близкие значения $m \approx 1 \pm 2$ мкг/м³ при отсутствии локальных источников на расстоянии более 500 км. Над разными районами суши фоновые концентрации SO_4^{2-} заметно различаются. Например, более высокие фоновые концентрации наблюдаются на восточном побережье Северной Америки: ~ 5 мкг/м³, где главными компонентами аэрозолей являются H_2SO_4 и NH_4HSO_4 ; часто наблюдается присутствие значительной доли $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$.

К фоновым можно отнести также эпизодические измерения состава аэрозолей в глубинных районах южной Америки, где исследовались концентрации Pb, S, Ca, Fe, ионов K, Cl для двух фракций: $d < 1$ и $d > 1$ мкм. Соединений Pb обнаружено очень мало, а соединения S находились в основном во фракции с $d < 1$ мкм. Аэрозолей морского происхождения зарегистрировано значительно меньше, чем над континентальными районами северного полушария. Анализ соотношения $[S]/[K]$ не позволил выявить каких-либо закономерностей.

Анализ состава и структуры фоновых аэрозолей позволил Э. Месарошу выделить четыре основных типа аэрозольных частиц - ядер конденсации: морскую соль, сульфат аммония, серную кислоту, смесь хлористого натрия и сульфата аммония. Причем по его наблюдениям ядер NaCl над континентом очень мало, и наблюдаются в основном гигантские частицы [96, 203].

Фоновые измерения органического компонента атмосферных аэрозолей единичны. Так, анализ аэрозольных проб, взятых на западном побережье Ирландии в 50 м от уреза воды на высоте 31 м, показал, что для воздушных масс, приходящих из Атлантики, общая массовая концентрация аэрозольного вещества составляет 8,6 - 4,8 мкг/м³, а количество органического вещества достигает 10% от общей величины.

Было выделено пять фракций органического вещества, соотношение между массами которых зависело от направления и скорости ветра: 1) В – основные соединения ~ 8%; 2) А – кислоты, фенолы – 27%; 3) N – нейтральные вещества – 64%; 4) полярные и ароматические вещества; 5) алифатическая фракция. Две последние фракции по массе не превышали 1% от всего количества органического материала.

В континентальных воздушных массах фоновое содержание органического вещества, очевидно, изменяется в более широких пределах. Весьма сильно изменяются также значения фоновых концентраций пылевых частиц, содержащих такие элементы, как Si, Al, Ca. Причем наблюдается заметный сезонный ход концентраций этих элементов в атмосфере. Важный компонент вещества фоновых аэрозолей – соединения железа. В пылевых частицах основными типами таких соединений являются окись железа Fe_2O_3 и гидроокиси $n\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot m\text{H}_2\text{O}$. В океанических аэрозолях ^{56}Fe присутствует в виде аморфных окислов в высокодисперсных частицах либо агрегирован к более крупным, а значительная часть ^{55}Fe содержится в виде хемически более активных гидроокислов. Фоновые концентрации Fe изменяются от 0,01 до 0,2 мкг/м³.

Городские аэрозоли. Обстоятельных исследований требует химический состав аэрозолей в крупных промышленных районах, заметно отличающихся от естественных аэрозолей целым рядом характеристик: концентрацией, дисперсностью, микроструктурой частиц и их химическим составом. Своеобразный тип сложных промышленных атмосферных загрязнений представляет собой смог.

Обычно различают два типа смогов: образующийся при сжигании угля и фотохимический. Оба типа смогов обязательно содержат три класса вторичных аэрозолей, образующихся при фотохимических и темновых реакциях: продукты трансформации окислов азота, диоксида серы и органических загрязнений, в частности фотополимеры.

Смог первого типа (лондонский) состоит в основном из смеси угольного дыма и тумана. В этом смоге присутствуют довольно крупные частицы сажи и капли раствора серной кислоты (продукт окисления сернистого газа). Для него характерно высокое содержание канцерогенных соединений (полициклических углеводородов, образующихся при неполном сгорании угля), в частности 3,4-бенз-

пирена. Концентрация серной кислоты в мощных смогах достигает нескольких миллиграммов на кубометр воздуха, а 3,4-бензпирена - нескольких десятых микрограммов на кубометр воздуха.

Фотохимический смог (лосанджелесский) образуется в воздухе, загрязненном парами органических соединений и окислов азота, при освещении его солнечным светом. Частицы фотохимического смога значительно более мелкодисперсны, чем в смоге первого типа. Р.Кейдл и его сотрудники обнаружили, что большая часть веществ, собранных в Лос-Анджелесе при сильном смоге, состояла из капель, часть которых содержала темнокоричневые клейкие водонерастворимые органические соединения. При испарении капель на их поверхности образуется пленка, препятствующая быстрому испарению даже при влажности около 30% [105].

Из минеральных веществ в смогах обнаружены сульфаты аммония и кальция, а также фториды. Доля капель в фотохимическом смоге по оценке К.Уитби составляет от 15 до 50% от общего числа частиц [24].

В воздухе больших городов практически всегда присутствуют компоненты, характерные для смогов.

Содержание некоторых элементов в воздухе Северной Америки представлено в табл.7 [105, 110, 180]. Следует отметить, что уровень концентрации SO_2 в приземном слое над тем же районом за период 1960-1970-х гг. понизился на 50%, в основном из-за увеличения высоты дымовых труб. Однако концентрация сульфатов в городах осталась постоянной, а в селах увеличилась. Прямые измерения показывают, что 40% сульфатных аэрозолей содержат серную кислоту. Результаты непрерывных наблюдений содержания и химического состава аэрозолей в течение двух лет в Сент-Луисе при заборе проб с разделением на фракции: $d > 2,4$ и $d < 2,4$ мкм показывают хорошую корреляцию между концентрацией серы в мелких частицах и всей массой мелких частиц. Во фракции с $d < 2,4$ мкм содержится около 90% сульфатного вещества, что составляет примерно 35% от всей массы этой фракции.

Результаты измерений водорастворимых компонентов аэрозольного вещества на содержание ионов H^+ , NH_4^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- на побережье Балтийского моря и в районе Гётеборга позволили обнаружить два типа аэрозолей: "черные" пробы, содержащие сульфаты,

Т а б л и ц а 7

Содержание некоторых элементов в воздухе различных городов США, мкгм/м³

Город	Элементы											
	Si	Ca	Al	Fe	Mg	Pb	Mn	Cu	Zn	Ti	[SO ₂]	[NO ₂]
Лос-Анджелес ..	4,0	2,0	4,0	14,0	2,0	3,0	0,10	0,10	-	0,10	5,0	2,0
Цинцинати	-	16,0	4,0	12,0	7,0	3,0	0,30	0,90	2,0	1,0	5,6	1,0
Балтимора	-	-	4,0	15,0	1,0	1,0	0,30	0,40	-	0,50	.	.
Виндзор	6,0	3,0	3,0	3,0	1,0	0,50	0,30	0,30	0,20	0,10	.	.
Канзас-Сити ...	10,0	3,0	.	4,0	.	1,0	0,10	0,05	-	0,20	1,5	0,70
Нью-Йорк	10,0	.	.	15,0	2,0	3,0	.	.	.	.	25,0	6,0
Фресно	6,3	0,47	2,4	1,03	.	0,42	0,025	0,0058	0,055	0,09	2,0	3,8
Помона	2,2	1,0	0,99	0,86	.	1,6	0,025	0,014	0,13	0,11	10,6	20,2
Среднее для метрополии	-	-	-	5,0	2,0	2,0	0,20	0,10	-	0,20	1,0	0,50

П р и м е ч а н и е: Содержание Na для г.Фресно - 0,40 мкг/м³, для г.Помона - 1,1 мкг/м³; [NH₄] для г.Фресно - 1,5 мкг/м³, для г.Помона - 9,1 мкг/м³. Прочерк означает, что концентрация ниже предела обнаружения; точка имеет те же значения, что и в табл.6.

сажу, марганец и металлы, связанные с приходом континентальных воздушных масс из Западной Европы, и "белые" пробы всех остальных приходящих воздушных масс. Максимальное содержание аниона $[SO_4]$ соответствует максимальному содержанию катиона $[NO_4]$ и минимальному $[NO_3]$. Основная масса сульфатов в виде $(NH_4)_2SO_4$, $(NH_4)_3N(SO_4)_2$, NH_4HSO_4 находится в высокодисперсной фракции.

Анализ воздуха в Париже обнаружил присутствие в нем азотистой и серной кислот, аммиака, серистого газа, сероводорода, пепла, сажи, дегтя, а также пылевых частиц, содержащих кремний, окислы железа и цинка, барий, мышьяк и растительную пыльцу [31].

При построении модели аэрозолей интерес представляет определение влияния промышленных источников загрязнений на загрязненность атмосферы вдали от них. Такого рода исследования были проведены по программе комплексного энергетического эксперимента в районе Запорожья, а затем в районе Тбилиси и Алма-Ата (табл.8). Влияние городов обнаруживалось на расстояниях в несколько километров и на высотах не менее 3 км [41]. Были исследованы аэрозольные слои (дымовые купола) над этими городами. Компоненты антропогенных и естественных аэрозолей, содержащие железо, так же, как и сажа, весьма эффективно поглощают солнечную радиацию. Возможно, это способствует возникновению инверсионных слоев в атмосфере, особенно в промышленных районах, что ведет, в свою очередь, к еще большему накоплению аэрозольных и газовых загрязнений. Измерения химического состава аэрозолей в Запорожье, Рустави и Алма-Ате показали высокое содержание сажевых частиц в их атмосфере: от 10 до 35% по массе от общего содержания органических веществ. В центре Ленинграда содержание сажевых частиц в отдельных измерениях достигало 30-40% от общего содержания аэрозольных частиц (по массе). Не обнаружено высокого содержания аниона $[SO_4]^{-2}$. Во всех названных городах оно в основном не превышало 5 мкг/м³. (Следует отметить, что данные были получены путем химического анализа фильтров, на которых могло не остаться легкоиспаряющейся серной кислоты.) Значения массовых концентраций Fe, Al, Mg, Mn в отдельных пробах сильно изменялись, что свидетельствует о присутствии в городском воздухе гигантских частиц, содержащих химические соединения этих элементов. Время жизни таких частиц в атмосфере должно быть весьма непродолжительным.

Т а б л и ц а .

Элементный состав аэрозолей над городами СССР
по измерениям в осенне-летние месяцы 1968-1974 гг., мкг/м³

Компо- нент	Город					
	Ленин- град (20 проб)	Алма-Ата (25 проб)	Запо- рожье (30 проб)	Рустави (52 пробы)	Рыльск (15 проб)	Томск (35 пр)
Fe	2,0	3,0	15,0	35,0	7,0	0,45
Al	0,7	0,2	7,0	50,0	0,5	0,30
Zn	-	0,5	1,5	5,0	2,0	0,42
Ca	2,5	2,5	7,0	85,0	2,0	1,80
Mg	2,0	1,2	2,5	25,0	0,5	0,21
Mn	0,10	0,08	0,5	.	0,1	0,02
Ni	0,02	0,07	0,10	-	0,3	0,07
Cu	0,03	0,2	0,5	2,5	0,3	0,40
Pb	0,2	0,2	.	.	0,15	0,05
Ag	-	-	0,03	-	0,06	-
Ti	-	-	0,10	-	0,05	-
[SO ₄]	10,0	-	15,0	5,0	8,0	1,50
[NO ₃]	2,0	5,0	3,0	10,0	-	1,0

П р и м е ч а н и е. Измерения проводились в 1-3 пунктах для каждого города.

Континентальные аэрозоли. Существование значительного количества аэрозолей в атмосфере обусловлено действием пыльных бурь, которые заносят пыль далеко в океан и даже переносят из Африки через Атлантику [19, 221]. Именно это обстоятельство вызывает очень сильную изменчивость поля аэрозолей над Атлантическим океаном. Массовая концентрация пылевых частиц диаметрами более 0,5 мкм изменяется от 10⁻⁶ мкг/м³ вблизи побережья Сахары до 10⁻⁵ мкг/м³ над Антарктидой. Общая массовая концентрация пыли в пустыне может достигать 1 мг/м³, а вдали от источника 30-300 мкг/м³. Процентное содержание пород в почвах пустынь примерно следующее: монтмориллонита - 35, каолинита - 20, ил-

лита - 20, кварца - 5, нитрата калия - 5, лимонита и других соединений - 5%, [229].

В монографии Х.Диге [110] приведен химический состав пыли над пустыней Сахарой: SiO_2 - 37+55, Al_2O_3 - 0+20, Fe_2O_3 - 1+16, CaCO_3 - 6+22, Mn_2O_4 - 2+4; MgO - 0,4+3%. Имеются небольшие количества K, Na, Cu, H_2SO_4 , HCl. Следует отметить, что 58% частиц имеют $d < 0,5$; 24% - $d = 0,5+1,0$ и 4% - $d > 1$ мкм. Пыль сильно обогащена окислами железа и марганца по сравнению с грунтом - источником пыли. Вероятно, при образовании мелкой пыли процессы физического и химического разделения действуют селективно, однако механизм фракционирования не изучен.

Элементный анализ сахарской пыли, осевшей на иллюминаторах самолета ИЛ-18 при полетах над Атлантическим океаном в период АТЭП - 74, показал следующий массовый состав: Si - 18,7+27, Al - 31+33, Fe - 14+15, Ca - 5+6, Mg - 4+4,8%. (Повышенное содержание Al, возможно, вызвано эрозией поверхности корпуса самолета.) В переводе на химические соединения получаем SiO_2 - 20+30, Al_2O_3 - 29+37, Fe_2O_3 - 10+10,7, CaCO_3 - 6,4+7,6, MgO - 3,3+4,0%.

Основными минеральными компонентами сахарской пыли являются кварц - 50, слюда - 18, известковый шпат - 18%.

Для пыли из западной Гвинеи характерно высокое содержание диатомии (основной компонент CaCO_3). Относительно высокий процент - 3,5% от общей массы составляют рудные минералы.

Неоднократно отмечались случаи выпадения в Европе пыли пустынного происхождения, имеющей красный цвет. Этот цвет обусловлен присутствием в ней значительного количества окислов железа, в основном Fe_2O_3 . Так, из облака, пришедшего из южного Марокко и западной Сахары, над Пиренеями выпала пыль без дождя. Интенсивность осадка составляла от 0,4 до 8,0 г/м², а общая масса осевшей пыли была оценена в 700 т. В веществе пыли были определены следующие элементы (в порядке убывания по массе): Ca, Fe, Al, Mg, Na, Si, K. Половина всей массы пыли имела размеры в интервале $d = 7,3+80$ мкм и состояла из слюды, кварца, карбонатов, более мелкие частицы - из филлитов. Перенос сахарской пыли на большие расстояния неоднократно наблюдался и на снимках, полученных с помощью космических спутников Земли.

Р.Рекс и Е.Гольдберг, исследовавшие содержание кварца в морских глинах в восточной части Тихого океана, обнаружили заметную зависимость концентрации частиц кварца от широты, на которой взята проба. Очевидно, что кварц и другие минералы переносятся в атмосфере из засушливых районов далеко в Тихий океан [74].

Примерно такой же состав пыли обнаружен и над горами, пустынями, полупустынями, степями, пашнями. Следует добавить, что в составе пыли могут наблюдаться в относительно больших количествах также соединения магния, натрия и калия.

Максимум распределения частиц почвенного происхождения по размерам, как правило, находится в субмикронной области размеров, но весьма вероятны также максимумы в области размеров $1 \leq r \leq 5$ мкм. Частицы почвенного происхождения с радиусом меньше 0,1 мкм могут образовываться, в частности, при кристаллизации на поверхности почвы солей, растворенных в грунтовых водах. По С.Тумею мощность генерации таких частиц составляет $10^4 - 10^5$ част./($\text{см}^2 \cdot \text{с}$) [233].

Особенно интенсивное выделение мелких частиц в атмосферу происходит на солончаковых почвах. По измерениям, проведенным экспедицией КЭНЭКС-70 в пустыне Кара-Кум, вклад солончаков как источника аэрозолей в общее (массовое) содержание частиц в приземном слое не превышает 20-30% для районов пустынь и полупустынь [77], внося основной вклад в счетную концентрацию частиц.

Исследование пыльных бурь на юго-западе Северной Америки 1972-1975 гг. с помощью самолетных и наземных измерений даже величину вертикального потока пыли в атмосферу от $0,25 \cdot 10^{-7}$ до $2,2 \cdot 10^{-6}$ г/($\text{см}^2 \cdot \text{с}$). При этом ее массовая концентрация на высоте 1 м изменялась от 0,1 до 0,5 мг/м³. В приземном слое в распределении частиц по объему наблюдались две моды: для частиц с $r = 1 \pm 30$ мкм и $r = 30 \pm 100$ мкм. В тропосфере вторая мода исчезает [122]. Чрезвычайно важно, что с поверхности почвы могут генерироваться и более мелкие частицы. Например, результаты нейтронного-активационного анализа проб, взятых над Аравийским морем четырехкаскадным импактором с абсолютным фильтром, показали, что в аэрозолях присутствует большое количество частиц с $d < 0,1$ мкм, содержащих Mn, Cr, Fe. Это свидетельствует о почвенном происхождении таких частиц.

Большой цикл исследований содержания элементов в неорганических аэрозолях был выполнен в 1967-1975 гг. сотрудниками лаборатории физики аэрозолей Ленинградского университета. Исследовались пробы, взятые в приземном слое атмосферы в различных климатических зонах Советского Союза: в горах (Кавказ, Тянь-Шань), степи (Северный Казахстан), пустыне (Кара-Кумы), лесах (вблизи Томска), лесостепи (около Рыльского), на морском побережье (Крым), над морем (Каспийское море, Атлантический океан), над промышленными районами (Ленинград, Запорожье). Измерения проводились в летне-осенний период. Некоторые результаты измерений представлены в табл. 8, 9. Полученные данные обнаружили весьма сильную пространственно-временную изменчивость химического состава аэрозолей. Существует, например, суточный ход содержания химических компонентов, обусловленный суточными вариациями интенсивности возникновения аэрозоля, а также конвективных и адвективных процессов в атмосфере. Для протяженных источников аэрозольных частиц (почвы, морская поверхность) аэрозоли оказываются сильно перемешанными уже в нижних слоях атмосферы (см. табл. 8).

Измерения химического состава аэрозолей в приземном слое на большом удалении от антропогенных источников в западной Африке (Берег Слоновой Кости) в 10 и 100 км от берега Гвинейского залива с ноября 1974 г. по август 1975 г. позволили обнаружить максимальную массовую концентрацию аэрозолей в январе и июле, достигавшую 3 мкг/м^3 , и минимальную, равную $0,5 \text{ мкг/м}^3$, в конце сухого сезона; 30% аэрозольного вещества было морского и континентального происхождения, а 70% аэрозолей образовалось при окислении SO_2 в атмосфере. Очевидно, что эти результаты соответствуют данным фоновых измерений. Измерения содержания соединений серы в аэрозольном веществе в десяти пунктах п-ва Флорида показывают, что сульфаты присутствуют практически в диапазоне $0,25 \leq d \leq 4 \text{ мкм}$, причем в основном в области $d < 2 \text{ мкм}$. Главным компонентом аэрозольного вещества является сульфат аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Обнаруживается также серная кислота H_2SO_4 . Непрерывные измерения с 1972 г. в Альпах (гора Ванк, высота 1780 м) также свидетельствуют о том, что в чистом воздухе главными компонентами аэрозольного вещества яв-

Содержание химических элементов в аэрозолях

Место и время измерений	Элемент			
	Mg	Mn	Pb	Fe
Пойма р.Сейм (г.Рыльск) 1967 г., июль-август	0,5±1,0	0,07±0,15	0,2±0,2	3,0±3,0
Эльбрус, Н = 3100 м 1968 г., август	0,3±2,0	0,5±0,5	0,2±0,2	1,0±2,0
Ерминтау (Сев. Казах- стан) 1968 г., август	1,0±1,0	0,6±0,6		5,0±5,0
Шувалово (пригород Ленинграда) 1968 г., апрель-май	1,2±1,0	0,50±0,50	0,30±0,20	2,1±1,0
Пустыня Кара-Кум (г.Репетек) 1970 г., октябрь	1,2±0,8	0,02±0,010	0,07±0,01	1,5±1,5
Пос.Анката (Уральская область) 1971 г., июль-август	0,10±0,05	0,02±0,02	0,10±0,20	1,0±2,0

ляются ионы $[NH_4]^+$ и $[SO_4]^{-2}$ [221]. Концентрация аэрозолей горного происхождения очень низка, а их характеристики весьма постоянны. Содержание Pb и Zn составляет 10-20 нг/м³. При морских воздушных массах присутствуют ионы Na и Cl. Поэтому можно сделать вывод, что химический состав аэрозолей определяется происхождением воздушных масс (тропические или полярные), а массовая концентрация - тем, откуда приходят воздушные массы в район измерений - с континента или с моря.

Вывод об однородности химического состава аэрозолей в нижних слоях атмосферы следует также из спектроскопических измерений сухих остатков дождевых проб и проб аэрозолей, собранных Ф.Фольцем в тропической зоне (Панама, Пуэрто-Рико), в умеренных (Бедфордшир, Англия; штат Массачусетс, США, Майнц, Центральная Европа), в субарктической зоне (Аляска) и арктических (западное побережье Гренландии) широтах.

Т а б л и ц а 9

приземного слоя, мкг/м³

Ni	Al	Ca	Cu	Cr	Zn
0,50±0,40	0,3±0,3	2,5±2,0	0,3±0,3	0,1±0,1	2,0±2,0
0,06±0,10	1,5±1,5	2,0±1,5	0,15±0,10	0,05±0,10	0,2±0,15
0,5±0,5	15,0±10,0	4,0±4,0	4,5±4,5	0,2±0,2	0,4±0,4
0,35±0,35	3,0±2,5	6,0±6,0	0,3±0,3	0,03±0,03	0,10±0,10
0,03±0,04	0,4±0,5	1,7±3,5	0,03	0,01	0,1±0,5
0,02±0,20	0,2±0,3	3,5±5,0	0,03	0,01	0,1±0,2

О химическом составе приземных аэрозолей можно судить также по химическому составу осадков. Наибольшее количество работ по этому вопросу посвящено исследованиям соотношения количества сульфатов, карбонатов и нитратов в осадках. Это соотношение определяется процессами в системе CO_2 - вода - растворенное вещество аэрозольных частиц. Все компоненты нейтрализуют друг друга, и система приходит в равновесие с CO_2 в атмосфере. Минерализация осадков, кроме места выпадения их, зависит от времени года и интенсивности осадков. Например, минерализация осадков в районе Фрунзе составляет 26,2 - 44,4 мг/л. Основной минеральный компонент CaCO_3 . Минимальная минерализация осадков наблюдается в летние месяцы. Интенсивные осадки имеют малые величины отношений $[\text{NO}_3]/[\text{SO}_4]$, $[\text{NO}_3]/[\text{NH}_4]$.

О.П.Петренчук отмечает устойчивый химический состав осадков из фронтальных облаков. Анализ синоптических условий дает

основание сделать вывод, что сера имеет континентальное происхождение. А.Струмплер получил, например, следующие концентрации некоторых элементов в осадках для западных районов Северной Америки (шт.Небраска): $\text{Ag} - 8,4 \cdot 10^{-5}$, $\text{Al} - 3,5 \cdot 10^{-1}$, $\text{Cd} - 3,1 \cdot 10^{-4}$, $\text{Cu} - 4,4 \cdot 10^{-3}$, $\text{Mn} - 5,2 \cdot 10^{-3}$, $\text{Pb} - 4,8 \cdot 10^{-3}$, $\text{Zn} - 1 \cdot 10^{-2}$ мг/л. По его мнению, Ag и Cd - явно антропогенного происхождения, Al и Mn - из почв. В осадках над Японией обнаруживается большая доля частиц почвы из пустынь и полупустынь северного Китая и Монголии, которые служат ядрами снежных кристаллов. Значительное количество частиц, идентифицированных как частицы α -кварца, α -кристобалита и пироксены, - вулканического происхождения. Отдельные ядра отождествляются с минералами глины и хлористого натрия, причем содержание последнего превышает содержание глины примерно в три раза.

Аномальный химический состав аэрозолей в приземном слое может наблюдаться при действии мощных естественных источников: пылении открытых почв, активной деятельности фумарол и гейзеров в вулканических зонах.

В 1974, 1976 и 1980 гг. лабораторией физики аэрозолей Ленинградского университета были проведены измерения химического состава аэрозолей на Камчатке в районе Ключевской Сопки, вулканов Толбачикский, Безымянный и в долине гейзеров. Некоторые данные об элементарном составе вулканических аэрозолей представлены в табл.3 и 10.* Следует отметить очень высокую концентрацию Fe , Br , Cr , Cu и особенно редкоземельных элементов Cl , Sr , Ta . Определенной закономерности в суточном ходе содержания различных элементов в аэрозольном веществе не обнаруживается.

Аэрозоли над морской поверхностью. Концентрация солевых частиц над океаном может достигать 100 см^{-3} , но в среднем она составляет $\sim 1 \text{ см}^{-3}$. Максимум в распределении по размерам приходится на солевые частицы с диаметром около 0,3 мкм. Частицы морского происхождения могут проникать далеко в глубь суши.

* Нейтронно-активационный элементный анализ аэрозольных проб проводился в Институте ядерной физики АН УзССР под руководством Р.А.Кулматова.

Например, различие между концентрацией солевых частиц над океаном и на расстоянии 1500 км от берега, наблюдавшееся Р.Кейдлом, было незначительным. Чаще наблюдается резкое уменьшение содержания морских компонентов (Cl , Na) уже на первых километрах в глубь суши. Например, на побережье Черного моря NaCl преобладает в аэрозольном веществе уже в 2 км от берега, а на побережье Азовского моря в непосредственной близости от моря основными компонентами являются HCO_3^- , Ca^{2+} , O_4^{2-} , что объясняется сильным влиянием континентальных источников аэрозолей [76]. Даже в центральных районах Тихого и Атлантического океанов обнаруживается высокое содержание Fe , Al , Mn , присутствие которых характерно для аэрозолей континентального происхождения Rb , V - антропогенного происхождения и Cu , происхождение которого неясно.

Поверхностная пленка океана толщиной 100 - 150 мкм может быть эффективным источником не только органических аэрозолей, но и частиц, содержащих ряд элементов, не характерных для морской воды. Расчеты отношения величины $\text{EF} ([X]/[\text{Na}])$ для аэрозольной пробы, взятой в воздухе на высоте 20 м (0.0аху), к EF для проб поверхностной пленки воды показали, что для Na , K , Ca , Mg эта величина не превышает двух, а для Sr , Cu , Fe , Zn - больше 2000-20000.

Частицы морских солей в основном очень крупные. Содержание их сильно зависит от относительной влажности. В сухое время года содержание Fe , Se , Au , Eu в аэрозолях увеличивается в два-четыре раза по сравнению с периодом дождей, что свидетельствует о сильном пылении почвы в приморских районах. Измерения содержания V над восточной частью Тихого океана и Гавайскими островами показали, что максимальное содержание V в аэрозолях $0,8 \text{ нг/м}^3$, а среднее - $0,1 \text{ нг/м}^3$, что не может быть объяснено только наличием морских аэрозолей. Основными источниками выделения в атмосферу ванадия могут быть выветривание горных пород, эрозия почв, вулканические извержения и хозяйственная деятельность человека. Поэтому можно сделать вывод, что частицы континентального происхождения участвуют в образовании морских аэрозолей, причем примерно 2/3 выделяемого ванадия антропогенного происхождения.

Суточный ход содержания элементов (август

Время, ч	Элемент							
	Cu	Br	Cr	Cl	Ta	Cd	As	Mo
18 ¹⁵	4,1	2,4	5,1	2,8	2,3	0,77	2,6	1,2
0 ¹⁵	9,7	2,6	3,3	0,7	1,6	0,1	1,1	0,7
3 ¹⁵	3,1	2,1	0,5	0,7	1,6	0,61	0,1	2,2
7 ²⁵	3,9	1,9	1,7	0,7	2,2	1,0	0,22	0,17
12 ¹⁵	3,3	2,2	2,7	0,77	1,7	1,1	0,83	0,44
15 ¹⁵	7,7	2,0	4,8	0,7	2,0	0,18	0,1	0,18
18 ¹⁵	0,59	2,0	0,9	1,0	1,8	1,5	0,69	0,90
21 ¹⁵	0,3	2,2	3,0	1,4	1,6	2,1	1,7	0,06
23 ¹⁵	0,3	2,5	2,9	0,7	1,7	1,3	0,1	1,0
0 ¹⁵	3,3	2,7	1,6	0,7	3,4	0,57	0,1	0,67

Исследования вклада в структуру морских аэрозолей вещества иного происхождения с помощью анализа данных по коэффициентам обогащения для разных элементов относительно Na и построение уравнений регрессии для Mg, Ca, K, Sr, Cl приводят также к выводу, что в морских аэрозолях высоко содержание вещества континентального происхождения [19].

Среднее отношение $[Ca]/[Na]$ в морской воде равно примерно 0,038. (В дистиллятах морской воды, взятой в Черном и Средиземном морях, а также в Тихом океане, значение этого отношения меняется от 0,091 до 0,143.) В морских аэрозолях по Х.Юнге это отношение $[Ca]/[Na]$ составляет 0,096, а по данным работы [76] оно изменяется от 0,14 до 0,28. Этот факт частично можно объяснить фракционированием ионов при переходе их в аэрозольное состояние. Однако Е.Гофман и Р.Дьюс не обнаружили значительного фракционирования ионов [183]. Полученное ими отношение $[Ca]/[Na]$ равнялось 0,045 для морских аэрозолей и изменялось до 0,114 при ветрах с континента. Следует отметить, что обогащение аэрозолей соединениями, содержащими Ca, может проис-

Т а б л и ц а 10

1974 г., долина гейзеров), мкг/м³

Sm	Hg	Yb	Th	Sc	Au	Lu
0,064	0,30	0,02	0,04	0,012	0,040	0,00030
0,21	0,25	0,01	0,072	0,012	0,055	0,00054
0,29	0,31	0,01	0,06	0,003	0,0047	0,00070
0,08	0,12	0,019	0,12	0,054	0,050	0,00010
0,097	0,32	0,031	0,04	0,006	0,46	0,00070
0,17	0,22	0,01	0,04	0,003	0,030	0,00042
1,2	0,25	0,024	0,04	0,011	0,021	0,00010
0,40	0,43	0,01	0,074	0,0082	0,018	0,00044
0,08	0,097	0,054	0,093	0,011	0,016	0,0075
0,08	0,19	0,02	0,063	0,007	0,012	0,00010

дять в результате разрушения кораллов. Например, самолетные измерения концентрации аэрозольных частиц с помощью счетчика Поллака, проведенные над Австралией, показали, что в морском воздухе ниже самого низкого уровня инверсии она равняется 220 см⁻³, а вблизи рифов возрастает до 1590 см⁻³.

Радиоактивный анализ 19 элементов для проб, взятых в северной Атлантике, позволил проверить по соотношению пяти редкоземельных элементов в почве, сланцах и хондритных метеоритах различные гипотезы о происхождении вещества морских аэрозолей. Наилучшее соответствие наблюдалось для соотношения элементов в почвах.

Анализ проб, взятых 8 - 26 VI 71 г., выявил сильное влияние адвекции воздушных масс с континента на содержание и коэффициенты обогащения для Mg, Ca и K относительно Na, причем наблюдалась сильная зависимость их от скорости ветра. Исследования фракционирования ионов [Na]⁺ и [SO₄]⁻² при распылении морской воды в лабораторных условиях показали отсутствие этого процесса. Однако при натурных исследованиях над северной Ат-

лантикой значение отношения $[\text{SO}_4]^{-2}/[\text{Na}]^{+}$ в морских аэрозолях оказалось в три раза больше, чем в воде, причем 50% избыточных ионов $[\text{SO}_4]^{-2}$ и 90% ионов $[\text{NH}_4]$ содержалось в частицах с $d < 0,45$ мкм, что, возможно, свидетельствует о газофазных реакциях образования сульфатов над морем [166].

Образование сульфатов над морской поверхностью происходит в результате окисления диметилсульфида, сернистого газа и сероводорода, источниками которых является морская биомасса. Так, например, большое количество диметилсульфида выделяется в атмосферу при гниении морских водорослей. В пользу газофазного механизма окисления сернистых соединений свидетельствуют экспериментальные данные о преимущественном содержании сульфатов и серной кислоты в мелкодисперсной фракции морских аэрозолей. В частности, в частицах с $d < 0,5$ мкм обнаруживаются значительные концентрации SO_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, H_2SO_4 , а в частицах с $d < 0,1$ мкм доля сульфатов в аэрозольном веществе превышает 80%.

Однако вряд ли в приводном слое происходит газофазное фотохимическое окисление. Более вероятны ион-молекулярные реакции а также каталитическое и фотокаталитическое окисление сернистых соединений в мелких водных каплях ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 + \text{катализатор}$). Это предположение подтверждается экспериментально наблюдаемой зависимостью концентрации сульфатов в приводном слое атмосферы от относительной влажности. Препятствием для значительного роста сульфатных частиц, вероятно, является повышение кислотности среды при образовании серной кислоты и сульфатов.

В приводном слое атмосферы наблюдается также возникновение окислов азота и нитратных соединений в результате окисления аммиака, который не прореагировал с сернистыми соединениями.

Количество органического вещества в морских аэрозолях превышает 10 мкг/м^3 , но оно также содержится в основном в субмикронной фракции. Большинство органических соединений присутствуют в морском воздухе как в газообразном, так и в аэрозольном состоянии. В частности, концентрация формальдегида достигает $5,4 \text{ нг/м}^3$, а концентрация *n*-алканов ($\text{C}_{10}+\text{C}_{28}$) изменяется от 1 до 25 нг/м^3 .

Измерения на о.Сан-Николас в 130 км от Лос-Анжелеса показывают, что содержание Si в аэрозолях составляет - 20, морской соли - 11, сульфатов, нитратов и соединений аммония - больше 25%. Отношение $[Cl]/[Na] = 2,4$, т.е. выше, чем для морской воды. Содержание Ca, Br, Pt, SO_4^{2-} , NO_3^- значительно отличается от содержания этих компонентов в городских аэрозолях.

В аэрозольных пробах, взятых А.Месарош на научно-исследовательском судне "Профессор Визе" в ноябре 1971 - феврале 1977 гг. в 600 километрах от материка, были обнаружены в основном частицы сульфата аммония, хлорида натрия и серной кислоты [202]. При этом большинство частиц было не сферической, а вытянутой формы. Вместе с тем методом колец Лизеганга в импакторных пробах, взятых на о.Куба, были обнаружены в большом количестве частицы NaCl.

Особое внимание в ряде исследований обращалось на коэффициенты обогащения для Cl, J, Br. Было обнаружено уменьшение отношения $[Cl]/[Na]$ в аэрозолях по сравнению с морской водой. Потери хлора для Пуэрто-Рико - $0,22 \text{ мкг/м}^3$ (13% от общего содержания); в заливе Сан-Франциско - $1,60 \text{ мкг/м}^3$ (54%); 90% потерь наблюдается в шестом и седьмом каскадах импактора (мелкие частицы) и менее 20% - в первых двух каскадах. Установлена линейная связь между величиной потерь хлора и содержанием NO_2 в воздухе: $0,06 \text{ мк-моль/м}^3 \text{ Cl}$ соответствует $1 \text{ мк-моль/м}^3 \text{ NO}_2$, из чего следует, что главной причиной потерь хлора является реакция $HNO_3 + NaCl \rightarrow HCl + NaNO_3$. М.Петерсон и Р.Скорер анализировали пробы осадков с тремя градациями отношения $[Cl]/[Na] = R$: $R < 1,5$; $R > 2,16$ и $1,5 < R < 2,16$ (последний случай соответствует $R \approx 1,8$ для морской воды) для проверки гипотезы Кауэра о химических и фотохимических реакциях с участием NaCl. Однако окончательного вывода о причинах несоответствия R третьей градации для большинства проб сделать невозможно из-за больших ошибок измерений [212].

Недостаток хлоридов в морских частицах малого размера наблюдался также в пробах, взятых вблизи Лос-Анжелеса в 100 м от берега на высотах 8 и 30 м, что объясняется образованием кислой среды в "старых" аэрозолях: $(A) + NO_2 \rightarrow Cl_2 + HNO_3$. В пользу вывода о заметном выделении хлора из атмосферных аэро-

Состав (процентный по массе) компонентов

Материал	Место изме- рения	Химический			
		SiO ₂	TiO ₂	Al ₂ O ₃	CO ₂
Иллит Мусковит	1	26,15	0,005	13,0	-
	2	31,38	0,006	15,6	-
	3	31,38	0,006	15,6	-
Кварц	1	20	-	-	-
	2	13	-	-	-
	3	13	-	-	-
Кальцит	1	-	-	-	4,39
	2	-	-	-	2,41
	3	-	-	-	3,3
Каолинит	1	2,74	0,025	2,39	-
	2	3,88	0,036	3,38	-
	3	2,74	0,025	2,39	-
Плагиоклаз	1	3,37	-	1,02	-
	2	3,03	-	0,92	-
	3	3,03	-	0,92	-
Хлорит	1	1,06	0,001	0,83	-
	2	1,06	0,001	0,83	-
	3	1,46	0,002	1,14	-
Монтмориллонит	1	1,53	-	0,59	-
	2	1,53	-	0,59	-
	3	1,53	-	0,59	-
Микроклин	1	1,15	-	0,53	-
	2	0,86	-	0,40	-
	3	0,86	-	0,40	-
Всего:	1	56,0	0,031	18,36	4,39
	2	54,74	0,043	21,72	2,41
	3	54,0	0,03	21,04	3,30

Примечание: 1 - о.Сал, 2 - о.Барбадос, 3 - г.Майя

Т а б л и ц а 11

сахарской пыли над тропической Атлантикой

компонент						
Fe ₂ O	FeO	MnO	MgO	CaO	Na ₂ O	K ₂ O
1,25	-	-	2,2	0,10	0,15	4,15
1,5	-	-	2,64	0,12	0,18	4,98
1,5	-	-	2,64	0,12	0,18	4,48
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	-	-	-	-
-	-	-	0,004	5,59	-	-
-	-	-	0,002	3,07	-	-
-	-	-	0,003	4,19	-	-
0,006	-	-	-	-	0,0096	0,02
0,008	-	-	-	-	0,013	0,03
0,006	-	-	-	-	0,0096	0,02
0,004	-	-	0,005	0,04	0,55	0,018
0,003	-	-	0,004	0,036	0,49	0,01
0,003	-	-	0,004	0,036	0,49	0,01
0,076	0,75	0,02	0,79	-	-	-
0,076	0,75	0,02	0,79	-	-	-
0,1	1,03	0,03	1,1	-	-	-
0,025	-	-	0,096	0,05	0,003	0,001
0,025	-	-	0,096	0,05	0,003	0,001
0,025	-	-	0,096	0,05	0,003	0,001
-	-	-	-	-	-	0,32
-	-	-	-	-	-	0,24
-	-	-	-	-	-	0,24
1,36	0,75	0,02	3,09	5,78	0,71	4,51
1,61	0,75	0,02	3,53	3,28	0,69	5,26
1,64	1,03	0,03	3,84	4,39	0,69	4,75

ами. Количество связанной воды от 4,8 до 5,8%.

золей овидетельствуют и результаты химического анализа осадков и морокой воды. В частности, отношение $[HCO_3]/[Cl]$ в осадках в десятки раз выше, чем в морской воде.

Для J и Br устанавлено обогащение одержания в морском воздухе, причем наблюдается заметное обогащение аэрозолей J: на первых ступенях каскадного импактсра в 100, а на фильтре - в 14000 раз, т.е. аэрозольные чаотицы, одержащие йод, в основном мелкие. Лабораторные экоперименты показали, что в естественных уловиях обогащение аэрозолей йодом идет в 20 раз интенсивнее. Содержание Br в воздухе коррелирует с содержанием РЬ. Основным источником, по крайней мере газообразного брома, является морская соль. Газообразный бром плохо растворяется и существует в атмосфере несколько недель. Его содержание над о.Оаху в Тихом океане оставляет 50 нг/м³. В аэрозольном состоянии брома примерно в четыре-десять раз меньше, а время жизни его в семь раз больше. Так как в аэрозольных чаотичах разных размеров наблюдается увеличение одержания брома в самых мелких и самых крупных, то можно оделать вывод, что существуют два источника появления аэрозольного брома и часть его из аэрозолей улетучивается.

Разделение Br и J происходит при переходе этих элементов в аэрозольное состояние. Измерения отношения $[Cl]/[Na]$ для разных фракций частиц также подтверждает переход части $[Cl]$ в газообразное состояние.

Большой экопериментальный материал по химическому составу аэрозолей в приводном олое Атлантического океана был получен в период проведения научного эксперимента АТЭП-74. Влияние сахароких пылевых бурь наблюдаюоь вплоть до полуострова Флорида. Для иллюотрации приведен процентный весовой состав пылевых чаотиц, по данным Дж.Просперо, для о-вов Сал и Барбадос, г.Майами (табл.11) [226].

Как видно из табл.11, для всех пунктов маоовая доля основных химических соединений, характерных для пыли, в общем содержании аэрозолей составляет 65-70%.

Измерения аэрозолей в этом районе проводились на научно-исследовательских судах "Паооат" и "Профессор Визе" лабораторией физики аэрозолей Ленинградского университета. Некоторые

данные по элементному составу аэрозолей в приводном олое по измерениям на этих судах приведены в табл.12, 13. "Профессор Визе" находился в период наблюдений западнее Дакара на пути прохождения пылевых масс из Сахары, а "Пасоат" — вблизи экватора, где сказалось влияние сахарских пылевых винооов.

Анализ аэрозольных проб, взятых на "Профессоре Визе", дает возможность сделать вывод, что даже в приводном олое атмосферы значительна доля аэрозольных частиц неморокого происхождения. Об этом свидетельствует относительно высокое оодержание в пробах таких элементов, как Al, Fe, Ca. Однако соотношение элементов в пробах, взятых на "Профессоре Визе", оуеотвенно отличается от оотношения элементов в самолетных пробах, полученных в том же районе Атлантики. Можно определенно оказать, что аэрозольные частицы, содержащие Fe, Al, Pb не опуоались из тропосферы в приводный слой в районе нахождения "Профессора Визе". Обратная картина наблюдается в пробах, взятых на "Пасоате" ($\sim 0^{\circ}$ ш., 10° з.д.). Содержание и соотношение между элементами в самолетных пробах и пробах, взятых на "Пасоате", очень оходны. Это позволяет предположить, что в районе нахождения "Пасоата" выпадают частицы из пылевого облака, идущего из Африки, в частности из Сахары, что оъяоняется оуеотвоанием определенного воздушного течения, оносящего пылевое облако в нижней его части к югу, в район нахождения "Пасоата".

Для оптических характеристик аэрозолей очень важно содержание влаги в частицах. Эксперимент по оценке оодержания влаги в атмосферных аэрозолях морокого происхождения был выполнен о помощью нефелометра, имеющего обогреваемую подводную трубку [216]. Нагревание этой трубки до 150°C уменьшало оосеивающую способность аэрозольных частиц для морокого воздуха на 50%. При измерениях аэрозолей над о.Оаху оигнал уменьшался на 65–75%, а при измерениях в верхней тропосфере всего лишь на 20%. Это свидетельствует о том, что морские аэрозоли не попадают в верхнюю тропосферу. Повышенная гигроокопичность частиц над остроом, по-видимому, оуооовлена приоутотвиом в них оульфатов и, возможно, серной кислоты.

По наблюдениям А.Вудкока в ряде олучаев образование морских туманов полностью оъяоняется роотом солевых частиц при

Содержание элементов в приподном слое Атлантического океана
вблизи экватора (НИС "Профессор Визе", АТЭП-74), мкг/м³

Время взятия проб (дата,ч)	Элемент												
	Na	K	[SO ₄]	Fe	Ni	Al	Ca	Pb	Mn	Mg	Cu	Zn	Cr
24 07: 12	3,0	0,70	0,40	5,0	0,20	1,5	0,80	-	0,040	1,0	0,050	-	0,050
27 07: 12	1,7	0,45	1,2	1,8	0,15	2,0	2,5	-	0,050	1,3	0,060	-	-
13 08: 12	2,0	0,50	0,40	6,1	0,73	1,2	0,46	0,036	0,067	1,3	0,050	1,3	-
14	7,3	1,8	1,0	13,1	0,70	7,2	1,2	0,10	0,18	3,8	0,13	2,3	-
31 08: 12	5,2	1,3	0,50	7,1	0,09	1,3	0,71	0,10	0,11	2,1	0,070	0,98	-
1 09: 09	8,0	2,1	1,8	0,46	0,21	0,49	12,0	-	0,26	4,3	0,90	0,30	0,16
12	1,8	0,40	1,5	0,46	0,20	1,4	10,0	-	0,16	2,7	0,50	0,16	-
18	3,5	1,1	1,9	3,1	0,20	0,47	12,0	-	0,10	4,1	0,90	0,30	-

Содержание элементов в приводном слое Атлантического океана
 Вблизи экватора (НИИ "Пассат", АТЭП-74), мкг/м³

Время взятия пробы (дата, ч)	Элемент									
	Fe	Ni	Mg	Cu	Al	Mn	Ca	Pb	Zn	Cr
24 06; 09	0,60	-	0,18	0,18	0,60	0,036	-	-	-	-
15	0,80	-	0,18	3,0	0,78	0,054	-	-	-	-
25 06; 09	0,72	-	-	0,18	0,30	0,018	-	-	-	-
30 06; 15	0,60	-	17,0	6,6	22,0	4,6	-	-	-	-
4 07; 09	1,2	-	0,24	0,12	2,4	0,060	-	-	-	-
6 07; 12	44,0	-	25,0	10,0	22,0	7,2	260	-	-	-
7 07; 09	23,0	-	21,0	9,0	26,0	5,6	190	-	-	-
8 07; 15	9,2	-	9,1	2,0	8,5	-	80,0	-	-	-
9 07; 12	0,60	-	-	0,12	2,4	0,0060	-	-	-	-
15 07; 09	12,0	0,21	3,7	0,35	8,3	0,15	26,0	0,18	3,8	-
12	20,0	-	26,0	3,2	29,0	4,4	28,0	-	-	-
29 07; 09	17,0	0,19	13,0	0,41	15,0	0,20	20,0	0,14	-	-
30 07; 12	0,50	-	5,1	0,27	31,0	0,20	6,0	-	-	0,030
6 08; 09	6,3	-	9,3	-	4,1	2,0	11,0	-	-	-
12	10,0	-	8,9	-	10,4	1,8	110	-	-	-
10 08; 06	8,0	0,20	3,5	0,15	8,0	0,10	12,0	0,10	-	-
12 08; 09	28,0	-	23,0	6,1	24,0	2,6	195	-	-	-

Время выжигания пробы (дата, ч)	Элемент									
	Fe	Ni	Mg	Cu	Al	Mn	Ca	Pb	Zn	Cr
13 08; 09	21,0	0,31	4,9	0,42	20,0	0,16	30,0	0,27	6,3	-
12	8,0	-	11,0	1,7	14,0	2,2	15,0	-	-	-
14 08; 09	20,0	-	6,0	2,0	7,0	2,9	2,0	-	-	-
12	10,0	-	4,0	-	4,0	-	2,0	-	-	-
26 08; 21	5,0	-	3,0	0,26	31,0	-	7,0	-	-	0,020
30 08; 09	17,0	0,30	2,1	0,18	2,3	0,13	18,0	0,18	6,3	0,020
12	5,0	-	3,7	0,50	5,1	1,4	4,0	-	-	-
6 09; 03	0,50	-	2,7	0,85	31,0	-	7,0	-	-	0,030
06	4,0	-	10,0	-	13,0	2,7	17,0	-	-	-
12 09; 06	3,6	0,070	2,0	0,060	1,3	0,060	4,0	0,050	0,40	-
12	13,0	-	9,0	3,0	13,0	5,6	40,0	-	-	-
13 09; 06	9,0	0,90	5,8	0,27	14,0	0,20	7,9	0,15	1,2	-
16	8,6	0,18	6,0	0,080	5,0	0,070	4,8	0,050	2,4	-
18 09; 18	56,0	-	25,0	2,7	19,0	3,4	21,0	-	-	-
21	13,0	0,50	2,4	0,23	2,6	0,13	18,0	-	0,30	-
25 09; 09	0,46	0,70	5,8	0,90	0,67	0,90	9,7	0,60	2,9	0,30

увеличении относительной влажности воздуха, если предположить, что диапазон размеров эффективных ядер конденсации 0,4 - 4 мкм [240].

§ 1.4. Химический состав тропосферных аэрозолей

Особенности поведения аэрозолей разной химической природы обуславливают различие их химического состава на разных высотах. Вертикальная структура химического состава аэрозолей в тропосфере характеризуется, как правило, слабым убыванием массовой концентрации большинства элементов, входящих в состав неорганических аэрозолей. Для отдельных элементов, как, например, Fe, это убывание может даже отсутствовать.

Наиболее сильно уменьшается с высотой концентрация Si, что, по-видимому, связано с относительно большими размерами частиц, содержащих кремний. Очень наглядной иллюстрацией разнообразия вертикальных профилей содержания элементов являются данные, представленные на рис.2, а также некоторые результаты самолетных исследований атмосферных аэрозолей, проведенных по программе комплексного энергетического эксперимента (табл.14). Эти данные показывают, что химический состав континентальных аэрозолей в нижних слоях атмосферы может заметно изменяться, сохраняя некоторые характерные особенности, т.е. можно с большой уверенностью говорить о достаточно хорошей перемешанности тропосферных аэрозолей. Характерный химический состав аэрозолей в нижних слоях тропосферы для европейской территории Советского Союза представлен в табл.15.

Для высот больше 5 км практически уже не наблюдается зависимость химического состава аэрозолей от локальных источников. Это подтверждают И.Блиффорд и его сотрудниками, которые изучали вертикальную структуру некоторых химических элементов (главным образом для оценки роли почвенных источников аэрозолей) в трех точках земного шара с сильно различающимися природными условиями: в Тихом океане в 250 км от Санта-Барбары, в Долине смерти (шт.Калифорния) и в дельте р.Ориноко. всюду отмечалось значительное увеличение концентрации Si и уменьше-

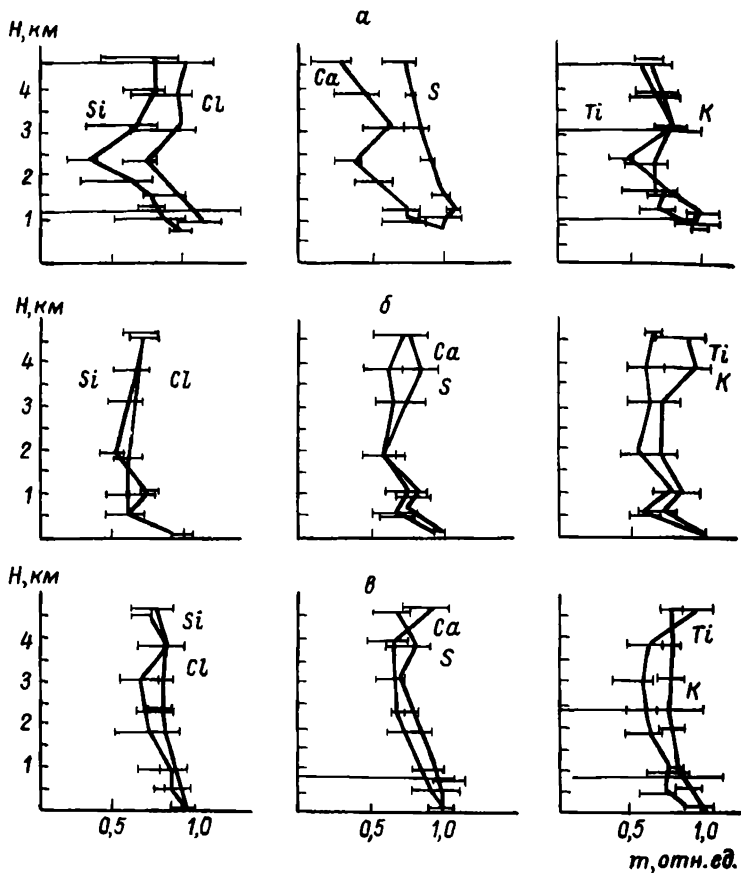


Рис.2. Вертикальные профили относительного содержания отдельных элементов в аэрозолях (Д.Жиллет).

а - г.Скотсблэп, шт.Небраска; б - побережье Тихого океана; в - Долина Смерти, шт.Калифорния.

Т а б л и ц а 15

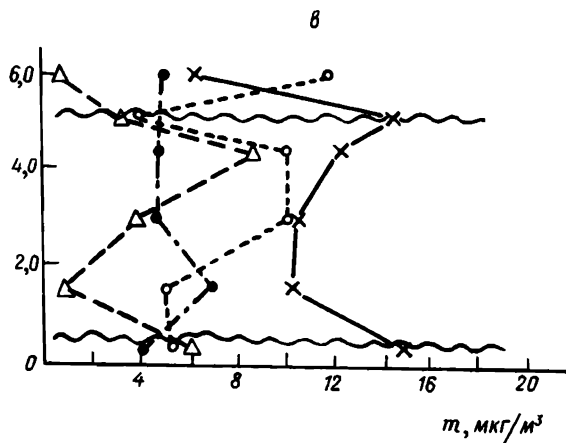
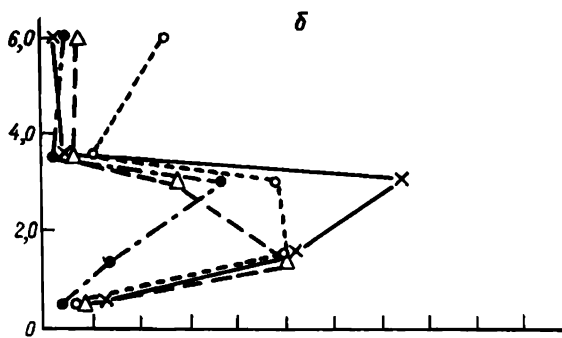
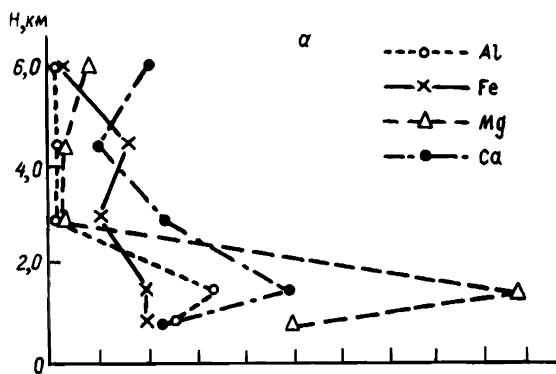
Химический состав и концентрация аэрозолей в слое
250-1000 м над европейской территорией Советского Союза
(в среднем за год) [96], мкг/м³

Компонент	Район			
	Север (13 проб)	Северо-запад (53 пробы)	Юго-запад (95 проб)	Юго-восток (16 проб)
SO_4^{-2}	0,29	3,76	6,96	3,44
Cl^-	0,58	2,33	2,26	1,89
NO_3^-	0,05	0,18	1,44	0,68
NH_4^+	0,07	0,065	1,92	0,84
Na^+	0,29	1,46	1,88	1,39
K^+	0,10	1,28	1,11	0,96
Mg^+	0,03	0,55	0,56	0,41
Ca^{+2}	0,21	1,74	1,50	1,79
В с е г о	1,62	11,95	17,63	11,40

женная сложная структура содержания элементов, характерных для сахарской пыли, причем на больших высотах обнаруживается относительное обогащение Fe, Al в пылевом слое и Ca, Mg под пылевым слоем (рис.3).

Следовательно, использовать понятие "морские аэрозоли" применительно к химическому составу имеет смысл лишь при отсутствии вблизи мощных источников аэрозолей с другим химическим составом и для нижних слоев атмосферы ($H \leq 2-3$ км).

Хотя основным компонентом морских аэрозолей являются хлориды, однако содержание сульфатов и органических компонентов может быть также весьма существенным. Определение концентрации Mg, Ni, Co, La, Cr, V, Ba, Sr в нижней тропосфере над морской поверхностью, показало, что соотношение концентраций этих элементов соответствует тем же соотношениям в горных породах, для Pb, Sn и Zn концентрации на порядок выше и свидетельст-



вует об их антропогенном происхождении. В последние годы отмечено значительное увеличение концентраций металлов в тропосфере, особенно РЬ. Обнаружено равномерное распределение по высоте Mn и Cd, концентрация которых не зависит от времени, как и SO₂, и хорошая корреляция между содержанием этих трех компонентов; РЬ коррелирует с СО и наблюдается в основном в нижних слоях атмосферы.

Сильное влияние на содержание аэрозолей в тропосфере оказывают метеорологические условия. Наблюдается увеличенное содержание металлов в районе инверсий: для Fe - в облаках над и под инверсией, для Ag - под температурной инверсией и в облаках (в 10-100 раз); постоянная концентрация элементов в облачном слое и уменьшение ее под облаком.

Наиболее хорошо изучен химический состав минеральной составляющей аэрозолей над континентами, определяемой химическим составом почв (табл.16). Кроме компонентов, указанных в табл.16, наблюдаются относительно большие содержания Cu, Ba, Ni, Se, Cr, Zn.

Для оценки влияния аэрозолей на климат чрезвычайно важно знание содержания в атмосфере сажевых частиц, но таких сведений очень мало. По измерениям, проведенным в Швеции, отношение количества углерода к количеству неорганического вещества изменяется от 0,28 до 1,03. Такое высокое содержание углерода характерно для загрязненных районов земного шара. Можно предполагать, что общее содержание органических веществ приблизительно в два раза больше содержания сажи, т.е. в нижних слоях атмосферы фоновая концентрация сажевых частиц может достигать величины: 0,1 - 5 мкг/м³. Эта сажа входит, вероятно, в состав смешанных аэрозольных частиц.

Некоторые данные о загрязнении тропосферы промышленными выбросами были получены при полетах в районе Сланцев и Кирпешей (табл.17). Можно отметить относительно низкую общую массовую

Рис.3. Абсолютные концентрации содержания элементов в тропосферных аэрозолях над тропической Атлантикой (западнее Дакара) в период проведения АТЭП-74.

а - 4 августа; б - 13 августа; в - 9 сентября.

Элементный (% по массе) состав почв и пыли континентального происхождения

Элемент	Земная кора	Известняк	Сахарская пыль				Пыль над Тихим океаном (по Бонатти)	Почвенная пыль (по Миллеру)	Модель	
			о.Сал	о.Барбадос	г.Майами	по данным АТЭП-74			I	II
Si	29,5	3,40	21,0	22,0	22,1	20,5	21±2	20±2	16,3	7,0
Al	8,05	0,96	6,52	7,68	7,73	6,8	7,94±1	8,2±1,1	2,6	2,6
Fe	4,65	0,86	4,24	4,62	4,41	5,3	4,20±0,5	3,2±0,05	5,2	3,5
Ca	2,96	32,5	-	-	-	8,5	1,43±0,2	1,5±0,6	9,0	10,0
Na	2,50	0,25	-	-	-	2,3	0,9±0,3	2,5±0,3	2,0	8,0
K	2,50	0,28	-	-	-	0,70	0,5±0,2	1,5±0,8	1,0	1,0
Mg	1,87	4,60	-	-	-	3,7	0,84±0,4	1,4±0,8	0,7	1,0
Ti	0,45	0,12	0,49	0,61	0,54	0,40	0,3±0,05	0,4±0,05	-	-
Mn	0,10	0,04	0,055	0,065	0,052	0,25	0,046±0,005	0,11±0,002	-	-
S	0,047	0,12	-	-	-	2,6	3,2±1	-	6,0	8,33
Cl	0,017	0,015	-	-	-	-	1,5±0,4	-	4,0	8,0
Pb	0,0016	9,10 ⁻⁵	-	-	-	0,01	-	0,02±0,005	-	-

Т а б л и ц а 17

Содержание элементов над промышленными центрами
Ленинградской области, мкг/м³

Элемент	Высота, км					
	1,5	2,2	4,2	1,5	2,5	4,0
	Кириши			Сланцы		
Fe	5,0	3,0	2,5	2,7	2,0	0,5
Zn	< 0,6	< 0,6	< 0,6	< 0,3	< 0,3	< 0,3
Pb	< 0,2	< 0,1	0,1	0,15	0,20	0,050
K	< 5,0	< 5,0	5,0	< 10	< 10	< 10
Br	< 0,7	< 0,6	0,7	0,40	0,30	0,25
Cu	3,0	< 0,05	1,2	0,25	0,10	0,07
Cr	< 0,5	0,80	0,10	0,12	0,20	0,08
As	0,2	< 0,1	< 0,1	< 0,05	< 0,05	< 0,05
Se	0,09	0,05	< 0,05	< 0,02	< 0,02	< 0,02
Sb	< 0,1	0,1	0,1	-	-	-
Co	< 0,15	0,05	0,16	0,05	0,05	0,03
Ag	-	-	-	< 0,005	-	-
Sr	1,0	1,0	1,0	-	-	-
Cd	0,30	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10	< 0,10
Au	0,13	0,0011	0,0012	-	-	-
Mo	0,020	0,10	0,13	0,010	0,050	0,005
Hg	< 0,040	< 0,040	< 0,040	-	-	-
Ta	0,80	0,60	0,28	.	.	.
Ce	0,010	0,40	0,013	.	.	.
Yb	< 0,005	0,007	0,006	< 0,005	< 0,005	< 0,005
Lu	0,0004	-	0,0005	0,0004	-	-
Th	-	-	0,010	0,005	-	-
Hf	0,016	-	0,0070	0,010	-	-
Cs	< 0,02	< 0,02	< 0,02	< 0,01	< 0,01	< 0,01
Sc	0,0050	0,0030	0,0025	0,0030	0,0020	-
Sm	-	0,030	0,035	-	0,05	-
La	< 0,01	< 0,01	< 0,01	< 0,005	< 0,005	< 0,005

концентрацию аэрозолей над этими промышленными районами и высокую для отдельных антропогенного происхождения элементов: V, Se, As, Sb.

Аномально высокие концентрации аэрозолей в тропосфере наблюдаются во время пыльных бурь и вблизи действующих вулканов. По наблюдениям Дж.Просперо основная масса пыли переносится через Атлантический океан в направлении Центральной Америки в слое от 1,5 до 7,7 км. Средняя концентрация этой пыли в районе о.Барбадос составляет 61 мкг/м³, а в нижних слоях тропосферы - 22 мкг/м³. Общая масса пыли, переносимой через меридиан, пересекающий о.Барбадос, около 25-27 млн. т. Неоднократно наблюдаясь подъем бурями минеральной пыли пустынь экваториальной Африки до высоты 5 - 7 км. Температура запыленного слоя может быть на 5-6°С выше температуры пограничного слоя, что создает оильную инверсию в нижнем атмосферном слое. Облако пыли пересекает Атлантику за 5 - 7 сут.

Максимум образования пылевых облаков в экваториальной Африке наблюдается в июне - августе. В связи с сильными засухами в начале 70-х годов наблюдалась тенденция к усилению ветровой эрозии. По оценкам В.Грингела и Р.Мюлейзена, сделанным по измерениям электропроводности воздуха, сахарская пыль переносится над северной Атлантикой в слое воздуха 1,2 - 3 км, где массовая концентрация пылевых частиц достигает 1500 мкг/м³. Это составляет 2,5 - 4 г для воздушного столба с площадью основания 1 м², что соответствует экспериментальным данным по осаждению пыли на горизонтальные площадки. Такого же порядка величины были получены при самолетных и судовых измерениях концентрации аэрозолей в период АТЭП-74. Существенное отличие этих оценок от оценок Дж.Просперо, вероятно, вызвано различием в способах отбора проб. В пробоотборнике, используемом Дж.Просперо, при скоростях ветра $v > 2$ м/с происходит заметное уменьшение эффективности захвата грубодисперсных частиц, которые составляют основную массу пылевой материи.

Д.Радке с помощью измерений с самолета в окрестности вулкана Бейкер (Аляска) были построены изолинии концентраций химических соединений и получены оценки интенсивности выделения вулканических продуктов: H_2S - 0,35 - 1,3, аэрозолей - 38 г/с.

Скорость увеличения числа частиц вулканического происхождения на высоте 3,7 км составила $1,9 \cdot 10^{17} \text{ с}^{-1}$, а на высоте 11,3 км — $2,6 \cdot 10^{27} \text{ с}^{-1}$, что подтверждает мнение о существенной роли вулканических извержений только для больших высот.

§ 1.5. Химический состав аэрозольных частиц разных размеров

Как уже отмечалось ранее, вопрос имеет принципиальное значение для физико-химических процессов трансформации аэрозолей и выведения их из атмосферы, а также для атмосферной оптики. Однако пока имеются только отрывочные качественные данные, хотя различие в химическом составе частиц разных фракций было замечено давно. Причины этого различия в общем понятны. Они обусловлены в первую очередь характером распределения по размерам аэрозольных частиц от разных источников, избирательностью процессов удаления их из атмосферы к физико-химическим свойствам аэрозольных частиц, а следовательно, и возрастом последних. В частности, химический состав мелкодисперсной фракции будет определяться в основном веществом частиц, образующихся из газовых примесей. Самые крупные частицы, очевидно, образуются в результате механического разрушения пород. Х.Юнге приводит данные по содержанию $[\text{SO}_4]^{-2}$, $[\text{NH}_4]^{+}$ и $[\text{Cl}]^{-}$ в больших и гигантских частицах $[\text{TIO}]$. Содержание первых двух типов ионов изменяется приблизительно одинаково, что свидетельствует о существовании этих ионов в атмосфере в основном в виде частиц сульфата аммония с максимумом распределения их по размерам в области $r < 1,0 \text{ мкм}$. Для хлоридов максимум распределения, очевидно, сдвинут в сторону более крупных частиц (табл.18).

Часто максимум распределения частиц определенного химического состава по массе приходится на гигантские. Измерения аэрозолей многокаскадным импактором Андерсена в районе г.Осака показали, что Al, Ca, Sc, Ti, La, Ce, Sm, Yb, Lu, Hf, Ta, Th находятся главным образом в частицах с $d > 3,0 \text{ мкм}$; Se, As, Cd, Sb имеют максимум в распределении в области $d < 1,0 \text{ мкм}$, а Na, Cl, K, V, Cr, Mn, Fe, Co, Zn, Br, Pb, Ag,

Т а б л и ц а 18

Относительное содержание (по массе) ионов в частицах
разных размеров

Ионы	Ядра Айткена	Большие частицы	$r < 1,0$ мкм	Гигантские частицы	
	По Х.Юнге		По П.Ф.Свистову	По Х.Юнге	По П.Ф.Свистову
SO_4^-	39,5	33,8	38,0	28,6	61,3
NH_4^+	23,7	24,6	3,2	9,5	2,7
NO_3^-	4,0	7,7	6,9	14,3	1,1
Cl^-	2,6	6,2	10,5	14,3	6,7
CO_3^{2-}	.	.	3,2	.	0,5
Ca^{+2}	5,3	3,1	15,0	9,5	6,9
Na^+	.	.	7,7	.	5,6
K^+	.	.	9,3	.	9,4

П р и м е ч а н и е. Автор данной монографии предполагает, что доля всех указанных ионов в растворимом веществе аэрозолей оставляет 93-95%, а доля ионов по Х.Юнге - 75-80%.

Sc, Ba, W имеют два максимума в распределении, которые чаще всего наблюдаются в интервале $d = 1+3$ мкм. Аналогичные измерения импактором Андерсена в Нагоя также выявили различную химическую природу частиц, имеющих разные размеры. Модальный диаметр в распределении частиц по массе $d_{01} \approx 0,5$ мкм обусловлен наличием частиц сульфата аммония и характерен для измерений в зимние месяцы, а модальный диаметр $d_{02} \approx 40$ мкм, наблюдавшийся особенно отчетливо летом, - частиц нитратов.

Над городами США Cr, Cd, Mg имеют максимум распределения для частиц с $d > 1,5$ мкм, а Pb и Fe - для частиц с $d < 1,5$ мкм. По измерениям в районе Бостона малые размеры имеют частицы, содержащие Zn, Se, Sb, Br; элементы Al, Se, Fe, Th содержатся в наиболее крупных частицах, а Co, Mn Cl наблюдаются в составе частиц промежуточных размеров. Характерно бимодальное распределение для частиц, содержащих Pb и Br. Элементы Br, J, Pb наблюдаются главным образом в частицах,

уловленных за импактором на фильтр; 50% Pb и Br обнаруживается в частицах с $d < 0,2$ мкм, почти весь Br и J содержится в частицах с $r < 0,25$ мкм, а Cl в частицах с $r > 1$ мкм. Р.Хейндрикс обнаружил, что ряд оксифильных элементов принадлежит веществу частиц с $d < 1,0$ мкм, а Cl, Br, J, K, V, Mn, Zn, Se, As, Jn, Hg - веществу еще более мелких, субмикронных частиц, что связано с недостаточной степенью старения большинства аэрозольных частиц для достижения ими динамического равновесия с воздушной средой.

В большинстве исследований особое внимание уделяется дисперсности трех важнейших компонентов облачных ядер конденсации: сульфатов, хлоридов и нитратов. Дж.Лодж обнаружил, что сульфат аммония практически весь содержится в частицах, имеющих диапазон размеров $0,08 \text{ мкм} < r < 0,8 \text{ мкм}$. Лабораторные эксперименты показали то же самое, несмотря на то что реакция образования сульфата аммония происходит главным образом на твердых частицах. Электронная дифракция позволила идентифицировать частицы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NaNO_3 . Почти все частицы, содержащие Na, Cl, NO_3^- , имеют размеры больше 1 мкм. Сходные результаты получены в исследованиях Э.Месароша, А.Месарош, Г.Георгии. Интересные результаты по величине отношения $[\text{S}]/[\text{Cl}]$ для частиц разных размеров получены для тропосферных аэрозолей: для частиц с размерами $r \approx 0,2$ мкм это отношение 4 : 1, для $r \approx 2$ мкм - 4 : 10 и для $r \approx 4$ мкм - 13 : 10. Максимум содержания серы приходился на довольно узкий интервал размеров вблизи $r \approx 0,2$ мкм, а максимум содержания хлоридов на интервал $r = 2+3$ мкм. Промежуточный максимум в распределении частиц по массе в области около 1 мкм состоит из частиц другой природы.

Измерения Э.Месароша и А.Месарош в свободной атмосфере показали, что максимум в распределении сульфатных частиц сдвинут в область ядер Айткена. Экспериментально установлено, что Al сконцентрирован в больших частицах, в гигантских частицах наблюдается повышенное содержание Mg и Na, в частицах Айткена заметна повышенная концентрация V и Cl. П.Ф.Свистовым были предложены модели химического состава растворимого вещества аэрозолей для двух диапазонов размеров частиц: для грубо-дисперсной фракции с $r > 1$ мкм с основными ионами Na^+ , K^+ , Ca^{+2} ,

CO_3^{-2} , SO_4^{-2} и для среднedisперсной фракции с $r < 1$ мкм с основными ионами H^+ , NH_4^+ , SO_4^{-2} , OH^- .

Полученные с помощью двухкаскадного фильтра результаты по содержанию поглощающих коротковолновую радиацию компонентов в разных фракциях аэрозолей свидетельствуют о том, что основная доля сажи содержится в больших частицах и ядрах Айткена, т.е. в тех фракциях, где заключена основная доля частиц серной кислоты и сульфатов. Существует хорошая корреляция между данными по поглощению коротковолновой радиации в атмосферной толще и содержанием в ней аниона SO_4^{-2} . Можно предполагать, что частицы сажи присутствуют в каплях серной кислоты. Наличие мельчайших частиц сажи на поверхности капель серной кислоты может препятствовать испарению и диссоциации молекул серной кислоты.

Г л а в а 2

ХИМИЧЕСКИЕ ПРОЦЕССЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РОСТА АЭРОЗОЛЬНЫХ ЧАСТИЦ (фотохимические и гетерогенные реакции)

Сильная изменчивость аэрозольного компонента атмосферы обусловлена, в частности, химическими процессами образования легкоконденсирующихся продуктов и химическими реакциями на аэрозольных частицах. Реакции образования диспергированной фазы атмосферных аэрозолей происходят между разными реагентами: 1) в газовой фазе; 2) в водных каплях, 3) на поверхности твердых аэрозольных частиц, являющихся катализаторами. В газовой фазе основными процессами образования легкоконденсирующихся продуктов являются процессы окисления SO_2 до SO_3 и NO_x до N_2O_5 с последующим образованием серной и азотной кислот; окисление и полимеризация органических соединений в основном непредельных углеводородов (особенно олефинов). Эти процессы идут в присутствии сильных окислителей (озона, атомарного и синглетного кислорода, различных радикалов) и при облучении смеси реагентов коротковолновой солнечной радиацией (фотохимические процессы). Реакции окисления в растворах и на аэрозольных частицах происходят как на свету, так и в темноте (с меньшими окрестностями).

Некоторые газы растворяются в каплях с обратимой гидратацией и диссоциацией (NH_3 и CO_2) и участвуют в процессах образования диспергированной фазы аэрозолей лишь косвенным образом, другие участвуют в необратимых превращениях и реакциях с растворенными окислами серы (SO_2) и азота (NO_x).

При каталитических реакциях скорость превращения газового компонента A в вещество диспергированной фазы аэрозолей определяется в значительной степени не скоростями каталитических реакций в растворах или на поверхности твердых частиц, а интенсивностью захвата компонента A аэрозольными частицами: в случае водных растворов – скоростью переноса молекул газа в капле и растворимостью газа в воде; в случае твердых частиц – скоростью переноса молекул газа к поверхности частицы, скоростью абсорбции на поверхности частиц и скоростью диффузионного переноса молекул в порах частицы.

Если скорость абсорбции на поверхности частиц высока, то определяющую роль играет скорость диффузионного переноса молекул A в среде B к частице. При радиусе частицы порядка или меньше средней длины свободного пробега молекул газа справедливо следующее выражение для диффузионного потока молекул A на частицу:

$$I_A = 2\pi r_a^2 \alpha_A \frac{[n_A^+ (2kT^+ / (\pi m_A))^{1/2} - n_A^- (2kT^- / (\pi m_A))^{1/2}]}{1 + (\alpha_{cA} \xi r_a / \lambda_B)}, \quad (2.1)$$

где λ_B – средняя длина свободного пробега молекул A в газе B ; α_A – коэффициент прилипания; n_A – концентрация диффундирующего газа A ; r_a – радиус абсорбирующей частицы; ξ – параметр, зависящий от молекулярных масс m_A, m_B и диаметров молекул вещества и окружающего газа, изменяющийся от 0,02 до 3,2. Знаки плюс и минус указывают направление движения молекул относительно поверхности частиц. При $\lambda/r_a \rightarrow \infty$ скорость диффузионного переноса пропорциональна площади частицы. Для частиц с радиусом, значительно превышающим среднюю длину пробега молекул газа, имеем

$$I_A = 4\pi D_A r_a (n_A - n_{A\infty}) (1 + c\lambda/r_a), \quad (2.2)$$

где c – коэффициент скольжения, приблизительно равный единице для большинства газов; D_A – коэффициент диффузии пара вещества A в среде B . В этом случае при $\lambda/r_a \rightarrow 0$ скорость диффузионного переноса пропорциональна радиусу частицы. Из этих формул легко оценить роль атмосферных аэрозольных частиц

разных размеров в каталитических реакциях. Если не рассматривать случаи реакций в облаках и в очень редко встречающихся грубодисперсных образованиях, то можно считать, что процессы химических превращений газов происходят на частицах, имеющих $r_A = 0,5$ мкм.

Скорость захвата компонента А из воздуха на твердых пористых аэрозольных частицах при малой скорости адсорбции молекул и газа на поверхности частицы по сравнению со скоростью диффузии внутрь частицы должна будет определяться уравнением вида

$$I_1 = -K'_A n_A S r_0 \eta / (3a), \quad (2.2)$$

где S - общая площадь поперечного сечения пор на наружной поверхности частицы; a - гидравлический радиус пор; η - поправочный коэффициент по Е.Тиле, дается выражением

$$\eta = (3/\sigma) [1/(1 + \sigma) - 1/\sigma], \quad \sigma = r_0 (K'_A / (D_p a))^{1/2},$$

где K'_A - константа скорости реакции в расчете на 1 см^2 поверхности пор частицы.

Стационарное распределение концентрации молекул А в частоте n_A при реакции первого рода определяется уравнением

$$(1/r^2) D_p d(r^2 dn_A/dr)/dr - K'_A n_A = 0 \quad (2.4)$$

с граничными условиями $n_A = n_{A0}$, $r = r_0$ и $dn_A/dr = 0$, $r = 0$, где r - радиальное направление от центра частицы, D_p - коэффициент диффузии молекул А в порах, K'_A - константа скорости реакции на поверхности частицы, выраженная числом молекул 1 моль в 1 см^3 за 1 с. Реакция лимитируется диффузией D_p и при малых значениях σ протекает внутри частицы, а при больших значениях σ , когда скорость реакции намного выше скорости диффузии в порах, определяющую роль играет реакция на поверхности частицы.

Закупорка пор в аэрозольных частицах смолистыми и маслянистыми органическими веществами снижает способность частиц к их росту в результате химических превращений газообразных продуктов. Сведения о пористости атмосферных аэрозольных частиц весьма ограничены. Например, методом БЭТ (адсорбционный метод

С.Брунауэра, П.Эммета и Е.Теллера) было установлено, что величина адсорбирующей поверхности для частиц, взятых в воздухе над Питтсбургом, изменялась в зависимости от сезона от 1,98 до 3,05 м²/г. Это меньше, чем у специально приготовленных порошков активированного угля или силикагеля (100+200 м²/г), но намного больше поверхности сферических частиц с тем же распределением по размерам.

Можно считать, что для процессов трансформации аэрозолей гетерогенные процессы играют первостепенную роль. В пользу этого утверждения свидетельствуют экспериментальные данные о наличии корреляции между количеством твердых аэрозольных частиц в атмосфере и скоростью превращения окислов серы и азота в сульфаты, нитраты и соответствующие кислоты. В частности, существование капель в атмосфере практически возможно лишь в присутствии ядер конденсации, что предполагает прохождение гетерогенных каталитических реакций на ядре.

Гомогенные газофазные реакции образования легкоконденсирующихся продуктов могут играть существенную роль, когда концентрация аэрозольных частиц в атмосфере невысока и вещество этих частиц не обладает заметными каталитическими свойствами. Наибольшее значение из газофазных реакций имеют фотохимические. На первой стадии фотохимической реакции происходит образование электронно-возбужденных молекул реагента при облучении их светом (первичный фотофизический процесс). На следующей стадии электронно-возбужденная молекула может либо вступить в реакцию с другими молекулами, либо передать часть энергии возбуждения другим молекулам (вторичный фотофизический процесс) и перейти в состояние с более низким уровнем возбуждения и с большим временем жизни. В новом возбужденном состоянии молекула также может вступать в химические реакции, которые практически невозможны для невозбужденной молекулы. Из нефотохимических газофазных реакций образования аэрозолей наиболее важными являются ион-молекулярные реакции, происходящие в основном в высоких слоях атмосферы. В атмосфере практически не наблюдается действия какого-то только одного процесса перехода газовых компонентов в аэрозольное состояние. Обычно действует одновременно не-

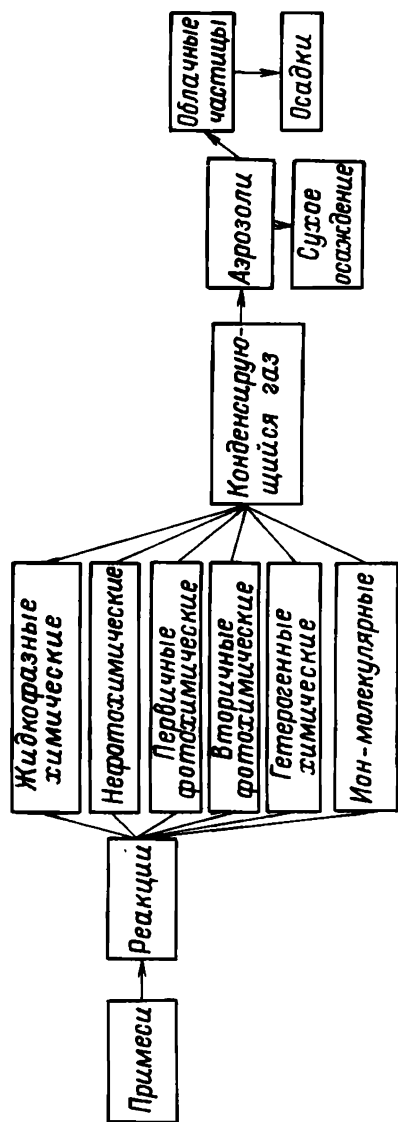


Рис. 4. Схема трансформации и выведения из атмосферы газообразных примесей.

сколько различных процессов с участием нескольких примесей и аэрозольных частиц разного химического состава.

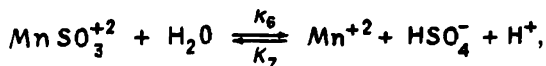
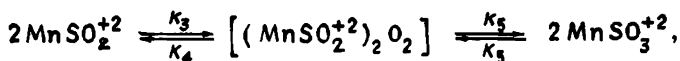
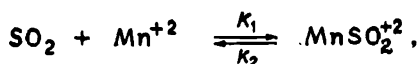
Все перечисленные процессы в конечном итоге приводят к изменению содержания в атмосфере не только аэрозольных частиц, но и ряда примесей, в частности к выведению из атмосферы окислов серы и азота. Этот механизм выведения примеси из атмосферы можно изобразить с помощью схемы, представленной на рис.4.

§ 2.1. Химические реакции соединений серы

В земную атмосферу сера в газообразном состоянии поступает примерно в количестве 200 – 300 млн. т/год в виде сернистого газа SO_2 , сероводорода H_2S , сульфидов, в основном диметилсульфида $(\text{CH}_3)_2\text{S}$ и карбонилсульфида (CSO) . Предполагается, что сероводород быстро окисляется до сернистого газа, после чего идет дальнейшее окисление SO_2 с образованием сернокислотных и сульфатных аэрозолей. Делались попытки построить модели конверсии серы с учетом сероводорода, однако исследований детального механизма конверсии H_2S в атмосфере не проводилось. Также практически не исследовался механизм конверсии сульфидов. Окисление сернистого газа в атмосфере происходит с помощью всех упомянутых ранее процессов: 1) реакций в водных растворах, 2) газофазных реакций, 3) реакций на поверхности аэрозольных частиц. Оценить роль каждого процесса в окислении SO_2 достаточно сложно. Однако можно утверждать, что гетерогенные реакции окисления SO_2 на твердых пылевых частицах играют важную роль в загрязненной городской атмосфере, где велико содержание в аэрозольном веществе элементов, являющихся катализаторами реакций окисления. Реакции в водных каплях необходимо привлекать для рассмотрения процессов конверсии SO_2 в тропосфере. Газофазные реакции окисления SO_2 могут объяснить процесс образования аэрозольного слоя в стратосфере. Оценки скоростей реакции по всем трем механизмам у разных исследователей сильно различаются. Существуют серьезные сомнения в важности роли фотохимических газофазных реакций в нижней атмосфере. В то же

время регрессионный анализ показывает, что наблюдаются значимые корреляционные связи между концентрацией сульфатов и интенсивностью солнечной радиации в диапазоне длин волн $\lambda = 0,29 \pm 0,50$ мкм при разных концентрациях SO_2 .

Гетерогенные реакции окисления сернистого газа. Установлено, что для того чтобы скорости гетерогенных реакций были достаточно большими, необходимо выполнение по крайней мере одного из следующих условий: 1) присутствие в водном растворе компонента, нейтрализующего кислоту, 2) наличие реакционно-активных окисей металлов, 3) наличие каталитических частиц. По Х.Коеру сульфаты образуются всегда при конденсации водяного пара в атмосфере. Катализаторами реакций окисления могут быть ионы Mn , Cu , Fe , концентрация которых должна быть ~ 1 мг/л. Присутствие NH_3 способствует окислению SO_2 . Процесс окисления этого типа рассматривался в работе Х.Юнге и Т.Райана [186], которые исследовали темновое окисление SO_2 в воде в присутствии хлористого железа FeCl_2 и аммиака NH_3 . Роль NH_3 сводилась к улучшению растворимости SO_2 . Ван-ден-Хевель и Дж.Мейсон наблюдали реакции окисления SO_2 в водных каплях в присутствии NH_3 без ионов металлов. Конечным продуктом был сульфат аммония. По В.Скотту и П.Хоббсу в незапыленной облачной атмосфере может идти реакция окисления SO_2 в системе $\text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2 - \text{NH}_3$. Механизм окисления SO_2 в водных каплях, содержащих MnSO_4 , может быть на основании кинетических исследований представлен следующим образом:



В системе MnSO_4 (1 мкг/м³) - H_2O ($f = 95\%$) - SO_2 (10 млн⁻¹) за 24 ч образуется 35 мкг/м³ H_2SO_4 .

Возможно также некаталитическое окисление SO_2 кислородом в водных каплях. Для облаков с водностью 1 г/м³ при $\text{pH} = 3+6$ скорость выведения SO_2 из атмосферы $\sim (1 \pm 0,15) \cdot 10^{-5} \text{ ч}^{-1}$. Окисление SO_2 в водных каплях может идти также при растворении в воде озона и органических загрязнителей. В экспериментах С. Пенкетта было показано, что скорость окисления SO_2 при парциальном давлении SO_2 (7 млн⁻¹) в присутствии озона (5 млн⁻¹) может достигать 13% ч⁻¹, если происходит совместная адсорбция SO_2 и озона водяными каплями.

Установлен факт ускорения конверсии SO_2 на поверхности окислов металлов по сравнению с гомогенным фотоокислением в газовой фазе. П. Уроне исследовал реакции окисления SO_2 в присутствии различных окислов: Al_2O_3 , CaO , CrO , Fe_2O_3 , PbO , V_2O_5 . Скорости реакций в присутствии этих окислов оказались значительными, причем реакция окисления шла даже в темноте. Экспериментально наблюдались высокие скорости окисления SO_2 без освещения системы в присутствии Fe_3O_4 , Al_2O_3 , PbO , Pt_2O_3 , а также в присутствии угольной пыли (возможно, сажи). Окисление при этом может достигать 30% ч⁻¹, превышая в шесть раз скорость гомогенного окисления в газовой фазе.

На важность гетерогенных каталитических реакций в атмосфере косвенно указывает наличие корреляции между количеством выбросов твердых частиц в атмосферу и скоростью превращения SO_2 в серную кислоту и сульфаты.

Таким образом, можно сделать вывод о том, что гетерогенные процессы для преобразований газообразных соединений серы в соединения, существующие в жидкой и твердой фазах, играют ведущую роль для условий загрязненной атмосферы. В частности, окисление SO_2 до серного газа также происходит значительно быстрее в присутствии аэрозольных частиц. Реакция образования серной кислоты H_2SO_4 из серного газа SO_3 очень быстрая и, очевидно, легче происходит в присутствии диспергированной фазы.

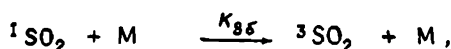
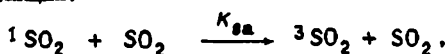
Газофазные реакции окисления SO_2 . Для газофазного механизма конверсии SO_2 в атмосфере очень важен процесс фотохимического окисления сернистого газа. Особенности фотохимичес-

кого поведения молекул SO_2 в атмосфере в значительной степени обусловлены тем, что фотодиссоциация SO_2 на SO и O энергетически невозможна вплоть до $\lambda = 218$ нм (при поглощении света с $\lambda < 210$ нм происходит диссоциация SO_2). При облучении SO_2 светом с $\lambda \geq 240$ нм образуются электронно-возбужденные молекулы, которые флуоресцируют из трех состояний. Пары SO_2 дают несколько систем полос поглощения в ультрафиолетовой области. Первая полоса между 390 и 260 нм довольно слаба, имеет хорошо выраженную тонкую структуру и, по-видимому, не связана с возбуждением флуоресценции. Вторая простирается от 244 до 200 нм и совпадает от $\lambda = 210$ нм со спектром возбуждения флуоресценции. Этот спектр плохо поддается анализу, особенно в длинноволновой части.

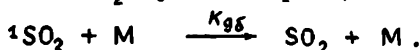
Спектр флуоресценции при возбуждении монохроматическим светом с $\lambda = 210$ нм (искровая линия Zn) имеет сравнительно простую структуру, в которой периодически повторяются колебательные частоты 1370, 1150 и 520 см^{-1} . Эти частоты соответствуют трем основным частотам невозбужденной молекулы SO_2 , наблюдавшимся в спектре комбинационного рассеяния сернистого газа. Окисление SO_2 фотохимическим путем определяется реакциями сернистого газа в фотовозбужденном состоянии $\text{SO}_2(^3B_1)$. Это утверждение основано на исследовании флуоресценции и фосфоресценции фотовозбужденного сернистого газа и факте замедления процесса фотоокисления сернистого газа при добавлении биациетила, являющегося сильным тушителем $^3\text{SO}_2$; $^3\text{SO}_2$ представляет собой би-радикал с неспаренным электроном в sp -орбите серы. Его реакционная способность исследовалась в ряде работ [113, 126, 135, 143]. Установлено, что в процессе фотоокисления SO_2 в приземном слое атмосферы может вступать в реакции с $\text{H}^\cdot$, $\text{HO}_2^\cdot$, $\text{HCO}_3^\cdot$, $\text{RO}^\cdot$, $\text{RCOO}_2^\cdot$, $\text{ROOO}^\cdot$, $\text{RO}_2^\cdot$, $\text{O}(^1D)$, $\text{O}(^3P)$, $\text{O}_2(^1\Delta_g)$, $\text{O}_2(^1\Sigma^+)$, O_3 , NO_3 , N_2O_5 , $\text{OH}^\cdot$ (R — радикал CH_3 , C_2H_5 и т.д.). В результате наблюдения реакций неизлучающей возбужденной молекулы SO_2 с молекулами CO и C_2F_4 высказано предположение, что фотовозбужденный атом кислорода в молекуле SO_2 может переходить к этим молекулам, образуя SO -радикал. Присутствие радикала SO при фотоокислении сернистого газа может повлиять на скорость реакции фотоокисления.

Наиболее высокие скорости тушения $^3\text{SO}_2$ наблюдались в столкновительных реакциях с молекулами O_3 , углеводородов и H_2O . Образуется $^3\text{SO}_2$ при возбуждении его излучением в области длин волн 400 – 340 нм, а также в результате интеркомбинационных переходов при столкновительных процессах сернистого газа в фотовозбужденном синглетном состоянии $^1\text{SO}_2$.

Образование $^1\text{SO}_2$ происходит при возбуждении облучением в области длин волн 340 – 240 нм. Скорость генерации $^1\text{SO}_2$ значительно выше, чем скорость генерации $^3\text{SO}_2$, поэтому важно оценить скорость перехода $^1\text{SO}_2$ в $^3\text{SO}_2$. Эти оценки показывают, что основными реакциями образования $^3\text{SO}_2$ из $^1\text{SO}_2$ являются столкновительные реакции:

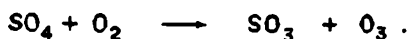
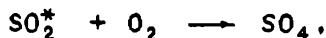
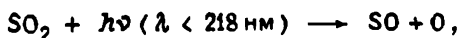


где М – третья молекула ($\text{N}_2, \text{O}_2, \text{H}_2\text{O}, \text{Ar}, \text{He}, \text{Xe}, \text{CO}_2, \text{O}_3, \text{NO}$). Значительная часть $^1\text{SO}_2$ тушится по реакции



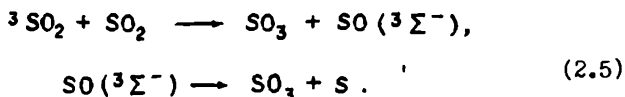
Отношение констант скоростей $K_{8b}/(K_{8b} + K_{9b}) \leq 0,09$. Расчеты общей скорости генерации $^3\text{SO}_2$ в атмосфере при поглощении солнечного света дают величины от нескольких десятых процента до нескольких процентов за час (в зависимости от высоты солнца и концентрации газовых молекул М).

Фотохимическое окисление было обнаружено экспериментально при освещении сернистого газа излучением с $\lambda = 313$ нм. Ф.Блэкетом предложена следующая схема фотоокисления сернистого газа:

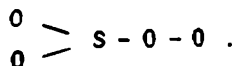


Однако экспериментально при процессе фотоокисления SO_2 не регистрировались SO_4 и O_3 .

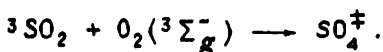
Т.Халлом квантовый выход реакции окисления SO_2 был определен величиной порядка $\Phi \sim 10^{-2}$ [169]. Им предложена схема реакции



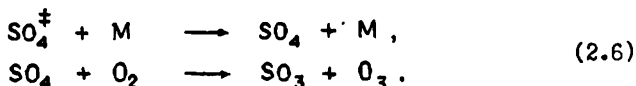
Необходимость присутствия окислителя не доказана и не получено прямых спектроскопических доказательств образования SO_4 . Возможно, что при реакции фотоокисления сернистого газа может образовываться метастабильный димер - $\text{O}_2\text{S} - \text{O} - \text{SO}$ или реакционно-активный тетраоксид SO_4 , однако по П.Лейтону более вероятно возникновение бирадикала



По схеме Ф.Блэкета возможна реакция с сохранением спина электрона

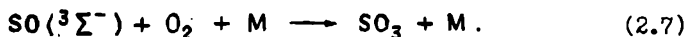


Возбужденный в синглетное состояние SO_4 тушится



В этом случае константа реакции с O_2 при малых концентрациях реагентов будет зависеть от общего давления смеси. Считая, что концентрации ${}^1\text{SO}_2$ и ${}^3\text{SO}_2$ при фотолизе чистого SO_2 постоянны, получим величину квантового выхода Φ , не зависящую от концентрации SO_2 , что подтверждается экспериментальными исследованиями Р.Кокса [135]. По Р.Коксу при возбуждении SO_2 излучением с $\lambda = 285$ нм тушение ${}^1\text{SO}_2$ при столкновениях приводит в 8% случаев к инверсии спина и в 92% к релаксации в основное состояние, т.е. $K_{88}/(K_{88} + K_{98}) = 0,08$. Наблюдается слабая зависимость этого отношения от длины волны излучения: увеличе-

чение Φ до 0,1 при $\lambda = 302$ нм. Экспериментально определенная Р.Коксом величина квантового выхода окисления SO_2 в SO_3 при освещении 500-ваттной ртутной лампой среднего давления оказалась равной $\Phi(\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_3) = (0,38 \pm 0,10) \cdot 10^{-2}$. В этом случае отношение $K_8/(K_8 + K_9) \approx 1/26$, т.е. только 1/26 дезактивационных столкновений $^3\text{SO}_2$ с SO_2 при комнатной температуре приводит к химической реакции. Эти данные хорошо укладываются в схему фотолиза чистого SO_2 , предложенную Р.Коксом. Роль кислорода по Р.Коксу заключается в его участии в реакции.



В присутствии малых количеств кислорода O_2 (7,2 гПа) при парциальном давлении SO_2 , равном 38,0 гПа, квантовый выход оказался равным $5 \cdot 10^{-3}$, что свидетельствует о заметном вкладе реакции окисления SO -радикалов. При облучении солнечным светом величина квантового выхода оказалась на порядок меньше: $\Phi \approx 3 \cdot 10^{-4}$. Оценки квантового выхода, сделанные П.Лейтоном, дали величины в пределах от $3 \cdot 10^{-3}$ до 0,3. Для концентрации SO_2 в пределах 0,2 - 0,6 млн $^{-1}$ в присутствии водяного пара $\Phi \approx 0,3$, а при концентрациях SO_2 - 16,9 гПа и O_2 - 14,1 гПа в отсутствие влаги $\Phi \approx 0,036$. Однако нельзя сделать определенный вывод о том, что уменьшение Φ связано с отсутствием H_2O и высокой концентрацией SO_2 и O_2 . Т.Халл полагает, что реакция фотоокисления первого порядка по SO_2 и не зависит от концентрации O_2 . Им был получен квантовый выход, равный 0,01 при $p(\text{SO}_2) = 74,5 + 306,0$ гПа и $p(\text{O}_2) = 66,5 + 255$ гПа и освещении солнечным светом ($\theta = 20^\circ$).

Для низких концентраций SO_2 более реальна $\Phi = 0,003$. Такая же величина квантового выхода была получена в работе [44] для парциального давления SO_2 в квете от 7 до 166 гПа и отношений парциального давления SO_2 к давлению воздуха от 0,04 до 14,5 при облучении газовой смеси ртутной лампой ДРШ-1000 и лампой сверхвысокого давления СВД-120. Продукты реакции наблюдались как в объеме кветы, так и на стенках. В ходе эксперимента велись наблюдения за концентрациями реагентов и получающихся продуктов реакции с помощью методов КРС, УФ- и ИК-спектроскопии, а также по рассеянному излучению (табл.19).

Т а б л и ц а 19

Кинетика образования аэрозолей при фотоокислении
сернистого газа (ДРШ-1000 включается на 20 с шагом 10 с)

t, с	I (λ, t) / I ₀						Δp (θ = 90°)
	λ, нм						488
	350	700	350	700	350	700	
	p _{so₂} = 32, p _{h₂o} = 40 (гПа)	p _{so₂} = 40, p _{h₂o} = 32 (гПа)	p _{so₂} = 40, p _{h₂o} = 32 (гПа)	p _{so₂} = 40, p _{h₂o} = 32 (гПа)	p _{so₂} = 13, p _{h₂o} = 40 (гПа)	p _{so₂} = 13, p _{h₂o} = 40 (гПа)	
1	2	3	4	5	6	7	8
20	0,85	1,0	0,92	0,99	0,90	0,98	-
50	0,71	0,93	0,80	0,96	0,82	0,94	1,6
80	0,61	0,81	0,69	0,89	0,79	0,93	-
110	0,52	0,82	0,62	0,87	0,71	0,89	0,88
140	0,47	0,76	0,57	0,81	0,68	0,86	-
170	0,44	0,68	0,54	0,71	0,67	0,83	1,0
200	0,43	0,64	0,53	0,70	0,65	0,80	-
230	0,43	0,58	0,52	0,69	0,63	0,76	0,94
260	0,42	0,54	0,52	0,64	0,65	0,74	-
290	0,44	0,51	0,54	0,62	0,66	0,70	1,0
320	0,43	0,53	0,56	0,59	0,66	0,68	-
350	0,44	0,46	0,56	0,58	0,66	0,67	1,0
380	0,46	0,44	0,59	0,56	0,67	0,66	-
410	0,46	0,43	0,61	0,55	0,68	0,63	-
440	0,47	0,42	0,61	0,55	0,69	0,62	1,25
470	0,48	0,42	0,63	0,55	0,70	0,62	-
500	0,50	0,43	0,63	0,54	0,73	0,61	1,86
530	0,48	0,42	0,63	0,54	0,72	0,60	-
560	0,51	0,43	0,64	0,54	0,73	0,61	1,20
590	0,50	0,43	0,66	0,55	0,74	0,61	-
620	0,55	0,43	0,67	0,56	0,75	0,60	-
650	0,55	0,45	0,67	0,56	0,74	0,61	-
680	0,55	0,46	0,69	0,60	0,76	0,63	-
710	0,56	0,45	0,68	0,58	0,76	0,64	-

Продолжение табл. 19

1	2	3	4	5	6	7	8
740	0,55	0,46	0,71	0,61	0,76	0,64	1,0
770	0,56	0,47	0,72	0,63	0,77	0,65	-
800	0,59	0,49	0,72	0,63	0,76	0,66	1,40
830	0,59	0,51	0,73	0,67	0,74	0,67	-
860	0,60	0,52	0,75	0,69	0,78	0,69	-
890	0,64	0,54	0,73	0,71	0,80	0,72	-
920	0,64	0,56	0,75	0,72	0,80	0,73	-
950	0,66	0,59	0,77	0,75	0,80	0,74	-
980	0,68	0,58	0,77	0,77	0,81	0,75	-
1010	0,69	0,60	0,78	0,79	0,81	0,76	-
1040	0,70	0,64	0,78	0,81	0,81	0,77	1,20
1070	0,72	0,64	0,82	0,86	0,83	0,79	-
1100	0,73	0,68	0,85	0,84	0,83	0,81	-
1130	0,74	0,69	0,86	0,83	0,86	0,81	-
1160	0,75	0,71	0,84	0,82	0,85	0,82	-
1190	0,76	0,73	0,89	0,85	0,86	0,83	-
1220	0,77	0,74	0,89	0,95	0,87	0,84	-
1250	0,80	0,76	0,89	0,95	0,87	0,85	-
1280	0,82	0,78	0,90	0,95	0,89	0,85	-
1310	0,82	0,83	0,92	0,98	0,89	0,86	1,25
1340	0,88	0,84	0,93	0,98	0,89	0,86	-
1370	0,88	0,85	0,95	0,98	0,88	0,87	-
1400	0,89	0,85	0,96	0,98	0,89	0,86	-

П р и м е ч а н и е. Общее давление в кювете во всех экспериментах $p_0 = 767 \pm 1$ гПа.

При освещении смеси SO_2 и O_2 излучением с длиной волны $\lambda = 315$ нм и изменением относительного содержания SO_2 от 100 до 60% величина квантового выхода для чистого SO_2 получилась равной $5 \cdot 10^{-2}$ и увеличилась до 0,22 с повышением относительного содержания O_2 до 40%. Фотометрические наблюдения концентрации SO_2 при начальных парциальных давлениях от 26,6 до 133 гПа в присутствии кислорода от 79,8 до 545,0 гПа в случае использования излучения с $\lambda = 313$ нм дали $\Phi = 1,7 \cdot 10^{-2}$, а

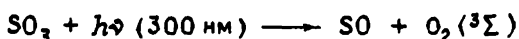
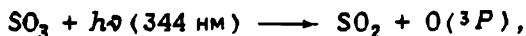
при интегральном освещении в области $\lambda = 280+420$ нм $\Phi \approx 2 \cdot 10^{-3}$, причем не наблюдалось зависимости величины квантового выхода от концентраций кислорода, сернистого газа, а также N_2 , CO_2 и инертных газов. Различные эксперименты дают оценки величины Φ от 10^{-3} до 10^{-1} . Например, для смеси SO_2 и O_2 при освещении ее на $\lambda = 313$ нм получена величина $\Phi = (7,2 \pm 1,4) \times 10^{-3}$.

Низкие значения величины квантового выхода для гомогенного окисления SO_2 порядка $1 \cdot 10^{-9}$ приводятся в работе [112], причем такие же величины квантового выхода получены в результате исследований фотоокисления SO_2 в чистой и городской атмосфере. Возможные объяснения больших вариаций величины квантового выхода фотоокисления SO_2 предложены Р.Коксом: 1) каталитическая роль стенок кюветы, 2) разогрев газа при высоких давлениях за счет поглощения излучения. (При давлении SO_2 примерно 900 гПа 50% излучения поглощается в миллиметровом слое у окна кюветы.)

Весьма сильно различаются оценки скоростей реакции фотоокисления SO_2 . Т.Халлом приводится величина скорости фотоокисления при парциальных давлениях для SO_2 — 74,5+306,0 гПа, O_2 — 66,5+266 гПа и освещении солнечным светом, равная $0,05\% \cdot \text{ч}^{-1}$. По Е.Герхардту и Х.Джонстону реакция фотоокисления первого порядка по SO_2 и скорость конверсии SO_2 в SO_3 в лабораторных условиях при освещении в диапазоне длин волн $\lambda = 365+295$ нм $K = 0,68\% \cdot \text{ч}^{-1}$, а для натуральных условий освещения $\lambda = 0,1\% \cdot \text{ч}^{-1}$ [162]. Максимальная скорость прямого фотоокисления SO_2 — $K = 2,4\% \cdot \text{ч}^{-1}$, а более быстрые скорости конверсии SO_2 наблюдаются в присутствии двуокиси азота. Увеличение скорости исчезновения SO_2 наблюдается также при повышении величины относительной влажности. Оценки скорости исчезновения SO_2 по наблюдению за концентрацией изотопа ^{35}S при облучении солнечным светом SO_2 ($p(SO_2) = 12+19$ млн $^{-1}$ и 50% относительной влажности) дают скорость исчезновения SO_2 в полуденное время $0,6\% \cdot \text{ч}^{-1}$, а в послеполуденные часы скорость конверсии SO_2 уменьшается до $0,1\% \cdot \text{ч}^{-1}$.

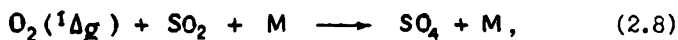
Можно предполагать, что широкий разброс данных в скорости окисления SO_2 и в величине квантового выхода связан, в част-

ности, с тем, что существует несколько механизмов реакций окисления SO_2 при освещении и в присутствии различных газовых компонентов. Реакции (2.5) и (2.7) являются не единственными в процессе фотообразования SO_3 . К сожалению, мало известно о химии радикалов SO_4 и SO . В лабораторных экспериментах необходимо учитывать реакции со стенками камеры. В чистом SO_2 важнейшей реакцией, очевидно, является реакция (2.5), причем низкая квантовая эффективность обусловлена большой эффективностью деактивации $^3\text{SO}_2$ в SO_2 при столкновительных реакциях. Радикал SO в основном реагирует со стенками кюветы и теряется. С ростом концентрации кислорода квантовый выход фотоокисления SO_2 должен расти. Однако при ультрафиолетовом облучении SO_3 может наблюдаться фотоллиз

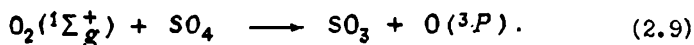


и в присутствии O_2 это должно вести к появлению озона O_3 , что уменьшит квантовый выход фотоокисления SO_2 . Анализ возможных фотохимических реакций в системе SO_2 и O_2 был проведен Ж.Буффалини, который показал, что если реакции прямого окисления SO_2 молекулярным и атомарным кислородом существенны, то скорости образования озона и SO_3 должны быть пропорциональны. Это не было обнаружено ни в одном эксперименте [113]. Р.Кейдл и П.Магилл установили, что окисление SO_2 озоном пренебрежимо мало: в смеси с относительными содержаниями SO_2 от 1 до 10% при 1% H_2O и очень высоком содержании O_3 (1%) за 24 ч прореагировало меньше 0,1% SO_2 . Реакция SO_2 с O_3 при комнатной температуре, вероятно, не идет.

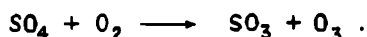
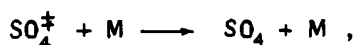
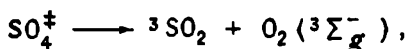
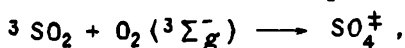
Окисление SO_2 атомарным кислородом $\text{O}(^3P)$ в присутствии третьей частицы в атмосферных условиях также не может играть существенной роли, так как значительно быстрее идет реакция атомарного и молекулярного кислорода с образованием озона. Анализ всех возможных реакций кислорода с SO_2 показывает, что для атмосферных условий, возможно, важной реакцией является



а для лабораторных условий, когда отношение концентрации SO_2 к концентрации O_2 достаточно велико

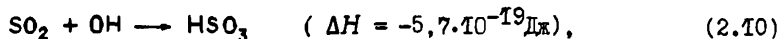


Возможен другой путь окисления SO_2 :

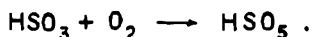


В этом случае снова встает вопрос о наблюдаемости SO_4 и O_3 . Экспериментально получаемая константа реакции, если идут приведенные реакции, будет зависеть от концентрации смеси. Для концентрации SO_2 , равной $0,2 \text{ млн}^{-1}$, и величине относительной влажности 50% было получено, что не больше $1/1400$ молекул $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ реагирует с SO_2 (реакция (2.8)). Реакция (2.9) является экзотермической реакцией второго порядка ($\Delta H = -2,61 \cdot 10^{-19} \text{ Дж}$) с низким активационным порогом, однако скорость этой реакции мала.

При определенных условиях из смеси газов SO_2 , O_3 , H_2O могут образовываться молекулы серной кислоты. Присутствие молекул H_2O для фотохимических реакций важно как источник радикалов OH и OON . Исследования скоростей реакции SO_2 с радикалом OH были проведены Р.Коксом [135]. Известна реакция гидроксила OH с сернистым газом с образованием HSO_3



имеющая скорость порядка $0,23 - 1,4\% \cdot \text{ч}^{-1}$. Химия HSO_3 практически не изучена. Этот радикал имеет неспаренный электрон в сере, который взаимодействует с молекулярным кислородом, а также, возможно, с гидроксидом

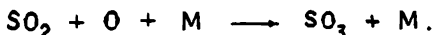


Дальнейшие реакции радикала HSO_5 могут приводить к образованию пермоносерной, пердисерной и серной кислот в условиях горячего факела и повышенного содержания озона.

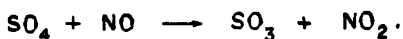
Реакции радикала OON с SO_2 следующие:



Скорость первой из этих реакций порядка $0,85\% \cdot \text{ч}^{-1}$, а для второй значительно выше. Неоднократно рассматривалась возможность газофазной нефотохимической реакции при атмосферных условиях в системе $\text{NH}_3 - \text{SO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. В частности, учитывалась реакция образования в стратосфере сульфита аммония NH_4SO_3 . Взаимодействие SO_2 с NH_3 в присутствии молекул воды при $t \approx 24^\circ\text{C}$ идет по реакции: $2\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{SO}_3$, а при $t \approx 14^\circ\text{C}$ и низких влажностях: $2\text{NH}_3 + \text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_5$. Экспериментальные данные по фотохимии $\text{SO}_2 - \text{NO}_x$ системы достаточно разноречивы. Например, для концентраций NO_2 , равной $1-2 \text{ млн}^{-1}$, и SO_2 , равной $10-20 \text{ млн}^{-1}$, при облучении с $\lambda = 295+365 \text{ нм}$ никакого влияния NO_2 на скорость реакции окисления SO_2 обнаружено не было; NO_2 играет роль третьей частицы в реакции

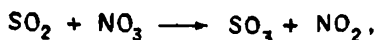


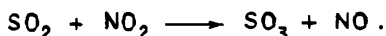
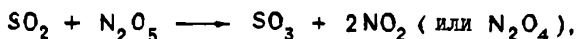
Возможно, концентрация NO_2 влияет на ход реакции



А.Альтшулер и Ж.Буфалини считают это обстоятельство несущественным в образовании SO_3 [113]. Однако если SO_3 образуется больше по реакции $\text{SO}_4 + \text{SO}_2 \rightarrow 2\text{SO}_3$, чем по реакции (2.7), то NO_2 будет способствовать уменьшению скорости образования SO_3 . А.Альтшулер и Ж.Буфалини подтвердили, что более эффективна убыль SO_3 или деактивация SO_2 в реакциях с NO .

Дж.Калвертом с сотрудниками исследовались реакции двуокиси серы с окислами азота

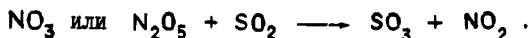




Оценки скоростей первых двух реакций привели к выводу о второстепенности этих процессов в атмосфере, загрязненной NO_x и углеводородами. При приблизительно равных концентрациях NO_2 и SO_2 двуокись азота участвует в конверсии SO_2 как источник атомарного кислорода. При $\lambda = 404,7$ нм происходит фотолиз NO_2 :



Если NO_2 в атмосфере мало, то главную роль играет цепочка реакций: $\text{O}(^3P) + \text{O}_2 \longrightarrow \text{O}_3 \longrightarrow \text{O}_3 + \text{NO} \longrightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2$. Добавление NO_x к низким концентрациям SO_2 может приводить к различным результатам. В присутствии NO может происходить фотолиз SO_2 с образованием SO , но NO может термически окислиться. Прямое окисление сернистого газа двуокисью азота может происходить в темноте. Эта реакция наблюдалась при высоких концентрациях SO_2 , NO_2 и отсутствии кислорода. В присутствии кислорода в темноте сернистый газ практически не реагирует с NO и NO_2 . Очевидно, что эффективность реакции атомарного кислорода с сернистым газом (реакция (2,10)) должна расти с увеличением отношения $[\text{SO}_2]/[\text{NO}_x]$ при достаточно высокой скорости образования атомарного кислорода в реакциях окислов азота, в частности с озоном. Убыль SO_2 в присутствии NO_2 и O_3 наблюдалась экспериментально. Возможна следующая реакция окисления SO_2 с окислами азота:



Исследование реакции SO_2 с NO_2 при приблизительно одинаковых концентрациях обоих реагентов показало, что в результате реакции образуется белый твердый порошок с отношением содержания SO_2 к NO_2 как 1:1.

Работы группы Ж.Брикара подтверждают схему окисления сернистого газа атомарным кислородом. Прямое фотоокисление SO_2 при концентрациях, близких к реальным (10^{-2} млн $^{-1}$), не играет значительной роли в образовании аэрозолей. В частности, не за-

мечено образования частиц с $r > 10^{-3}$ мкм при освещении с $\lambda \geq 300$ нм смесей SO_2 , O_3 , N_2 и водяного пара. Ж.Брикарь с сотрудниками приходит к выводу, что для образования аэрозолей из сернистого газа необходимо наличие еще одного или нескольких газовых загрязнителей. Специальными опытами было показано, что роль такого загрязнителя-активатора может играть, например, NO_2 при концентрациях $0,5\text{--}2 \text{ млн}^{-1}$, являющийся фактически источником атомарного кислорода при фотодиссоциации (квантовый выход при $\lambda \leq 366$ нм примерно равен единице). Вероятно, в работах, подтверждающих схему Ф.Блэкета, реагирующие газы не были в достаточной степени очищены от примесей [123, 125].

Достаточно полный обзор реакций SO_2 с углеводородами и другими органическими соединениями сделан в работах [113, 126, 153]. Наблюдается образование сульффиновой ($\text{C}_4\text{H}_9\text{SO}_2$), дисульффиновой и дисульффиновой кислот в виде бесцветного или светложелтого дыма. Аэрозоли возникают в смеси SO_2 с ацетоном, этаном, пропаном, *n*-бутаном, изобутаном и *n*-пентаном в отсутствие кислорода O_2 при освещении с $\lambda > 230$ нм. Для SO_2 — это реакция первого порядка с квантовым выходом, увеличивающимся с числом атомов углерода в соответствующих предельных углеводородах от 0,006 для метана до 0,26 для пентана. В случае олефинов квантовый выход ниже: от 0,02 до 0,05. По другим измерениям величины квантовых выходов несколько меньше: от 0,01 для метана и 0,07 для изобутана.

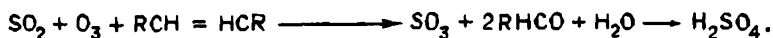
Продукты взаимодействия для углеводородов с сернистым газом с помощью хроматографа были идентифицированы как сульфоновая кислота и тиосульфат и наблюдалось образование радикала HSO_2 .

Имеющиеся данные свидетельствуют о сильном взаимодействии π -электронов олефинов с электрофильной молекулой SO_2 ($^3\text{B}_1$). Г.Бадкок с коллегами рассматривает два альтернативных механизма реакции



Предпочтение отдается второму механизму. Олефины частично препятствуют образованию аэрозолей при фотоокислении SO_2 , если

концентрации SO_2 и углеводородов малы. Так как возбужденный SO_2 более эффективно реагирует с кислородом, чем с углеводородами, то для реакций SO_2 с углеводородами большее значение имеют реакции SO_2 в невозбужденном состоянии с органическими свободными радикалами. Этот механизм окисления SO_2 через перекисный бирадикал идет при низких концентрациях реагентов в системе $\text{SO}_2 - \text{O}_2 - \text{RH}$ [135]:



Предельные углеводороды и высшие олефины могут образовывать сополимеры с SO_2 , например, сополимер 2-пентана с SO_2 , сополимер циклогексана с SO_2 . В продуктах реакции SO_2 с углеводородами обнаружены карбонильные соединения и окисленные органические функциональные группы (альдегиды, кетоны, органические кислоты). Слабые карбонильные полосы в области 5,7 мкм обнаружены по ИК-спектрам в реакциях SO_2 с *n*-бутаном, изобутаном и неопентаном. Однако в большинстве исследований аэрозолей не обнаружено, а в качестве конечных продуктов указываются альдегиды и кетоны, которые могут образоваться в ходе реакций озона с углеводородами.

Общий вывод сводится к тому, что реакции смеси $\text{SO}_2 - \text{RH}$ не играют большой роли в окислении SO_2 и образовании аэрозолей. Несмотря на то, что SO_2 не способствует образованию и росту ядер конденсации для органических аэрозолей, однако, если в смеси присутствует NH_3 , то наблюдается довольно интенсивное образование аэрозолей, особенно при наличии в системе циклогексана и α -пинена. Преимущественным химическим соединением в аэрозольном веществе в этом случае является сульфат аммония. Существенное увеличение скорости реакции в смеси олефинов и NO_2 наблюдается при добавлении SO_2 . Такой же эффект наблюдается для ацетиленов и ароматических углеводородов, но для последних эффект увеличения скорости образования продуктов реакции выражен слабей. А.Альтшулер отмечает, что эффект усиливается, если в реакции участвует несколько ароматических соединений, например толуен и ксилен — вещества, характерные для автомобильных выхлопов. Основными конечными продуктами реакций такого рода смесей являются озон, альдегиды, кетоны, CO , органические нит-

раты и в небольшом количестве эпоксины, алгоголы, эстеры, пероксиды. В реакциях с участием низших углеводородов, в частности олефинов, образуется серная кислота и нитритные вещества [113, 126, 153].

Количественных оценок влияния добавления SO_2 на скорости рассматриваемых реакций практически нет, так же, как и оценки скоростей окисления SO_2 . Скорость реакции окисления SO_2 увеличивается с уменьшением концентрации SO_2 , однако количество образующегося сульфата пропорционально концентрации SO_2 и только 15-35% переходит в сульфаты. Добавление SO_2 в систему $\text{RH} + \text{NO}_2$ подавляет образование повышенной концентрации оксидантов, а В.Вильсон и К.Леви утверждают, что в сухом воздухе добавление SO_2 в диапазоне концентраций $0-0,75 \text{ млн}^{-1}$ в систему 1-бутен (4 млн^{-1}) - NO (1 млн^{-1}) уменьшает скорости конверсии [126, 130]. Присутствие озона в смеси SO_2 , NO_x и некоторых углеводородов может приводить к образованию серной, сульфидовой и сульфоновой кислот даже в темноте (например, из 1,5-гексадиена, циклопентана, циклогексана), и скорости реакций сильно зависят от концентрации озона. При освещении образуются те же продукты.

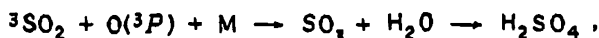
Практический интерес представляют исследования влияния величины относительной влажности на скорость реакции и выход конечной продукции для смеси $\text{SO}_2 - \text{NO}_x - \text{RH}$. Спектральные данные об аэрозолях, образующихся в системе 2-метил-2бутен + NO_2 + SO_2 при величинах относительной влажности от 10 до 50%, показывают, что для меньших влажностей наблюдается относительно малая концентрация серной кислоты, значительно большая концентрация нитратных соединений и более четкая идентификация химических соединений, чем в случае 50-процентной влажности. Однако существенного влияния увеличения влажности на скорость фотоокисления SO_2 в большинстве исследований не обнаружено. По измерению рассеяния от аэрозолей было установлено, что увеличение влажности приводит к уменьшению коэффициента рассеяния. Вероятно, это следствие разбавления образующейся в результате реакции кислоты и выпадения капель на стенки. Увеличение влажности усиливает ингибиторный эффект малых концентраций SO_2 ($2,0 \text{ млн}^{-1}$) на образование аэрозолей. Возможен также рост частиц в результате коагуляции и конденсации. Влияние влажности на

скорости реакций существенно зависит от того, какое органическое соединение участвует в реакции, причем наблюдается закономерность замедления реакции окисления в сухой атмосфере. Сильная зависимость максимального числа образующихся аэрозольных частиц $N_{\max}$ от концентрации SO_2 и величины относительной влажности f выражается эмпирической формулой

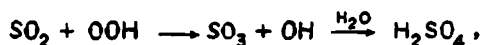
$$N_{\max} \approx c_{(\text{SO}_2)} f^2 (\text{H}_2\text{O}).$$

При добавлении CO в систему $\text{RH}-\text{NO}_x-\text{SO}_2-\text{H}_2\text{O}$ существенным моментом является окисление CO гидроксильным радикалом с образованием гидропероксидрадикала как промежуточного продукта реакции. Численные расчеты показывают, что при этом скорость исчезновения RH уменьшается незначительно (при начальной концентрации CO, равной 100 млн^{-1}), но увеличивается скорость таких конечных продуктов, как пероксиацетил, нитрат, озон, формальдегид.

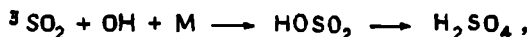
Таким образом, учитывая состав атмосферы для газофазного окисления SO_2 с последующим образованием сернокислотных аэрозолей, из возможных реакций можно выделить следующие:



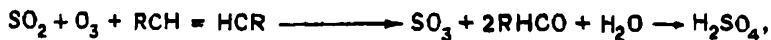
$$K = 3,4 \cdot 10^{-32} e^{-1130/T} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$



$$K = (9 \pm 1,8) \cdot 10^{-16} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \text{ при } 300 \text{ K},$$



$$K = 2 \cdot 10^{-13} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \text{ при } [\text{M}] \approx 2,2 \cdot 10^{18} \text{ см}^{-3},$$



$$K = 6,6 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \text{ при концентрации олефина } 0,1 \text{ млрд}^{-1},$$



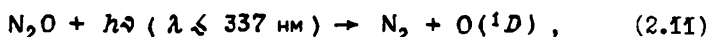
$$K = 9 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3 \cdot \text{молекул}^{-1} \cdot \text{с}^{-1} \text{ для } \text{CH}_3\text{OO}.$$

А. Биренпвайг и др. [119] еще больше ограничивает количество реакций окисления SO_2 . Они полагают, что окисление SO_2 в атмосфере производится радикалами NO_2 , OH , CH_3O_3 , а озон идет на образование радикала OH .

§ 2.2. Химические реакции соединений азота

Существенную роль в процессах образования аэрозольного вещества в атмосфере играют соединения азота. В предыдущем разделе отмечалась роль NH_3 в процессах окисления SO_2 и образования сульфата аммония. Роль окислов азота в процессе окисления сернистого газа менее определена. Значительно важнее, что в результате химических и фотохимических превращений с участием окислов азота, кроме азотной кислоты и ее солей в качестве промежуточных продуктов, образуются некоторые реакционноспособные молекулы и радикалы, которые, в свою очередь, участвуют в создании аэрозольного вещества. Некоторые из образующихся молекул обладают токсичными свойствами, например пероксиацетилнитрат (ПАН). Кроме того, окислы азота активно взаимодействуют с озоном, уменьшая его концентрацию в атмосфере.

Для окислов азота NO_2 и N_2O важна возможность фотодиссоциации при облучении их коротковолновой солнечной радиацией, достигающей нижней стратосферы и даже тропосферы:



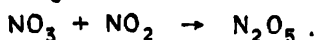
с квантовым выходом около единицы;



с квантовым выходом, равным единице. Свет с $\lambda > 398 \text{ нм}$ также может приводить к диссоциации молекулы NO_2 , вероятно, вследствие влияния вращательной энергии на этот процесс. Константа скорости реакции (2.11) равна $3 \cdot 10^{-10} \text{ с}^{-1}$. Образующийся атомарный

кислород реагирует с N_2O и дает молекулы NO . Однако скорость фотодиссоциации N_2O в тропосфере при освещении солнечным светом меньше $1 \cdot 10^{-11} \text{ с}^{-1}$. В этом случае вклад образующихся $O(^1D)$ и NO по реакции (2.11) в фотохимические тропосферные процессы незначителен. Фотопроцессы для окиси азота NO , а также высших окислов NO_3 и N_2O_5 изучены слабо. Происходят они при более коротковолновом излучении, чем для N_2O и NO_2 , и не играют существенной роли в химических и фотохимических реакциях образования аэрозолей.

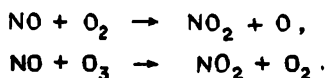
Высшие окислы являются промежуточными продуктами реакции низших кислот. Молекула NO_3 появляется в результате реакции озона с двуокисью азота. Эта реакция протекает довольно медленно ($K = 3 \cdot 7 \cdot 10^{-17} \text{ см}^3/(\text{молекул} \cdot \text{с})$). В дальнейшем молекула NO_3 участвует в двух быстрых темновых реакциях с другими окислами азота и в реакциях с органическими соединениями:



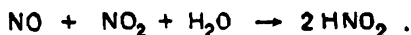
Реакции NO_3 с углеводородами могут играть важную роль в фотохимических процессах образования смога. Так, константа реакции с 2,3-диметил-2-бутаном $K = 10^{-11} \text{ см}^3/(\text{молекул} \cdot \text{с})$; для реакции с этиленом - $K = 9,3 \cdot 10^{-16} \text{ см}^3/(\text{молекул} \cdot \text{с})$ [171, 215].

Молекула N_2O_5 , образуемая в основном в результате темновой реакции окислов азота, вступает в реакции с первичными загрязнителями (гетерогенный процесс) и с основными газовыми компонентами воздуха. Большинство реакций медленные. Важнейшей реакцией для образования аэрозольного вещества является взаимодействие N_2O_5 и конденсированной на аэрозольных частицах воды с образованием азотной кислоты и в дальнейшем нитратов. Наиболее реакционноспособной молекулой из окислов азота является окись азота NO - с химической точки зрения свободный радикал, имеющий нечетное число неспаренных p -электронов. В случае реакций с радикалами NO образует нейтральные молекулы, а в случае реакций с нейтральными молекулами - новые радикалы. Существенны следующие гомогенные реакции с кислородом:

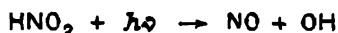




Предполагается, что в этих реакциях принимают участие молекулы CO , H , NO_2 , OH и формальдегид. Реакция NO с O_3 важна для стратосферного озонного слоя. Молекула NO_2 , поглощая квант света, диссоциирует с образованием NO , но поскольку процесс фотоокисления NO в NO_2 идет быстрее, то концентрация NO_2 при освещении медленных газовых смесей увеличивается. Окись азота вместе с двуокисью азота реагирует с молекулами воды:



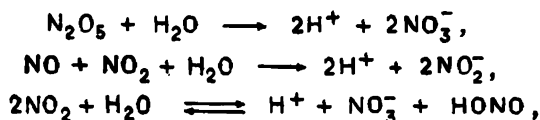
Константа скорости этой реакции при комнатной температуре $1 \cdot 10^{-46} \text{ м}^6/(\text{молекул} \cdot \text{с})$. В нижних слоях атмосферы эта реакция может иметь продолжение:

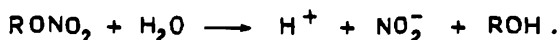
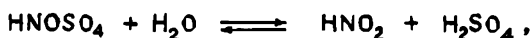
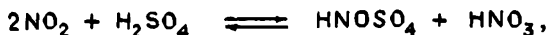
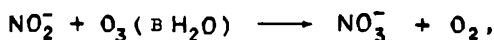
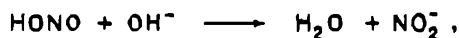


и служить источником радикалов OH , которые играют важную роль в атмосферной фотохимии. Особенно важна эта цепь реакций в процессах трансформации при наличии солнечной радиации [165, 169, 171].

Молекула NO_2 , несмотря на свою радикальную природу (у нее нечетное количество p -электронов), при комнатной температуре практически не вступает в реакции с O_2 , N_2 , CO_2 , CO и другими нейтральными молекулами и некоторыми радикалами. Поэтому роль двуокиси азота в фотохимии атмосферы состоит в ее трансформации на свету в NO и $\text{O}(^3P)$ и создании тем самым возможности для появления различных промежуточных и стабильных продуктов в реакциях NO и $\text{O}(^3P)$ с другими молекулами.

Из гетерогенных реакций окислов азота исследованы следующие реакции в водных растворах;



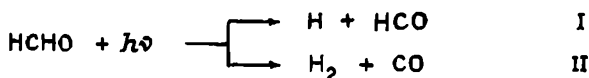


В работе [129] обсуждается гетерогенная реакция NO_2 с частицами морской соли NaCl . В результате этой реакции образуется хлористый нитрозил NOCl , обладающий сильной коррозионной способностью.

§ 2.3. Окисление и полимеризация органических соединений

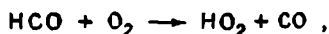
Среди множества органических соединений, присутствующих в атмосфере, с точки зрения фотохимии наибольший интерес представляют такие соединения, которые фотодиссоциируют при облучении коротковолновым солнечным светом с образованием активных радикальных продуктов. К таким органическим веществам относятся альдегиды и кетоны.

Фотодиссоциации альдегидов. Фотодиссоциация формальдегида, который составляет 40% от общего количества альдегидов в загрязненной атмосфере, идет при облучении с $\lambda \leq 370$ нм с образованием атомов водорода и формильных радикалов:



Сумма квантовых выходов обеих реакций равна единице, причем для $\lambda = 313$ нм квантовые выходы примерно равны. В силу малой активности молекулярного водорода и окиси кислорода существенную роль играет только первая реакция. Формильные

радикалы реагируют с молекулярным кислородом:

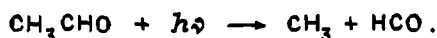


образуя молекулы HO_2 , которые играют важную роль в образовании фотохимических аэрозолей.

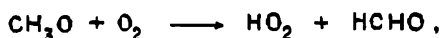
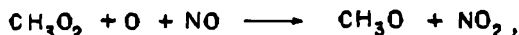
Фотолиз высших альдегидов дает формильные радикалы (HCO) в реакции разложения первого типа при облучении с $\lambda < 340$ нм:



Например, фотодиссоциация ацетальдегида при облучении с $\lambda = 313$ нм:



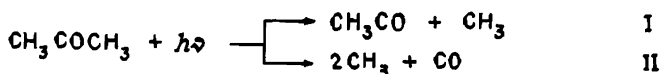
Метильные радикалы инициируют следующие реакции:



в ходе которых происходит образование HO_2 и конверсия NO в NO_2 . Продукты фотодиссоциации альдегидов могут вступать в дальнейшие реакции с органическими загрязнителями воздуха. Фотовозбуждение алифатических альдегидов при облучении с $\lambda < 340$ нм на воздухе приводит к реакциям образования промежуточных продуктов с алифатическими и ароматическими углеводородами. Введение окислов азота в состав реагентов увеличивает скорости реакции примерно в 10 раз [165, 169, 171, 215].

Важность фотолиза альдегидов для образования фотохимического смога подтверждена количественными данными по скорости образования HO_2 при фотолизе $HCHO$, полученными Дж.Калвертом с сотрудниками.

Фотодиссоциация кетонов. Исследование продуктов фотодиссоциации кетонов показало, что они могут быть как в молекулярной, так и в радикальной форме. Например, диссоциация ацетона происходит по следующим альтернативным механизмам:



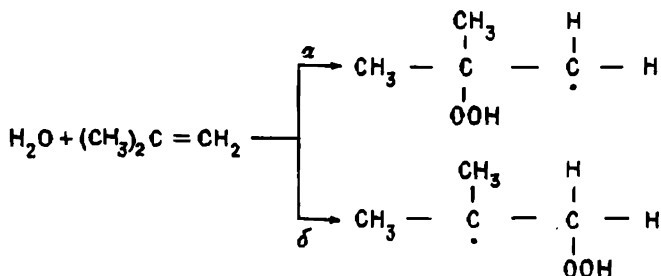
Первичный квантовый выход фотодиссоциации $\Phi = 0,9$, причем $\Phi_1/(\Phi_1 + \Phi_2) = 0,07$ при возбуждении $\lambda = 313$ нм.

Реакции радикальных продуктов фотолиза. Важность учета радикалов в фотохимических процессах в загрязненном воздухе впервые была высказана П.Лейтоном и подтверждена работами по математическому моделированию процессов в смоговых камерах. Основную роль среди этих реакций играют реакции с углеводородами и оксидами азота. В присутствии кислорода реакции алкильных и формильных радикалов с углеводородами маловероятны. С большей вероятностью идут реакции с кислородом, в результате которых образуются пероксильные, включая HO_2 , и пероксиацильные радикалы:

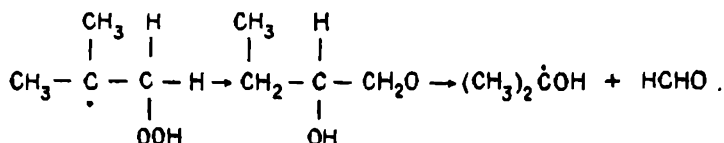


Образовавшиеся пероксирадикалы могут реагировать с атмосферными загрязнителями.

Механизм и кинетика реакций HO_2 с углеводородами исследованы мало. На основании исследования продуктов реакции C_2H_4 , C_3H_6 и $i\text{-C}_4\text{H}_8$ с HO_2 можно думать, что первым шагом этих реакций является присоединение HO_2 к двойной связи:

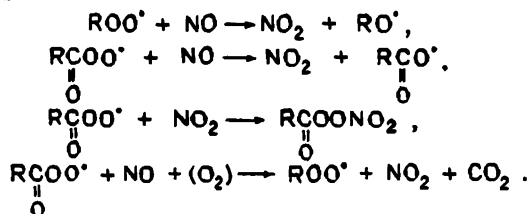


Для объяснения образования конечных продуктов предполагается изомеризация и распад промежуточного продукта:

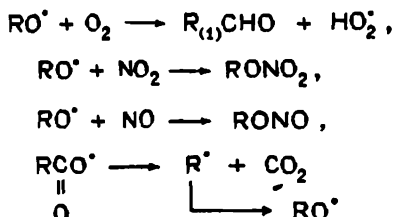


Сложности в изучении таких реакций усугубляются трудно учитываемым вкладом процессов на стенках реакционного сосуда.

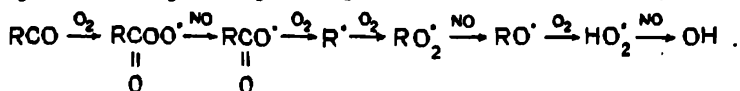
Пероксидрадикалы реагируют с окислами азота по следующим схемам:



Появляющиеся в результате этих реакций радикалы могут вступать в реакции:



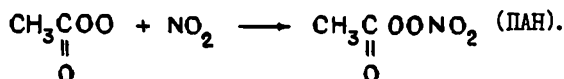
Продолжением рассмотренных реакций может быть цепь реакций



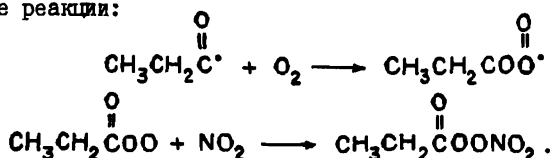
Таким образом, за время жизни $\text{R}^\bullet$ и $\text{RCO}^\bullet$ -радикалов большое количество молекул NO перейдут в NO_2 , которая, поглощая коротковолновое солнечное излучение ($\lambda = 295+430 \text{ нм}$), дает начало реакциям, приводящим к образованию фотохимических аэрозолей [130, 171, 215].

Вторым важным следствием этой цепи реакций является образование гидроксильного радикала $\text{HO}_2^\bullet$. Когда концентрация NO

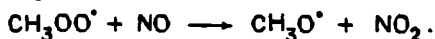
мала, пероксиацильные и пероксиалкильные радикалы могут взаимодействовать с NO_2 , образуя пероксиацетилнитраты (ПАН) и алкилпернитраты (ROONO_2), весьма токсичные компоненты фотохимического смога:



Образование токсичных компонентов ПАН и ППН (пероксипропилнитрат) наблюдалось экспериментально при освещении смеси кетон с NO_2 . ППН образуется из диэтилкетона, вероятно, через следующие реакции:



Исследование в модельных условиях фотоокисления азометана показало, что реакция свободных метилпероксиальных радикалов с NO дает NO_2 и $\text{CH}_3\text{O}^\cdot$:



Выводы о роли основных классов свободных радикалов в фотохимических реакциях в загрязненной атмосфере сводятся к следующему.

Алкильные радикалы ($\text{R}^\cdot$) быстро присоединяют O_2 с образованием пероксиалкильных радикалов ($\text{ROO}^\cdot$). В дальнейших реакциях участвуют в основном радикалы $\text{ROO}^\cdot$.

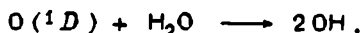
Ацильные радикалы ($\text{RCO}^\cdot$), как и алкильные, быстро присоединяют кислород, образуя пероксиацильные радикалы $\text{RCOO}^\cdot$, которые и включаются в механизм образования фотохимического смога.

Пероксиалкильные радикалы ($\text{ROO}^\cdot$) реагируют с NO , ускоряя его конверсию в NO_2 .

Пероксиацильные радикалы ($\text{RCOO}^\cdot$) могут реагировать с NO , а при малых количествах NO с NO_2 , образуя стабильные пероксиацетилнитраты (ПАН).

Ацилатные радикалы ($\text{RCO}^\cdot$) получаются в результате реакции NO и пероксиацильных радикалов; нестабильны и распадаются с образованием алкильных радикалов и CO_2 .

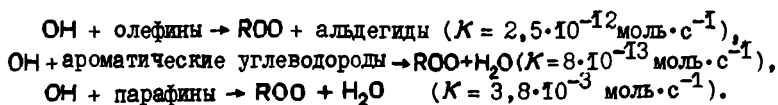
А л к о к с и л ь н ы е р а д и к а л ы (RO), включая OH, получаются в результате реакций пероксиальных радикалов с NO и озона с олефинами. Гидроксильный радикал OH образуется также в результате превращений неорганических соединений:



Это единственный радикал, обнаруженный экспериментально в природных условиях в концентрации $n \approx 10^8 \text{ см}^{-3}$. Высокую реакционную способность OH-радикалов иллюстрирует их реакция с типичным насыщенным углеводородом - пропаном:



Радикал C_3H_7 реагирует с молекулярным кислородом, образуя пероксирадикал, который способен переводить NO в NO_2 . Реакции OH-радикала с другими углеводородами также приводят к образованию перекисных радикалов. Схематически это можно представить следующим образом:



Результаты исследований по кинетике реакций OH-радикала свидетельствуют о высоких скоростях таких реакций. В частности, это подтверждают исследования кинетики реакций OH-радикала с ароматическими углеводородами: толуолом, ксиленом (диметилбензол) и триметилбензолом.

§ 2.4. Реакции кислорода и озона

Почти все химические процессы образования аэрозольного вещества в атмосфере связаны с реакциями окисления. Роль невозбужденного молекулярного кислорода в этих реакциях незначительна. Более существенна роль в такого рода реакциях атомарного

кислорода, озона и возбужденного молекулярного кислорода. Процессы образования аэрозольного вещества ведут к выведению кислорода и озона из газовой фазы и, следовательно, изменяют естественный ход химических реакций в атмосфере и, возможно, величину концентрации атомарного кислорода и озона. Рассмотрим последовательно важнейшие состояния кислорода в атмосфере и возможные реакции с их участием.

Атомарный кислород $O(^3P)$ образуется в основном при фотодиссоциации окиси азота:

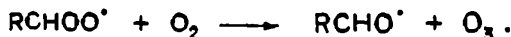


Атомарный кислород в возбужденном состоянии $O(^1D)$ может образовываться с большим квантовым выходом в загрязненной атмосфере в результате фотолиза O_3 светом с $\lambda < 308 \text{ нм}$. Другой возможный путь их появления - фотолиз NO_2 . Квантовая эффективность этой реакции при $\lambda = 213,8 \text{ нм}$ близка к единице: $O(^1D_2)/N_2 \geq 0,97$. Дезактивация $O(^1D_2)$ в тропосфере происходит в основном в результате физического тушения при столкновениях с N_2, O_2, He, CO, CO_2 с переводом атомов $O(^1D_2)$ в невозбужденное состояние $O(^3P)$. Существенным является и химическое тушение синглетно-возбужденного атомарного кислорода, играющее важную роль в фотохимических реакциях.

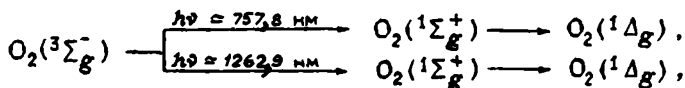
Озон O_3 возникает в результате быстрой реакции атомарного кислорода с молекулярным:



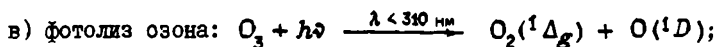
Возможен и другой путь образования озона - в результате реакции кислорода и бирадикалов типа [146]



В реакциях образования фотохимических аэрозолей может принимать участие синглетный кислород $O_2(^1\Delta_g)$ и $O_2(^1\Sigma_g)$. Известны следующие процессы, приводящие к образованию $O_2(^1\Delta_g)$: а) прямое фотовозбуждение:

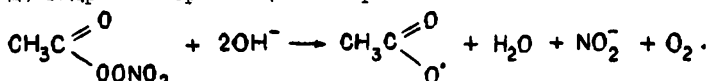


б) перенос энергии в газовой или гетерогенной фазе от органических примесей или от NO_2^* и SO_2^* ;



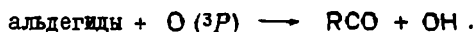
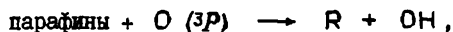
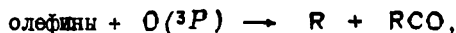
г) экзотермические химические реакции: $\text{NO} + \text{O}_3 \rightarrow \text{NO}_2 + \text{O}_2(^1\Delta_g)$;

д) гидролиз пероксиацетилнитрата:



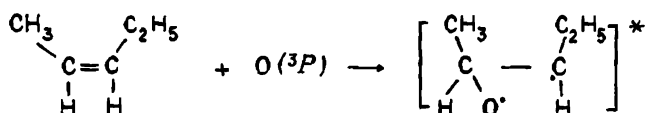
Эти процессы имеют следующие скорости образования: прямое фотовозбуждение - $9,2 \cdot 10^{-3} \text{ млн}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$; фотолиз озона $0,1 \text{ млн}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$; перенос энергии - $80 \text{ млн}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$, химвозбуждение - $1140 \text{ млн}^{-1} \cdot \text{ч}^{-1}$. Тушение возбужденного синглетного кислорода $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ может происходить либо при переносе энергии на подходящий тушитель, обладающий низкорасположенным уровнем энергии ($< 7880 \text{ см}^{-1}$), либо через образование в момент столкновения комплекса с переносом заряда. Последние представления были развиты Е.Отрызало с сотрудниками на основании наблюдавшейся корреляции между константами тушения в газовой фазе и потенциалами ионизации тушения. Эффективными тушителями $\text{O}_2(^1\Delta_g)$ по механизму образования комплекса с переносом заряда являются амины и серосодержащие соединения.

Реакции атомарного кислорода $\text{O}(^3P)$. Первичные реакции с органическими соединениями схематически можно представить следующим образом:



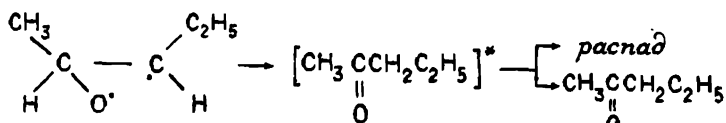
Считается, что взаимодействие с $O(^3P)$, а не с озоном является первым шагом в цепи реакций фотоокисления органических веществ. Величины скоростей реакций с олефинами и ароматическими углеводородами указывают на электрофильный характер взаимодействия, что проявляется в присоединении кислорода к двойной связи. Например, для реакций $O(^3P)$ с цис-2-пентеном предлагается следующий механизм.

Присоединение $O(^3P)$ к двойной связи с образованием триплетного бирадикала



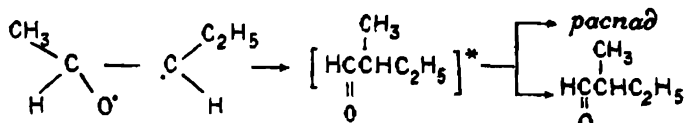
Время жизни бирадикала оказывается достаточно большим для того, чтобы произошла изомеризация. Образовавшиеся цис- и транс-изомеры либо распадаются, либо стабилизируются после отвода энергии при столкновениях.

В результате внутримолекулярной миграции атома кислорода может образовываться возбужденный метил-2-пропилкетон



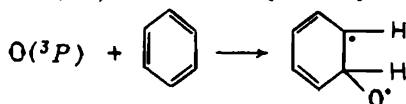
Возбужденный кетон распадается или стабилизируется.

Внутримолекулярная миграция алкильной группы приводит к образованию возбужденного 2-метилбутанола, который может распадаться или стабилизироваться:

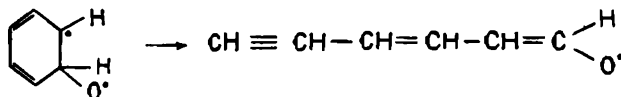


Механизм реакции $O(^3P)$ с ароматическими углеводородами изучался в основном Р. Цветановичем [139]. В результате реакций $O(^3P)$ с бензолом и толуолом были обнаружены устойчивые продукты: вода, окись углерода, фенол (из C_6H_6) или крезол (из C_7H_8) и налет на стенках кюветы, представляющий собой полимер-

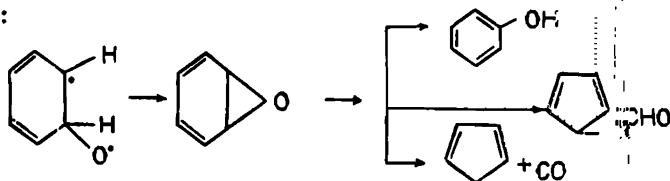
ное вещество. Полимерный продукт имеет алифатическую природу и содержит функциональные группы CHO , OH , CO . Образование этого продукта представляет интерес, потому что сходные алифатические соединения были обнаружены в натуральных условиях. Многие из этих соединений содержат пять или шесть атомов углерода и, вероятно, образуются в результате присоединения активных радикалов типа $\text{O}(^3P)$ или OH к ароматическому кольцу, после чего следует раскрытие кольца, реакции с O_2 и т.д. Например, присоединение $\text{O}(^3P)$ к бензольному кольцу:



Раскрытие кольца может происходить по схеме



Последующие реакции ненасыщенного бирадикала дают нелетучие продукты (полимеры). Может быть предложена альтернативная схема:

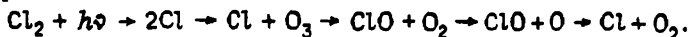


Реакции атомарного кислорода $\text{O}(^1D)$. Химическое тушение синглетно-возбужденного атомарного кислорода приводит к образованию реакционноспособных радикалов. Так, пары воды, присутствующие в атмосфере, удаляют 9% атомов $\text{O}(^1D_2)$, преимущественно в результате реакции $2\text{O}(^1D_2) + \text{H}_2 \rightarrow 2\text{OH}$.

Следовательно, при высокой концентрации озона эта реакция может быть важным источником гидроксильных радикалов. При взаимодействии с предельными углеводородами вероятность превращения $\text{O}(^1D_2)$ в $\text{O}(^3P)$ низка. Однако с высокой эффективностью осуществляются химические реакции двух типов: наиболее важная из них реакция включения $\text{O}(^1D_2)$ в C-H -связь (особенно в C-S -связи) с образованием колебательно-возбужденных "горячих" спиртов с избытком энергии в $(9,7 \pm 11,0) \cdot 10^{-19}$ Дж. В дальнейшем

спирты распадаются в зависимости от внешнего давления и числа степеней свободы образовавшейся молекулы. В частности, в газо-фазной реакции $O(^1D)$ с циклобутаном образуется "горячий" колебательно-возбужденный циклобутанол в основном электронном состоянии, мономолекулярно распадающийся на этан, ацетальдегид (константа скорости реакции $1,2 \cdot 10^{11} \text{ с}^{-1}$). Время жизни циклобутанола $8,3 \cdot 10^{-12} \text{ с}$, и его дезактивации происходит практически при каждом соударении.

Второй этап реакции $O(^1D)$ - отрыв атома водорода от предельного углеводорода с образованием гидроксила OH и алкильного радикала R . Вероятность этих реакций в два-три раза ниже; $O(^1D)$ с готовностью вступает в реакцию с фторированными хлоралканами, содержание которых в тропосфере в виде аэрозолей значительно. Так, константы скорости для CF_3Cl , CF_2Cl_2 , CHF_2Cl и CF_2ClCF_2Cl равны $3,5 \cdot 10^{11}$; $3,2 \cdot 10^{11}$; $2,1 \cdot 10^{11}$; и $2,0 \cdot 10^{11} \text{ л} \cdot \text{мол}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ соответственно. Основными продуктами в реакции с CF_3Cl и CF_2Cl_2 являются $COFCl$ и COF_2 . Вероятно, одновременно образуется и молекулярный хлор. Взаимодействие $O(^1D)$ с фторированными хлоралканами в тропосфере незначительно, поскольку содержание $O(^1D)$ невелико. Так как в стратосфере концентрация $O(^1D)$ значительно выше, то эта реакция может иметь значение, особенно если учесть, что образующийся в результате ее молекулярный хлор под жестким ультрафиолетом в стратосфере диссоциирует и может вызвать цепную реакцию



Реакция озона. Сравнение констант скоростей реакций озона с различными газовыми компонентами атмосферы показывает, что наиболее важными для процессов трансформации газов в аэрозольное вещество реакциями являются реакции озона с окислами азота NO и NO_2 и с олефинами (табл.20). Когда концентрация NO в атмосфере невелика (для фотохимических смогов это наступает после полудня), определяющими становятся реакции озона с олефинами. Эмпирические скорости образования аэрозолей из разных олефинов следующие: пропилен - $(2,7 \pm 0,9) \cdot 10^{-38}$, 1-бутен - $(4,6 \pm 1,4) \cdot 10^{-38}$, 1-гексен - $(1,6 \pm 0,5) \cdot 10^{-37}$, 1-октен - $(4,9 \pm 1,8) \cdot 10^{-37}$, 1-децен - $(1,0 \pm 0,5) \cdot 10^{-36}$, 1-додцен -

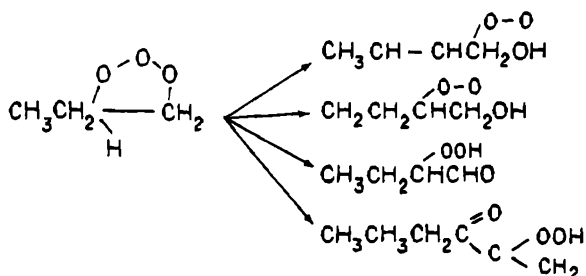
Т а б л и ц а 20

Скорости реакций озона с окислами азота и некоторыми органическими соединениями при комнатной температуре

Химическое соединение	Константа скорости $k \cdot 10^{-3} (\text{л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1})$	Относительная скорость
Оксид азота	$(1,1 \pm 0,2) \cdot 10^4$	-
Двуокись азота	19 ± 3	-
Углекислый газ	$0,6 \cdot 10^{-3}$	-
Этилен	$0,93 \pm 0,09$	-
Пропилен	$7,5 \pm 0,6$	-
Изобутен	8,2	-
1-бутен	6,1	-
Тетраметилэтилен	906 ± 48	$2,8 \pm 0,6$
Триметилэтилен	296 ± 10	$2,6 \pm 1,2$
Ацетилен	$52 \cdot 10^{-3}$	-
Ацетальдегид	$20 \cdot 10^{-3}$	-
Метан	$0,72 \cdot 10^{-3}$	-
Толуол	$7,2 \cdot 10^{-3}$	-
Цис-2-бутен	8,1	$2,9 \pm 2,1$
Транс-2-бутен	113,1	$2,2 \pm 3,8$
1-гексен	-	1,0
1-пентен	-	$0,8 \pm 1,1$
Изобутилен	-	$0,8 \pm 2,0$
2-гексен	-	$2,9 \pm 1,9$

$(1,1 \pm 0,3) \cdot 10^{-35}$, циклогексен - $(4,9 \pm 1,8) \cdot 10^{-37}$ $\text{мкг} \cdot \text{моль} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. В реальной атмосфере скорости реакции олефинов с озоном могут сильно отличаться от приведенных.

Обнаруживается сильная зависимость скоростей реакций от концентрации реагентов, температуры и присутствия посторонних примесей, в частности кислорода и двуокиси серы. Например, повышение температуры от 225,2 до 363,1 К приводит к 2-17-кратному увеличению константы скоростей реакции с алканами в зависимости от их типа.



Некоторые из этих промежуточных соединений (например, кетогидропероксид транс-2-бутена) обладают высокой стабильностью. Однако, как правило, эти продукты нестабильны и при распаде дают альдегиды, кетоны, CH_2 , CO и большие количества атомарного кислорода.

Хемилюминесценцию в реакции озона с олефинами, зависящую от структуры олефина, связывают с распадом диоксиэтанов, образующихся при отрыве атома водорода.

Гетерогенные процессы распада молекул озона изучались в работах [128, 156]. Основная трудность оценки роли аэрозолей в выведении озона из стратосферы заключается в отсутствии данных по эффективности каталитического действия вещества аэрозольных частиц на скорость распада молекулы озона, т.е. отношения числа активных столкновений молекул озона с веществом к общему числу столкновений (β). В лабораторных исследованиях получены значения β , изменяющиеся для различных веществ от 10^{-3} до 10^{-11} (табл.21). Численные оценки изменения концентраций некоторых газов в стратосфере в результате гетерогенных реакций озона и атомарного кислорода были выполнены Крутценом и др. с использованием модельных представлений о структуре стратосферных аэрозолей (табл.22) [128].

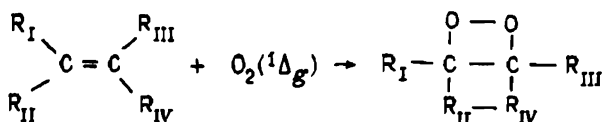
Реакции синглетного кислорода $\text{O}_2(^1\Delta_g)$. Характерными являются следующие:

а) присоединение к олефинам, имеющим избыточную электронную плотность на двойной связи с образованием 1,2-диоксиэтанов:

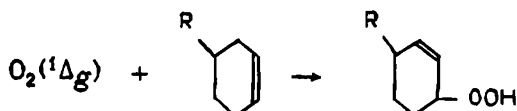
Т а б л и ц а 21

Зависимость доли активных столкновений δ и времени жизни τ для систем озон - Al_2O_3 и других компонентов от температуры

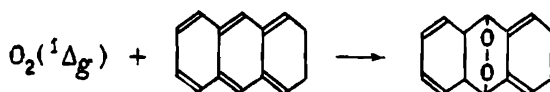
Параметр	Т, К			Компо- нент
	295	250	209,5	
δ	$2,3 \cdot 10^{-5}$	$5,4 \cdot 10^{-5}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$	Al_2O_3
τ , мин	$3 \pm 0,2$	$2,2 \pm 0,2$	$1,5 \pm 0,1$	
$i_g \cdot 10^{-12}$, см ⁻³ .мин ⁻¹	$3 \pm 0,3$	$2 \pm 0,3$	$5 \pm 0,5$	ZnO
	$2 \pm 0,3$	$2 \pm 0,3$	$2 \pm 0,3$	Алюмо- силикат
	$3 \pm 0,3$	$2 \pm 0,3$	$4 \pm 0,5$	MgO
	$5 \pm 0,5$	$2 \pm 0,3$	$2 \pm 0,3$	TiO ₂



б) окисление олефинов, содержащих алкильный атом Н до гидроперекисей



в) 1,4-циклоприсоединение к диеновым углеводородам с образованием циклических перекисей:



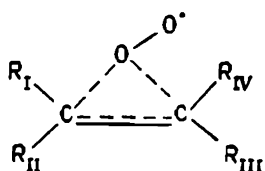
г) взаимодействие с восстановителями - фенолами, серосодержащими соединениями и аминами.

Таблица 22

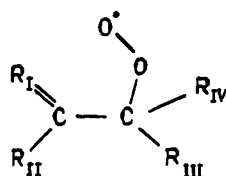
Влияние гетерогенных реакций O_3 и O на концентрацию активных газов в стратосфере на высоте 20 км

Компонент	Концентрация молекул в 1 см ³		
	Аэрозоли отсутствуют	$\lambda/\bar{r} = 10^{-3}$ мкм ⁻¹	$\lambda/\bar{r} = 1$ мкм ⁻¹
H	$9,8 \cdot 10^{-2}$	$9,5 \cdot 10^{-2}$	$5,8 \cdot 10^{-2}$
OH	$4,4 \cdot 10^5$	$4,3 \cdot 10^5$	$2,2 \cdot 10^5$
HO ₂	$2,4 \cdot 10^7$	$2,2 \cdot 10^7$	$4,0 \cdot 10^6$
HO ₃	$6,2 \cdot 10^9$	$5,8 \cdot 10^9$	$6,8 \cdot 10^7$
NO	$1,7 \cdot 10^9$	$2,0 \cdot 10^9$	$8,2 \cdot 10^9$
NO ₂	$2,6 \cdot 10^9$	$2,6 \cdot 10^9$	$9,1 \cdot 10^7$
CH ₄	$2,3 \cdot 10^{12}$	$2,3 \cdot 10^{12}$	$2,3 \cdot 10^{12}$
H ₂ O ₂	$3,1 \cdot 10^8$	$2,8 \cdot 10^8$	$9,1 \cdot 10^6$
CO	$9,8 \cdot 10^{10}$	$9,9 \cdot 10^{10}$	$1,2 \cdot 10^{11}$
N ₂ O	$4,6 \cdot 10^{11}$	$4,6 \cdot 10^{11}$	$4,5 \cdot 10^{11}$
O	$2,2 \cdot 10^6$	$1,9 \cdot 10^6$	$1,8 \cdot 10^4$
O ₃	$3,9 \cdot 10^{12}$	$3,4 \cdot 10^{12}$	$2,9 \cdot 10^{10}$

Наиболее хорошо изучены реакции первого типа. Показано, что они могут идти через образование промежуточных продуктов - пероксиранов:



или цвиттерионов



Квантовомеханический расчет позволил установить, что промежуточным продуктом в реакции $O_2(^1\Delta_g)$ с этиленом и пропиленом является соответствующий пероксиран, а в реакции с виниламином и 2,3-дигидропираном - цвиттерион. Взаимодействие $O_2(^1\Delta_g)$ с 2-метилбутен-2 и 1,2-диметилциклогексаном в основ-

ном происходит в соответствии в реакцией второго типа. В газовой фазной реакции кислорода $O_2(^1\Delta_g)$ с олефинами различия в константах скорости обусловлены почти полностью различиями в энергиях активации. Как для линейных олефинов, так и для циклических пентенов введение метильной группы уменьшает энергию активации на 6,3 кДж. Введение второй группы в цис-положение по отношению к первой приводит к дополнительному падению энергии на 3,25 кДж. Для ряда циклогексана энергия активации более сильно зависит от метильного замещения. Снижение энергии активации, как принято считать, связано с электрофильным характером синглетного кислорода. Энергия активации в растворе примерно на 12,6 кДж меньше энергии активации в газовой фазе. Этим объясняется увеличение константы скорости в растворе на два порядка. Константы скоростей реакции $O_2(^1\Delta_g)$ с олефинами соизмеримы с константами скоростей реакций озона с ними и на пять порядков меньше, чем соответствующие константы для реакций с $O(^3p)$ (см. табл. 20). Так как концентрация $O(^3p)$ в атмосфере порядка 10^{-8} млн $^{-1}$, а $O_2(^1\Delta_g)$ - порядка 10^{-5} млн $^{-1}$, то окисление олефинов синглетным кислородом $O_2(^1\Delta_g)$ не должно давать значительного вклада в расход олефинов в загрязненной атмосфере. Однако при прямом гидролизе загрязнителей воздуха, например ПАНа, концентрация $O_2(^1\Delta_g)$, а значит, и его вклад в реакцию может значительно возрасти. К такому же результату может привести избыточное содержание в загрязненной атмосфере других органических соединений (бензол, нафталин, бензальдегид), способных эффективно и многократно фотогенерировать по механизму переноса энергии.

§ 2.5. Реакции образования аэрозолей в реальной атмосфере

В реальной атмосфере практически всегда присутствуют окислы серы и азота, углеводороды, водяной пар, твердые и жидкие аэрозольные частицы. Особенности протекания химических и фотохимических реакций в несильно загрязненной атмосфере, очевидно, в значительной степени будут определяться радиационным режимом и влажностью воздуха. Наличие коротковолновой радиации

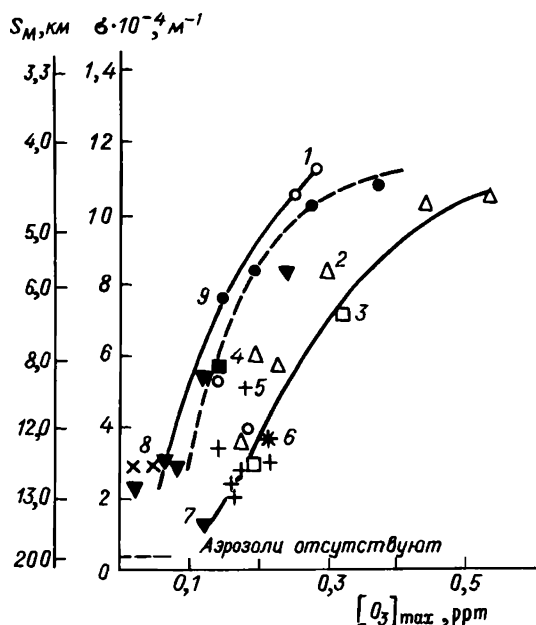


Рис.5. Корреляционная связь между концентрацией озона в приземном слое и коэффициентом аэрозольного ослабления (Г.Хиди,Д.Бартон).

1973 г. - 1 - г.Риверсайд; 2 - Зап.Ковина; 3 - г.Помона; 4 - г.Торранс; 1972 г.: 5 - г.Пасадена; 6 - г.Риверсайд; 7 - г.Помона; 8 - г.Харбор; 9 - Блимп Файр (маяк).

будет приводить к образованию оксидантов, при появлении которых происходят основные процессы образования аэрозольного вещества.

Для нижней тропосферы в городских условиях наблюдается отчетливая корреляция между средними значениями коэффициента аэрозольного рассеяния радиации в видимой области спектра и максимальными значениями концентрации озона (рис.5) [180]. Изучение дисперсности аэрозолей в разное время суток показывает, что частицы, образующиеся при химических и фотохимических ре-

акциях примесных газов, имеют в основном $d' < 1$ мкм. Сульфаты образуются в дневное время и имеют $d' < 1$ мкм, а ночью и рано утром сульфатные частицы заметно растут. Концентрация сульфатов в течение всего дня коррелирует с содержанием SO_2 и с максимальными значениями концентрации озона в послеполуденное время.

Такой же характер носит корреляция содержания органических соединений в аэрозольном веществе с озоном. Для нитратов корреляция с NO_2 наблюдается в середине утра. Содержатся нитраты в более крупных частицах (в более старых аэрозолях). Наблюдаются как бы два источника нитратов: 1) быстрое образование, в основном из NO_2 утром, 2) медленное накопление от NO_x (гетерогенные реакции на частицах). Четкой выраженной корреляции нитратов с содержанием озона не наблюдается.

Корреляция между концентрацией химических аэрозолей и величиной относительной влажности слабая, а для частиц с $d < 0,5$ мкм даже отрицательная.

Измерения суточного хода дисперсности аэрозолей и спектрального ослабления аэрозольных проб для приземного слоя атмосферы в летние месяцы в районе г.Рыльска показали, что в дневное время в приземном слое происходит рост аэрозольных частиц в результате гетерогенных фотохимических реакций. Оценка константы скорости реакции дала величину $3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$. Анализ ИК-спектров проб показал, что в течение дня идет рост массовой концентрации органического вещества и сульфатов в диспергированной фазе атмосферных аэрозолей. Наиболее вероятными катализаторами реакций являются окислы алюминия и железа.

В лабораторных экспериментах исследование влияния паров воды на фотохимические реакции загрязнителей воздуха позволило обнаружить влияние влажности на фотохимический выход оксидантов. При освещении смеси 1-гексена с NO_2 на воздухе с величинами влажности 0; 5,4; 10,8; 16,3; 21,7 мм H_2O и температуре воздуха 14, 25 и 35°C наибольшая концентрация оксиданта наблюдалась при влажности 16,3 мм H_2O для 14 и 35°C; а для 25°C – при влажности 10,8 мм H_2O . Эксперименты по исследованию влияния влажности на выход оксидантов, проведенные с олефинами (этиленом), ароматическими углеводородами и альдегида-

ми, подтвердили влияние влажности на этот процесс, но определенные выводы по механизму влияния из этих экспериментов сделать нельзя.

Ж.Буффалини и А.Альтшулер, исследовав влияние паров воды на фотоокисление этилена в системе этилен - NO_x , а затем на фотоокисление тетраметилэтилена, *n*-бутана, бутена-1 и метилэтилена, не обнаружили влияния воды на скорость фотореакции [113]. Аналогичный результат получен для смеси этилена с NO_x . Вообще объяснить механизм увеличения реакционной способности компонентов системы при добавлении паров воды сложно. Маловероятно, чтобы молекулы воды принимали участие в свободно-радикальном механизме фотоокисления углеводородов. Возможно, влияние влажности есть результат воздействия стенок кюветы на фотохимические реакции. Значительная часть свободных радикалов, образующихся при фотоокислении углеводородов, может погибнуть на стенках кюветы, а введение водяных паров может дезактивировать реакционные центры стенок, увеличивая тем самым время жизни свободных радикалов. Другое объяснение влияния влажности на ход фотохимических реакций заключается в связывании водой окислов азота в реакциях типа



Так как лабораторные исследования образования аэрозолей из сернистого газа показывают отчетливую зависимость интенсивности образования частиц от влажности, то следует сделать вывод, что в натурных условиях механизм образования аэрозолей несколько иной. В частности, высокая относительная влажность может приводить к закупорке пор в аэрозольных частицах, играющих роль катализаторов в реакции окисления двуокиси серы.

Экспериментами в смоговых камерах было обнаружено, что

диоксид серы влияет на процессы образования фотохимических аэрозолей из олефинов: введение малых концентраций SO_2 подавляет процессы образования аэрозолей, а большие концентрации SO_2 способствуют образованию аэрозолей. Из сказанного можно сделать вывод, что процессы фотохимического и химического образования аэрозолей могут протекать различным образом не только из-за различных соотношений между реагентами, но и из-за влияния на химические реакции физико-химических процессов: конденсации, адсорбции и коагуляции.

Г л а в а 3

СТОКИ И ПЕРЕНОС АЭРОЗОЛЕЙ В АТМОСФЕРЕ

Экспериментальные измерения показывают, что соотношение между аэрозолями различного происхождения сильно изменяется в пространстве и времени. Это соотношение определяется не только мощностью ближайших источников аэрозолей, но и временем существования аэрозольных частиц различного происхождения, которое, в свою очередь, зависит от физико-химических свойств частиц, места их нахождения и метеорологических процессов в атмосфере.

Время жизни микропримесей в атмосфере. Для решения проблемы загрязнения воздуха, особенно аэрозольного, представляют интерес по крайней мере три временные характеристики. Первой является общее время жизни τ микропримеси, второй - величина, характеризующая время химических и физико-химических превращений исходных веществ τ_x , третьей - должна быть величина, определяющая время существования частиц в исследуемом локальном объеме пространства τ_A . При процессах, определяющих величину τ_x , происходит трансформация вещества без его удаления из атмосферы (химические реакции, конденсация, коагуляция, которая в конечном итоге влияет на скорость удаления вещества из атмосферы). Эти процессы рассмотрены в других главах. Третья величина τ_A - определяется как процессами полного удаления вещества из атмосферы, так и процессами его переноса в другой объем пространства (диффузия, адвекция, конвекция). Последние не всегда способствуют выведению вещества из атмосферы, но

обычно способствуют выравниванию относительной концентрации вещества в разных точках пространства.

Экспериментальные измерения времени жизни аэрозолей и исходных газообразных продуктов показывают, что эта величина может меняться в очень широких пределах. Так, если в стратосфере время существования наиболее мелких частиц около трех лет, то в тропосфере оно гораздо меньше — от нескольких дней до нескольких месяцев, в зависимости от физико-химических свойств и характеристик внешней среды. Например, время жизни сернистого газа и аэрозольных частиц, образующихся из продуктов реакций сернистого газа с другими веществами, не более пяти дней. По мнению Е.С.Селезневой, время жизни сульфатов в атмосфере промышленного района значительно меньше: для случая с осадками оно составляет 0,88 — 0,73 сут, без осадков — 3,2 сут. (Расчеты выполнены методом Х.Юнге.) По экспериментальным данным Е.С.Селезневой, время жизни сульфатов, образующихся над промышленным центром, для осадков составляет 3—4 и 15—20 ч без осадков.

При таких малых временах жизни перенос сульфатов происходит не более чем на 300 — 350 км от города. Вместе с тем спутниковые наблюдения показывают, что сульфатные аэрозоли распространяются и на тысячи километров от источника [195]. Время жизни других гигроскопических аэрозольных частиц несколько больше, но примерно того же порядка (< 12 дней). К этой величине близко и время жизни всех аэрозолей промышленного происхождения. Например, в работе [19] оно предполагается равным 30 сут. Время жизни аэрозольных частиц малогигроскопических и нерастворимых с $r < 5$ мкм в тропосфере может быть примерно два-четыре месяца. Самые большие аэрозольные частицы с $r > 10$ мкм существуют меньше суток. Однако если аэрозольные частицы попадают в безоблачные слои атмосферы, они могут существовать и более длительное время. Наблюдения Р.Янике и А.Шютца особенностей переноса пыли из пустыни Сахары при северо-восточном пассате показали, что основная масса пыли переносится выше уровня пассатной инверсии в слоях с низкой относительной влажностью. При этом могут переноситься даже очень крупные частицы, вплоть до частиц размером около 100 мкм. Сухие выпадения пылевых масс происходят за сотни и тысячи километров от источ-

ника, причем очень часто на противоположных от источника склонах гор, например лёссовая пыль в Памире, пыль из пустыни Сахары во французских Пиринеях. Часть осевшей на землю пыли ($\sim 10\%$) может вторично попасть в атмосферу. Очевидно, что вторичное поступление аэрозолей возможно и с поверхности океана. Общее содержание аэрозолей разного происхождения M_i , $\text{г}\cdot\text{см}^{-2}$ - можно определить как функцию интенсивности образования этих частиц (мощности источника) I_i ($\text{т}/\text{год}$), времени их жизни τ_i (или скорости стока R_i). Для стационарного случая $M_i = \tau_i I_i$ и $I_i = R_i$. Такого рода оценка справедлива как для всей атмосферы, так и для локальных объемов. Экспериментальное определение τ_i в большинстве случаев очень затруднено, а часто и невозможно из-за сильной пространственной неоднородности концентрации исследуемого вещества.

Существует несколько основных механизмов стока аэрозолей из атмосферы: седиментация, вымывание аэрозольных частиц облаками, туманами, осадками, сухое осаждение на препятствиях. Удаление из атмосферы газовых примесей, образующих аэрозольные частицы, также регулирует концентрацию аэрозолей в атмосфере. Большинство газовых примесей особенно активно удаляется из атмосферы в результате адсорбции на водяных каплях и увлажненных поверхностях.

Однако в большинстве случаев процессы выведения частиц из атмосферы представляют собой совместное действие диффузии переноса частиц и собственно механизмов стока.

§ 3.1. Диффузия и перенос аэрозолей в атмосфере

Перенос примеси в атмосфере происходит как в результате конвективных и адвективных движений воздушных масс, так и в результате турбулентной и молекулярной диффузий. Характер переноса вещества в вертикальном и горизонтальном направлениях воздушными потоками и турбулентной диффузией существенно различен. Скорости вертикальных восходящих и нисходящих токов воздушных масс имеют порядок величины от нескольких десятков до нескольких десятков сантиметров в секунду и лишь в очень

редких случаях достигают величин в несколько десятков метров в секунду. Эти токи по масштабу не превышают нескольких километров. Скорости горизонтальных движений могут быть значительно больше: от десятых до сотен метров в секунду, а масштабы перемещения достигают сотен и тысяч километров.

Такая же ситуация наблюдается и с турбулентными пульсациями воздушных масс, обуславливающими диффузию примеси: масштабы турбулентных пульсаций в горизонтальных направлениях значительно превосходят масштабы пульсаций в вертикальном направлении.

Турбулентная диффузия способствует выравниванию концентраций аэрозолей $N(x, y)$ в горизонтальных направлениях и выравниванию величины аэрозольного отношения смеси $q = m_a/m$ в вертикальном направлении.

В случае броуновской (молекулярной) диффузии, вызванной тепловым движением молекул, принципиальной разницы между вертикальным и горизонтальным направлениями нет. Из общей теории случайных процессов молекулярная диффузия должна описываться дифференциальным уравнением Планка - Фоккера

$$\frac{\partial W}{\partial t} = - \frac{\partial AW}{\partial x} + \frac{\partial^2 \Psi W}{\partial x^2}, \quad (3.1)$$

где $W(x, t)$ - вероятность состояния частицы; A - характеризует среднюю скорость систематического процесса; Ψ - случайные изменения переменной x ; x - должна быть непрерывно меняющейся величиной, т.е. вероятность больших отклонений за малое время достаточно быстро стремится к нулю. В частном случае $A = v$, $\Psi = D = (\overline{x^2} - \bar{x}^2)/(2t)$. Влияние броуновской диффузии на выравнивание концентрации частиц в пространстве ограничивается воздействием на частицы размером меньше 1,0 мкм и очень небольшими перемещениями их за конечный промежуток времени.

Механизм турбулентной диффузии в атмосфере усложняется тем, что беспорядочные пульсации скорости воздушных потоков имеют частотный спектр от сотых долей секунды до суток и более, а масштабы турбулентных вихрей - от нескольких миллиметров до сотен километров. Облако примеси для пульсаций большого масштаба, превышающего его размеры, ведет себя как одна частица. Характеристики перемещения облака описываются в неподвижной

(эйлеровой) системе координат уравнением диффузии Фикка вида

$$\frac{\partial q}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_x \frac{\partial q}{\partial x} \right) + \frac{\partial}{\partial y} \left(D_y \frac{\partial q}{\partial y} \right) + \frac{\partial}{\partial z} \left(D_z \frac{\partial q}{\partial z} \right). \quad (3.2)$$

В то же время частицы внутри облака смещаются относительно друг друга (в лагранжевой системе координат) вследствие случайных пульсаций скоростей воздушных потоков меньших масштабов — порядка величины расстояния между частицами. Эти пульсации увеличивают расстояние между частицами. По мере расширения системы аэрозольных частиц (струи или облака) возрастает и масштаб пульсаций, участвующих в лагранжевой диффузии.

При лагранжевом описании турбулентности вдали от подстилающей поверхности можно предполагать, что турбулентность изотропна, т.е. нет существенной разницы между горизонтальными и вертикальной составляющими пульсаций скоростей воздушных потоков. Очевидным недостатком описания турбулентной диффузии примеси с помощью уравнения (3.2) является пренебрежение зависимостью коэффициента перемешивания от масштаба турбулентных пульсаций. Кроме того, использование этого уравнения предполагает, что диффузия вещества происходит в направлении уменьшения его концентрации. Мгновенное значение потока этого вещества пропорционально градиенту ее концентрации, поэтому максимальная скорость распространения диффундирующих частиц должна быть равна бесконечности. В общем случае это уравнение для описания турбулентной диффузии в атмосфере не всегда пригодно. Однако для стационарных и квазистационарных задач его использование достаточно оправдано.

Статистический подход к вопросу распространения примеси в атмосфере, учитывающий временное изменение масштаба турбулентных пульсаций, был начат работами Дж.Тейлора. Им было получено выражение

$$\bar{y}^2(t) = 2\bar{v}'^2 \int_0^t \int_0^{\xi} R(\xi) d\xi dt, \quad (3.3)$$

где $\bar{y}(t)$ — расстояние, на которое частица увлечена турбулентными пульсациями v' от начала координат за время t ; $R(\xi) = v'(t)v'(t+\xi)/\bar{v}'^2$ — одноточечная нормированная лагранже-

ва автокорреляционная функция. Обобщение этого результата для трехмерного случая было сделано Г.Бэтчелором. При больших t автокорреляционная функция R достаточно быстро стремится к нулю и частица "забывает" свое начальное движение, что позволяет вернуться к описанию диффузии с помощью уравнения (3.2). Однако для горизонтальных направлений (большие вихри) необходимо очень большое время диффузии, чтобы можно было пользоваться этим уравнением. О.Сеттоном была предложена диффузионная модель, в которой лагранжева корреляционная функция $R(\xi)$ зависит от турбулентной энергии $\overline{u'^2}$, вязкости ν и времени ξ . Применимость схемы О.Сеттона в дальнейшем была расширена введением дополнительных эмпирических параметров.

Строго говоря, необходимо либо отказаться от использования закона Фика для диффузии аэрозольных частиц, либо придать ему такой вид, который соответствовал бы распространению диффундирующих частиц с конечной скоростью.

Пусть частицы в каждый момент $0, 1, 2, \dots$ могут находиться в любой из точек трехмерного пространства с координатами $x = il, y = jl, z = kl$ ($i, j, k = 0, \pm 1, \pm 2, \dots$), т.е. в узловых точках кубической решетки с шагом l , причем за промежуток времени от $n\tau$ до $(n+1)\tau$ любая такая частица может с равной вероятностью $1/6$ перейти в любую из шести соседних узловых точек. Обозначив число частиц в узле (il, jl, kl) в момент времени $n\tau$ через $N_{i,j,k,n}$, легко перейти к рекуррентному соотношению

$$N_{i,j,k,n+1} = \frac{1}{6} (N_{i+1,j,k,n} + N_{i-1,j,k,n} + N_{i,j+1,k,n} + N_{i,j-1,k,n} + N_{i,j,k+1,n} + N_{i,j,k-1,n}). \quad (3.4)$$

Если изменения $N_{i,j,k,n}$ за пространственный или временной шаг относительно малы (в атмосфере это справедливо в случае среднемасштабной диффузии), легко перейти от (3.4) к непрерывному случаю. Концентрация частиц в точке (x, y, z) в момент времени t определится соотношением

$$c(x, y, z, t) = \frac{N_{i,j,k,n}}{l^3}.$$

Тогда можно написать:

$$c(x, y, z, t + \tau) = \frac{1}{6} \left[c(x+l, y, z, t) + c(x-l, y, z, t) + \right. \\ \left. + c(x, y+l, z, t) + c(x, y-l, z, t) + c(x, y, z+l, t) + c(x, y, z-l, t) \right].$$

Для потока частиц между двумя соседними узлами имеет место соотношение

$$\frac{1}{6\tau} (N_{i,j,k,n} - N_{i+1,j,k,n}) = \\ = \frac{l^3}{6\tau} [c(x, y, z, t) - c(x+l, y, z, t)] = \frac{l^4}{6\tau} \frac{\partial c}{\partial x} \quad (3.5)$$

(с точностью до членов высшего порядка малости). Это выражение для потока частиц между двумя соседними узлами (точками пространства, отстоящими друг от друга на расстоянии l) предполагает равномерное движение частиц в течение промежутка времени со скоростью $v_\tau = l/\tau$.

Если реальное движение частиц между двумя соседними узлами является более сложным, то предлагаемую схему движения частиц можно рассматривать как усреднение сложного движения. Под потоком частиц в этом случае понимается его значение, усредненное по интервалу времени τ .

Аналогично (3.5) можно написать выражения для потока и между любыми другими точками пространства, разделенными интервалом l . Поэтому через единицу площади с ортом внешней нормали $\mathbf{n}$ в единицу времени проходит число частиц, равное

$$\frac{1}{l^2} \left[-\frac{l^4}{6\tau} \frac{\partial c}{\partial x} \cos(n\hat{x}) - \frac{l^4}{6\tau} \frac{\partial c}{\partial y} \cos(n\hat{y}) - \frac{l^4}{6\tau} \frac{\partial c}{\partial z} \cos(n\hat{z}) \right] = \\ = -\frac{l^2}{6\tau} \nabla c \cdot \mathbf{n}.$$

Величина потока в этом случае равна

$$\langle \mathbf{I} \rangle = -\frac{l^2}{6\tau} \nabla c, \quad (3.6)$$

где символ $\langle \mathbf{I} \rangle$ - среднее значение потока частиц за промежуток времени τ . Классический закон Фикка получается из (3.6) посредством соотношения

$$I = \lim_{\tau \rightarrow 0} \langle \bar{I} \rangle = \lim_{\tau \rightarrow 0} \left(-\frac{l^2}{6\tau} \nabla c \right), \quad (3.7)$$

а фиковское дифференциальное уравнение диффузии получается с помощью (3.7) и уравнения непрерывности для мгновенного значения потока частиц:

$$\frac{\partial c}{\partial t} = -\nabla I. \quad (3.8)$$

В случае, когда применимость классического закона Фика, выражаемого соотношением (3.7), становится неоправданной, соотношение (3.8) должно быть усреднено по интервалу времени τ . При этом получается

$$\int_t^{t+\tau} \frac{\partial c}{\partial t} dt = c(\mathbf{r}, t+\tau) - c(\mathbf{r}, t) = -\nabla \int_t^{t+\tau} I dt = -\nabla(\tau \langle I \rangle). \quad (3.9)$$

Используя соотношение (3.6) из (3.8), получаем

$$c(\mathbf{r}, t+\tau) - c(\mathbf{r}, t) = \frac{1}{6} \nabla(l^2 \nabla c). \quad (3.10)$$

Выражение (3.10) есть уравнение баланса примеси в точке $\mathbf{r}$ за промежуток времени τ , если каждая частица этой примеси за это время может переходить из произвольной точки пространства в любую другую точку, удаленную от нее на расстояние l , т.е. на сферу, описанную радиусом l с центром в этой точке. Его можно получить, если все члены правой части равенства (3.10) разложить в ряд Тейлора по l , сохранив первые не исчезающие члены этого разложения, содержащие производные по пространственным координатам.

Рассматриваемая схема не полностью соответствует реальным движениям частиц в турбулентном потоке. При развитой турбулентности в атмосфере спектр скорости частиц простирается от нуля до некоторого максимального значения практически непрерывным образом. Однако такое сложное движение частиц всегда можно заменить некоторым усреднением — эффективным движением, соответствующим рассмотренной схеме. В этом случае скорость $\bar{U}_\tau = l/\tau$

будет иметь смысл максимальной скорости распространения диффундирующих частиц.

Соответствующее дифференциальное уравнение, описывающее такое эффективное движение частиц, можно получить с помощью разложения левой части уравнения (3.10) в ряд Тейлора по параметру l . Разложение следует производить до членов второго порядка малости по τ , включительно, так как правая часть (3.10) фактически представляет собой тейлоровское разложение функции $c(\mathbf{r}, t)$ по параметру l с точностью до членов $O(l^2)$, в то время как величины l и τ в рассматриваемой схеме имеют один порядок малости (их отношение равно v и представляет собой конечную величину). Получим

$$\frac{\partial c}{\partial t} + \frac{\tau}{2} \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} = \frac{1}{6\tau} \nabla (l^2 \nabla c).$$

Если l не зависит от пространственных координат, то

$$\nabla^2 c = -\frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 c}{\partial t^2} - 2 \frac{\omega}{v^2} \frac{\partial c}{\partial t} = 0, \quad (3.11)$$

где $\omega = 1/\tau$, $v = v_\tau/\sqrt{3}$. Здесь v имеет смысл максимальной скорости изотропной диффузии в трехмерном пространстве, а ω — частота перехода частицы из одной эффективной турбулентной неоднородности, занимающей объем пространства с линейным размером l , в другую аналогичную неоднородность.

Уравнение (3.11) описывает диффузию частиц, обусловленную однородной и изотропной турбулентностью. Требование монохроматичности турбулентности в этом случае подменяется условием замены действительной картины движений на эффективную.

Согласно некоторым наблюдениям в низкочастотной части спектра турбулентности существуют вихри, периоды которых составляют минуты и даже десятки минут и которые в первом приближении можно считать монохроматическими, однородными и изотропными. В общем случае они не могут покрывать всего пространства, занимаемого турбулентной средой, сплошным образом. Тогда диффундирующее облако должно принять "отростковую структуру". Мелкомасштабная область турбулентности будет обеспечивать квазинепрерывное заполнение турбулентной среды диффундирующей при-

месяю. Для одномерного случая такого рода уравнения предлагались в работах Е.С.Ляпина и А.С.Монина.

Конечно, уравнение (3.11) описывает турбулентную диффузию в слишком идеализированном виде. Например, в пограничном слое атмосферы диффузия никогда не является изотропной. Обобщение на случай неізотропной диффузии не представляет труда, если придать параметрам ν и ω соответствующий тензорный характер. Случай неоднородной и неізотропной диффузии представляет наибольший интерес. Однако, если считать параметры ν и ω функциями координат, соответствующее уравнение решить не просто даже на ЭВМ.

В предыдущем изложении предполагалось, что среднее течение (например, ветер) отсутствует. При наличии такого течения, направленного, скажем, вдоль оси x и имеющего скорость u , уравнение (3.11) в его левой части следует дополнить членом $u \frac{\partial c}{\partial x}$.

В более общем случае кроме ветра имеют место седиментация примеси, а также общий подъем или опускание воздушных масс в результате конвективных потоков ($\pm w$). Если скорости воздушных потоков и седиментации частиц можно считать величинами, не зависящими от пространственных координат и времени, то удобно уравнение диффузии (3.11) записать в системе координат, движущейся вместе с ветром и одновременно участвующей в вертикальном движении со скоростью $(-v_s \pm w)$. Для перехода к неподвижной системе координат, жестко связанной с поверхностью Земли, в окончательном выражении достаточно воспользоваться формулами перехода $x = X - ut$, $y = Y$, $z = Z + (v_s \pm w)t$, где x, y, z — подвижные координаты, X, Y, Z — неподвижные и предполагается, что ось X направлена вдоль скорости ветра, а ось Z — вертикально вверх.

Вывывание примеси можно учесть введением закона экспоненциального убывания концентрации диффундирующих частиц, имеющего вид

$$c_\infty(r, t) = e^{-\alpha t} c(r, t), \quad (3.12)$$

где $c(r, t)$ является решением уравнения (3.11).

Если рассматриваемые эффекты имели место только в промежуток времени от момента t_1 до момента t_2 , то

$$c_\alpha(\mathbf{r}, t) = c(\mathbf{r}, t) \int e^{-\alpha(t-t_1)} \Sigma(t-t_1) \Sigma(t_2-t_1) dt, \quad (3.13)$$

где фильтрующий оператор $\Sigma(t-t_1) \Sigma(t_2-t_1)$ представляет собой произведение функций Хевисайда, определяемых как

$$\Sigma(x) = \begin{cases} 0, & \text{если } x \leq 0, \\ 1, & \text{если } x > 0 \end{cases}$$

и не относятся к функции $c(\mathbf{r}, t)$.

Нетрудно видеть, что функция $c_\alpha(\mathbf{r}, t)$ удовлетворяет уравнению

$$\nabla^2 c_\alpha - \frac{1}{v^2} \frac{\partial^2 c_\alpha}{\partial t^2} - 2 \frac{\omega + \alpha}{v^2} \frac{\partial c_\alpha}{\partial t} - \frac{(\alpha^2 + 2\omega\alpha)}{v^2} c_\alpha = 0. \quad (3.14)$$

Однако нет необходимости заниматься решением уравнения (3.14) потому, что $c_\alpha(\mathbf{r}, t)$ выражается через $c(\mathbf{r}, t)$ посредством отношения (3.12) и (3.13), а функция $c(\mathbf{r}, t)$ находится как решение уравнения (3.11).

При диффузии в пограничном слое атмосферы в качестве краевых условий должны быть взяты условия на подстилающей поверхности ($z = 0$) и на бесконечности ($|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$). При $|\mathbf{r}| \rightarrow \infty$ концентрация должна обращаться в нуль. При $z = 0$ краевое условие должно отражать характер взаимодействия диффундирующих частиц с подстилающей поверхностью. Если примесь полностью поглощается этой поверхностью, то в качестве краевого условия $z = 0$ должно быть взято однородное условие Дирихле. Если примесь полностью отражается от подстилающей поверхности, то условие должно иметь вид однородного условия Неймана.

В промежуточном случае, т.е. когда примесь частично отражается и частично поглощается на поверхности $z = 0$, условие имеет вид неоднородного смешанного условия Дирихле - Неймана. В практических задачах этим условием пользоваться не приходится, потому что, как правило, характер взаимодействия диффундирующих частиц с подстилающей поверхностью точно неизвестен. По-

этому целесообразно, например, считать подстилающую поверхность идеально отражающей диффундирующие частицы, т.е. считать поток примеси через поверхность $z = 0$ равным нулю (вся примесь в воздухе). В этом случае задачу для полупространства $z \geq 0$ удобно заменить задачей для безграничного пространства согласно методу изображения, хорошо известному из электростатики.

В качестве начальных условий в общем случае должны быть заданы как начальное значение функции $c(\mathbf{r}, t)$, так и скорость изменения этой функции в момент времени $t = 0$, т.е. значение $\left. \frac{\partial c}{\partial t} \right|_{t=0}$. Однако в некоторых случаях задача может быть поставлена и без начальных условий. Это имеет место в задачах о распространении граничного режима, если этот режим действует длительное время.

Разнообразие метеорологических условий, сильно влияющих на турбулентную диффузию загрязняющих примесей, в ряде случаев ставит под сомнение возможность применения теоретических схем турбулентной диффузии для реальной атмосферы. Поэтому большое значение имеют накопление статистического материала по распределению примесей в реальной атмосфере и создание различного рода эмпирических формул [233]. При наличии направленных движений воздушных масс основная масса аэрозольных частиц и других примесей переносится этими движениями (адвекцией и конвекцией). Восходящие потоки могут перевернуть вертикальный профиль концентрации аэрозолей и привести к возрастанию концентрации частиц с высотой, особенно в отсутствие постоянно действующих наземных источников частиц. Такие случаи наблюдаются при измерениях над водной поверхностью (море или большое озеро) в вечернее время, а иногда и в дневное, когда отсутствует адвекция.

Горизонтальный перенос аэрозолей так же, как и турбулентная диффузия, способствует уравниванию концентраций аэрозолей в различных точках атмосферы. В случае необходимости решения задачи переноса аэрозолей от источника загрязнений при ветре горизонтальную координату берут по направлению ветра и решают задачу. Как уже говорилось ранее, перенос аэрозолей адвекцией играет существенную роль даже в приземном слое. В стратосфере этот механизм определяет распространение аэрозолей по всему земному шару.

§ 3.2. Сухое осаждение аэрозольных частиц

Седиментация. Скорость оседания аэрозольных частиц в атмосфере под действием силы тяжести зависит не только от размеров частицы, но от удельной плотности и плотности упаковки вещества частицы, а также от высоты слоя атмосферы, в котором рассматривается этот процесс.

Расчет установившейся скорости осаждения сферических частиц с размерами менее 20 мкм сравнительно прост. Рассматривается режим движения частиц с числом Маха намного меньшим единицы. Причем для всех чисел Кнудсена число Рейнольдса для потока с частицей также меньше единицы ($Re_{cp} = r v_s / \nu < 1$). В этом случае скорость седиментации определяется выражением $v_s = B mg$, в котором подвижность частицы B согласно эмпирическим соотношениям равна

$$B = (6\pi\eta r)^{-1} \left\{ 1 + [1,257 + 0,400 \exp(1,10 \lambda_i / r)] \frac{\lambda_i}{r} \right\},$$

где λ_i — средняя длина свободного пробега молекул; η — вязкость среды. Соответственно интенсивность потери частиц вследствие седиментации

$$R_s = v_s \left(\frac{\partial n}{\partial z} \right) = A r \left(\frac{\partial n}{\partial z} \right),$$

где $A \approx 1,3 \cdot 10^6 \text{ см}^2$ для $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ при $t = 20^\circ\text{C}$.

Таким образом, скорости падения частиц, а следовательно, интенсивности их выведения из разных слоев атмосферы и время их пребывания в этих слоях зависят от довольно большого числа параметров среды и самих частиц, из которых наиболее существенными являются размеры последних и плотность воздуха. На рис.6 приведены скорости падения сферических аэрозольных частиц на разных высотах (кривые 1-4, 8-12) и в приземном слое (кривые 5-6), а также время их падения с высоты 80 км (кривые 8'-12'), где могут образовываться частицы после сгорания метеоритов, в предположении, что конвективные потоки отсутствуют. Сравнение их со скоростями конвективных движений воздушных масс, наблюдаемых в атмосфере (0,5-20 см/с), пока-

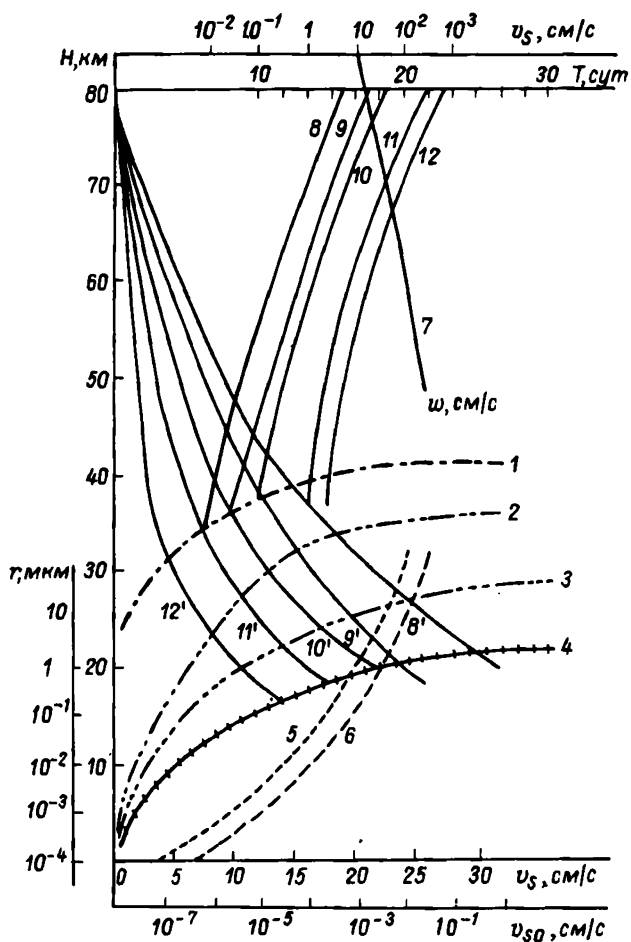


Рис.6. Скорости падения и время седиментационного пребывания частиц разных размеров в атмосфере.

1 - 4 - $v_s(z)$ для частиц с $\rho = 0,2$; 1; 1; 1; г/см^3 и $r = 0,1$; 0,1; 1,0; 2,0 мкм соответственно; 5, 6 - для частиц с $\rho = 1 \text{ г/см}^3$ в зависимости от r ; 7 - w - скорость восходящего потока на разных высотах, уравновешивающая скорость седиментации и 8-12 - $v_s(z)$ для частиц с $\rho = 2 \text{ г/см}^3$ и $r = 0,2$; 0,5; 1; 5; 10 мкм соответственно; 8'-12' - время пребывания частиц, падающих из космоса с высоты 80 км.

зывает, что седиментацией для частиц с $r < 20$ мкм почти всегда можно пренебречь для аэрозолей приземного слоя и даже для тропосферы. Для частиц с $r < 5$ мкм до высот 30 км и $r < 1$ мкм до высоты 50 км скорости седиментации сравнимы со скоростями конвективных потоков, а частицы с $r \leq 0,5$ мкм могут находиться длительное время взвешенными в атмосфере на высотах $\sim 70 - 80$ км. Для частиц с рыхлой структурой и несферической формой скорость падения может быть значительно меньше, чем для соответствующих частиц сферической формы.

Для приземного слоя атмосферы наибольший интерес представляют данные по скорости падения водных, сажевых, кварцевых частиц, а также частиц окислов железа, имеющих наибольшую плотность (из относительно распространенных в атмосфере аэрозольных частиц) (табл.23).

Большой интерес представляют результаты исследований траекторий движения малых частиц в атмосфере [200], показывающие, что в ряде случаев частицы опускаются по спирали. Это существенно уменьшает их скорость падения и увеличивает время пребывания в атмосфере.

Сухое осаждение частиц. Вблизи нижней границы атмосферы частицы удаляются из атмосферы с помощью трех механизмов: седиментации на поверхность объекта, диффузионного осаждения на различных телах и инерционного осаждения на препятствиях. Почти во всех случаях все три процесса действуют одновременно. Перенос вещества из турбулентного газа к ограничивающей подстилающей поверхности в упрощенном виде можно представить осуществляющимся через турбулентный пограничный слой в сторону вязкого или ламинарного подслоя, прилегающего к граничной поверхности. Лимитирующим фактором в переносе частиц к поверхности будет молекулярная диффузионная способность переносимых веществ [230]. (Коэффициент турбулентной диффузии в атмосфере изменяется от 10^2 до 10^5 см²/с.) Когда поверхность достаточно шероховата, вязкий подслой приобретает турбулентноподобный характер, заметно возрастает сопротивление у поверхности, вызывая увеличение передачи импульса.

Полагают, что вязкий характер диффузионного слоя сохраняется в случае шероховатости поверхности, и на расстоянии нес-

Т а б л и ц а 23

Скорости падения сферических частиц в приземном слое
атмосферы, см/с

τ_1 , мкм	Вещество			
	Вода	Сажа	Кремнезем	Гематит
0,01	$1,85 \cdot 10^{-5}$	$3,42 \cdot 10^{-5}$	$5,0 \cdot 10^{-5}$	$9,25 \cdot 10^{-5}$
0,05	$1,67 \cdot 10^{-4}$	$3,09 \cdot 10^{-4}$	$4,51 \cdot 10^{-4}$	$8,35 \cdot 10^{-4}$
0,1	$2,91 \cdot 10^{-4}$	$5,38 \cdot 10^{-4}$	$7,86 \cdot 10^{-4}$	$1,46 \cdot 10^{-3}$
0,3	$1,58 \cdot 10^{-3}$	$2,92 \cdot 10^{-3}$	$4,27 \cdot 10^{-3}$	$7,54 \cdot 10^{-3}$
0,5	$4,31 \cdot 10^{-3}$	$7,97 \cdot 10^{-3}$	$1,16 \cdot 10^{-2}$	$2,16 \cdot 10^{-2}$
0,7	$6,99 \cdot 10^{-3}$	$1,29 \cdot 10^{-2}$	$1,89 \cdot 10^{-2}$	$3,50 \cdot 10^{-2}$
1,0	$1,35 \cdot 10^{-2}$	$2,50 \cdot 10^{-2}$	$3,64 \cdot 10^{-2}$	$6,75 \cdot 10^{-2}$
1,5	$2,92 \cdot 10^{-2}$	$5,40 \cdot 10^{-2}$	$7,88 \cdot 10^{-2}$	0,149
2,0	$5,06 \cdot 10^{-2}$	$9,32 \cdot 10^{-2}$	0,137	0,253
2,5	$7,82 \cdot 10^{-2}$	0,145	0,211	0,391
3,0	0,111	0,205	0,300	0,555
4,0	0,196	0,363	0,529	0,980
5,0	0,306	0,566	0,826	1,53
7,5	0,750	1,29	2,02	3,75
10,0	1,20	2,22	3,24	6,00

кольких микрон от поверхности скорость осаждения определяют молекулярные процессы. Грубые оценки скоростей осаждения можно получить из соотношения

$$St_d = v_g / u_\infty = (x^+)^{-1/3} Sc^{-2/3} (c_f/2)^{-1/2}, \quad (3.15)$$

где $Sc = \nu / D_\alpha$; ν - кинематическая вязкость газа; D_α - коэффициент молекулярной диффузии вещества α ;

$$x^+ = \int_0^x [(u^*)^2 \xi / \nu] d\xi, \quad u^* = u_\infty \sqrt{c_f}, \quad c_f = F / \rho_g u_\infty^2;$$

F - напряжение на поверхности; u_∞ - скорость свободного течения; ρ_g - плотность газа. Коэффициент пропорциональности в

этом соотношении зависит от характера поверхности. Для плоских поверхностей с шероховатым травяным покрытием А.Чемберлен получил некоторые значения v_g , которые оказывались всегда выше или равны v_s , причем наименьшая скорость осаждения характерна для частиц с радиусом 0,1 мкм [105].

Следует заметить, что наличие механизма седиментации может увеличить скорость осаждения v_g на объект. К этому приведет также наличие электростатического заряда на частице или объекте. Инерционное осаждение с учетом эффекта зацепления играет ведущую роль при относительных скоростях движения частицы порядка метров в секунду и более.

Весьма интенсивным поглотителем аэрозольных частиц является растительность и другие шероховатые объекты [225]. Например, при измерениях содержания аэрозолей в приземном слое в Запорожье в двух близко расположенных точках было получено, что концентрация аэрозольных частиц в парке была примерно в пять раз меньше, чем в соседней точке, расположенной вне парка (рис. 7). В то же время растительность является источником аэрозольных частиц, частично и тех, которые были ранее ею захвачены.

Эксперименты по исследованию вымывания пылины амброзии и ядер Айткена хвойными и широколиственными лесами были проведены Х.Нойбургером и другими. Густой хвойный лес уда-

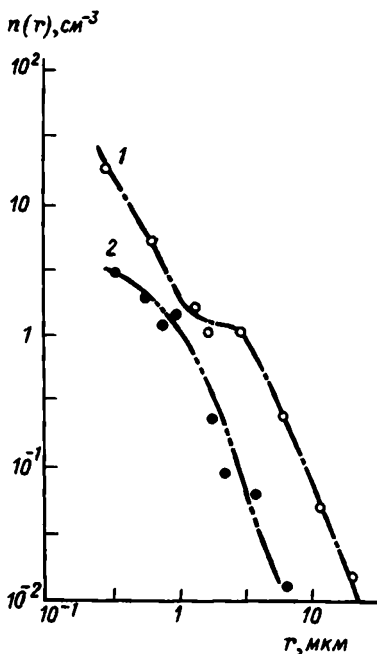


Рис. 7. Концентрация частиц разных размеров вблизи промышленного источника.

1 - на открытой площадке; 2 - в молодом парке в 200 м от нее (г. Запорожье, июль, 1972 г.).

лял более 80% пылицы и до 34% ядер Айткена (субмикронная фракция). Широколиственные деревья были способны удалять примерно в два раза меньшее число субмикронных частиц. Г.Ланге, Ж.Росинский и Ц.Нагамото провели серию экспериментов с деревьями и одиночными иглами хвойных в аэродинамической трубе. Для отдельных игл и листьев заряд до восьми единиц не оказывал существенного влияния на эффективность захвата пылинок с $d \sim 2$ мкм при скоростях ветра 1,2–1,6 м/с. Средняя эффективность захвата частиц иглами кедр и ели оказалась около 6%. При скорости ветра выше 2 м/с наблюдалось сдувание пылинок [226]. Эффективность захвата частиц при скорости ветра 0,2–0,5 м/с. изменяется от 1 до 10%. Сдувание пылинок прекращается после нескольких часов эксперимента.

Картина выведения аэрозольных частиц из нижних слоев атмосферы лесной растительностью усложняется еще тем, что воздушный поток, содержащий аэрозоли, частично обтекает лесной или парковый массивы. Скорость воздушного потока внутри леса уменьшается. Меняется также режим турбулентного перемешивания. Летом 1968 г. автором в районе Рыльского был проведен эксперимент с одновременным измерением вертикальных профилей счетной концентрации аэрозолей и турбулентных пульсаций воздушной массы внутри соснового леса. Обработка и анализ полученных результатов не позволили сделать однозначных выводов о зависимости между измеряемыми параметрами. Сравнение же данных по концентрации аэрозолей внутри соснового леса с данными, полученными в пойме р.Сейм на расстоянии 1 км, показало, что наиболее заметное уменьшение концентрации аэрозолей в лесу наблюдается в предполуденное время (в три-пять раз), тогда как в вечерние часы в отдельных случаях значения счетной концентрации аэрозолей в лесу были даже больше, чем в пойме реки.

Эффективным поглотителем аэрозольных частиц является водная поверхность, в частности поверхность океана.

Большинство теоретических и экспериментальных оценок интенсивности сухого и влажного вымывания аэрозолей из атмосферы было получено при изучении вымывания из атмосферы радиоактивных продуктов. Средние скорости вымывания различных радиоактивных продуктов в нижней атмосфере колеблются в пределах от

нескольких десятков до нескольких сантиметров в секунду. Например, скорость сухого осаждения короткоживущих продуктов распада радона оказалась для зимы - 0,8 см/с, а для лета - 4,0 см/с.

Таким образом, скорость сухого вымывания определяется величиной коэффициента турбулентного обмена, скоростью седиментации частиц и характером подстилающей поверхности, на которой осаждаются аэрозольные частицы. Осаждением аэрозольных частиц на очень больших твердых частицах, выпадающих из атмосферы, можно пренебречь. Вклад сухого осаждения в общую скорость удаления аэрозолей из атмосферы в умеренных широтах составляет примерно 10-20%. В районах с малым количеством осадков этот вклад значительно больше. Следует отметить, что конденсационный и коагуляционный рост частиц увеличивает их массу и размеры и, следовательно, скорость осаждения.

§ 3.3. Вымывание аэрозолей облаками и осадками

Важнейшим из процессов удаления как аэрозольных частиц, так и газовых примесей из атмосферы является очищение воздуха облаками и осадками. Этот процесс достаточно сложен и его эффективность определяется эффективностью переноса примесей к месту очищения (облакам и туманам), внутриоблачным очищением элементами облака (вымывание облаками), подоблачным очищением осадками (вымывание осадками [116, 141]).

Вымывание в облаках и подоблачное вымывание определяются в основном следующими параметрами: 1) размером и концентрацией частиц в атмосфере, 2) размером и концентрацией облачных и дождевых капель, действующих на коллекторы, 3) запасом жидкой воды в облаке при непрерывной конденсации, 4) значением pH и химическим составом облачной и дождевой воды, 5) степенью растворимости газов и частиц в водных каплях.

Внутриоблачное вымывание с трудом поддается оценке. Минимальная скорость удаления будет определяться суммой скоростей зародышеобразования и потерь из-за соударений. Оценка первой скорости дает ~ 0,1 см/с и выше. Скорость удаления из-за соударений определяется выражением

$$R_k = -\pi(r_1 + r_2) E_p(r_1, r_2) (v_{s_1} - v_{s_2}) n(r_1) n(r_2), \quad (3.16)$$

где $E_p(r_1, r_2)$ — эффективность соударений частиц разных размеров. Она может рассчитываться, если известен спектр облачных капель и эффективность соударений частиц с каплями. Подоблачное вымывание рассчитывается проще (гравитационная коагуляция). Для значений $r_1/r_k \ll 1$ при радиусах капель r_k , превышающих 50 мкм, и $r_1 \geq 0,5$ мкм

$$E_{\text{ГР}} \approx \frac{(Stk)^2}{(Stk + 0,25)^2} + \left(\frac{r_1}{r_k}\right)^6 + 2\left(\frac{r_1}{r_k}\right)^3$$

с учетом эффекта зацепления. Для более мелких частиц

$$E_{\text{ГР}} \approx \frac{4}{Re_k} (1 + 0,39 Re_k^{1/2} Sc^{1/3}) \approx \frac{2D}{v_{sk} r_k}.$$

Теоретические расчеты эффективности захвата частиц каплями были выполнены С.Гринфелдом, а также рядом других исследователей [116, 141]. Например, М.Дана провел вычисления коэффициента вымывания для монодисперсных и полидисперсных аэрозолей в диапазоне радиусов частиц от 0,001 до 10 мкм [141]. В большинстве теоретических работ достаточно полно исследованы случаи броуновского осаждения частиц на облачных и дождевых каплях и инерционного захвата частиц при средних числах Рейнольдса. Особое внимание уделяется учету эффектов "зацепления" и силы тяжести в области минимума вымывания аэрозольных частиц. Вымывание всех частиц определяется двумя процессами: захватом частиц облачными каплями (α) и удалением облачных капель (β). Меньший по величине коэффициент определяет скорость удаления частицы из атмосферы: для $r \ll 0,01$ мкм $\alpha \gg \beta$ и вымывание определяется удалением облачных частиц из атмосферы; для наиболее крупных частиц $\alpha < \beta$ и более важным становится учет процесса захвата частиц облачными каплями. Модельные эксперименты по определению коэффициентов захвата частиц каплями, а также телами разных форм, близких к встречающимся в атмосфере (ледяные частицы, снежинки, нити и иглы растений), позволили оценить влияние несферичности на величину коэффициента захвата.

Причем экспериментально исследовалось также влияние испарения капли на величину коэффициента захвата частиц, и было показано, что ледяные кристаллы, растущие в смешанных облаках, обладают большей способностью собирать чужеродные частицы, чем капли воды.

Основные закономерности влажного вымывания аэрозольных частиц четко сформулированы в работе [21]: 1) вымывающее действие жидкокапельных облаков на тонкодисперсный аэрозольный компонент пропорционально сумме поверхностей всех капель ($\tau_i^{-1} \sim N r_k^2$); 2) вымывающее действие жидкокапельных облаков по отношению к самым мелким аэрозольным частицам пропорционально сумме радиусов всех капель ($\tau_i^{-1} \sim N r_k$); 3) вымывающее действие жидких облаков и осадков на очень мелкие аэрозольные частицы обратно пропорционально поверхности этих частиц ($\tau_i^{-1} \sim r_a^{-2}$); 4) минимум влажного вымывания наблюдается для частиц с размерами, для которых влияние броуновской диффузии на осаждение уже достаточно мало, а влияние зацепления еще недостаточно эффективно. В области минимума вымывания сечение захвата на несколько порядков меньше геометрического. Экспериментально область минимума влажного вымывания была обнаружена автором при измерениях концентрации и дисперсности аэрозольных частиц в приземном слое в районе Рыльского и в Северо-Западном Казахстане в 1967-1968 гг.

В последние годы были выполнены модельные эксперименты по определению коэффициента захвата аэрозольных частиц падающими водными каплями. Так, Л. Ванг и Х. Пруппахер экспериментально определили эффективность захвата аэрозольных частиц из JnAl_3 с удельной плотностью 1,32 г/см³ и радиусом около 0,25 мкм водными каплями (в диапазоне 150-2500 мкм), падающими с высоты 35 м при счетной концентрации модельных частиц в камере $10^6 - 10^7$ см⁻³. Экспериментальная зависимость коэффициента захвата $E_{гр}$ от размера капель в отсутствие электрических зарядов на каплях совпадает с теоретической. С увеличением радиуса капли от 150 мкм наблюдается уменьшение $E_{гр}$ до $2 \cdot 10^{-3}$ при 250 мкм с последующим увеличением до 10^{-2} при $r_k = 525$ мкм и затем монотонное уменьшение $E_{гр}$ вплоть до $r_k \geq 1000$ мкм. Такая зависимость коэффициента захвата частиц капель объясняется тем, что захват происходит на тыловой части капли и обусловлен осо-

бенностями турбулизации среды за падающей каплей, зависящими от числа Рейнольдса для капли. Наличие заряда на капле увеличивает коэффициент захвата. Аналогичные исследования на частицах AgCl в диапазоне $0,15 \text{ мкм} < r < 0,45 \text{ мкм}$ для водных капель радиусом от 0,6 до 2,6 мм показали, что для капель с $r_k = 0,62$; 0,82 и 0,98 мм наблюдается минимум коэффициента захвата $E_{гр}$ аэрозольных частиц с $r_a \approx 0,25 \text{ мкм}$ при отсутствии электрического заряда на капле. Это объясняется особенностями захвата частиц передней и задней областями капли. При изменении размера капли от 0,62 до 2,60 мм наблюдается почти линейное убывание коэффициента захвата $E_{гр}$ для аэрозольных частиц с $r_a = 0,15$; 0,25 и 0,36 мкм. Зависимость $E_{гр}$ от величины поверхностного заряда капли для незаряженных аэрозольных частиц имеет симметричный характер относительно знака заряда. При определенных величинах плотности поверхностного заряда наблюдается максимум эффективности захвата частиц, обусловленный появлением индуцированного заряда на аэрозольной частице. (Для капель меньших размеров максимум наблюдается при меньших значениях поверхностного заряда.) Дальнейшее увеличение поверхностного заряда выше предельных значений приводит к частичному стеканию заряда с капель на частицы и уменьшению коэффициента захвата. Определение эффективности вымывания аэрозольных частиц дождевыми каплями в подоблачном слое с помощью одновременного измерения дочерних продуктов распада радона Rn в дожде, облаках и у поверхности земли, выполненное В.Хиксом, дало величину интегрального коэффициента эффективности вымывания $E_{гр} \approx 10^{-3} - 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Экспериментальные наблюдения показывают, что вымывание частиц осадками в сильной степени зависит от типа осадков. К.Итагаки и С.Коенума, Е.Рейтер и Х.Георгии установили, что снежные хлопья и падающие ледяные кристаллы являются более эффективными "мусорщиками", чем капли дождя [93, 110]. Х.Георгии считает, что высокая очищающая способность плавающих снежных хлопьев обусловлена их большой поверхностью. Тщательное исследование вымывания аэрозолей снежинками было проведено И. Магоно и др. [200]. Изучение сухого остатка снежинок различной конфигурации под оптическим и электронным микроскопами позво-

Вывывание химических элементов

Тип осадков, место наблюдений	Номер пробы	Э л е			
		Mg	Mn	Pb	Fe
Дождь, Ерментау, 30 УШ 68	1	1,10	2,6	.	19,5
	2	2,4	0,6	.	2,0
	3	1,0	0,3	0	3,3
	4	1,2	0	0	2,7
	5	0,6	0	0	1,9
	6	0,03	0,005	0	0,07
	(Контр.)				
Снегопад, Ленинград 3-4 УУ 69	1	0	0,01	0	2,4
	2	2,0	0,06	0,47	8,7
	3	1,6	0,06	0,75	1,67
	4	0	0,05	0	2,67
	5	1,5	0,02	.	10,0
	6	0,039	0,017	0,011	0,029
	(Контр.)				

лию выявить, что кристаллы разной формы захватывают аэрозольные частицы примерно одинаково. Количество захваченных частиц с $r_p < 0,2$ мкм для одного кристалла порядка нескольких тысяч, а поверхностная плотность частиц примерно $2,7 \cdot 10^8$ см⁻². Исследование расположения и состава частиц в кристалле позволяет утверждать, что захват частиц происходит в основном во время падения снежинок, а не в облаке. Определяемый из эксперимента коэффициент захвата получается выше теоретических оценок. Было также обнаружено, что коэффициент захвата увеличивался при уменьшении интенсивности снегопада.

Сходные результаты были получены в измерениях вымывания аэрозолей приземного слоя осадками различных типов в работах автора. Был выявлен селективный характер вымывания как для разных фракций частиц (рис.8), так и для различных химических

Т а б л и ц а 24

осадками, мкг/м³

м е н т						
Ni	Al	Ca	Cu	Ag	Zn	Cr
1,1	1,0	15,0	4,4	0	4,8	-
0,3	11,5	3,5	3,3	0	5,8	-
0,3	5,3	0	1,9	0	0	-
0	4,0	0	2,5	0	2,8	-
0	1,6	0	1,2	0	0	-
0	0,14	0,4	0	0	0	-
0,11	0,10	15,0	0,43	0	0,48	0
0,03	1,15	0,35	0,33	0	0,58	0
0,03	0,53	0	0,19	0	0	0,24
0	0,40	0	0,25	0	0,28	0,32
0	0,16	0	0,12	0	0	0,64
0	0,14	0	0	0	0	0

соединений (табл.24) [43, 45]. В частности, было обнаружено слабое вымывание аэрозольных частиц, содержащих элементы Fe и Al. Очевидно, что это связано не только со слабой гигроскопичностью частиц, в состав вещества которых входят эти элементы, но и с различным химическим составом частиц разных размеров. Наблюдающееся некоторое увеличение содержания этих элементов во время дождя свидетельствует о существовании тропосферных слоев аэрозолей, содержащих в своем составе окислы этих металлов.

Вымывание аэрозольных частиц облаками и туманами весьма эффективно в первую очередь для гигроскопических и смешанных частиц, поэтому химический состав проб в облаках и туманах не вполне соответствует химическому составу всех атмосферных аэрозолей. Подтверждением неполного соответствия химического состава частиц являются данные о составе сухих аэрозолей туманов и облаков, полученные Л.Куроиwa, Г.Ямамото и Т.Отаке.

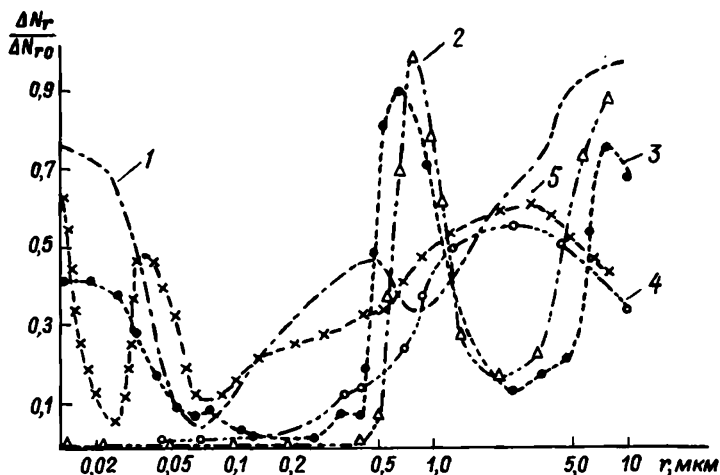


Рис.8. Отношение концентрации частиц разных размеров после осадков к концентрации до их выпадения.

1 - через 2 ч после дождя (г.Рыльск, 17 08 67 г.);
 2 - во время дождя (г.Ерментау, 30 07 68 г.); 3 - че-
 рез 10 мин после дождя (там же); 4 - во время дож-
 дя (г.Рыльск, 21 07 69 г.); 5 - через 30 мин после
 дождя (г.Рыльск, 21 07 69 г.).

Так как при выпадении осадков дождевые капли и снежинки дополнительно захватывают аэрозольные частицы из подоблачного слоя, то химический состав осадков несколько отличается от состава облачной воды. Большой материал по этим вопросам собран и проанализирован в монографии Х.Юнге. Результаты исследований химического состава облачной воды, полученные за последние годы сотрудниками Главной геофизической обсерватории им. А.И.Воейкова в различных районах Европейской территории Советского Союза на высотах 250-1000 м, позволяют сделать вывод о том, что содержание нерастворимых компонентов в большинстве случаев составляет 70-80% от общей концентрации аэрозолей. В отдельных пробах содержание нерастворимых веществ в подынверсионных сло-

ях достигало 300 - 600 мкг/м³. Вывод о том, что в северных районах концентрация нерастворимой части аэрозолей обычно не превышала 0,5 мкг/м³ и составляла 20 - 30% от общего количества аэрозолей, весьма интересен, но может быть не вполне точным ввиду возможного неучета некоторых компонентов, например Fe, Al.

Существенным для оценки интенсивности очищения воздуха является анализ состава осадков, ведущийся в настоящее время в больших масштабах в разных странах. В частности, отмечается большая концентрация некоторых металлов (особенно свинца) в осадках, увеличение содержания кислоты в осадках над Скандинавией и другими частями Европы [74, 110]. Большой материал по химическому составу осадков был проанализирован Е.С.Селезневой с сотрудниками для территории Советского Союза. Из месячных и годовых карт содержания различных химических компонентов в осадках следует, что эти компоненты распределяются в основном зонально, причем количество минеральных компонентов увеличивается с севера на юг. В наиболее чистых осадках на севере в лесной зоне средняя минерализация 8 - 15 мг/л. К югу она возрастает до 35 - 40 мг/л в районах Средней Азии. Минерализация обусловлена в первую очередь сульфатами и гидрокарбонатами. Содержание хлоридов в осадках быстро уменьшается с удалением от морских побережий в глубь континента. Оценки количества выпадающих с осадками минеральных веществ дают 10¹⁰ т/год минеральных солей [76]. Отметим, что эта величина значительно превосходит приведенные ранее оценки мощности источников аэрозольного вещества. Следует также учесть, что значительная доля аэрозольных частиц не вымывается осадками.

Е.С.Селезневой и ее сотрудниками было показано, что основной вклад в минерализацию облачной воды вносят сульфаты, а не хлориды. Доля морских аэрозолей, вымываемых облаками, лишь 15-20%, а 80-85% примесей в составе имеют континентальное происхождение [96].

Измерения в северных районах интересны, в частности, не только для оценки удельного веса аэрозолей различного происхождения, но и для оценки интенсивности из глобального выведения из атмосферы. В этой связи важны результаты анализа химического состава льдов Гренландии, Арктики и Антарктиды. Для них ха-

рактрно присутствие остатков минерального вещества, принесенного из более низких широт [19]. Необходимо учесть при этом, что время жизни Ca^{+2} примерно в пять-десять раз больше SO_4^{-2} , и, следовательно, в атмосфере высоких широт содержание этих компонентов должно быть одного порядка. Практически почти нет данных, особенно для высоких широт, по содержанию в осадках (а следовательно, и в аэрозолях) соединений Fe, Al и Si, в то время как исследования последних лет указывают на весьма большой удельный вес компонентов, содержащих эти элементы. Очень мало известно и об интенсивности выведения из атмосферы углерода. Можно предполагать, что он удаляется почти также интенсивно, как сульфаты. Содержание углерода в осадках над Швецией составляет для дождей 1,7 - 3,4, а для снега 0,8 - 1,9 мг/л. Это свидетельствует о том, что основная доля углерода в аэрозольных частицах, выводимых из атмосферы осадками, растительного происхождения. Возможно, большая часть сажи быстро коагулирует до гигантских размеров вблизи источников и не участвует в образовании глобального аэрозольного фона.

Г л а в а 4

РАСПРЕДЕЛЕНИЕ АЭРОЗОЛЕЙ В АТМОСФЕРЕ

Одной из важнейших характеристик аэрозольной частицы является ее размер, во многом ответственный за ее физические свойства. Определение размера отдельной аэрозольной частицы, вообще говоря, задача нетривиальная, особенно, если частица имеет неправильную форму. Еще более оложно определение соответствующей этому понятию характеристики для аэрозольной системы. Сложность задачи заключается не только в трудности экспериментального определения размеров и формы всех частиц системы в каком-то объеме пространства, но и во введении такой характеристики аэродисперсной системы, как функции распределения частиц по характеристикам, адекватно отражающим данную систему.

§ 4.1. Функция распределения частиц по размерам

Диспергированную фазу аэродисперсной системы можно представить как множество N векторов, имеющих m компонентов, соответствующих тем характеристикам аэрозольной частицы, которые для нас определяют ее однозначно (размеры, форма, химический состав частиц, электрический заряд и т.д.). Это множество векторов будет определять микроструктурное состояние диспергированной фазы в любой момент времени в виде точки в общем фазовом пространстве. Если число дисперсных систем в обобщенном фазовом пространстве достаточно велико, то в это пространство можно ввести непрерывную функцию ρ_N , равную плотнос-

ти систем, т.е. плотности точек, изображающих системы. Установив точность определения компонентов вектора, отвечающего аэрозольной частице, можно задать размеры некоторого объема в обобщенном фазовом пространстве, в котором все изображающие точки систем, попавших в него, будут физически неразличимы. Набор и точность измерения переменных определяют уровень описания системы. Совокупность систем, для которых можно ввести непрерывную функцию ρ_N составит статистический ансамбль. Отдельная система ансамбля — его индивидуальная реализация. Предел отношения функции ρ_N к количеству всех дисперсных систем при беспределном увеличении этого количества будет представлять многочастичную плотность вероятности того, что каждая частица дисперсной системы находится в соответствующем бесконечно малом объеме фазового пространства, будет определять коллектив N частиц в целом. Такая N -частичная функция по экспериментальным данным для атмосферных аэрозолей практически вряд ли может быть построена, да и содержит она значительно больше информации, чем это необходимо для описания определенных физических свойств коллектива частиц в целом. Поэтому для упрощения анализа применяют так называемое сокращенное описание, в частности унарную функцию распределения.

Унарная функция распределения получается из N -частичной при предположении, что пространства изменения переменных всех частиц совпадают. Интегрируя N -частичную функцию по переменным всех частиц кроме i -й, получим плотность вероятности того, что параметры i -й частицы будут находиться в бесконечно малой окрестности переменной точки обобщенного фазового пространства при произвольных значениях параметров других частиц. Чтобы получить плотность вероятности для произвольной одной частицы коллектива, т.е. получить унарную функцию, следует провести усреднение по всем частицам коллектива. Соответствующее выражение для унарной функции через N -частичную будет иметь вид

$$\psi(a, i) = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \int \varphi_N(a_1, a_2, \dots, a_N, i) da_1 da_2 \dots da_{i-1} \dots da_N di. \quad (4.1)$$

Унарная функция распределения частиц по размерам часто называется спектром размеров частиц. В общем случае спектр размеров

частиц изменяется как во времени, так и в пространстве. Поэтому среднее по статистическому ансамблю может характеризовать поведение отдельной реализации в момент t , если события, происходящие в большинстве реализаций ансамбля, происходили за конечный промежуток $(t - \Delta t, t)$ в отдельной реализации. Среднее по ансамблю будет приближенно равно среднему для произвольной реализации по промежутку времени порядка Δt , причем отклонение среднего по ансамблю от среднего по времени будет тем меньше, чем больше изображающих точек сгруппируется в бесконечно малом промежутке фазового пространства. Этого можно добиться, увеличивая промежутки времени Δt (Δt должно быть значительно меньше характерного времени изменения унарной функции распределения) или огрубляя условие различимости отдельных реализаций ансамбля с помощью усреднения всех или какой-нибудь части переменных, характеризующих коллектив частиц отдельной реализации, например укрупняя интервалы деления частиц по размерам. Увеличение минимально различимого объема фазового пространства должно быть существенно меньше размеров неоднородностей этой характеристики, а это определяется возможностью зафиксировать с помощью физических измерений минимально различимый интервал размеров частиц $\Delta r(r)$ и видом унарной функции распределения (спектра размеров частиц).

При изучении физических процессов трансформации аэрозолей в атмосфере имеют дело с унарной функцией

$$\varphi(x, y, z, r, t) = N(x, y, z, t) \varphi(x, y, z, r, t). \quad (4.2)$$

По определению функция $(1/N) \varphi(x, y, z, r, t) dr dx dy dz$ представляет собой вероятность попадания произвольной частицы диспергированной фазы с радиусом $(r, r + dr)$ в момент времени t в достаточно малый объем $dx dy dz$, в котором расположена точка с радиус-вектором $\rho(x, y, z)$.

На основании сказанного величины Δt , Δr , $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ ограничены сверху: $\Delta t \ll (\partial \ln \varphi / \partial t)^{-1}$; $\Delta r \ll (\partial \ln \varphi / \partial r)^{-1}$; $(\Delta V)^{1/3} = (\Delta x \Delta y \Delta z)^{1/3} \ll (\Delta \ln \varphi)^{-1}$. Функция $\varphi(x, y, z, r, t)$ имеет вероятностный характер. Для однородной системы из N частиц функция $\varphi(r, t)/N$ характеризует средневзвешенную

вероятность попадания частиц в интервал размеров $(r, r+dr)$ и единичный интервал пространства. Поскольку $\frac{1}{N} \iiint_0^\infty \varphi(r, \dot{t}) \times r dr dx dy dz = 1$, то

$$\int_0^\infty \varphi(r, \dot{t}) dr = n(\dot{t}), \quad (4.3)$$

т.е. $\varphi(r, \dot{t})$ - нормирована на концентрацию частиц. отождествлять функцию $\varphi(r, \dot{t})$ с фактической концентрацией частиц в заданном единичном объеме в заданном интервале размеров можно лишь для объемов, в которых среднее число частиц, определяемое выражением $\varphi(r, \dot{t}) dr$, достаточно велико, а флуктуациями их числа, обусловленными вероятностным характером функции $\varphi(r, \dot{t})$, можно пренебречь. Если система пространственно неоднородна, то переход к реальным концентрациям более сложен. Для достаточно большого числа частиц необходимо рассматривать достаточно большие конечные интервалы: $\Delta V = \Delta x \Delta y \Delta z$ и Δr . Из условия $\varphi(x, y, z, r, \dot{t}) \Delta V \Delta r \gg 1$ имеем, что $\Delta V \Delta r \gg 1 / \varphi(x, y, z, \dot{t})$ и, следовательно, ΔV и Δr не могут быть взяты малыми одновременно. С уменьшением объема ΔV увеличивается интервал Δr , и наоборот.

Требование представительности статистической выборки накладывает серьезные ограничения на интервалы Δr , ΔV : ΔV должно быть много больше характерного объема неоднородности системы, а Δr должно быть достаточно малым, чтобы функция φ не менялась существенно. Практически необходимо усреднить функцию φ по некоторому пространственному масштабу, обеспечивающему достаточное количество частиц.

В унарной функции $\varphi(x, y, z, r, \dot{t})$ переменная r может быть заменена по соображениям удобства на другую: $V = 4\pi r^3/3$ - при рассмотрении коагуляционных процессов с жидкими частицами, $m = 4\pi r^3/3$ - при рассмотрении процессов загрязнения атмосферы различными источниками, $S = 4\pi r^2$ - при изучении оптических свойств аэродисперсных систем.

Эмпирическая зависимость унарной функции распределения от времени и пространства устанавливается по измерениям унарной функции от $\Delta \dot{t}$ и ΔV , которые могут быть разными для различ-

ных моментов времени и точек пространства. Нормировка унарной функции $\int_0^\infty \varphi(x, y, z, r, t) dr = n(x, y, z, t)$ на концентрацию частиц имеет преимущества перед другими по следующим причинам: 1) любой другой способ нормировки не позволяет изучать временные изменения системы, 2) вид функции практически не зависит от точности определения счетной концентрации частиц во всем диапазоне изменения размеров частиц.

Вместе с тем нормировка на концентрацию частиц несколько затрудняет сравнительный анализ изменения вида спектра размеров частиц, так как концентрации аэрозольных частиц в атмосфере могут изменяться на несколько порядков. В этом случае используется нормировка на одинаковую концентрацию. Нормировка на единицу для полного спектра размеров нереальна из-за экспериментальных трудностей определения в первую очередь r_{min} . Кроме того, в области r_{min} происходят наиболее сильные изменения функции распределения, а следовательно, условия, накладываемые на ΔV и Δr , должны быть очень жесткими. Ограничения функции со стороны r_{min} определяются либо возможностями экспериментальных методов измерения размеров частиц, либо ролью частиц разных размеров в рассматриваемых физических процессах. Например, при получении спектров частиц с помощью оптического микроскопа $r_{min} \geq 0,20 - 0,25$ мкм, а при рассмотрении оптических явлений в атмосферных аэрозолях $r_{min} \geq 0,04$ мкм.

Описание спектра размеров аэрозольных частиц в виде формулы, зависящей только от r , предполагает, что длительная трансформация функции распределения частиц по размерам в результате различных физических процессов в атмосфере приводит к динамическому равновесию содержания частиц во всех интервалах спектра и созданию стабильного распределения частиц по размерам. По-видимому, такое стабильное распределение не единственно и оно зависит от каких-то внешних параметров среды, которые нужно определить, но во всяком случае существует ограниченное количество функций распределения частиц по размерам. Теоретические исследования существования автомодельных решений уравнения коагуляции показали, что для некоторых частных случаев действительно имеются автомодельные решения и спектр размеров частиц "забывает" свое первоначальное состояние. Однако в области

"х-оста" распределения условие многократности столкновений может оказаться недостаточным и автомодельного распределения для $r > r_{кр}$ может не существовать.

Формулы, приводимые разными авторами, могут быть разбиты на эмпирические, подбираемые в соответствии с конкретными экспериментальными данными; универсальные четырехпараметрические эмпирические формулы, описывающие почти все получающиеся в эксперименте распределения; теоретические формулы, выведенные на основе определенных физических представлений о закономерностях образования и трансформации аэрозолей.

К первой группе формул, описывающих распределение частиц по размерам, в частности, относится формула Юнге

$$n(r) = \frac{dN}{dr} = -Cr^{-a},$$

где C — коэффициент, определяемый концентрацией частиц и условиями нормировки, а a — показатель степени, изменяющийся от трех до шести для различных условий измерения. Она приблизительно описывает спектр размеров частиц в диапазоне изменения радиуса от 0,1 до 1,0 мкм. Широкое употребление формулы Юнге для описания экспериментальных данных связано не только с простотой определения показателя степени в этой формуле, но и с тем, что приближенный расчет аэрозольных коэффициентов ослабления и рассеяния радиации для юнговских распределений весьма прост и позволяет легко проводить сравнения спектрального хода этих коэффициентов с формулой Ангстрема для спектрального хода ослабления радиации в атмосфере в видимой области спектра. Правомерность этих операций оправдана тем, что в атмосфере в большинстве случаев для видимой области спектра оптические характеристики аэрозолей определяются в основном частицами, имеющими размеры от 0,1 до 1,0 мкм.

Теоретические обоснования применимости степенных функций распределения частиц по размерам для атмосферных аэрозолей можно найти в работах С.Фридлендера, В.И.Смирнова и др. [87–89, 159].

Большое количество эмпирических формул было предложено для аэрозолей дисперсионного происхождения. Часть из этих формул может в некоторых случаях достаточно удовлетворительно опи-

сывать экспериментальные данные по атмосферным аэрозолям.

Нормально-логарифмическое распределение было одним из первых использовано для описания спектра размеров аэрозольных частиц. Функция распределения имеет следующий вид:

$$n(d) = (N / \lg \sigma_r \sqrt{2\pi}) \exp [- \lg d - \lg d_r / 2 \lg^2 \sigma_r] , \quad (4.4)$$

где d_r - геометрический средний диаметр частиц; σ_r - геометрическая стандартная девиация: $\lg d_r = \Sigma (n \lg d) / N$;

$$\lg \sigma_r = \sqrt{\Sigma (n \lg d - n \lg d_r)^2 / N} ;$$

$$\lg d_m^n = n \lg d_r + 2,303 (nm/2) \lg^2 \sigma_r ;$$

$$d_r^2 = (1 / \lg \sigma_r \sqrt{2\pi}) \int_0^\infty d^2 \exp [-(\lg d - \lg d_r) / 2 \lg^2 \sigma_r] \delta \lg d ;$$

площадь поперечного сечения частиц -

$$S_0 = \frac{\pi}{4} \int_0^\infty d^2 n_d \delta \lg d = \frac{\pi}{4} N_0 d_r^2 ;$$

масса -

$$m_0 = \frac{\pi}{6} \rho \int_0^\infty d^3 n_d \delta \lg d = \frac{\pi}{6} N_0 \rho d_r^3$$

К эмпирическим формулам относится формула Хргиана - Мазина

$$n(r) = A r^2 \exp (- b r) , \quad (4.5)$$

которая хорошо описывает результаты измерений дисперсности в аэрозолях конденсационного происхождения.

Среди универсальных эмпирических формул широкое применение нашло модифицированное гамма-распределение, использованное с определенными рекомендациями Д.Дейрменджаном в расчетах матриц рассеяния для шести моделей распределения частиц атмосферных аэрозолей по размерам

$$n(r) = A r^\alpha \exp (- b r^\alpha) . \quad (4.6)$$

Легко показать, что предлагаемая четырехпараметрическая функция распределения случайных величин является обобщением большинства известных эмпирических и теоретических законов статистического распределения случайных величин. При определенных значениях параметров она преобразуется в нормальный закон Гаусса-Лапласа, законы Максвелла, Пирсона и другие.

Модифицированная Γ -функция для расчета оптических характеристик атмосферных аэрозолей была предложена Ж.Де-Луэзи с соавторами в виде $n(r) = A r^k \exp(-r)$.

В.И.Смирнов для описания спектра размеров аэрозольных частиц использовал функцию

$$n(r) = a r^{-k} \exp(-br^{-s}), \quad (4.7)$$

для которой достаточно просто определяются моменты p -го порядка

$$M(p) = \int_0^\infty r^p n(r) dr = b^{p/s} \Gamma((k+p-1)/s) [\Gamma((k-1)/s)]^{-1}$$

и интегральное распределение

$$N(r) = \frac{a}{s} b^{(1-k)/s} \Gamma((k-1)/s) \gamma((k-s-1)/s; br^s).$$

Эта функция, в частности, может достаточно хорошо заменять функцию Юнге $n(r) = -Cr^{-4}$ при значениях $k = 4$, $s = 1$ в диапазоне изменения радиуса от $1,4 \cdot 10^{-2}$ до 12 мкм.

Следует отметить, что интегральная функция распределения $N(r) = \int_{r_{\min}}^\infty n(r) dr$ используется многими исследователями в силу того, что ряд методов измерения спектра размеров частиц позволяет измерять именно эту функцию. Например, для нормально-логарифмического распределения интегральная функция распределения при $m = 3$ имеет вид

$$F(r) = [\operatorname{erf}(z) + 1],$$

где $z = (\ln r - \ln r_r) / [\sqrt{2} \ln \sigma_r - m \ln \sigma_r / \sqrt{2}]$, r_r - средний геометрический радиус, σ_r - стандарт геометрического отклонения.

Как уже говорилось ранее, вид функции распределения частиц по размерам определяется методом (выбор Δt , ΔV и Δr), местом и временем измерения (x, y, z, t), основными характеристиками источников аэрозолей (начальная функция, возраст и химический состав частиц).

§ 4.2. Методы измерения концентрации и распределения частиц по размерам

Методы измерения аэрозольной структуры в атмосфере можно разделить на дистанционные, в основном оптические, и прямые — микрофизические. Практически все микрофизические методы связаны с предварительным забором пробы воздуха с последующими операциями, либо регистрации каких-то физических характеристик этой среды, обусловленных присутствием аэрозольных частиц (оптических, электрических и т.д.), либо осаждения аэрозольных частиц на подложку. Уже при аспирации пробы воздуха в прибор происходит определенное искажение спектра размеров частиц, особенно в грубодисперсной фракции, вследствие их инерционности: увеличение концентрации гигантских частиц при линейной скорости забора пробы, меньшей, чем скорость набегающего потока (в случае совпадения направления обеих скоростей), уменьшение их концентрации при линейной скорости забора пробы, большей скорости набегающего потока, или при несовпадении направлений обеих скоростей. Учет искажения спектра из-за аспирационного эффекта не представляет принципиальных трудностей.

В самом приборе искажение естественной структуры аэрозольных частиц может происходить в результате фазовых переходов вещества частиц и среды, а также под влиянием процессов, происходящих при осаждении частиц на препятствие. Особенно сложна задача эффективного осаждения на подложку мелкодисперсной фракции. В приборах без осаждения частиц на подложку основные трудности связаны с техническими возможностями регистрации наиболее мелких частиц и неоднозначностью интерпретации регистрируемых сигналов. В атмосферных исследованиях пользуются практически всеми названными методами.

Основные приборы, используемые для изучения пространственно-временной структуры аэрозолей: фотоэлектрические счетчики, фильтры, импакторы и счетчики ядер конденсации. Эпизодически используются нефелометры, масс-спектрометр аэрозольных частиц Гетца, седиментометры, электростатические счетчики, α - радиометры и еще некоторые приборы с узкоспециальными задачами. Эти приборы не являются универсальными, дающими достаточно полную характеристику структуры аэрозольных частиц. Каждый тип прибора измеряет какую-то характеристику аэрозолей для определенного диапазона размеров частиц или для частиц, имеющих определенные физико-химические свойства, например способность служить ядрами конденсации. Следовательно, при анализе и обобщении результатов экспериментальных исследований необходимо учитывать особенности применявшихся методов измерений и находить логичное объяснение кажущимся противоречиям в результатах измерений аэрозольной структуры различными приборами и методами. Следует также помнить, что практически все эти приборы не являются абсолютными. В ряде случаев невозможна даже надежная тарировка этих приборов из-за чрезвычайного разнообразия природы атмосферных аэрозолей и особенностей проведения эксперимента в атмосфере, например при ракетных измерениях.

Особенности и характерные недостатки основных используемых приборов следующие: 1) фотоэлектрический счетчик измеряет рассеянную радиацию от частицы, приблизительно пропорциональную квадрату радиуса частицы, диапазон измеряемых частиц ограничен минимальным радиусом - примерно 0,1 мкм; 2) фильтр практически улавливает все аэрозольные частицы, но часть этих частиц может испариться или раствориться при обработке фильтра, по размерам частиц ограничений практически нет, измерение очень низких концентраций частиц при ограниченном времени забора пробы затруднено; 3) импактор селективен по отношению к частицам разных размеров, при соударении частиц с препятствием возможно разрушение частиц, возможно испарение частиц и их коагуляция на подложке, очень сложна обработка проб под электронным микроскопом; 4) счетчик ядер конденсации измеряет концентрацию частиц, которые перерастают при пересыщении в капли.

Из сказанного следует, что счетные концентрации частиц, полученные этими приборами, существенно различны. Различаться может также и вид кривой распределения частиц по размерам. Поэтому при приведении данных измерений концентрации частиц, полученных первыми тремя типами приборов, указывают минимальный размер частиц, определяемый в указанных измерениях, а для данных, полученных с помощью счетчика ядер конденсации, указывают, что измерялись ядра конденсации.

Большинство методов измерения спектра размеров частиц не позволяет проводить тонкую градацию частиц по размерам. Например, у фотозлектрических счетчиков это связано с особенностями оптических свойств отдельных частиц в области $r \sim \lambda$. Например, Дж. Розен использует аэростатный фотозлектрический счетчик для измерения только двух (эпизодически трех) градаций размеров частиц: $d \geq 0,3$ и $d \leq 0,5$ мкм [223]. Фотозлектрические счетчики, используемые для измерения спектра размеров частиц в более широком интервале, имеют в основном около десяти градаций, а в отдельных случаях до 30 – 60, что явно недостаточно для точного описания функции распределения. Анализ фильтровых и импакторных проб аэрозолей с помощью оптического и электронного микроскопов показывает, что в реальных спектрах наблюдаются заметные отклонения от гладких кривых распределения. В случае серийных обработок аэрозольных проб количество градаций при оптической и электронной микроскопии также ограничено из-за методических и экспериментальных трудностей. Использование каскадных импакторов тоже предполагает резкое ограничение количества градаций по размерам до пяти – шести фракций. Счетчики спектра размеров частиц по электрической подвижности [195] и индукционные счетчики также дают ограниченное число градаций, кроме того, они предполагают определенные зависимости между размером частиц и их зарядом, которые могут не выполняться. Практически непрерывные кривые распределения получают с помощью метода диффузионных батарей и спектрометра Гетца. Однако эти методы имеют очень серьезные ограничения по применению для исследования атмосферных аэрозолей.

На данных, полученных разными методами, сильно сказывается влияние пространственной неоднородности функции распре-

деления частиц по размерам. Флуктуации экспериментальной функции распределения будут проявляться при уменьшении объема исследуемых аэрозолей и времени регистрации спектра размеров. Экспериментальную проверку влияния времени измерения на вид функции распределения провели Т. Градель и Дж. Франей прибором, позволяющим измерять спектр размеров r от 0,29 до 4,94 мкм за 10,8 с. Были обнаружены весьма заметные флуктуации функции распределения, растущие с увеличением размера частиц, что подтверждает высказанные ранее соображения о влиянии Δt и ΔV на $\varphi(x, y, z, r, t)$.

§ 4.3. Глобальные типы распределения

В глобальном масштабе выделяют три общих типа распределения частиц по размерам в тропосфере: фоновый, океанический и континентальный. Идеализированные кривые, демонстрирующие существенные черты этих трех типов распределения, изображены на рис. 9. Фоновый тип распределения аэрозолей по размерам предполагается репрезентативным для средней и верхней тропосферы. Кривые α и β соответствуют случаям существования и отсутствия непрерывной генерации мелкодисперсной фракции, причем фоновая счетная концентрация всех аэрозольных частиц для очень чистого воздуха предполагается равной 700 см^{-3} .

Самый нижний слой воздуха над океанами, высотой около 2 км, содержит морские частицы. Океанический тип распределения частиц по размерам отличается от фонового в интервале радиусов от 0,5 до 20 мкм, в котором концентрация частиц океанического типа увеличивается по сравнению с фоновой за счет частиц, возникающих из морских брызг. Общая концентрация частиц морского происхождения невелика — меньше 10 см^{-3} .

В нижней тропосфере над сушей предполагается репрезентативным третий тип распределения частиц по размерам — континентальный. Счетная концентрация всех частиц в этом случае возрастает до 10^4 см^{-3} в сельской местности и до $3 \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$ в небольших городах. В крупных городах она превышает 10^5 см^{-3} . Распределение частиц с $r < 0,1 \text{ мкм}$ считается неопределенным.

Эти типы распределений – слишком грубое приближение к действительности. Распределение аэрозольных частиц по размерам в большей степени зависит от происхождения этих частиц, их химической природы и различных метеорологических (особенно микрофизических) характеристик среды, чем от концентрации частиц, хотя в общем случае и справедливо утверждение, что увеличение счетной концентрации приводит вследствие усиления коагуляции к перестройке спектра размеров частиц. Затем коагуляционные эффекты между всеми частицами, их конденсационный рост и удаление из атмосферы (седиментация, вымывание и инерционное осаждение) приводят к трансформации спектра размеров частиц. Оценки действия этих факторов на частицы разных размеров были сделаны Х.Кунге, Д.Хайди [178, 180], И.Блиффордом и др. [122, 178, 180, 211].

На рис.10 изображено изменение постоянной скорости процессов выведения частиц в зависимости от размеров частиц по И.Блиффорду. Используя для начальной микроструктуры распределение Х.Кунге, И.Блиффорд рассчитал изменение спектра размеров частиц со временем под воздействием названных факторов. Распределение имеет тенденцию со временем сужаться как со стороны малых, так и больших размеров. При этом модальный радиус переме-

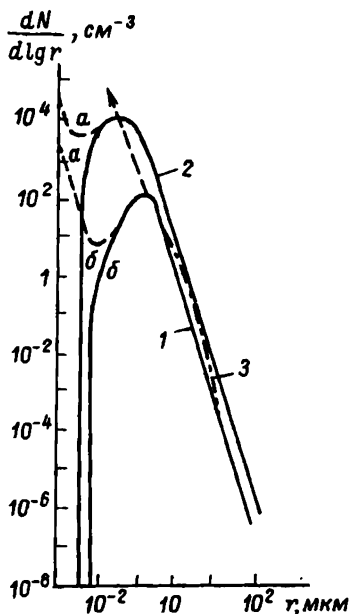


Рис.9. Глобальные типы распределения частиц по размерам (Х.Кунге).

1 – фоновый тип; 2 – континентальный; 3 – океанический; а, б – возможные вариации при непрерывном образовании частиц. Стрелка показывает влияние загрязнения на положение максимума распределения.

щается в область больших значений до $r \approx 0,1+0,2$ мкм. Такие условия могут реализоваться, например, в сухой чистой тропосфере. Анализ наблюдаемых распределений, как правило, приводит к

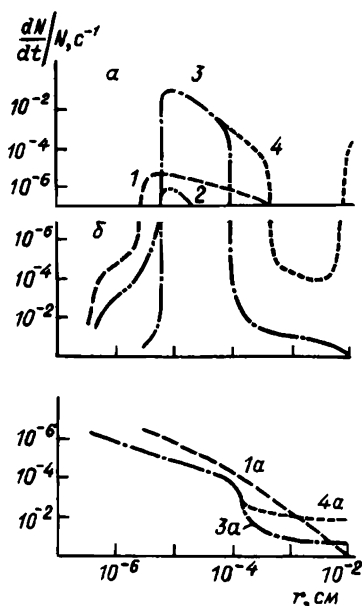


Рис.10. Скорости выведения и гиперации частиц разных размеров из единичного объема атмосферы под влиянием различных процессов.

1 - седиментация; 2 - конденсация; 3, 3а - захват частицами (коагуляция); 4, 4а - осадки.

аппроксимации его степенной функцией Х.Кунге. Величина показателя степени характеризует скорость убывания концентрации частиц с увеличением их размеров. Этой формулой наиболее удовлетворительно описывается распределение частиц по размерам в интервале r от 0,2 до 0,8 - 1 мкм, т.е. в области таких размеров частиц, которые определяют рассеивание свойства аэрозолей в видимой области спектра. Показатель степени, равный четырем, характерен для центральной Европы, Англии и Северной Америки. Примерно для трети измеренных распределений частиц по размерам в приземном слое атмосферы в районе Рыльска получено юнговское распределение с $\varphi = 4$. Для степных районов Прикавказья с помощью импакторных измерений получены распределения, которые достаточно удовлетворительно описываются формулой Х.Кунге с $\varphi = 3,5+4$.

Теоретически юнговское распределение для тропосферы и стратосферы получил С.Фридлендер, исходя из условий динамического равновесия процессов ухода и прихода частиц разных размеров вследствие процессов генерации, коагуляции и седиментации [159]. Экспериментально наблюдаются распределения частиц по

размерам и концентрации, соответствующие фоновым морским аэрозолям при счетной концентрации около 700 см^{-3} и массовой концентрации 20 мкг/м^3 , которые хорошо описываются степенной зависимостью с $n = 4$ для $r \geq 0,2 \text{ мкм}$. Отклонения от этой картины объясняются существованием источников аэрозольных частиц больших размеров с разными модами и, кроме того, экспериментально установленным фактом исключительно сильного влияния влажности на изменение спектра размеров частиц. То что частицам разного происхождения свойственны специфические распределения, часто очень далекие от юнговского, показано, например, в работах Л. Хайди [178, 180].

Анализ функции распределения аэрозольных частиц по размерам можно использовать для оценки вклада различных механизмов в образование атмосферных аэрозолей. Так, процессы дробления при образовании дисперсных аэрозолей (пыли) приводят к нормально-логарифмическому распределению с максимумом плотности распределения в основном в области $r \geq 1,0 \text{ мкм}$. Конденсационный или фотохимический процесс образования аэрозолей из веществ, имеющих очень низкую упругость насыщения пара, также приводит к образованию одномодальных распределений, но с максимумом плотности распределения частиц по размерам в области $r \leq 0,1 + 0,3 \text{ мкм}$. При действии различных процессов генерации аэрозолей будут образовываться распределения с несколькими относительными максимумами функции распределения частиц по размерам. Коагуляционный механизм роста частиц и механизм седиментации ведут к размыванию относительных максимумов и образованию распределения типа Юнга. Следовательно, многомодовые распределения могут сохраняться, если мала эффективность коагуляции, либо мало время существования аэрозолей после их образования.

Интересно отметить, что распределения с несколькими максимумами наблюдались Р.Фенном (рис.11), а также другими исследователями в приземном слое воздуха при невысоких значениях счетной концентрации аэрозолей и в случае присутствия вблизи места измерений нескольких источников аэрозолей. Обобщая результаты 329 серий измерений микроструктуры аэрозолей на высотах от 0 до 9 км, сделанный над сушей (Северная Америка) и Тихим океаном, И.Блиффорд и Д.Жилетт [122] пришли к выводу,

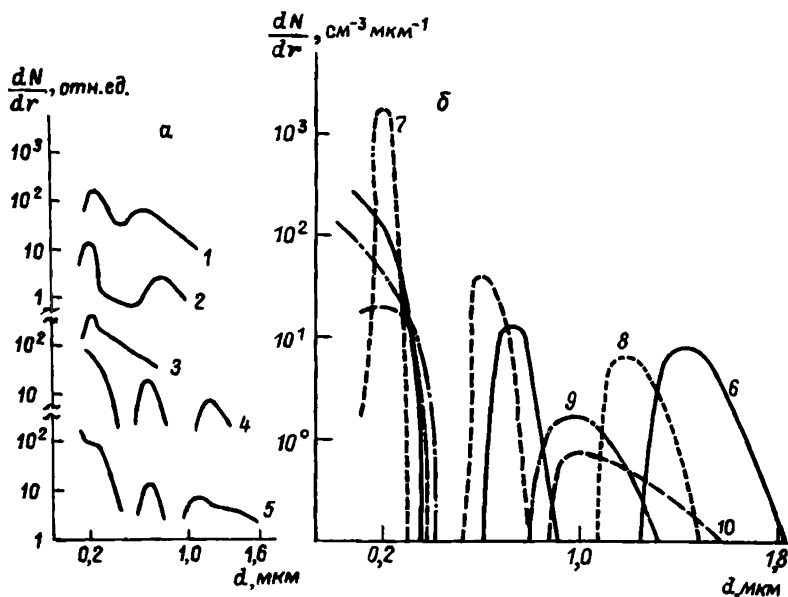


Рис.11. Функция распределения частиц по размерам, полученным с помощью аэрозольного спектрометра Р.Фенном в приземном слое (а) и тропосфере (б).

что микроструктура глобальных аэрозолей может быть охарактеризована как композиция трех перекрывающихся нормально-логарифмических распределений для частиц следующих классов: а) субмикронная фракция; б) большие частицы, определяющие рассеяния света; в) гигантские частицы ($r > 1$ мкм), являющиеся продуктами эрозии почвы, биологических процессов или разбрызгивания и последующего испарения капель морской воды (над океаном).

К аналогичному выводу пришли К.Уитби и другие исследователи, измерявшие распределение аэрозольных частиц по размерам, начиная с частиц $r = 0,015$ мкм с помощью электростатического счетчика. Особенно убедительно независимость поведения трех фракций аэрозолей проявляется при анализе функций распределения частиц по массе или объему. В большинстве случаев масса фракции гигантских частиц значительно превосходит массу двух

других фракций. В таких кривых распределения частиц по размерам отчетливо наблюдается минимум в области $r = 1+2$ мкм. Однако может наблюдаться и непрерывный рост кривой dV/dr с увеличением размеров частиц. Подобного рода кривые были получены автором при измерениях в приземном слое атмосферы в Северо-Западном Казахстане, когда в атмосфере присутствовали частицы дисперсионного происхождения, в том числе и субмикронных размеров.

На основе статистической обработки данных по функции распределения аэрозольных частиц по размерам в разных точках США К. Уитби получил следующие данные по структуре аэрозолей: среднее отношение массы грубодисперсной фракции к массе тонкодисперсной примерно равно двум; для чистого воздуха — при $d < 1$ мкм $m = 4$ мкг/м³, а при $d > 1$ мкм $m = 9$ мкг/м³; для средних условий $m = 50$ мкг/м³ при $d < 1$ мкм, а при $d > 1$ мкм $m = 120$ мкг/м³; средний геометрический диаметр ядер Айткена $d_s \approx 0,017$ мкм; $\sigma_s = 1,74$; для аккумулятивной фракции (больших аэрозольных частиц) — $\sigma_v \approx 2,05$, $d_v \approx 0,34$ мкм при $d \approx 0,17 + 0,80$ мкм; для грубодисперсной фракции $\sigma_v \approx 2,33$, $d_v \approx 8,75$ мкм при $d = 3,5 + 25$ мкм.

Экспериментальные данные, полученные автором и сотрудниками его лаборатории путем забора аэрозольных проб на разных высотах в атмосфере, позволили предложить некоторые типовые модели распределения аэрозольных частиц по размерам (табл. 25), которые имеют характерные особенности: наличие диапазона $1,5 \leq r \leq 5$ мкм, где плотность распределения выше, чем следует из распределения Юнге; пониженное содержание частиц с $r \leq 0,3$ мкм по сравнению с данными оптических измерений.

Следует отметить, что при обработке проб, взятых на фильтры ФШ-15, терялись частицы органического происхождения. Так как микроструктурные характеристики в этом случае показывают малую чувствительность спектра частиц (в основном минеральных) к величине влажности, то можно предполагать, что при увеличении влажности растут в первую очередь частицы органического происхождения.

Т а б л и ц а 25

Экспериментальные модели распределения аэрозольных частиц по размерам $\langle \Delta N / \Delta r \rangle$ (нормировка $\sum_{r \geq 0,2 \text{ мкм}}^{r \leq 2 \text{ мкм}} \frac{\Delta N}{\Delta r} \Delta r = 100 \text{ см}^3$)

$\bar{r}$, мкм	Модель слоя атмосферы, км					
	30	23-30	15-25	9-15	1-9	0-1
0,04	150000	100000	88000	150000	150000	93300
0,05	80000	60000	75000	90000	90000	37000
0,07	30000	25000	52000	15000	30000	9300
0,10	10000	10600	20000	5600	12000	4000
0,15	3000	5000	4500	4000	5500	2200
0,20	2500	2800	1250	1900	2800	1070
0,25	700	700	700	1000	700	530
0,30	200	300	300	150	300	400
0,40	141	144	131	110	90	220
0,50	70	80	112	85	45	70
0,70	17,5	7,0	25,0	20,5	27,0	12,7
0,80	8,00	5,60	17,0	19,0	23,0	8,80
0,90	1,50	5,60	12,0	17,0	23,0	6,80
1,00	0,50	4,50	8,50	15,0	27,0	5,50
1,50	0,50	3,00	1,60	4,00	3,30	2,50
2,00	0,30	3,00	0,20	2,00	3,00	1,05
2,50	0,0010	0,60	0,06	0,40	1,40	0,63
3,00	0,0001	0,07	0,015	0,10	0,40	0,31
5,00	0,00000	0,00001	0,00003	0,00007	0,040	0,075
10,00	0,00000	0,00001	0,00001	0,005	0,005	0,00145

§ 4.4. Распределение аэрозолей в приземном слое атмосферы

Подробный анализ данных по концентрации аэрозолей в приземном слое атмосферы приведен в работах [19, 24, 38, 110]. Работы последних лет не добавили существенно новых результатов к уже имеющимся. Отметим лишь, что вариации концентрации час-

тищ в приземном слое особенно велики: для ядер конденсации от 10^4 до 10^7 см⁻³, для больших аэрозольных частиц — от 10^3 до 10^{-1} см⁻³ и определяются как свойствами подстилающей поверхности и других источников, так и метеорологическими характеристиками: влажностью, временем суток, скоростью ветра. В последние годы выяснилось, что перестройка структуры аэрозолей происходит особенно сильно в приземном слое от 0 до 500 м. Здесь наиболее отчетливо проявляется влияние подстилающей поверхности, сезона года и времени суток на концентрацию и вертикальный профиль концентрации аэрозолей. В частности, представляют интерес кривые зависимости счетной концентрации аэрозолей, имеющие колоколообразный вид, в послеполуденное время от температуры воздуха в полдень (рис.12). Очевидно, что такая зависимость определяется взаимодействием процессов генерации аэрозолей почвой (нагревание почвы) и процесса уноса аэрозолей в более высокие слои атмосферы (конвективный подъем воздушных масс). Эти процессы могут приводить к появлению различных типов вертикальных профилей концентрации аэрозолей в нижних слоях атмосферы, в том числе может наблюдаться возрастание концентрации аэрозолей с высотой.

Большой цикл исследований структуры аэрозолей в приземном слое проводился в районе Рыльского в осенне-летние периоды, начиная с 1967 г. В измерениях летом 1979 г. кроме продолжения программы исследований структуры аэрозолей с помощью забора проб на фильтры были проведены сравнения различных методов определения структуры аэрозолей. Аэрозольные пробы в приземном слое брались на фильтры типа ФПП при одновременных измерениях дисперсности аэрозолей с помощью фотоэлектрического счетчика АЗ-4М. Более 700 спектров, полученных с помощью фотоэлектрического счетчика в период со 2 по 23 августа, были подвергнуты статистической обработке с целью выявления среднего суточного хода функции распределения частиц по размерам, а также средних функций распределения за каждые сутки и за весь период измерений. Полученные результаты приведены в табл.26 и 27. Обработка проводилась без приведения к нормированным значениям счетной концентрации и выбрасывания данных, которые представлялись аномальными. Несмотря на это, все средние функции распределе-

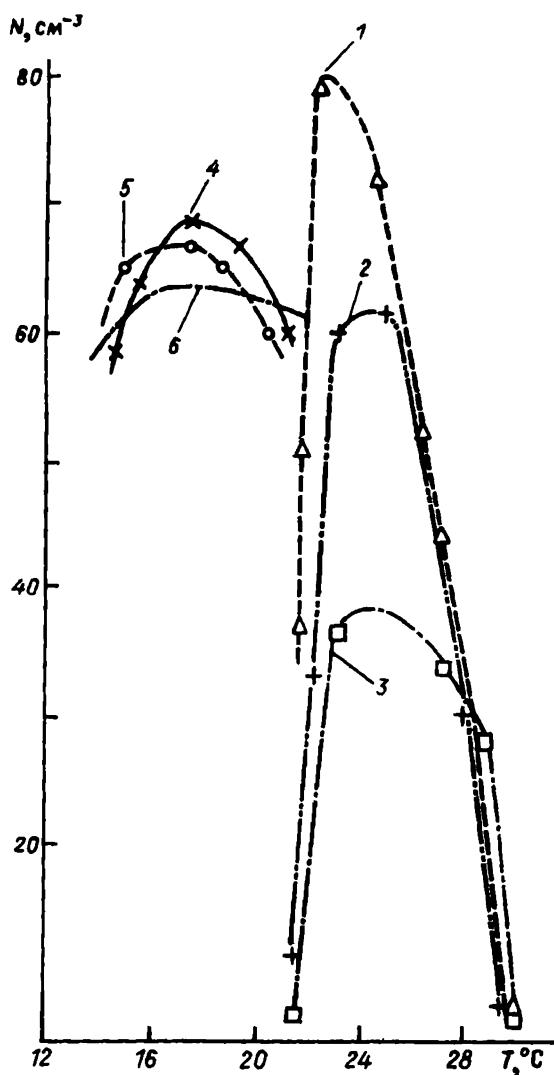


Рис.12. Зависимость концентрации частиц ($r > 0,2 \text{ мкм}$) в послеполуденное время от температуры в полдень.

1-3 - Рыльск, август 1967 г. - 18, 21, 24 ч; 4-6 - Сев.Казахстан, июль 1968 г. - 18, 21, 24 ч.

Суточный ход функции распределения по размерам $\Delta N / \Delta r$ (4 08 - 23 08 79 г. Рыльск)

Время, ч	N, см	$\Delta r, \text{ мкм}$											
		0,28- 0,30	0,3- 0,4	0,4- 0,5	0,5- 0,6	0,6- 0,7	0,7- 0,8	0,8- 0,9	0,9- 1,0	1,0- 2,0	2,0- 5,0	5,0- 10,0	
5 ³⁰ -7 ³⁰	3,12	36,15	15,02	4,18	1,24	0,798	0,564	0,438	0,322	0,117	0,0100	0,0002	
7 ³⁰ -9 ³⁰	4,29	32,55	16,49	5,26	3,75	1,92	0,706	0,624	0,422	0,117	0,0114	0,0003	
9 ³⁰ -11 ³⁰	3,07	31,40	12,23	4,52	1,88	1,02	0,555	0,522	0,392	0,124	0,0128	0,0003	
11 ³⁰ -13 ³⁰	1,99	23,10	7,00	3,36	1,25	0,708	0,588	0,390	0,383	0,102	0,0112	0,0003	
13 ³⁰ -15 ³⁰	2,23	27,78	9,50	3,52	1,34	0,604	0,481	0,410	0,336	0,100	0,0152	0,0003	
15 ³⁰ -17 ³⁰	2,24	24,38	9,28	4,12	1,63	0,655	0,552	0,442	0,323	0,132	0,0190	0,0003	
17 ³⁰ -19 ³⁰	2,37	28,12	8,07	3,86	1,46	0,802	0,596	0,414	0,490	0,136	0,0177	0,0005	
19 ³⁰ -21 ³⁰	1,78	12,98	6,72	2,39	1,62	0,628	0,578	0,434	0,512	0,170	0,0212	0,0005	
21 ³⁰ -23 ³⁰	2,54	17,35	10,29	4,18	1,82	0,915	0,660	0,560	0,614	0,178	0,0190	0,0004	
23 ³⁰ -1 ³⁰	2,78	20,62	15,62	3,47	0,884	0,648	0,768	0,431	0,366	0,124	0,0157	0,0001	
1 ³⁰ -3 ³⁰	2,40	29,95	11,33	2,08	1,94	0,436	0,538	0,376	0,319	0,0908	0,0078	0,00002	
Среднее из среднечасо- вых	2,62	25,85	11,05	3,72	1,71	0,830	0,599	0,458	0,407	0,126	0,0146	0,0003	
Среднее из всей серии измерений	2,64	25,82	10,95	3,97	1,78	0,888	0,585	0,476	0,409	0,124	0,0151	0,0003	
Среднее из среднесуточ- ных	2,54	24,65	10,67	3,81	1,67	0,845	0,560	0,456	0,403	0,122	0,0143	0,0003	

Т а б л и ц а 27
Среднесуточная функция распределения частиц по размерам $\Delta N / \Delta r$ (г.Рыльск, 1979 г.)

Дата	$N, \text{см}^{-3}$	$\Delta r, \text{мкм}$										$1,0-2,0$	$2,0-5,0$	$5,0-10,0$
		$0,28-0,50$	$0,3-0,4$	$0,4-0,5$	$0,5-0,6$	$0,6-0,7$	$0,7-0,8$	$0,8-0,9$	$0,9-1,0$	$1,0-2,0$	$2,0-5,0$	$5,0-10,0$		
4 08	1,48	9,48	8,58	2,04	0,878	0,324	0,230	0,216	0,137	0,033	0,0061	0,00008		
5 08	2,19	28,65	9,63	2,28	0,930	0,569	0,506	0,332	0,332	0,059	0,0046	0,00008		
7 08	2,31	65,45	7,26	2,17	0,790	0,524	0,481	0,252	0,165	0,045	0,0049	0,0002		
8 08	1,78	18,05	5,21	4,26	1,914	0,575	0,552	0,222	0,255	0,034	0,0092	0,0001		
9 08	2,70	49,15	8,00	4,08	2,03	0,920	0,363	0,281	0,253	0,084	0,0081	0,0002		
10 08	5,87	39,90	20,58	7,06	5,04	2,755	1,133	0,940	0,574	0,240	0,012	0,0002		
11 08	2,01	16,32	10,67	3,34	1,320	0,656	0,548	0,468	0,452	0,157	0,035	0,0001		
12 08	1,99	20,00	9,46	1,24	1,265	0,836	0,445	0,544	0,451	0,136	0,010	0,0001		
13 08	3,10	25,68	11,87	5,46	2,360	1,160	0,778	0,615	0,553	0,179	0,020	0,0004		
14 08	1,85	11,98	8,29	2,29	0,980	0,638	0,515	0,457	0,495	0,156	0,016	0,0005		
15 08	2,70	27,88	7,22	6,00	2,630	1,026	0,816	0,666	0,507	0,169	0,024	0,0006		
16 08	2,25	14,25	8,50	4,29	2,185	0,965	0,588	0,575	0,453	0,157	0,026	0,0003		
17 08	2,32	21,45	9,25	4,02	1,860	0,733	0,569	0,476	0,388	0,194	0,018	0,0004		
18 08	1,72	16,48	6,82	2,28	0,733	0,500	0,434	0,403	0,496	0,132	0,014	0,0003		
19 08	2,19	10,00	9,12	4,30	1,450	1,025	0,472	0,260	0,484	0,196	0,025	0,0009		
20 08	1,98	14,52	7,27	3,61	1,430	0,705	0,591	0,804	0,522	0,170	0,018	0,0002		
21 08	1,85	10,02	10,42	4,11	1,160	0,687	0,511	0,477	0,410	0,100	0,010	0,0002		
22 08	3,24	28,02	18,88	3,54	1,530	0,820	0,470	0,249	0,241	0,076	0,0084	0,0002		
23 08	4,70	42,02	28,06	6,07	1,250	0,627	0,634	0,413	0,484	0,142	0,013	0,0003		

ния частиц по размерам, полученные с помощью общего усреднения данных, усреднения среднесуточных и двухчасовых средних, оказались весьма сходными (см. табл.26). Анализ полученных данных подтвердил, что основными процессами, определяющими средний суточный ход функции распределения, являются механизмы генерации частиц, конвективного подъема и диффузии, а затем седиментации частиц. При усреднении не проявилось влияния конденсационного механизма на изменение дисперсности частиц.

На графике зависимости появления относительных максимумов для частиц разных размеров от времени обнаруживаются определенные закономерности (рис.13): после восхода солнца в утренние часы относительные максимумы наблюдаются практически для частиц всех размеров - генерация дисперсионных (пылевых) частиц; в вечерние часы максимумы начинаются с наиболее крупных частиц и закономерно передвигаются в сторону более мелких - седиментация частиц из более высоких слоев атмосферы. Есть еще одна ветвь суточного перемещения максимумов, которая начинается в момент восхода солнца с размера порядка $r = 0,1$ мкм и передвигается до частиц с размерами $r = 0,7+0,8$ мкм. На рис.13 она соответствует прямой. Если предположить, что в приземном слое наблюдается рост каких-то частиц, то изменение массы этих частиц во времени описывается экспонентой с константой скорости $K = 3 \cdot 10^{-4} \text{ с}^{-1}$.

Возникает вопрос, почему в ранее проведенных измерениях не было обнаружено проявления гетерогенного процесса роста аэрозольных частиц в суточном ходе функции распределения частиц по размерам? Основная причина - в отсутствии достаточно длинных рядов наблюдений для маломеняющихся воздушных масс. Наблюдения 1979 г. проводились в весьма специфических условиях. В предутренние часы в месте проведения измерений (пойма р.Сейм) ежедневно происходило интенсивное вымывание аэрозолей каплями тумана и процессы генерации и трансформации частиц каждый раз начинались заново во всем приземном слое атмосферы. Адвективных потоков воздушных масс в нижнем слое атмосферы в период наблюдений практически не наблюдалось.

В наблюдениях предыдущих лет проводились только фильтровые заборы аэрозолей. Как известно, очень большой вклад в филь-

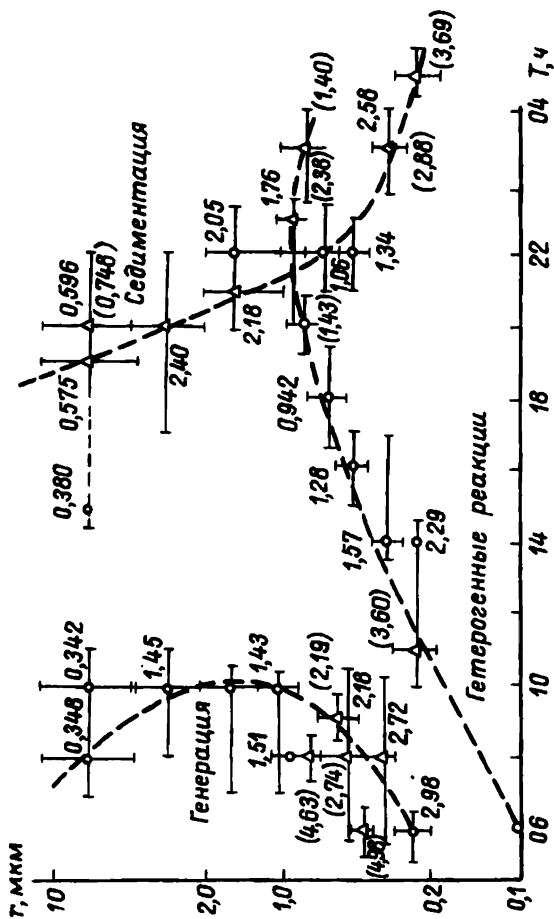


Рис. 13. Суточный ход перемещения размеров частиц, соответствующих относительным максимумам, во времени ($\frac{\partial}{\partial t}(\frac{dN}{dr})_{r=\text{const}} \approx 0$). Цифры в скобках — $\frac{dV}{dt}$ ($\frac{\text{мкм}^3}{\text{см}^3 \cdot \text{ч}}$) — часовые ускорения, без скобок — двухчасовые.

тровые измерения, особенно в массовую концентрацию, вносят гигантские частицы дисперсионного происхождения (пыль) с $r \approx 10$ мкм. В фотоэлектрическом счетчике эти частицы на входе отсекались, что и позволило более отчетливо увидеть вклад фотохимических аэрозолей в распределение частиц по размерам.

Так как время нахождения аэрозольных частиц в приземном слое сравнительно мало: от нескольких часов до нескольких суток, а процессы генерации частиц очень разнообразны, то и спектр размеров аэрозольных частиц здесь наиболее широк: от сотых микрона до нескольких десятков микрон, причем распределение частиц по размерам сильно зависит от местных источников и быстро меняется в течение суток.

Один из наиболее дискутируемых вопросов в научной литературе по структуре атмосферных аэрозолей — соотношение между морскими и континентальными аэрозолями. Если лет 20 назад преобладающим было мнение о достаточно четком разделении типов морских и континентальных аэрозолей, то в последние годы эта точка зрения подвергается серьезным сомнениям и вызывает возражения. Многочисленные исследования микроструктуры аэрозолей в приземном слое атмосферы свидетельствуют о том, что морской тип распределения аэрозолей по размерам в значительной степени определяется физическими условиями образования спектра, в первую очередь высокой относительной влажностью воздуха над морской поверхностью, а не особым химическим составом аэрозольных частиц. Кроме того, специфические аэрозольные частицы морского происхождения существуют только в небольшом диапазоне высот над морской поверхностью ($z \leq 1,5-2$ км) и проникают всего на несколько километров в глубь суши. Например, измерения на побережье Атлантики в районе Бреста показали, что аэрозоли морского, континентального и городского происхождения сильно перемешаны. При ветре, дующем с моря, показатель степени инговского распределения был следующим: $\varphi^* = \varphi - 1 = 1,8$ для диапазона размеров 0,3–4,0 мкм, 2,7 — для области 4,0–40 мкм и 4,9 — для $r > 40$ мкм. Для случая, когда аэрозоли можно было назвать чисто городскими, $\varphi^* = 3,5$ в диапазоне 0,3–4,0 мкм, 2,9 — для $r \approx 4,0-40$ мкм и 6,0 — для $r > 40$ мкм. Распределение частиц по массам достаточно хорошо описывалось тремя нормально-ло-

гарифмическими распределениями. Измерения на Кубе показали, что 98% спектров описываются нормально-логарифмическими распределениями для области $r \approx 0,005+5$ мкм с максимумом распределения в области 0,01 – 0,05 мкм.

В работах группы сотрудников Главной геофизической обсерватории им. Воейкова при измерениях аэрозолей на побережье Черного и Азовского морей с помощью трехкаскадного импактора было получено юнговское распределение для частиц $1 \text{ мкм} \leq r \leq 12 \text{ мкм}$ с ψ^* , меняющимся от 1,4 до 4,2 при среднем значении $\psi^* = 2,5$ и счетной концентрации $N_{d>1\text{мкм}} \approx 0,75 \text{ см}^{-3}$. Экстраполяция этой величины на интервал $d \geq 0,5 \text{ мкм}$ дает величину порядка $5 - 10 \text{ см}^{-3}$. При измерениях счетной концентрации на о. Сан-Николас в 130 км к западо-юго-западу от Лос-Анджелеса были получены значения $20 - 100 \text{ см}^{-3}$, а при измерении концентрации ядер Айткена – в среднем 2000 см^{-3} . Средняя масса аэрозольных частиц оказалась равной $29,8 \text{ мкг/м}^3$, причем лишь 11% массы аэрозольного вещества соответствовало морской соли.

В измерениях, проведенных над морской поверхностью при удалении от Токио до о-ва Огасаваре, наблюдалось сильное уменьшение концентрации крупных частиц, что не могло быть объяснено только седиментацией аэрозолей. Исследовалось изменение спектра размеров частиц при распространении их с суши над океаном на расстоянии до 1000 км к югу от Токио по подвижности атмосферных ионов для диапазона 3 – 80 нм и фотоэлектрическим счетчиком для частиц с $r > 0,1 \text{ мкм}$. Было обнаружено, что наиболее медленно изменения происходят в диапазоне размеров $0,01 \text{ мкм} \leq r \leq 0,1 \text{ мкм}$, причем наблюдается уменьшение счетной концентрации и смещение максимума распределения частиц по размерам в сторону малых частиц [207].

Максимум в распределении частиц по размерам для естественных аэрозолей был обнаружен в области $r \approx 3+4 \cdot 10^{-6} \text{ см}$. Параллельные измерения дисперсности радиоактивных аэрозолей показали, что размер радиуса максимума распределения для них оказался в полтора раза больше, чем для естественных аэрозолей.

Измерения над океанской поверхностью вдали от берегов весьма противоречивы и выявляют лишь отсутствие однородного типа распределения, характерного для морских аэрозолей. В цен-

тральной Атлантике летом 1974 г. было получено юнговское распределение с $\psi^* = 3$ для диапазона размеров частиц с 1–20 мкм. А.Г.Лактионовым наблюдалось эффективное вымывание гигантских аэрозольных частиц в тропической зоне Атлантики, нарушающее типичный вид морского распределения. А.Месарош отмечает сложный вид функции распределения аэрозольных частиц на расстоянии 600 км от берега. Аппроксимация спектра юнговским распределением дает значения показателя степени ψ^* , равным пяти для частиц с $r \leq 0,5$ мкм, $\psi^* = 1+2$ для $0,5 \leq r \leq 1,5$ мкм, а для 13% спектров $\psi^* \approx 3$ при $r \geq 1,5$ мкм.

Большой наблюдательный материал по дисперсности аэрозолей в районе тропической Атлантики, полученный в период АТЭП-74, позволил провести статистический анализ результатов измерений для разных слоев атмосферы и выявить основные закономерности дифференциальной функции распределения частиц по размерам. Наиболее типичные функции распределения представлены в табл.28. Для всех них характерно наличие заметных отклонений от гладких функций распределения, типа степенных или нормально-логарифмических в области гигантских частиц.

Сравнение функций распределения частиц по размерам, полученных в приводном слое в тропической и северной Атлантике, с функциями распределения частиц по размерам, полученными в районах, удаленных от океана (Прибалтика, Сибирь), показывают, что важнейшим условием наблюдения океанического типа распределения частиц по размерам является условие высокой относительной влажности воздуха в течение длительного промежутка времени.

Можно достаточно уверенно предполагать, что для естественных приземных аэрозолей в континентальных районах основным источником частиц является почва, кроме районов с густой растительностью в период интенсивного выделения растительностью углеводородов класса терпенов.

А.Г.Лактионов обнаружил, что значительная доля спектров аэрозольных частиц в приземном слое атмосферы не описывается формулой Юнге, а имеет выпуклый и вогнутый характер (в логарифмическом масштабе). Установлена отрицательная корреляция

Распределение аэрозольных частиц ΔN (см⁻³) над

r , мкм	НИСП "Пассат" 0° ш., 12° з.д.				
	20 07	29 07	30 07	31 07	10 08
0,05-0,1	36,2	123,0	98,4	48,0	20,4
0,1-0,15	35,3	67,2	52,2	63,7	84,0
0,15-0,2	27,9	31,0	16,4	14,2	36,2
0,2-0,25	17,0	14,6	10,2	4,43	13,2
0,25-0,3	9,90	5,40	6,00	1,20	8,20
0,3-0,4	11,7	3,03	10,2	0,93	15,8
0,4-0,5	6,40	1,75	3,20	2,50	6,00
0,5-0,75	4,50	1,40	4,60	0,133	10,0
0,75-1,0	1,70	0,300	1,60	0,235	3,60
1-1,5	0,080	0,168	0,032	0,133	0,230
1,5-2,0	0,125	0,0455	0,058	0,019	0,890
2-2,5	0,062	0,0164	0,025	0,0035	0,160
2,5-3,0	0,016	0,0033	0,020	0,0032	0,080
3-4	0,008	0,0020	0,030	0,015	0,150
4-6	0,003	0,0005	0,0080	0,0045	0,040
> 6	0,0001	0,0001	0,0004	0,0005	0,0020
$N(>1,0)$	0,293	0,236	0,173	0,179	1,55
$N_{\text{общ}}$	150,9	247,9	203,0	135,5	198,0

Примечание: Самолетные измерения проводились

между мелкими и крупными (гигантскими) частицами. Причем спектр размеров гигантских частиц слабо изменялся с изменением величины относительной влажности, т.е. основная доля гигантских частиц - твердые негигроскопические частицы. Некоторая корреляция между содержанием частиц в разных областях спектра наблюдается для спектров дымок.

Т а б л и ц а 28

тропической Атлантикой в период проведения АТЭП-74

НИС "Проф. Визе" 10^0 с.ш. 23° з.д.			Самолетные измерения			
12 07	20 07	30 07	300	1500	3000	4500
53,0	76,5	47,3	85,0	49,0	36,0	27,0
46,4	82,0	42,0	176,0	102,0	67,0	64,0
28,1	31,5	19,7	78,5	65,0	43,5	67,0
15,0	13,7	14,6	39,7	32,0	31,0	44,5
7,60	8,10	6,50	4,46	1,71	4,45	11,86
4,20	5,70	7,20	2,36	1,51	3,84	7,46
2,35	3,25	4,15	0,714	0,189	1,06	2,04
2,10	3,40	1,90	0,803	0,257	2,52	4,16
0,960	0,380	0,870	0,683	0,357	1,62	1,31
0,170	0,410	0,310	0,166	0,081	0,482	0,249
0,110	0,305	0,213	1,16	0,571	2,17	1,08
0,0410	0,120	0,072	0,0469	0,0435	0,166	0,0761
0,0240	0,0850	0,051	0,0999	0,220	1,16	0,145
0,0300	0,0520	0,120	0,148	0,0366	0,145	0,0886
0,0850	0,0730	0,0810	0,0375	0,0406	0,172	0,0445
0,0098	0,0203	0,0240	0,0061	0,00207	0,0062	0,0019
0,470	1,07	0,871	1,66	0,995	4,3	1,69
160,2	205,6	145,1	389,4	253,2	195,3	231,0

12 07 (первые пять столбцов) и 30 07 (последующие).

Следует отметить, что в работах по нахождению корреляционных связей между разными фракциями спектра размеров аэрозольных частиц часто делаются неверные выводы из отрицательной корреляции или отсутствия корреляции. Отрицательная корреляция между двумя частицами спектра обычно свидетельствует о сильном

западнее г.Дакар (высота, м)						
6400	600	1500	1800	2000	3000	6000
34,0	56,0	83,0	75,0	54,0	47,0	12,4
31,5	68,1	85,3	68,0	31,5	25,1	8,50
26,0	31,0	102,0	137,0	46,0	28,2	6,00
12,3	25,4	85,0	220,0	102,0	44,2	5,25
1,46	7,80	21,7	28,4	25,1	18,2	4,80
3,25	5,10	17,0	22,10	14,0	13,1	3,50
1,65	4,06	7,31	16,5	7,23	21,3	2,36
1,13	4,47	10,6	7,29	8,01	12,7	2,10
0,891	4,25	5,62	2,83	2,60	5,77	0,916
0,463	3,56	4,78	2,47	1,59	3,92	0,736
0,324	2,16	2,79	1,38	0,418	1,56	0,485
0,0491	0,466	0,591	0,337	0,0774	0,347	0,287
0,144	0,117	0,179	0,166	0,0140	0,089	0,133
0,0318	0,0122	0,0253	0,101	0,005	0,146	-
0,0328	0,0080	0,0080	0,0140	-	0,053	-
0,00425	0,0002	0,0040	0,0070	-	0,0050	-
1,05						
113,2	212,5	425,9	581,6	292,5	221,7	47,5

взаимодействии между этими частями спектра, а положительная корреляция - о слабом взаимодействии и общей причине появления частиц. Следовательно, отсутствие корреляции не может толковаться однозначно как признак полной независимости разных частей спектра.

Прямые измерения мелкодисперсной фракции приземных аэрозолей показали, что максимум распределения частиц по размерам находится обычно в области $r \approx (3+6) \cdot 10^{-2}$ мкм, а минимум около $r \approx 2,5 \cdot 10^{-2}$ мкм.

Исследования особенностей структуры аэрозолей почвенного происхождения проводились в пустынях Средней Азии, степях и полупустынях Казахстана и Южного Урала. Для частиц с $r > 0,25$ мкм были получены величины счетных концентраций $N \approx 3,2+1,7$ см⁻³. При аппроксимации гистограмм распределения частиц по размерам формулой Юнге показатель степени оказался изменяющимся от 1,2 до 5 при среднем значении $\bar{z}^* = 2,7$.

Заметно отличающиеся от приведенных данные по счетной концентрации были получены в работах автора по измерениям в пустыне Кара-Кум и в степях Северо-Западного Казахстана [19, 41, 77]. Для данных, полученных в пустыне Кара-Кум, наблюдается устойчивость спектрального распределения частиц по размерам для всей тропосферы и в разное время суток. Возможно, это объяснялось тем, что измерения проводились поздней осенью, когда не наблюдалось сильных изменений характеристик воздушных масс и конвективные процессы в атмосфере были ослаблены. В данных по Кара-Кумам в приземном слое весьма заметно проявился суточный ход счетной концентрации аэрозолей для всех уровней высот — от 2 до 15 м — с максимумом в вечерние часы и минимумом в утренние, в то время как спектральная плотность распределения частиц по размерам оказалась практически не зависящей от времени суток. Только в вечерние часы наблюдалось небольшое относительное увеличение концентрации гигантских аэрозольных частиц. При описании распределения частиц по размерам двухмодальным распределением

$dN/dr = a_1 r^{-6} \exp(6r_{01}/r) + a_2 r^{-6} \exp(-6r_{02}/r)$ оба модальных радиуса оказались очень устойчивыми: $\bar{r}_{01} = 0,04+0,06$ мкм, $\bar{r}_{02} = 8+12$ мкм. В измерениях в районе Южного Урала не наблюдалось такого четко выраженного суточного хода счетной концентрации, как в пустыне Кара-Кум, т.е. механизмы, вызывающие генерацию частиц, не имели явно выраженного суточного хода. Однако функция плотности распределения по размерам имела достаточно четко выраженный суточный ход: в первой половине дня

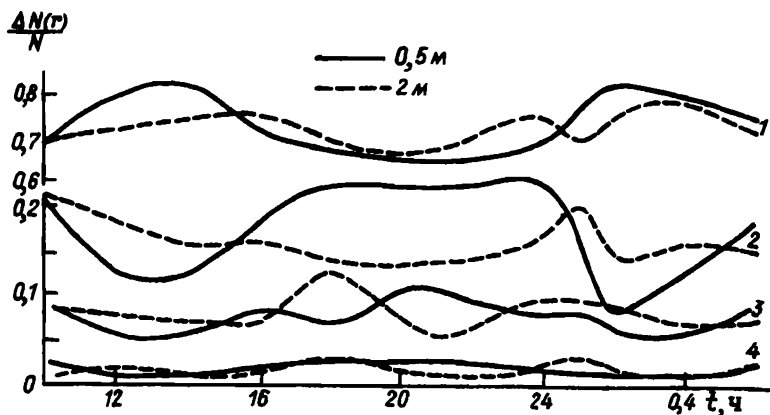


Рис.14. Суточный ход содержания четырех фракций частиц на высотах 0,5 и 2 м по трехсуточной серии наблюдений (пос. Анката, 16-18 07 71 г.).

1 - $r = 0,2 \pm 0,5$; 2 - $r = 0,5 \pm 1,25$; 3 - $r = 1,25 \pm 2,2$;
4 - $r \geq 2,2$ мкм.

наблюдалось более сильное падение относительной концентрации частиц с ростом их размеров при $r \approx 0,20 \pm 0,5$ мкм, увеличение к вечеру фракций гигантских частиц с $r \geq 2$ мкм и уменьшение относительной доли частиц с $r = 0,4 \pm 1,5$ мкм. Причем суточный ход функции распределения частиц по размерам для разных высот был несколько различен, отставая по времени с высотой. Это иллюстрируется рис.14, где приведены результаты измерений по суточному ходу четырех фракций частиц на высоте 0,5 и 2 м.

Изменения спектра размеров аэрозольных частиц в районе Нижнего Урала в течение суток происходило не только в приземном

слое, но и во всей толще атмосферы аналогично изменениям спектра размеров частиц в приземном слое.

В Северной Америке измерения аэрозолей почвенного происхождения проводились в пустыне Мохава, где функция распределения частиц по размерам оказалась бимодальной с максимумом при $d_{01} \approx 0,3+0,4$ мкм и $d_{02} \approx 4,0$ мкм. Это удовлетворительно согласуется с многочисленными результатами измерений структуры приземных аэрозолей естественного происхождения, проведенными автором в различных районах Советского Союза. Следует отметить сходный суточный ход счетной концентрации частиц, полученный в пустыне Мохава К. Уитби (рис.15) и др. и в наших работах. Измерения концентрации частиц, поднимаемых в атмосферу в результате ветровой эрозии почв в шт. Небраока, были предприняты Д. Жиллетом, И. Блэффордом и Ч. Фенстером. Кроме функции распределения, которая для $r = 1+6$ мкм имела вид $dN/d \ln r \approx cr^{-2}$, а для $r = 0,3+1$ мкм была еще более пологой, проводились градиентные измерения счетной концентрации (на $z = 1,5$ и 6 м) и скорости ветра (на $z = 1,5; 3,0; 6,0$ м). Самолетные измерения показали, что влияние почвенных частиц на структуру аэрозолей сказывается вплоть до высоты $11,9$ км.

Несмотря на достаточно большое разнообразие спектров размеров частиц почвенного происхождения, в первую очередь аридного, для них можно отметить и определенные закономерности (рис.16). Обращает на себя внимание заметное отклонение функции распределения от степенной (юнговской) в диапазоне $r > 1,0$ мкм. Это

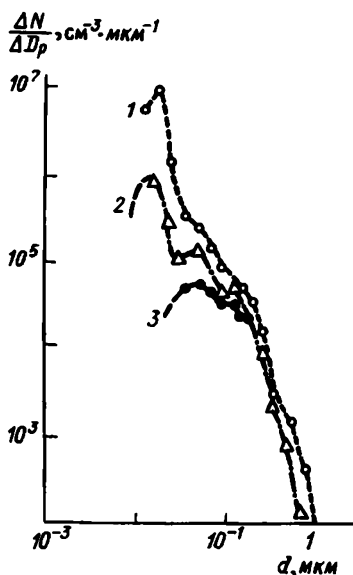


Рис.15. Суточный ход дисперсности аэрозольных частиц по К. Уитби (28-29 08 69).

1 - 15 ч; 2 - 01 ч;
3 - 04 ч.

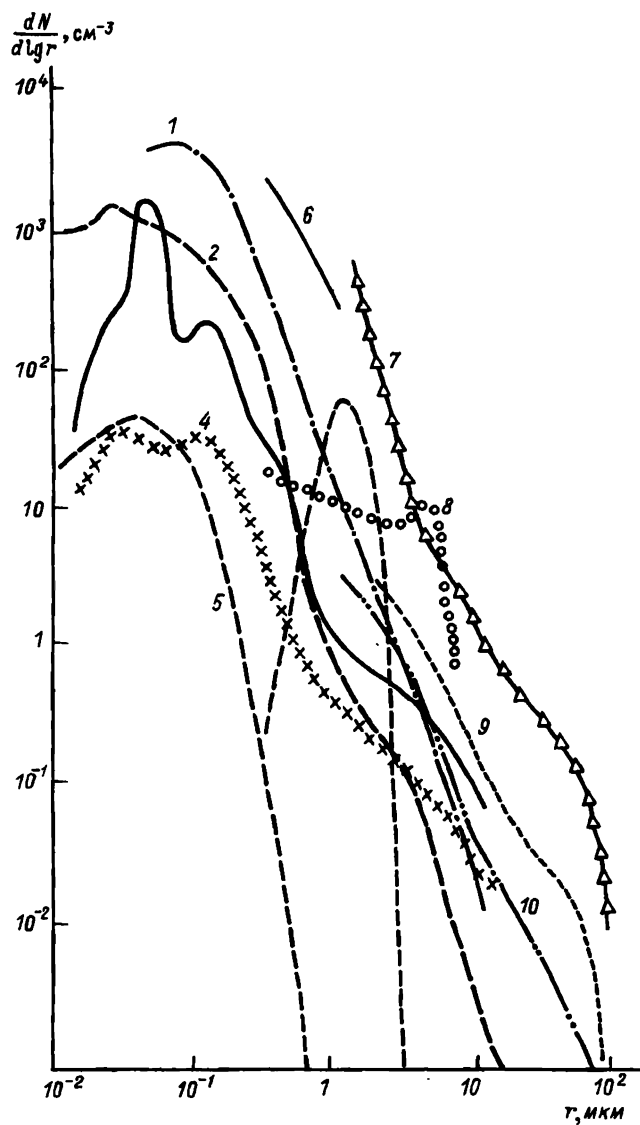


Рис.16. Распределение частиц по размерам для аэрозолей почвенного происхождения.
 1 - модельное (Х.Юнге); 2 - шт. Колорадо, США (К. Уитби); 3, 4 - сев. Казахстан, СССР (Л.С. Ивлев); 5 - модельное распределение фоновых и почвенных аэрозолей; 6 - Раджа-стан, Индия (Дж. Брайсон); 7 - пустыня Сахара (Л. Шутц, Р. Янике); 8 - шт. Техас, США (Дж. Хиллет и др.); 9 - пустыня Сахара (Л. Шутц, Р. Янике); 10 - сахарская пыль над Атлантическим океаном (Л. Шутц, Р. Янике).

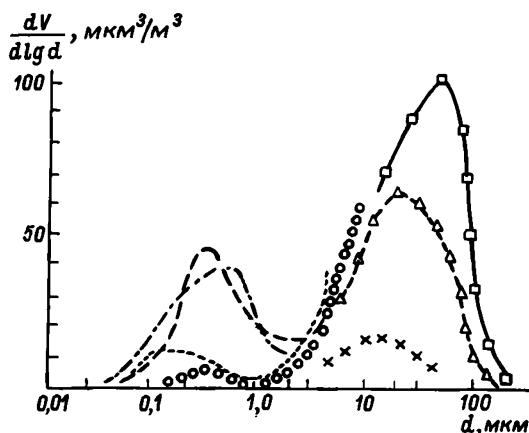


Рис.17. Объемное распределение частиц по размерам (К.Уитби) в разных пунктах США.

особенно отчетливо проявляется на функциях объемного или массового распределений частиц по размерам (рис.17). Многомодальность распределений указывает на наличие нескольких источников аэрозольных частиц и на плохое слипание частиц этого типа при столкновениях.

§ 4.5. Распределение городских аэрозолей

Распределения частиц по размерам в аэрозолях антропогенного происхождения исключительно разнообразны. Хозяйственная деятельность человека способствует в первую очередь возникновению аэрозолей фотохимического происхождения, которые в начальный момент имеют очень небольшие размеры (порядка десятков

нанометров), а затем в результате гетерогенных реакций и коагуляционного роста, достигают нескольких десятых микрометра. Средний модальный радиус этих частиц около 0,2 мкм. Другой тип аэрозолей антропогенного происхождения дисперсионный. У таких аэрозолей распределение частиц по размерам хорошо описывается нормально-логарифмической функцией с наиболее вероятным (модальным) радиусом $r = 2+3$ мкм.

Наличие мощных источников аэрозольных частиц со специфическими свойствами обуславливает особенности распределения частиц по размерам. Причем эти распределения практически всегда далеки от описываемых формулой Кнге. Например, в Запорожье даже в относительно слабо загрязненные дни наблюдается увеличенное содержание частиц с $r \approx 3+20$ мкм. Величина этого вторичного максимума в распределении частиц по размерам определяется как местом измерений, так и временем суток (рис.18). Поздним утром и днем достаточно устойчиво наблюдаются максимумы функции распределения частиц по размерам в диапазоне $r \approx 3+10$ мкм, вероятно, в основном дисперсионного происхождения (с поверхности городских сооружений и дорог, строительная пыль). Во второй половине дня пыль поднимается и в нижние слои тропосферы. В вечерние часы начинается опускание наиболее грубодисперсных фракций аэрозолей к поверхности земли и появляется максимум в функции распределения в области $r \approx 20+50$ мкм (22+23 ч). В более поздние часы максимум смещается в сторону все более мелких частиц и перед восходом солнца он находится в области $r = 8+12$ мкм.

Большинство гигантских частиц по электронно-микроскопическим снимкам представляют собой сложные рыхлые конгломераты из более мелких частиц, что свидетельствует о повышенной способности частиц промышленного происхождения к коагуляционному росту. Часто наблюдаются цепочки из частиц, характерные для различных дымов. Электронно-микроскопический анализ показывает также повышенное по сравнению с естественными аэрозолями содержание мелкодисперсной фракции. Наиболее мелкие частицы с $r = 0,02+0,05$ мкм имеют почти правильную сферическую форму. Плотность вещества этих частиц весьма различна: наблюдаются как частицы с большой удельной плотностью (окислы металлов), так и малой (сажи). Так как большинство рыхлых конгломератов

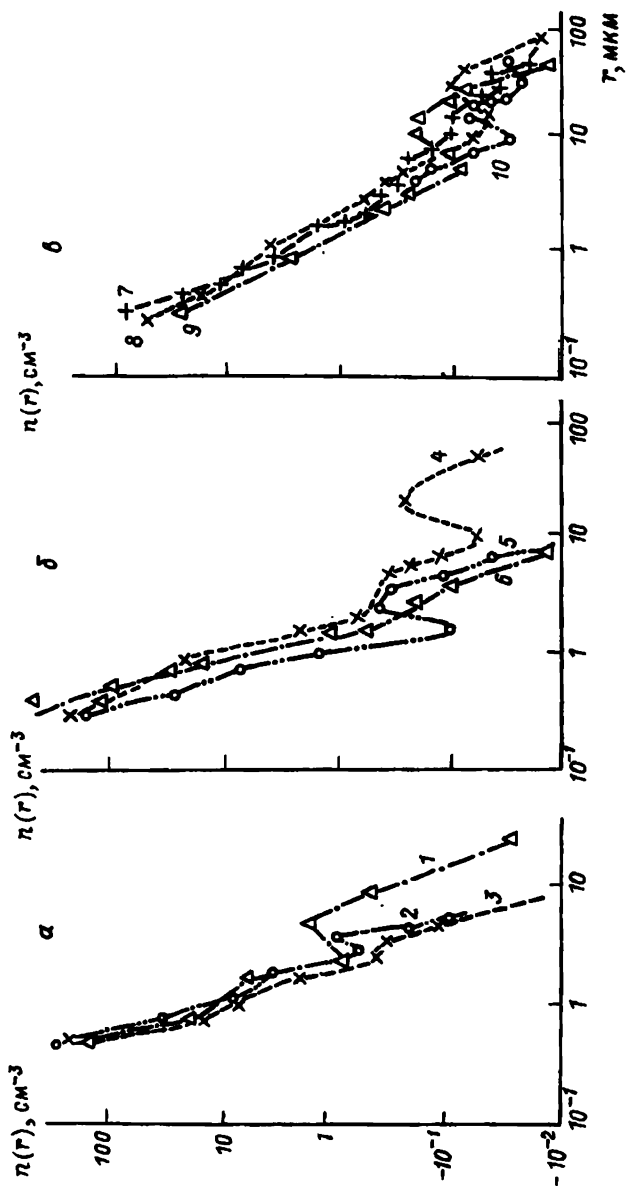


Рис.18. Распределение частиц по размерам в Запорожье (июль-август 1972 г.).

a - 29 июля: 1 - пункт № 9, - 8 ч 30 мин; 2 - пункт № 10, 12 ч; 3 - пункт № 11, - 9 ч 30 мин; 4 - под факелом (29 июля); 5 - на территории завода (11 августа); 6 - пункт № 11, 24-25 августа; 7 - 15 ч; 8 - 21 ч; 9 - 03 ч; 10 - 06 ч.

содержит частицы приблизительно одинаковой плотности, то можно предполагать, что происходит быстрый коагуляционный рост таких частиц вблизи их источника. В пробах, взятых при повышенной влажности, наблюдались сферические конгломераты с разной плотностью вещества – гигроскопические частицы типа сульфатных.

Особенности микроструктуры промышленных аэрозолей, например в районе Рустави, обусловлены в основном особенностями их источников – высокой концентрацией этих частиц в приземном слое атмосферы и метеорологическими условиями этого района. Основными генераторами аэрозольных частиц района г.Рустави являются трубы промышленных предприятий, выбрасывающие специфические аэрозольные частицы и газы, которые в дальнейшем в процессе фотохимических реакций частично переходят в твердое и жидкое аэрозольное состояние. Некоторое количество аэрозольных частиц образуется в результате подъема пылевых частиц с поверхности (окружающие горы, городские территории, промышленные стройки), а также из выхлопных автомобильных газов. Так, в период измерений (декабрь 1972 г.) при безветренной погоде и сравнительно небольшом количестве транспорта в районе Рустави главным источником аэрозолей являлись выбросы из труб промышленных предприятий. Так как в утренние и вечерние часы, а в некоторые дни и в дневное время наблюдались инверсии на высотах несколько сотен метров, то создались условия, благоприятствующие усиленному загрязнению приземного слоя атмосферы промышленными аэрозолями, в силу чего наблюдалась высокая концентрация частиц в течение всего периода измерений. Причем аэрозоли благодаря инверсии распространялись почти равномерно по всей площади промышленного района. Особенно высокая концентрация наблюдалась вблизи главных промышленных предприятий города: в основном частицы грубодисперсной фракции с $r \gg 10$ мкм. Для частиц меньших размеров счетные концентрации были приблизительно одинаковы почти во всех точках наблюдений, различаясь не более чем в два-три раза.

Сухая погода и уменьшенная по сравнению с летними месяцами интенсивность солнечной радиации не способствовали появлению смоговых явлений. В течение всего периода наблюдений смог не возникал даже при очень высокой концентрации аэрозольных

частиц. Указанные аэрозоли по свойствам были ближе к пылям, чем, например, аэрозоли в Запорожье и Алма-Ате. Это отчетливо проявилось при электронно-микроскопическом анализе аэрозольных проб: для руставских проб типично присутствие большого числа частиц, имеющих плотную однородную структуру и неправильную форму с острыми гранями и углами. Такого рода частицы характерны для размельченных горных пород. Эти частицы сравнительно редко образовывали конгломераты. Эффективность коагуляции таких частиц невысока, по крайней мере при тех влажностях ($f \leq 70\%$), которые наблюдались в период проведения измерений.

В тропосфере над городом была зарегистрирована весьма малая концентрация частиц с $r \geq 4$ мкм: не наблюдалось конгломератов частиц, дисперсность их была почти постоянна. В распределении аэрозолей довольно отчетливо проявлялось несколько наложенных друг на друга одномодальных распределений частиц по размерам, соответствующих разным источникам.

Аэрозоли приземного слоя атмосферы в разных районах Ленинграда по своей микроструктуре очень разнообразны. Однако для большинства районов города можно отметить низкие концентрации частиц с размерами больше 5 мкм ($N_{r > 5 \text{ мкм}} \leq 10^{-3} \text{ см}^{-3}$), особенно в удаленных от центра районах. Одной из причин относительной чистоты воздушного бассейна Ленинграда является постоянное вымывание аэрозольных частиц облаками и осадками, а также вынос загрязненного воздуха за пределы города адвективными воздушными потоками, в первую очередь ветрами, дующими с моря.

Исследования дисперсности аэрозолей в Алма-Ате проводились в апреле 1972 г. и в ноябре-декабре 1973 г. Для аэрозольных частиц воздушного бассейна этого города характерно быстрое нарастание концентрации мелких частиц в течение суток и уход большей части аэрозолей в ночное время вниз по долине р. Алма-Атинки. Вследствие этого аэрозольные частицы в городе не успевают "состариться" и они достаточно мелкодисперсны. Большинство частиц, явно фотохимического происхождения, образовались из продуктов выхлопов автомобилей и других двигателей и представляют собой конгломераты мелких сфер приблизительно одного диаметра ($d \approx 0,03$ мкм). Типичные функции распределения аэрозолей по размерам для Алма-Аты представлены в табл. 29.

Распределение аэрозольных частиц в тропосфере над Алма-Атой
по самолетным измерениям ΔN (см⁻³) 9 ноября 1973 г.

r, мкм	H, км									
	500- -800	800- -1200	1200- -1600	1700- -2100	2200- -2500	2800- -3200	3200- -3600	3600- -4000	4400- -4800	5200- -5500
0,02-0,05	1250 4816	980 2300	865 1350	810 1180	560 950	420 670	380 490	270 350	160 210	95,0 82,0
0,05-0,10	950 1850	760 1400	580 1020	530 750	400 680	340 545	290 400	200 310	120 145	76,0 64,0
0,10-0,15	162 230	120 200	105 176	98,0 135	89,0 95,0	78,0 87,0	74,0 81,0	57,0 65,0	43,0 51,5	38,0 40,0
0,15-0,20	43,5 98,0	48,0 73,0	45,0 83,0	37,0 44,0	33,5 29,0	27,0 26,0	31,0 23,0	20,5 22,0	15,7 24,0	13,8 14,3
0,20-0,25	17,4 19,0	19,7 19,1	19,0 18,5	18,7 17,9	17,9 16,9	12,4 11,8	14,8 10,8	11,0 11,3	7,46 15,6	7,80 8,01
0,25-0,37	8,44 7,98	9,06 7,01	6,73 5,16	11,1 4,27	7,42 6,64	6,54 5,82	9,84 5,94	7,80 5,24	4,80 5,01	3,85 3,57

Продолжение табл.29

0,37-0,62	7,31	8,65	6,14	9,78	9,75	8,08	8,27	7,35	6,91	7,39
	8,88	8,15	6,24	5,04	7,52	7,92	7,90	8,40	8,40	8,86
0,62-0,88	4,58	3,22	4,31	5,86	4,85	5,34	4,81	4,52	4,14	4,04
	2,00	2,90	3,17	2,56	7,30	3,36	3,88	3,78	3,54	6,21
0,88-1,25	0,71	0,58	0,78	0,74	0,81	0,91	0,87	1,14	1,18	0,93
	0,59	0,60	0,90	1,20	1,28	0,93	0,94	1,12	1,23	1,12
1,25-1,88	0,30	0,32	0,29	0,38	0,40	0,42	0,35	0,64	0,80	0,67
	0,23	0,22	0,30	0,39	0,47	0,31	0,37	0,59	0,44	0,68
1,88-2,5	0,13	0,067	0,059	0,094	0,084	0,115	0,100	0,180	0,215	0,170
	0,064	0,060	0,090	0,120	0,170	0,156	0,102	0,200	0,220	0,200
> 2,5	0,076	0,028	0,031	0,038	0,045	0,039	0,062	0,062	0,078	0,095
	0,028	0,039	0,042	0,034	0,056	0,056	0,054	0,064	0,048	0,034
$N_{\text{общ}}, \text{см}^3$	2444	1940	1632	1522	1064	899	764	580	364	248
	4816	4010	2662	2140	1794	1358	1024	778	465	229

Примечание. Каждая первая строка (начиная со второго столбца) соответствует измерениям в 6 ч 00 мин - 6 ч 40 мин утра, вторая - в 11 ч 20 мин - 11 ч 40 мин.

Наибольшее количество измерений функции распределения городских аэрозолей проведено в США [105, 179, 234, 239, 240] с помощью миннесотской системы анализа аэрозолей [195].

Основной прибор этой системы – счетчик размеров частиц по электрической подвижности, позволяющий регистрировать частицы с $d \geq 0,0030$ мкм. Измерения известного в научной литературе "коричневого денверского облака" показали, что доля по массе субмикронных частиц в облаках изменяется от 1 до 73%, причем четко различаются две фракции частиц: с $\bar{r}_{01} \geq 0,01$ (вблизи шоссе с интенсивным автомобильным движением) и $\bar{r}_{02} \approx 0,2$ мкм. Коричневый цвет облака имело из-за особенностей распределения частиц по размерам. К.Уитби и др. показали, что могут существовать фракции с максимумами распределения $d_{02} \approx 0,1$ и $d_{03} \leq 1$ мкм. Проведенные вблизи автомагистрали (на расстоянии 30 м) измерения аэрозолей в шт. Калифорния в диапазоне размеров 0,003–40 мкм позволили обнаружить максимум в распределении $d_{01} \approx 0,02$ мкм (в области $d \geq 0,015$ мкм). Удельный объем этих частиц в среднем был $\Delta V_1 = 17,1$ мкм³·см⁻³, а счетная концентрация $\Delta N_1 = (2+3) \cdot 10^6$ см⁻³, причем при уменьшении влажности обе величины возрастают.

Измерения в Миннеаполисе также обнаружили бимодальный характер распределения городских аэрозолей: первый максимум распределения, приходящийся на $d \approx 1,0$ мкм, – конденсационного происхождения, второй – около $d \approx 5,0$ мкм – дисперсионного.

Х.Флигер, измерявший концентрацию и размеры частиц автоматическим счетчиком ядер конденсации в восьми километрах от Копенгагена, обнаружил, что в большинстве измерений средний размер частиц уменьшается с увеличением общей концентрации частиц приблизительно по закону $N_{\text{общ}} \approx 1/\bar{r}$. По теоретическим и экспериментальным данным значения модального диаметра равны 0,1 – 0,2 мкм. Однако в Лос-Анджелесе, например, величина модального радиуса аэрозольных частиц равна около 0,5 мкм. По мнению С.Фридлендера, причина несоответствия – в отсутствии надежных данных о скорости окисления SO_2 в капельках [158].

§ 4.6. Распределение аэрозолей в тропосфере

Вертикальный профиль аэрозолей в тропосфере исследовался главным образом с помощью самолетных заборников проб и нефелометров. На основе данных большинства измерений обнаруживается слоистость вертикальной структуры тропосферных аэрозолей. Особенно отчетливо проявляется слоистость вертикального профиля

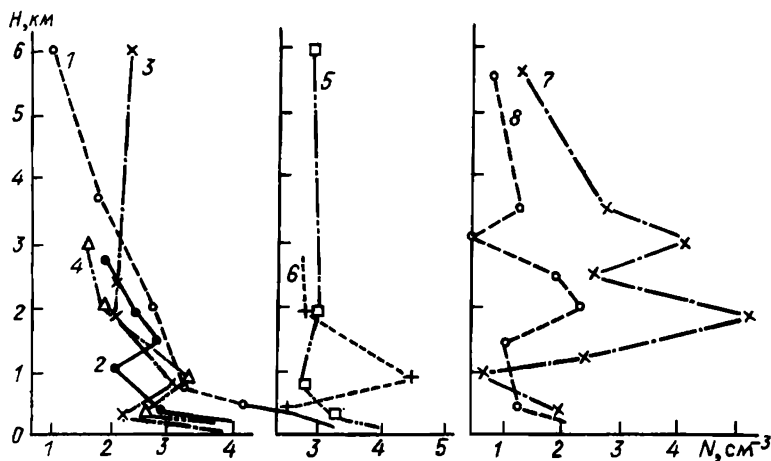


Рис.19. Вертикальные профили счетной концентрации аэрозольных частиц с $r \geq 0,2$ мкм по самолетным измерениям (1971 г.).

α - северо-западный Казахстан - 16 июля: 1 - 10 ч 40 мин; 2 - 12 ч; 3 - 23 ч; 4 - 17 июля, 1 ч 10 мин; 5 - там же, 12 июля; 6 - 18 июля; 6 - Черное море: 7 - 31 июля; 8 - 3 августа.

концентрации больших и гигантских частиц (рис.19-21). Сравнительно небольшое количество измерений вертикального профиля счетной концентрации ядер Айткена не дает возможности сделать вывод о его слоистости, однако недавно выполненные Дж.Розеном аэростатные измерения концентрации таких ядер показывают, что вертикальный профиль их не описывается экспонентой и что для немногочисленных данных относительно частиц $r < 0,1$ мкм - ядер конденсации (ядер Айткена) - характерно прежде всего су-

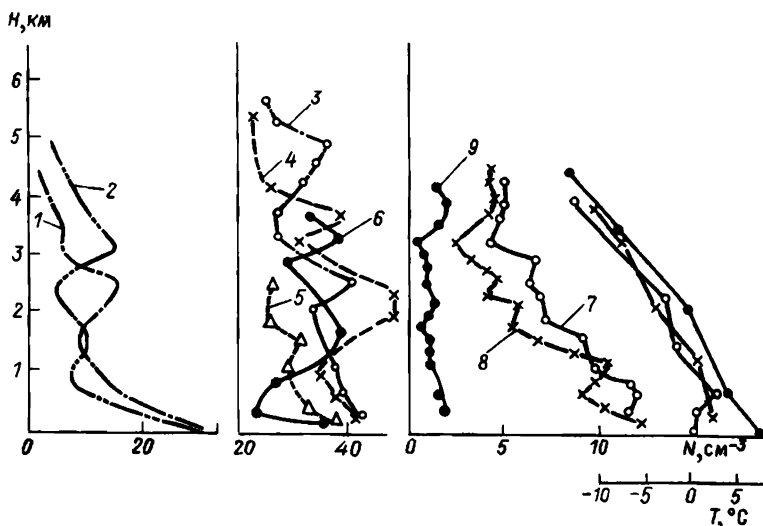


Рис.20. Вертикальные профили счетной концентрации частиц с $r=0,2$ мкм над промышленными районами.

а - г.Запорожье, 22 августа 1972 г.: 1 - 02 ч; 2 - 08 ч;
б - г.Алма-Ата - г.Узун-Агач, 29 ноября 1973 г.: 3 -
г.Алма-Ата, 7 ч; 4 - там же 10 ч 30 мин; 5 - г.Узун-Агач,
7 ч 30 мин; 6 - там же 11 ч; в - г.Тбилиси - г.Рустави:
7,8 - 8 декабря 1972 г., 10 ч и 14 ч 30 мин соответст-
венно; г.Красноводск: 9 - 9 декабря 1972 г., 9 ч: про-
фили температуры, полученные одновременно (7-9).

шественное расхождение результатов прямых измерений (счетчика-
ми ядер) и по косвенным методикам. Концентрация ядер изменяет-
ся от 10 до 100 част./см³.

Анализ высот наиболее вероятного появления аэрозольных
слоев показывает, что эти высоты практически всегда располага-
ются выше или ниже высот инверсии и изотермии, где резко ос-
лаблена турбулентность и отсутствует конвективный перенос воз-
душных масс, т.е. подинверсионные аэрозольные слои образуются
в результате подъема аэрозольного вещества из приземного слоя
атмосферы, а надинверсионные слои - в результате опускания
аэрозолей вулканического происхождения и аэрозолей, образу-
193

ных в результате фотохимических реакций и при работе авиационных двигателей. В тропосфере высоты наиболее вероятного появления аэрозольных слоев обычно соответствуют высотам наиболее вероятного появления облачности. В средних широтах такими высотами являются уровни: 2-2,5; 6-7 и 10-12 км. Следует отметить, что существует резкий переход от приземных аэрозолей к тропосферным примерно на высоте 500-1000 м, причем выше 500 м особенно сильно уменьшается содержание мелкодисперсной фракции и больших аэрозольных частиц.

Сотрудниками лаборатории физики аэрозолей Ленинградского университета с помощью самолетных зондировок были получены данные по вертикальным профилям счетной концентрации частиц для разных климатических зон в основном для частиц с $r \geq 0,2$ мкм. Особый интерес представляют вертикальные профили счетной концентрации

больших частиц, полученные в послеполуденные часы над Каспийским морем (август, 1973 г.). Наблюдалось явное возрастание счетной концентрации частиц с высотой вплоть до потолка зондирования (6+7 км). Такой профиль, по-видимому, объясняется наличием развитой конвекции и отсутствием источника аэрозолей в месте зондирования, когда вклад морских аэрозолей пренебрежимо мал по сравнению с аэрозолями почвенного происхождения.

Вертикальная структура счетной концентрации атмосферных аэрозолей до высоты 30 км исследовалась с помощью аэростатных аэрозольных приборов: фильтров, фотоэлектрических счетчиков и счетчиков ядер конденсации. Примеры вертикальных профилей аэрозолей, полученных с помощью аэростатного импактора, представлены на рис.22.

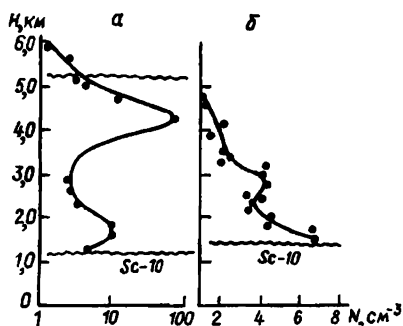


Рис.21. Вертикальные профили концентрации частиц с $r \geq 0,2$ мкм над тропической Атлантикой (западнее Дакара) в период проведения АТЭП-74.

α - 4 июля; δ - 4 августа
1974 г.

ного цвета, тогда как первые каскады собирали красную пыль. Значительная доля частиц была составлена из вещества от разных источников, и большое количество частиц пыли из Сахары было покрыто оболочкой, которую они, возможно, получили, попав в какой-либо из циклов конденсации, идущих в облаке.

В исследованиях, проведенных с борта самолета ИЛ-12 в экспедиции АТЭП-74, были получены сходные результаты, однако в большинстве проб максимум в распределении частиц по размерам приходился на частицы с $r \leq 0,5$ мкм. Вертикальные профили счетной концентрации пылевых частиц свидетельствуют о том, что основная масса аэрозольного вещества заключена в слое 1,5 - 7 км с максимумом на высотах 3-5 км, причем счетная концентрация частиц радиусом 0,85-1,0 мкм изменяется примерно в 20 раз: от $2,8 \text{ см}^{-3}$ в пылевом слое до $0,12 \text{ см}^{-3}$ вне слоя. Интересным фактом является выявленная в этой экспедиции необычная зависимость спектра размеров аэрозольных частиц от высоты: увеличение с высотой доли грубодисперсной фракции аэрозолей (~ 1 мкм). Это свидетельствует о сравнительно недавнем появлении аэрозольных частиц (несколько часов, суток), о довольно высокой величине скорости восходящих потоков (превосходящей скорость падения гигантских аэрозольных частиц) и, возможно, о значительной роли коагуляции в изменении спектра аэрозольных частиц (вероятно, развитая турбулентность внутри пылевого слоя резко увеличивает скорость коагуляции). Влияние седиментации сказывается на формировании профиля частиц с $r > 1$ мкм. Повышенная концентрация этих частиц наблюдается вблизи нижней границы пылевого слоя. Спектр размеров частиц сахарской пыли имеет многомодальный характер.

§ 4.7. Распределение аэрозолей в стратосфере

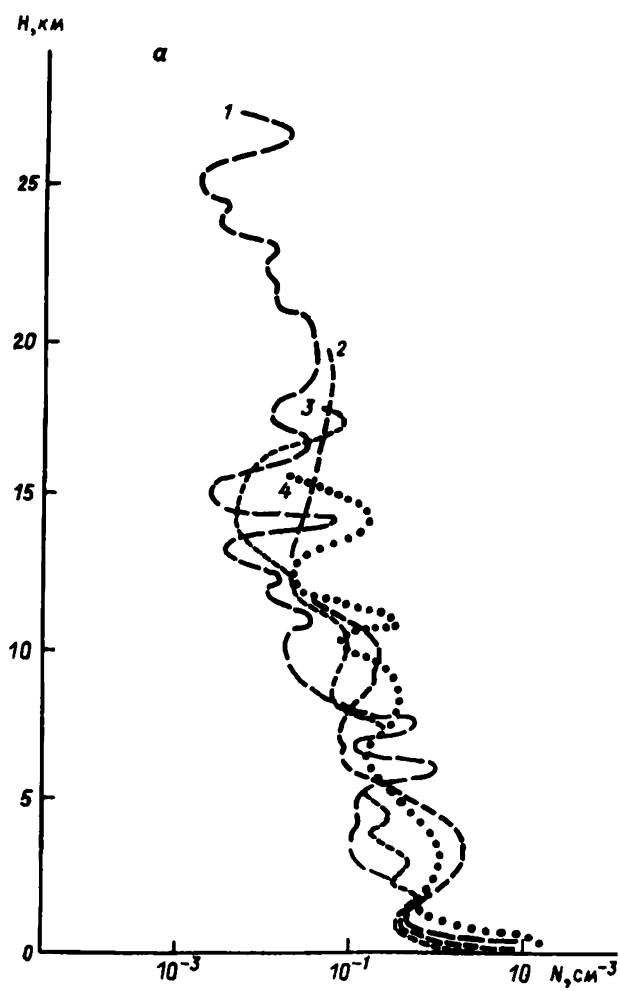
В последние годы получено большое количество принципиально важного и нового материала по вертикальной структуре стратосферных аэрозолей. Это связано в первую очередь с развитием методов лидарного зондирования, а также с большим комплексом исследований по программе изучения антропогенного воздействия

на климат, в частности с работами Е.Бигга с сотрудниками и группой исследователей из университета шт.Вайоминг в США.

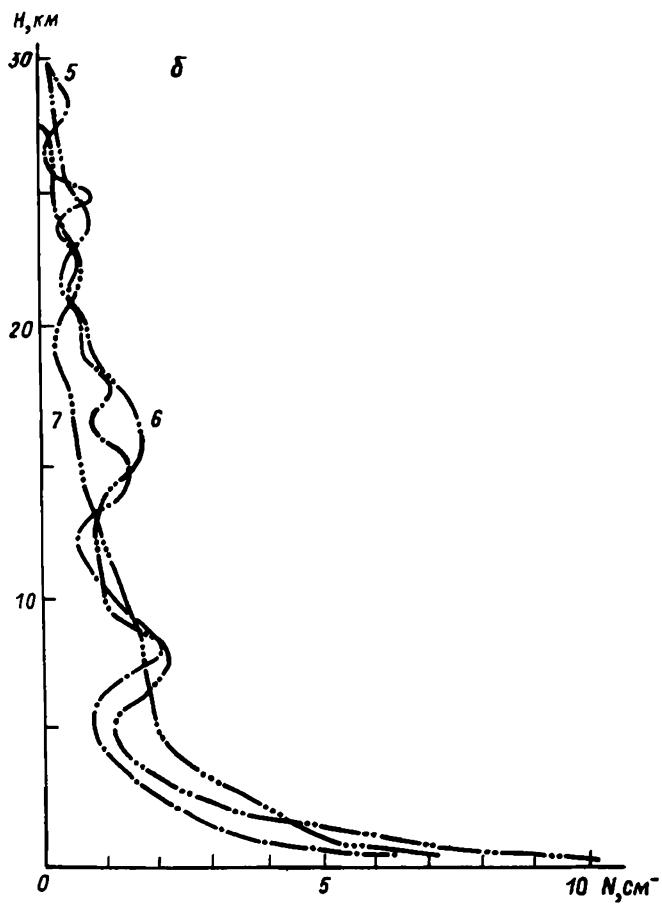
Анализ экспериментальных исследований, выполненных сотрудниками Ленинградского университета, показывает, что наблюдается весьма сложный и изменчивый характер вертикального профиля счетной концентрации аэрозолей (рис.23) с относительно высокой частотой наблюдения аэрозольных слоев под и над слоями инверсии и изотермий: 10-13; 17-18; 22-23,5 км. Центры аэрозольных слоев чаще всего располагаются на высотах 13,5; 16,5; 19,2; 21,8; 24 км. Величины коэффициентов аэрозольного ослабления на этих высотах в видимой области спектра достигают $0,01 - 0,03 \text{ км}^{-1}$, а счетной концентрации для частиц с $\alpha \geq 0,2 \text{ мкм} - 0,1 - 1,0 \text{ см}^{-3}$. Замечено неполное соответствие вертикального профиля аэрозолей по оптическим и микрофизическим измерениям счетной концентрации, что свидетельствует об изменчивости спектра размеров и состава аэрозольных частиц с высотой. Слой Юнге по данным большей части измерений (в первую очередь летних) расслаивается на два, что соответствует существованию на этих широтах двух тропопауз (полярной и тропической). При измерениях в зимнее время и поздней осенью имеет место уменьшение мощности аэрозольных слоев и их "размазывание".

Исследования с помощью аэрозольного радиозонда, проведенные сотрудниками университета шт.Вайоминг, позволили получить обширный массив данных по вертикальным профилям счетной концентрации аэрозолей в тропосфере и особенно в стратосфере. Двухканальным счетчиком частиц аэрозольного зонда измерялась концентрация двух фракций частиц диаметром более 0,3 и 0,5 мкм при заборе воздуха с помощью насоса производительностью 0,75 л/мин. Для устранения загрязнения от оболочки радиозонда счетчик был подвешен на расстоянии 90 м от оболочки. Измерения производились как при подъеме, так и при парашютном спуске аэрозольного зонда.

Определение концентрации аэрозолей в каждой точке производилось путем усреднения данных регистрации 500 отдельных частиц. Вертикальный профиль суммарной концентрации частиц диаметром больше 0,3 мкм имел разрешение по высоте 250 м, ошибка измерений концентрации составляла около 5%. В некоторых случа-



23. Результаты аэростатных импакторных измерений частиц
 1-4 - 1966 г.; 5-7 - 1971 г.



с 0,2 мкм (г.Рыльск).
(июль - август).

ях осуществлялся совместный запуск аэрозольного зонда с импактором, что дало возможность определить химический состав частиц, которые в нижней стратосфере представляли собой преимущественно капли серной кислоты и сульфатные частицы. Поэтому при калибровке аэрозольного зонда принимался показатель преломления непоглощающих частиц, равный 1,45.

Главная цель стратосферных аэрозольных исследований в выяснении, каков источник фоновых стратосферных аэрозолей (образуются они вследствие реакций между газами или путем коагуляции более мелких частиц, какие изменения могут быть в этой связи вызваны появлением продуктов выхлопа двигателей сверхзвуковых самолетов; какова изменчивость глобального распределения аэрозолей).

Полученные результаты указывают на большую изменчивость содержания аэрозолей в тропосфере и нижней стратосфере, но весьма высокую их стабильность на высотах более 20 км, что позволяет предполагать существование устойчивого естественного стратосферного фона аэрозолей. Основной вклад в изменчивость общего содержания аэрозолей в стратосфере вносит слой, расположенный между местной тропопаузой и уровнем 15 км, поэтому наблюдается четкая корреляция между высотой тропопаузы и общим содержанием аэрозолей в стратосфере (зона изменчивости содержания аэрозолей почти исчезает летом и достигает максимума зимой). Измерения показали, что определяемая по двум фракциям дисперсность аэрозолей почти не изменяется в стратосфере: отношение концентрации частиц двух фракций (с диаметром более 0,3 и 0,5 мкм) составляет четыре — пять, что соответствует показателю степени в формуле Юнга, равному $\alpha^* = 3$.

Максимум счетной концентрации располагается на высотах 22–23 км в экваториальном поясе, снижаясь параллельно тропопаузе до 17–18 км в полярных районах. В слое максимума отношение смеси для аэрозолей составляет 8–10 част./мг воздуха. Это эквивалентно отношению смеси по массе, равному примерно $1,3 \cdot 10^{-9}$ г/г. На уровне тропопаузы отношение смеси может в зависимости от времени года уменьшаться примерно в десять раз. Максимум концентрации частиц расположен на 4 км ниже максимума аэрозольного отношения смеси, причем максимальная концент-

рация частиц с $d \geq 0,3$ мкм составляет $0,5 - 1,5 \text{ см}^{-3}$. Эти результаты хорошо согласуются с данными оптических измерений.

Выше 30 км микрофизические методы исследования вертикальной структуры аэрозолей применялись для их изучения в зоне серебристых облаков [150, 151, 176]. Счетная концентрация частиц на высотах, соответствующих высотам серебристых облаков (77 - 55 км), изменяется от 10^{-4} до 10^{-3} см^{-3} . Этот высотный аэрозольный слой, вероятно, очень неустойчив и может образовываться в результате двух механизмов: 1) торможения и сгорания микрометеоритов, 2) подъема аэрозольных частиц конвективными потоками из более низких слоев атмосферы. Скорость восходящих потоков в этом случае должна достигать 50 см/с и более. По В.Уэббу такая скорость вполне реальна. Так как восходящие потоки вызваны радиационным нагревом всей толщины атмосферы в дневное время, то очевидно, что максимальные значения счетной концентрации аэрозолей на высоте серебристых облаков должны наблюдаться в вечернее время. Это соответствует известным экспериментальным данным. Размеры частиц на таких высотах практически не могут превышать 1 - 1,5 мкм из-за быстрого увеличения скорости падения частиц с увеличением их размеров. Судя по оптическим данным, особенно по наблюдениям с космических кораблей, существуют слои аэрозолей на высотах 30 и 45 км, которые также связаны с особенностями температурной стратификации и располагаются вблизи зон изотермии [19].

Вертикальная структура аэрозолей в высоких слоях атмосферы исследовалась также с помощью ракетных импакторов и фотоэлектрических счетчиков сотрудниками Центральной аэрологической обсерватории совместно с исследователями из Ленинградского и Новосибирского университетов. Полученные данные подтверждают сложность вертикального профиля счетной концентрации аэрозолей для высот больше 30 км. Однако об определенных высотах преимущественного появления слоев по данным прямых измерений говорить трудно. Отмечена изменчивость дисперсности частиц как с высотой, так и от запуска к запуску на одной высоте (рис.24). Первый модалный радиус находится в области $r_{01} = 0,03 \pm 0,06 \text{ мкм}$. Большинство частиц представляют собой плотные сферы.

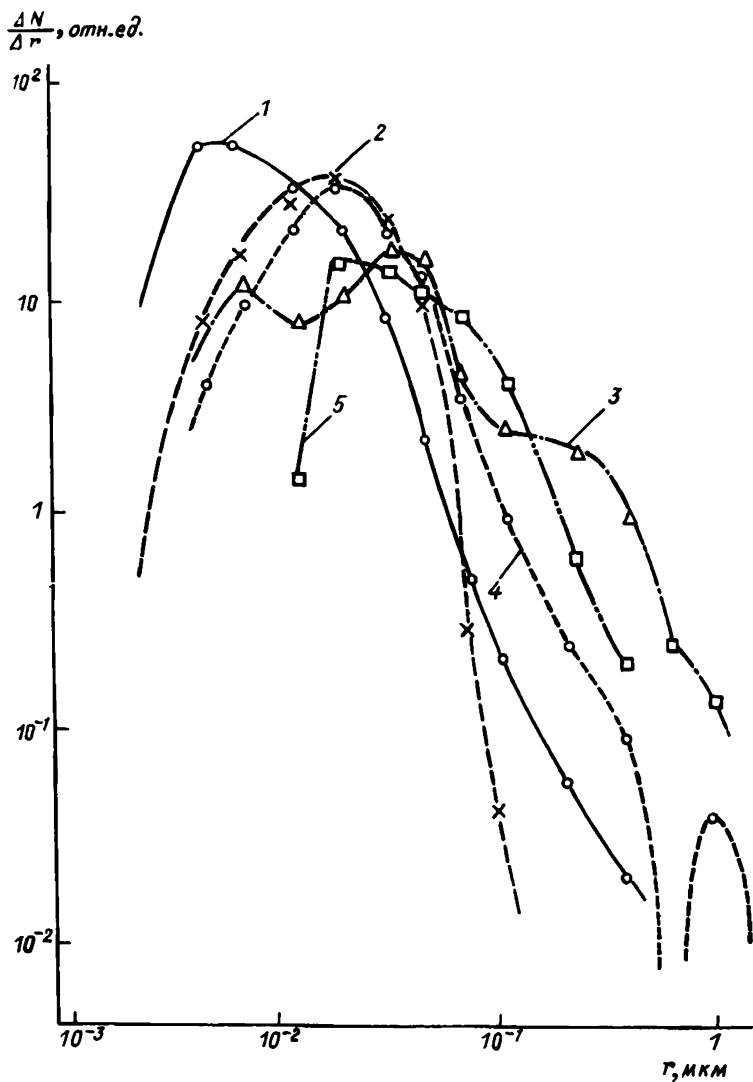
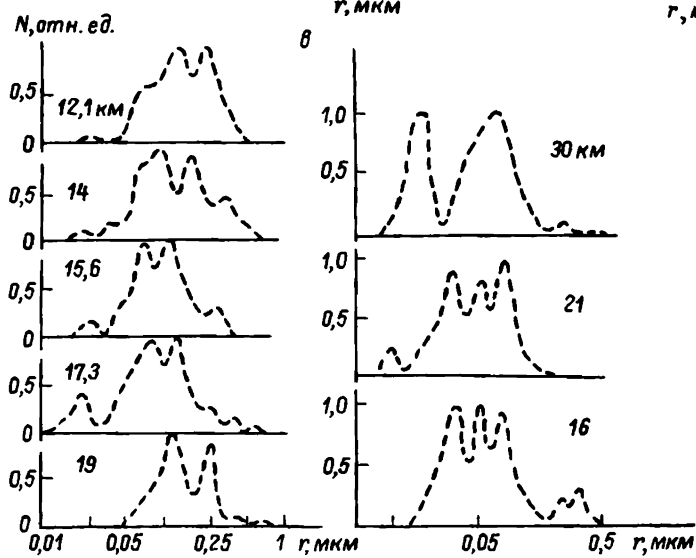
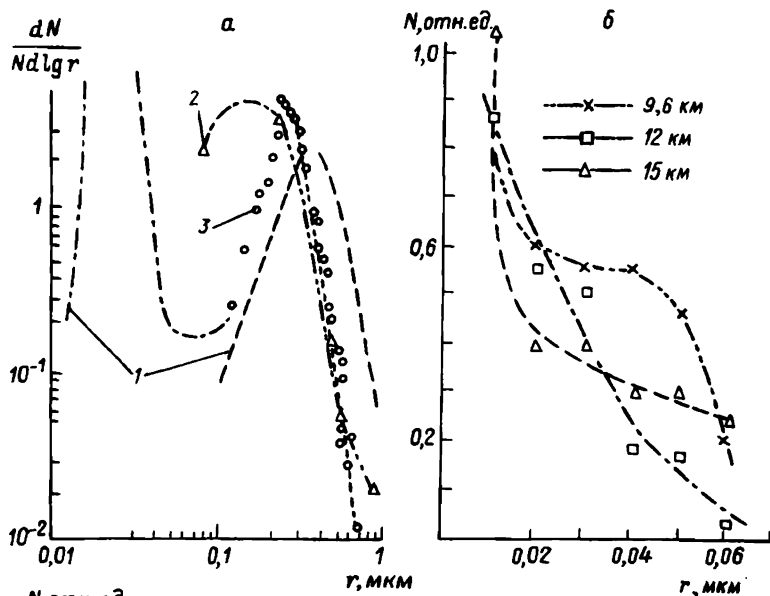


Рис.24. Распределение аэрозольных частиц по размерам в высоких слоях атмосферы по ракетным импакторным измерениям.
 1 - 52 км; 2 - 54+60 км; 3 - 65+73 км; 4 - 78+83 км; 5 - 95 км (сентябрь 1980 г., В.М. Жуков, Л.С. Ивлев).

В стратосфере, где процесс коагуляции затруднен из-за малой концентрации частиц, Дж.Фрэндом было обнаружено бимодальное распределение, а распределение Х.Кунге приблизительно выполняется лишь для частиц с $r \geq 0,4$ мкм. Первый максимум распределения частиц по размерам находится в области ядер Айткена, а второй — в диапазоне $r \approx 0,3 \div 0,4$ мкм. По Х.Кунге, а также Дж.Фрэнду это — сульфатные частицы, образовавшиеся из сернистого газа, заброшенного в атмосферу при извержениях вулканов. С.Моссоп, исследовавший структуру аналогичных частиц, взятых с помощью самолетного импактора, обнаружил, что частицы имеют несulfатное ядро, а сульфаты образуют лишь оболочку, что не противоречит гипотезе Х.Кунге. Однако расчеты Э.Мартелла показывают, что частицы, обнаруженные Дж.Фрэндом и С.Моссопом, не обязательно должны иметь фотохимическое происхождение, а могут образовываться в результате коагуляции в тропосфере. Другое объяснение образования этого максимума по Э.Мартеллу — ошибка, возникающая при обработке пробы, вследствие коагуляции частиц на подложке. Более поздние исследования указывают на возможность образования части из OCS .

По результатам исследований автора распределение Кунга приблизительно выполняется для частиц с $r \geq 0,2$ мкм. Наблюдаются распределения, аналогичные полученным Дж.Фрэндом, однако они характерны всегда для тонких слоев, которые чередуются со слоями, где выполняется распределение Х.Кунге. Выше 22 км часто обнаруживается резкое уменьшение доли крупнодисперсной фракции — показатель степени изменяется от четырех к пяти. Подобное распределение было определено по ракетным пробам в зоне серебристых облаков [49].

Измерения дисперсности стратосферных аэрозолей, выполненные Е.Виггом с помощью аэростатных подъемов аэрозольных импакторов, показывает, что в верхней тропосфере и стратосфере часто наблюдаются многомодовые распределения частиц по размерам, причем в стратосфере спектр частиц значительно уже, чем в тропосфере. Этот факт может свидетельствовать о большом времени жизни стратосферных частиц (типичные спектры аэрозольных частиц на разных высотах представлены на рис.25).



Е.Биггом отмечается сезонная изменчивость распределения частиц по размерам для разных диапазонов высот. Доля крупных частиц в стратосфере заметно возрастает весной (для южного полушария в сентябре-ноябре) и имеет минимум осенью и летом. Наиболее стабильна для разных сезонов концентрация частиц с $r \geq 0,23$ мкм.

Электронно-микроскопические снимки аэрозольных проб показывают, что стратосферные аэрозольные частицы очень часто представляют собой сложные агрегаты мельчайших частиц различного химического состава. Средняя функция распределения частиц по размерам в нижней стратосфере по данным 23-х осенне-летних аэростатных полетов, совершенных в средней полосе европейской территории Советского Союза, представлена в табл.30. Характерно увеличенное по сравнению с данными Х.Юнге содержание гигантских аэрозольных частиц с радиусом от 1,35 до 2,7 мкм. Частиц с $r \geq 4$ мкм практически не наблюдается. Концентрация мельчайших, субмикронных частиц, начиная с высоты 20 км и до высоты 25-27 км, уменьшается очень мало, что подтверждает гипотезу образования мелких частиц непосредственно в нижней стратосфере. Измерения с помощью счетчиков ядер Айткена [214] также подтверждают эту гипотезу.

При анализе данных по дисперсности атмосферных аэрозолей необходимо всегда помнить, что практически не существует универсальных приборов, дающих надежные сведения о распределении частиц по размерам в достаточно широком диапазоне. Поэтому всегда представляют наибольший интерес данные, полученные одновременно разными методами. Такого рода данные были получены в советско-американском эксперименте по изучению стратосферных аэрозолей, проведенном в Рильске в 1975 г. Результаты измерений фотоэлектрическим счетчиком, импактором и фильтром показали значительные расхождения в величинах счетной concentra-

Рис.25. Распределения аэрозольных частиц в стратосфере по аэростатным измерениям.

α - по Дж.Фрэнд (1); по С.Моссону (2); по Г.Ферри, Х.Лемму (3); δ - по данным измерений электрической подвижности ионов (18 II 74); δ - по импакторным измерениям Е.Бигга.

Распределение аэрозолей в атмосфере по аэроσταгным измерениям ΔN , см⁻³ Таблица 30

r, мкм	H, км					
	12	20	30	9	15	20
	23 запуска 1965-1971 гг. три запуска 1 - 7 08 1975 г.					
0,02-0,03	4,2	0,50	0,0417	22,0	1,60	0,70
0,03-0,05	3,0	0,65	0,0417			
0,05-0,08	0,80	0,75	0,0194	13,0	1,10	0,30
0,08-0,10	0,30	0,25	0,0083			
0,10-0,15	0,56	0,30	0,0083	4,60	1,70	1,20
0,15-0,20	0,24	0,038	0,0056	0,78	1,00	0,65
0,20-0,25	0,12	0,024	0,0015	0,80	0,32	0,25
0,25-0,50	0,048	0,018	1,0-10-4	0,17	0,47	0,35
0,50-0,75	0,011	0,0038	1,7-10-5			
0,75-1,0	0,0088	0,0018	3,9-10-5	0,011	0,0040	0,0025
1,0-1,5	0,0076	0,0016	4,4-10-5			
2,5-2,0	0,0028	8,0-10-4	5,5-10-5			
2,0-3,0	0,0042	2,8-10-5	2,9-10-5			
3,0-5,0	1,4-10-5	2,0-10-5	3,3-10-6	0,0048	-	-
> 5,0	3,6-10-5	4,5-10-6	1,1-10-6			

Примечание. Данные советско-американского эксперимента (5-й - 8-й столбцы) представляют результат анализа фильтровых, импакторных и фотоэлектрических измерений, усредненные по трем запускам.

частиц разных размеров. Наиболее серьезное расхождение в результатах измерений наблюдается для высот, соответствующих слою Юнге. Концентрация частиц по данным импактора оказалась значительно более низкой, чем по данным фотоэлектрического счетчика. При анализа фильтровых аэрозольных проб под электронным микроскопом были обнаружены круглые светлые пятна на пленке с довольно узким распределением их по размерам. Верхняя граница размеров этих светлых пятен приходится на $d \approx 0,4+0,5$ мкм, а максимум на $r_{01} = 0,03$ мкм. Предположение, что эти пустоты в пленке образовались в результате наличия в ней капель серной кислоты, позволяет удовлетворительно увязать с данными, полученными разными приборами.

Сравнительный анализ данных измерения концентрации и дисперсности аэрозолей, полученных всеми тремя методами, был проведен и для других слоев атмосферы. При этом предполагалось, что распределения частиц по размерам в области $r > 0,1$ мкм на всех высотах подобны распределению Юнге, но с разными показателями степени. Данные, полученные с помощью фильтра и импактора, нормировались по показаниям фотоэлектрического счетчика в области $r = 0,15+0,25$ мкм.

Различие в данных, полученных тремя методами, вызвано двумя обстоятельствами: 1) наличием в атмосфере частиц, содержащих в себе большую долю жидкой фазы (капли, растворы и т.п.); 2) отклонением вида реального распределения от распределения Юнге. В частности, для высот 0,5 – 3 км при измерениях в Рильске следует предположить заметное отклонение от степенного закона распределения в области $r = 0,45+0,50$ мкм. Этих частиц в атмосфере заметно больше, чем следует из распределения Юнге.

Эти выводы справедливы, если считать фотоэлектрический счетчик прибором, дающим абсолютные данные. Однако такой фотоэлектрический счетчик, кроме очевидного недостатка – измерения концентрации частиц только в двух диапазонах, дает неоднозначные результаты по измерению концентрации частиц, если частицы несферические или имеют разные показатели преломления. В частности, наиболее сильные расхождения в данных измерений фотоэлектрическим счетчиком, импактором и фильтром, наблюдающиеся на высотах 3,0 – 7,0 км, соответствуют присутствию в этих сло-

ях большого количества несферических частиц и частиц, имеющих красновато-бурый оттенок. Если последние считать частицами окислов железа, которые имеют показатель преломления больше 2,4 в видимой области спектра, то очевидно, что данные фотоэлектрического счетчика в этих слоях атмосферы также нельзя считать достаточно надежными.

§ 4.8. Глобальная пространственно-временная структура аэрозолей

Глобальная пространственно-временная структура атмосферных аэрозолей получена в значительной степени в результате оптических измерений прозрачности атмосферы.

Относительно простые измерения оптической толщи атмосферы в видимой области спектра позволяют вести временной и пространственный мониторинг содержания аэрозолей во всем столбе атмосферы. Анализ имеющихся экспериментальных данных по оптической толщине атмосферы на длине волны $\lambda = 0,5$ мкм показывает, что для незамутненных районов земного шара обнаруживается достаточно четкая широтная зависимость величины оптической толщи τ . В районе Северного и Южного полюсов $\tau = 0,05$, а на экваторе $\tau = 0,3$. Значения оптической толщи, полученные при измерениях над морской поверхностью, несколько ниже, чем при измерениях в континентальных условиях.

Большой интерес представляют длинные ряды наблюдений прозрачности атмосферы на фоновых станциях, в частности в обсерватории "Мауна-Лоа". Они показывают, что для фоновой концентрации аэрозолей в атмосфере выше уровня "Мауна-Лоа" (2×4000 м) вклад стратосферных аэрозолей является основным, а вариации в содержании фоновых аэрозолей обусловлены сезонными процессами образования и ухода аэрозолей из атмосферы, вулканическими извержениями. Для сезонного хода замутненности атмосферы характерно наличие максимума в октябре-ноябре и минимума в апреле-мае. После сильной замутненности атмосферы, вызванной вулканическими извержениями начала шестидесятых годов, наблюдается ее постепенное снижение. Измерения на других фоновых станциях,

расположенных на различных широтах, показывают, что максимум замутненности атмосферы наблюдается в начале лета, а минимум в октябре-декабре месяце. Мутность атмосферы постоянно испытывает значительные колебания. По данным актинометрических наблюдений имело место резкое увеличение мутности в атмосфере в 1963 г., вызванное извержением вулкана Агунг в марте 1963 г., хотя тенденция к увеличению мутности наблюдалась уже в период 1960 - 1962 гг., и, возможно, связана с многочисленными ядерными взрывами, проведенными в это время.

Сезонный ход мутности атмосферы объясняется развивающимися весной турбулентными движениями воздушных масс. Данные последних лет в основном повторяют сезонный ход, полученный Ангстремом на основе многочисленных измерений в 30-х годах.

Прогнозы угрожающего роста глобальных загрязнений атмосферы, обусловленных хозяйственной деятельностью человека, делают необходимым проведение критического анализа имеющихся данных наблюдений т. Тенденция увеличения содержания углекислого газа способствует усилению парникового эффекта атмосферы, и, следовательно, потеплению климата. Поэтому наблюдающееся за последние десятилетия некоторое похолодание климата побудило высказать предположение, что оно обусловлено компенсирующим эффектом роста планетарного альбедо, вызванного увеличением запыленности.

Однако разнообразные данные противоречат выводу о постоянном росте запыленности. Так, в период 1964-1970 гг. общая тенденция к прояснению атмосферы после извержения Агунга неоднократно нарушалась. В это время имели место многочисленные случаи отдельных помутнений атмосферы с последующими быстрыми прояснениями. В экваториальной зоне в этот период произошло несколько крупных извержений вулканов: Таал (1965 г.), Фернандина (1968 г.) и др., продукты извержения которых были заброшены непосредственно в стратосферу. Частичное загрязнение верхней тропосферы и стратосферы вызваны испытаниями атомных и водородных бомб в Китае на поверхности Земли и в атмосфере. В Арктике в этот период произошли извержения вулканов Тридент (1963 г.), Суртсей (1963 г.), Ридаут (1966 г.) и Гекла (1970 г.). Вулканическая пыль и газы при извержениях арктических вулканов рас-

пространялись лишь в атмосфере северного полушария. Вместе с тем значительная часть продуктов извержений в экваториальной зоне поступала в атмосферу умеренных широт северного полушария. При извержениях вулканов кроме пепла и сернистых газов в стратосферу обычно попадает значительное количество водяного пара, который может там длительно существовать. Особенно это существенно при извержениях подводных и прибрежных вулканов.

Таким образом, в последние годы в атмосферу северного полушария поступило значительно большее количество не только продуктов деятельности человека, но и вулканических выбросов. Вовлечение этих продуктов в сезонную циркуляцию стратосферных воздушных масс проявилось в средних широтах в значительном увеличении осенне-зимнего максимума замутненности.

Х.Эльзассер приводит следующие противоречащие выводу о росте глобальной загрязненности факты: 1) мутность атмосферы в восточной части США (вне городов) в период 1962-1966 гг. была сравнима с мутностью в Вашингтоне в 1903-1907 гг.; 2) электропроводность воздуха в южной части Тихого океана оставалась неизменной с 1908 г.; 3) уточненные данные измерений мутности в "Мауна-Лоа" показали, что минимальные значения мутности не изменялись в период 1958-1962 гг., а к 1970 г. вернулись к "доагунговскому" уровню; 4) измерения фактора мутности ранним летом в Антарктиде не обнаружили какой-либо тенденции роста с 1949-1952 по 1966 гг.; 5) не выявляют заметной тенденции изменения прозрачности атмосферы данные наблюдений в обсерватории Ловелла, начатые в 1955 г.; 6) анализ результатов измерений прямой солнечной радиации на длине волны 0,39 мкм, проведенных в Смитсоновской обсерватории за 1902-1950 гг., не выявил тенденции к уменьшению прозрачности атмосферы; 7) наблюдения во многих городских районах, где до 40-х годов имела место сильная замутненность атмосферы, обнаружили к 1970 г. существенное уменьшение фактора мутности (соответственно запыленности); 8) исследования ядер конденсации не обнаружили заметного антропогенного влияния; 9) геоморфологические данные свидетельствуют об увеличении содержания пыли в атмосфере за последние несколько тысячелетий с 26 до 720 мкг/м³, что намного превышает антропогенные эмиссии.

Особую роль в выявлении глобальной тенденции изменения прозрачности атмосферы сыграл анализ данных аэрозольных и актинометрических измерений в обсерватории "Мауна-Лоа", которые удовлетворяют критериям "фоновой станции".

Данные измерений прямой солнечной радиации на Мауна-Лоа за период 1958-1971 гг. не выявляют какой-либо тенденции, которая может быть связана с влиянием деятельности человека. А.Дайер, проанализировавший вековой ход замутненности атмосферы по данным наблюдений прямой солнечной радиации в СССР (1961-1968 гг.), Японии (1951-1972 гг.), США (1958-1971 гг.) и Австралии (1953-1972 гг.), в качестве характеристики замутненности использовал "пылевой индекс" $D = \cos \theta \ln (\bar{I}/I)$ (θ - зенитный угол Солнца; $\bar{I}, I$ - потоки прямой солнечной радиации, измеренной при одинаковом зенитном угле Солнца (θ) в "исходном" и рассматриваемом году соответственно). За исходные $\bar{I}$ приняты доагунговские 1961-1962 гг. Анализ хода пылевого индекса показывает, что во всех рассмотренных случаях происходило постепенное повышение прозрачности атмосферы после извержения вулкана Агунг (1963 г.) до доагунговского уровня (исключение составляют лишь данные для Японии за 1971-1972 гг.), т.е. никакой заметной вековой тенденции глобального повышения замутненности атмосферы не наблюдается. Следует подчеркнуть, что для надежных выводов о тенденциях глобальной замутненности атмосферы необходимы длительные высокоточные измерения (точность измерений должна быть около 1%).

Измерения вертикальных профилей коэффициентов прозрачности атмосферы показывают, что прозрачность всей толщи атмосферы определяется, в первую очередь, прозрачностью ее нижних слоев. В некоторых случаях на нижние 2-3 км атмосферы приходится до 80-90% ослабления солнечной радиации всей толщиной атмосферы, поэтому для выводов об общем изменении ее запыленности можно использовать лишь данные станций, где наблюдается стабильный состав нижних слоев атмосферы и по возможности отсутствуют источники аэрозолей на земной поверхности.

Большой массив данных о вертикальной структуре аэрозолей получен с помощью прожекторного зондирования. В частности, одна из первых оптических моделей структуры атмосферных аэрозолей была построена Л.Элтерманом по данным прожекторного зондирования.

Измерения с пилотируемых космических кораблей позволили оценить глобальную пространственно-временную изменчивость поля стратосферных аэрозолей. Основные выводы этих измерений хорошо согласуются с данными аэростатных и самолетных измерений стратосферных аэрозолей. Особо следует отметить обнаружение при измерениях с космических кораблей аэрозольного слоя на высотах 40–50 км, возможно, возникшего в результате попадания на эти высоты вулканических газов и водяного пара. Анализ возможностей решения обратных задач атмосферной оптики применительно к измерениям из космоса показывает, что для корректного решения такого рода задач необходимо задание точной априорной информации, в первую очередь о комплексном показателе преломления вещества аэрозольных частиц.

Эффективным методом наблюдения вертикальной структуры коэффициента рассеяния атмосферных аэрозолей является сумеречный метод, требующий, однако, высокой чистоты нижних слоев атмосферы и отсутствия облачных образований. По этой причине количество измерений структуры аэрозолей этим методом относительно невелико. Интересно отметить, что проведенные О.Б.Васильевым летом 1971 г. единичные спектральные измерения сумерек в Ленинграде показали существование отчетливо выраженного аэрозольного слоя на высотах около 45 км, что хорошо согласуется с данными измерений с космических кораблей. Разрешение этого метода по высоте ~ 4 км. Более тонкую структуру вертикального профиля аэрозолей оптическими методами получают при аэростатных зондированиях атмосферы со спектральными и актинометрическими приборами. Эти измерения показывают ярко выраженную слоистую структуру стратосферных аэрозолей по крайней мере до высоты 30 км. Большинство исследователей связывают наличие аэрозольных слоев с температурной стратификацией атмосферы. Это положение верно в общем случае. Однако следует предположить, что в ряде случаев определенная температурная стратификация атмосферы, в свою очередь, формируется в результате существования аэрозольных слоев, которые могут образовываться не только в результате вертикальных движений воздушных масс, но и вследствие генерации частиц в атмосфере, действия электрических сил и т.д.

Быстрая изменчивость вертикальной структуры стратосферных аэрозолей может быть обусловлена различными факторами: турбулентностью, конденсацией, коагуляцией и адвекцией воздушных масс. Наиболее правдоподобным выглядит последний фактор, который предполагает существование горизонтальной неоднородности стратосферных аэрозолей.

Здесьма интересен факт сильного уменьшения коэффициента обратного рассеяния радиации на высотах, соответствующих повышенным значениям относительной влажности. Повышенная относительная влажность воздуха может приводить к изменению микроструктуры аэрозолей: образованию более компактных частиц, изменению их показателя преломления, ускоренному выпадению частиц из слоя, что вызывает уменьшение коэффициента обратного рассеяния, а также изменению хода фотохимических реакций образования аэрозольных частиц.

Параллельные измерения структуры аэрозолей с помощью лидара и ротоэлектрического счетчика выявили заметное расхождение в содержании аэрозолей, полученном этими методами, в том числе на высотах 24-28 км. Возможно, что заниженные значения содержания аэрозолей в стратосфере, измеренные лазерным методом, могут получаться и из-за неудовлетворительности методики обработки лазерных измерений.

Очевидно, что одной из главных проблем при моностатическом лазерном (лидарном) зондировании атмосферных аэрозолей является нахождение соответствия между коэффициентом обратного рассеяния радиации аэрозолями σ_{π} и коэффициентом аэрозольного рассеяния σ_p или счетной концентрацией аэрозолей N_a . Коэффициент обратного рассеяния σ_{π} чрезвычайно чувствителен к реальной части показателя преломления, что делает интерпретацию данных лидарного зондирования весьма неоднозначной. Поэтому ряд данных по вертикальному профилю атмосферных аэрозолей, полученных с помощью лидарного зондирования, можно считать лишь качественными характеристиками содержания аэрозолей в атмосфере. Вместе с тем это обстоятельство позволяет использовать лидарное зондирование для определения не только количественного содержания аэрозолей в атмосфере, но и для определения некоторых химических компонентов в области резонанса обратного рассеяния.

Наиболее ценным качеством лидарного зондирования, бесспорно, является возможность картирования распределения аэрозолей в атмосфере и его динамики на достаточно больших расстояниях (дальность действия лидеров определяется их техническими данными и условиями измерений). Полученные с помощью лидарного зондирования данные по вертикальному профилю аэрозолей позволили существенно уточнить картину формирования вертикальной структуры аэрозолей и модели вертикальных профилей аэрозолей.

Слои повышенной замутненности воздуха имеют достаточно большую протяженность в горизонтальных направлениях (по Е.Биггу не менее 300 км), причем существуют высоты преимущественного появления слоев, характерные для разных широт. Отчетливо вырисовывается широтный ход слоя Кинге. Возможно, что для тропосферных слоев также существует широтный ход, однако отсутствуют данные для малых широт.

Следует также отметить сильную зависимость характера всего вертикального профиля аэрозоля от широты местности. Очень вероятно, что в верхней тропосфере, а может быть и в стратосфере, в летний период аэрозольные слои, особенно на низких и средних широтах, имеют структуру, сходную с облачной, что обусловлено ячеистой структурой конвективных токов, причем в этом случае нет резкой качественной разницы между образованием аэрозольного слоя и облака. Результаты микроструктурных исследований вертикального профиля аэрозолей с помощью самолетных зондировок позволяют сделать вывод, что вертикальная структура аэрозолей и микроструктура частиц в тропосфере в зависимости от места проведения зондирования имеют чрезвычайную изменчивость. Зависимость аэрозольной структуры от мест зондирования наблюдается вплоть до высоты 8-9 км.

Детальный анализ данных наблюдений пространственно-временных вариаций глобального поля концентрации стратосферных аэрозолей по результатам зондирований на десяти станциях, расположенных в диапазоне широт от 85 с.ш. до 90° ю.ш., показали, что, кроме слоя Кинге наблюдаются тонкие слои аэрозолей большой горизонтальной протяженности, которые связаны либо с переносом воздуха через разрывы в тропосфере умеренных широт, либо с вулканической активностью.

данные аэростатных аэрозольных зондирований, выполненных совместно с сотрудниками на дрейфующей арктической станции (35° с.ш.) в декабре 1971 и 1972 гг., на двух антарктических станциях "Мак Мердо" (78° ю.ш.) и "Южный полюс" (90° ю.ш.) — в январе 1972 и 1973 гг. позволили получить сведения об особенностях распределения аэрозолей диаметром более 0,3 мкм в полярной стратосфере. Обнаружено, что средние эффективные размеры частиц в верхней тропосфере меньше, чем в стратосфере.

Несмотря на весьма сильную изменчивость аэрозольной структуры как во времени, так и в пространстве, накопленный экспериментальный материал позволяет говорить о глобальном характере изменения структуры аэрозолей в зависимости от широты места измерений и времени года.

К числу наиболее существенных особенностей глобального распределения стратосферных аэрозолей принадлежат: годовой ход, наиболее заметно проявляющийся в умеренных широтах северного полушария, и подобие вертикальных профилей концентрации аэрозолей в районах Северного и Южного полюсов (даже в разное время года), указывающее на общность механизмов образования аэрозолей. По-видимому, в полярных областях в отличие от более низких широт годовой ход концентрации аэрозолей выражен не очень сильно.

Обращает на себя внимание также отчетливая корреляция между общим содержанием аэрозолей в стратосфере и высотой тропопauses. Это связано, по-видимому, с тем, что основной зоной изменчивости аэрозолей является нижняя стратосфера. Практическое отсутствие вариаций содержания аэрозолей в слое ~ 20 км указывает на то, что продолжительность существования аэрозолей, заброшенных на эти высоты вулканическими извержениями или иным способом, должна быть очень большой, тогда как ниже 20 км она гораздо короче и в среднем составляет около шести месяцев.

Стабильность аэрозолей в верхней атмосфере является, по-видимому, глобальной. Так, вертикальные профили концентрации аэрозолей, полученные в Арктике с интервалом в один год, не обнаруживают изменений на высотах более 15 км, но указывают на содержание аэрозолей в более низких слоях, аналогичное наблюдавшемуся в Ларами (шт.Зайоминг, США).

По данным измерений на "Южном полюсе" с интервалом в один год практически не наблюдалось изменений концентраций аэрозолей на всех высотах, что позволяет рассматривать эти данные как типичную характеристику фоновых аэрозолей. Результаты наблюдений на нескольких станциях в северном полушарии дают возможность сделать вывод о наличии четко выраженного минимума аэрозольного отношения смеси в слое 15–22 км в умеренных широтах, который может быть обусловлен наличием стока аэрозолей на уровне тропопаузы "ловушки". Поле концентраций аэрозолей подобно полю концентрации радиоактивных компонентов. Хотя долгопериодные изменения содержания аэрозолей малы, на высотах ≥ 20 км все же наблюдается заметный годовой ход с амплитудой 10^7 част. $\cdot$ см $^{-1}$ для всей толщи стратосферы. То, что максимум содержания аэрозольных частиц в стратосфере приходится на зимние месяцы, вероятно, связано с отсутствием переноса стратосферных частиц в тропосферу в этот сезон. Выше 20 км практически никаких сезонных вариаций содержания аэрозолей не наблюдается – здесь их концентрация наиболее стабильна. Кроме сезонных вариаций стратосферных аэрозолей наблюдается еще более долгопериодные, природа которых неясна.

Имеющиеся данные свидетельствуют об уменьшении концентрации частиц стратосферных аэрозолей диаметром более 0,3 мкм в четыре–пять раз в течение десятилетнего периода со времени извержения вулкана Агунг (1963 г.), но на эту тенденцию налагаются флуктуации, достигающие 300%.

Результаты измерений структуры аэрозолей в тропосфере и стратосфере можно свести к следующим.

1. Вертикальные профили счетной концентрации имеют всегда сложную структуру, которая в значительной степени связана с профилем температуры: а) аэрозольные слои находятся вблизи уветней, где затруднен турбулентный обмен (инверсии, изотермии); б) аэрозольные слои могут приводить к непосредственному контакту с окружающего воздуха.

2. Спектр размеров и природа частиц тропосферных аэрозолей в значительной степени определяются наземными источниками, особенно пылением почв. Почти всегда наблюдаются распределения с несколькими модами.

3. Профиль счетной концентрации частиц в стратосфере имеет четко выраженный максимум над тропопаузой. Обнаруживается определенный широтный ход высоты аэрозольного слоя: для полярных широт высота слоя около 15 км, а для тропиков — выше 20 км. Вариации счетной концентрации больших частиц в слое очень заметны и в значительной степени связаны с вариациями вулканической активности. Отмечен также сезонный ход содержания частиц в атмосфере. О вариациях счетной концентрации ядра Айткена достаточно определенно сказать трудно, но имеющиеся данные позволяют сделать вывод, что в нижней стратосфере эти вариации значительно меньше, чем для больших частиц. Изменения счетной концентрации гигантских частиц, вероятно, достигают трех порядков величины. Связи этих вариаций с вулканической деятельностью не обнаруживается.

4. Распределение частиц по размерам многомодальное. Можно выделить три основные моды, соответствующие частицам ядра Айткена ($r \leq 0,1$ мкм), большим ($0,1 < r \leq 1,0$ мкм) и гигантским частицам ($r > 1,0$ мкм).

нию работы его образования. Равновесие такого комплекса с паром неустойчивое, так как термодинамический потенциал проходит в этой точке через максимум (метастабильное состояние). Для такого комплекса, находящегося в неустойчивом равновесии с имеющимся пересыщенным паром, суммарная работа образования по Дж. Гиббсу равна

$$\Delta\Phi = \frac{\sigma S}{3}, \quad (5.3)$$

где S — поверхность образующейся фазы. Используя уравнение Дж.Кельвина, описывающее зависимость давления насыщенного пара над каплей от ее радиуса, выражение (5.3) можно написать в виде

$$\Delta\Phi = 16\pi m^2 \sigma^2 / (3 \rho^2 k^2 T^2 \ln^2 f),$$

где f — пересыщение пара; m — масса молекулы пара; ρ — плотность жидкости (при условии пренебрежения величиной плотности пара).

Из теории флуктуации следует, что вероятность возникновения зародыша новой фазы в единице объема за единицу времени определяется выражением

$$I = K \exp[-\Delta\Phi/(kT)] = \frac{dN}{dt}, \quad (5.4)$$

полученным впервые М.Фольмером и А.Вебером, где K — кинетический множитель, N — счетная концентрация зародышей [235]. Для стационарного случая по Р.Беккеру и В.Дёрингу множитель K равен

$$K = c_1 i (S(g)/(3g)) (\sigma S(g)/(\pi kT))^{1/2} = (\alpha/\rho) (2N_A^3 \sigma M/\pi)^{1/2} (fp_-(RT))^{1/2}$$

Здесь g — число молекул в зародыше; i — поток молекул конденсирующегося газа на единицу площади поверхности конденсированной фазы; c_1 — число молекул в 1 см^3 пара; N_A — число Авогадро; α — коэффициент конденсации; M — молекулярная масса пара.

Я.И.Френкелем был сделан более строгий и простой вывод уравнения для скорости образования зародышей и было показано, что

$$I = (\alpha/\rho)(2m\sigma/\pi)^{1/2} (\rho/(kT)) \exp[-\Delta F/(kT)] = \quad (5.4')$$

$$= \alpha Z (4\pi r^2) (\rho/(2\pi m kT))^{1/2} \exp[-\Delta F/(kT)] ,$$

где Z — коэффициент Зельдовича [100]. Уравнение Беккера — Дёринга отличается от уравнения Френкеля множителем. Так как такие физические характеристики зародыша, как плотность вещества и величина поверхностного натяжения, зависят от размера зародыша, то делались неоднократные попытки учесть влияние этих факторов на величину работы образования зародышей и скорости их образования [30, 109].

Рядом исследователей были сделаны попытки учесть зависимость термодинамических параметров от величины зародыша, а при вычислении работы по образованию зародыша — также физические условия протекания процесса.

В работах Л.М.Щербаккова предполагается, что для объектов малой величины избыток свободной энергии связан не только с его поверхностью, но относится к объекту в целом. Для достаточно малых капель отступление от аддитивного распределения термодинамических потенциалов (в частности, свободной энергии) требует добавления в выражение для работы образования зародыша новых членов, зависящих от размера объекта, учитывающих капиллярный эффект. При учете капиллярных эффектов второго рода выражение для работы образования зародышей сферической формы приобретает вид

$$A = \frac{4}{3} \pi r^2 \left(\sigma - r \frac{\partial \sigma}{\partial r} \right) , \quad (5.6)$$

а для скорости их образования —

$$I = (2\alpha^2 \sigma_\infty / (\pi m))^{1/2} (\rho_\infty / (kT))^2 \sigma S \exp[-A/(kT)] . \quad (5.4'')$$

Б.В.Дерягиным и Л.М.Щербакковым была учтена внутренняя структура зародыша: распределение плотности в зародыше от центра к границе, наличие поверхностного слоя и т.д. Оказалось, что критический размер зародыша в этом случае определяется толщиной поверхностного слоя.

Используя представления квантовой статистики, Дж.Лоте и Г.Паунд указали на то, что при расчете работы образования за-

родыша необходимо учитывать добавочные члены, связанные с изменением свободной энергии Гиббса вследствие отделения группы молекул от большого комплекса, активизации поступательной степени свободы, активизации вращательной степени свободы. Полученный ими поправочный коэффициент в выражении для скорости образования зародышей весьма велик. Например, для водяного пара при $T = 300 \text{ К}$ этот коэффициент равен 10^{17} [197].

Однако в работах Х.Рейсса [70, 218, 219] на основе статистической механики эти выводы Дж.Лоте и Г.Паунда опровергаются.

Х.Рейссом отмечается, что применение обычных термодинамических величин недопустимо в тех случаях, когда размеры зародыша становятся соизмеримыми с толщиной переходного слоя между жидкостью и паром, т.е. для зародышей, содержащих не более двух десятков молекул. Сформулированная им статистически-механическая трактовка конденсации не требует, чтобы зародыши были жидкими каплями сферической формы и нет необходимости подробно рассматривать равновесие фаз между зародышем и газовой фазой. Х.Рейсс разделяет пространство, занимаемое паром, на ячейки объемом $\tau = g'v$, где v - объем молекулы, а g' - некоторое положительное число, больше или меньше единицы. Количество ячеек, содержащих молекулы, выражается формулой

$$n(g) = \frac{N}{g'} \exp \left[- \left\{ kT(g' - g - g \ln(g/g') + \bar{W}(g)) / (kT) \right\} \right], \quad (5.7)$$

где N - общее число молекул; $\bar{W}(g)$ - усредненная по времени энергия взаимодействия для ячеек с g молекулами, число которых усредняется по выбранному контуру. Экстремальное значение $n(g)$ определяется из условия $dn(g)/dg = 0$, т.е.

$$-kT \ln(g/g') = d\bar{W}(g)/dg. \quad (5.8)$$

Когда g мало, $\bar{W}(g) = 0$ и $n_{\max}(g) = n(g')$. Численная плотность молекул в этой наиболее вероятной ячейке $g/(g'v) = N/V$ равняется средней плотности всего объема пара. Когда g велико, $\bar{W}(g)$ - конечно, и условие (5.8) определяет минимальное значение $n(g) = n(g^*)$. Ячейки с $g > g^*$ имеют большую вероятность приобрести молекулы, чем их потерять, а

для ячеек с $g < g^*$ характерно обратное. По Х.Рейссу скорость образования ядер, т.е. комплексов с $g = g^*$ в предположении устойчивого распределения ячеек:

$$I^*(g^*, t) = 6N_p N_A (2\pi\mu RT)^{-1/2} \nu^{2/3} g^{*-1/3} \exp[-W(g^*)/(kT)], \quad (5.4'')$$

где $W(g^*) = [kT(g' - g^* + g^* \ln(g^*/g') + \bar{W}(g^*))]$ — обратимая работа, затрачиваемая на образование зародыша. Экспериментальная проверка теории гомогенной нуклеации показала, что она хорошо описывает кинетику фазовых переходов неполярных веществ, таких, как бензол, *n*-гексан, *n*-пентан и пр., а для полярных веществ, способных к ассоциации (вода, метиловый спирт), обнаружено значительное расхождение с теорией. Так, для воды теория и эксперимент дают расхождение в 10^4 раз. Если учесть вращательно-поступательный парадокс, то расхождение может составить 10^{21} раз. Это послужило причиной для создания теории нуклеации водяного пара, основанной исключительно на молекулярных представлениях: 1) кластеры имеют определенную структуру; 2) внутренние свойства молекул, образующих кластер, изменяются незначительно; 3) время жизни кластеров достаточно велико, чтобы определить их колебательный спектр; 4) ассоциация молекул воды обусловлена водородной связью; 5) углы между водородными связями образуют приблизительно тетраэдр. Такая модель позволяет с помощью аппарата статистической термодинамики рассчитать изменение свободной энергии образования кластеров, потенциальную энергию межмолекулярного взаимодействия в кластере, а также скорость нуклеации. Для замкнутой системы объема V из $N(g)$ невзаимодействующих кластеров размером g при постоянной температуре T сумма по состояниям Q определяется как $Q = [Z(g)]^{N(g)}/N(g)!$, а свободная энергия системы $\Phi = -kT \ln Q$. Из последних двух соотношений энергия образования одного кластера равна:

$$\Phi(g) = \frac{\Phi}{N(g)} = \frac{kT \ln Q}{N(g)} = kT \left[\ln \frac{Z(g)}{N(g)} + 1 \right]. \quad (5.9)$$

Статистическая сумма $Z(g)$ для единичного кластера записыва-

вается в виде $Z(g) = Z_n Z_{\text{вр}} Z_{\text{кол}} \exp[-E_n/(kT)]$, где Z_n - поступательный, $Z_{\text{вр}}$ - вращательный, $Z_{\text{кол}}$ - колебательный вклады в статистическую сумму. Экспоненциальный член учитывает межмолекулярное взаимодействие в кластере (E_n - полная потенциальная энергия кластера). Тогда выражение для свободной энергии образования кластера имеет вид

$$\Delta\Phi = -kT \ln \left[\frac{Z(g)}{N(1)} \right] + gkT \ln \left[\frac{Z(1)}{N(1)} \right] - gkT \ln \left(\frac{p}{p_{\infty}} \right). \quad (5.10)$$

Из этого выражения следует, что структурам кластеров из 20, 35, 47, 57 молекул соответствуют локальные минимумы изменения свободной энергии, что обеспечивает их преимущественное существование по сравнению с кластерами других размеров. Рассчитанные моды колебаний для кластерной додекаэдрической структуры из 20 молекул расположены в диапазоне частот 40-230 см^{-1} , а для кластеров меньших размеров - в интервале частот 60 - 700 см^{-1} . Молекулярная модель сравнивалась с экспериментальными данными по измерению скорости гомогенной нуклеации в температурном интервале 267-272 К и дала удовлетворительное согласие [140, 168].

Эта модель, трактующая кластер как структуру с определенной геометрией, позволяет отказаться от применения термодинамических параметров макросистемы к микросистеме из нескольких молекул.

Столкновения молекул пара могут приводить к образованию комплекса необязательно в условиях пересыщения. В частности, полярные молекулы воды могут существовать в ассоциированном состоянии в виде димеров и более сложных комплексов. Образование и разрушение димеров можно рассматривать как равновесную химическую реакцию: $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons (\text{H}_2\text{O})_2$. Константу равновесия этой реакции K_c можно представить следующим образом:

$$K_c = c((\text{H}_2\text{O})_2)/c^2(\text{H}_2\text{O}) = (q((\text{H}_2\text{O})_2)/(N_A V))(q(\text{H}_2\text{O})/(N_A V))^2 \exp[-E_n/(kT)],$$

где $q((\text{H}_2\text{O})_2)$ и $q(\text{H}_2\text{O})$ - статистические суммы мономеров и димеров, E_n - энергия водородной связи. Вычисленные суммы $q((\text{H}_2\text{O})_2)$ и $q(\text{H}_2\text{O})$ для условий $t = 20^\circ\text{C}$, $p = 1000$ гПа,

$e(\text{H}_2\text{O}) = 13 \text{ гПа}$ дает величину $C((\text{H}_2\text{O})_2) \approx 0,01 C(\text{H}_2\text{O})$ при $E_H = 4,2 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$. При уменьшении E_H до $3,3 \cdot 10^{-20} \text{ Дж}$ величина $C((\text{H}_2\text{O})_2)$ уменьшается до $0,001 C(\text{H}_2\text{O})$. Температурная зависимость концентрации димеров выражается следующим образом:

$$\rho((\text{H}_2\text{O})_2) = (A/T^{1,7}) \rho^2(\text{H}_2\text{O}) \exp[-(bE_H - c)/T],$$

где A, b, c - эмпирически подбираемые коэффициенты. Расчет концентрации связанных молекул воды проводился также с использованием теории ассоциации, согласно которой в газе, помимо сил Ван-дер-Ваальса, на расстояниях, много меньших радиуса действия этих сил, действуют ассоциативные силы. Реальный газ представляет собой смесь групп связанных молекул с разным количеством молекул в этих группах и находящихся в термодинамическом равновесии. Концентрация таких групп в реальном газе находится из уравнения состояния газа через концентрацию мономеров: $n_g = c_g n^g / V^{g-1}$, где $n_g = N_g / N$ - молярные доли; N_g - количество групп из g молекул; N - общее число молекул; V - объем газа; c_g - температурный коэффициент, для $g \geq 3$ $c_g = (k_g / T^3) \cdot \exp(-E_g / (kT))$; для димеров $c_2 = (k_2 / T^2) \exp(-E_2 / (kT))$. Коэффициент k_g зависит от физико-химических свойств газа. Оценки концентрации димеров, сделанные по приведенным формулам для обычных атмосферных условий, дают $C((\text{H}_2\text{O})_2) \leq 10^{-2} C(\text{H}_2\text{O})$. Однако теория ассоциаций более оправдана в области сравнительно высоких температур ($t \geq 50^\circ\text{C}$) и давлений.

Оптические проявления димеров воды обнаружены в инфракрасной области спектра, где наблюдается смещение частот валентных колебаний гидроксильной группы в сторону низких частот, увеличение полуширины этих полос, а также рост их интенсивности. В реальной атмосфере димерный компонент далеко не исчерпывает перечень возможных кластерных структур водяного пара. Кроме того, в атмосфере гомогенная конденсация наблюдается при конденсации продуктов горения (микрометеорное вещество, вулканические извержения, некоторые антропогенные источники) и в результате химических реакций с углеводородами.

На начальной стадии конденсации вероятность возникновения комплексов из большего числа молекул значительно возрастает. Моделирование процессов конденсации паров иодистого серебра,

хлористого натрия и металлического серебра с помощью вычислительных машин показало, что вероятность прилипания (коэффициент аккомодации) молекул пара к малым зародышам новой фазы (размерами 10–15 молекул) на несколько порядков ниже макроскопического коэффициента конденсации. Следовательно, в процессе образования конденсационных аэрозолей основную роль играет коагуляция малых зародышей, поэтому получающиеся частицы должны характеризоваться достаточно широким распределением по размерам и высокой счетной концентрацией [95].

В экспериментах Б.И.Стиро с сотрудниками помимо аэрозолей с такими характеристиками наблюдались также аэрозоли с узким распределением частиц по размерам и низкой счетной концентрацией и аэрозоли с бимодальным распределением частиц по размерам. Образование этих типов аэрозолей объясняется наличием гетерогенной конденсации на нелетучих примесных ядрах, имеющих размеры в несколько молекул, и зависимостью коэффициента конденсации от размера кластеров. Эта зависимость приводит к сильному увеличению длительности инкубационного периода гомогенной конденсации, что может воспрепятствовать образованию частиц по гомогенному механизму и способствовать гетерогенной конденсации. Вследствие одновременного действия обоих механизмов размеры гомогенно образованных частиц оказываются существенно меньшими и аэрозольные частицы приобретают бимодальное распределение по размерам с первым максимумом распределения в области $r_{1\max} = 1,7,5$ нм и вторым в области $r_{2\max} = 20+27,5$ нм.

Большой цикл исследований равновесного и неравновесного образований кластеров водяного пара с помощью численных расчетов на ЭВМ был проведен Э.Пурингом и Е.Баклом. В частности, ими определен размер кластера, обладающего макроскопическими свойствами (122 молекулы H_2O). Константа равновесия для димера водяного пара при 272 К по их расчетам равна $4 \cdot 10^{-21}$ см⁻³ [95].

Полярные молекулы воды могут образовывать относительно устойчивые комплексы с включениями некоторых инородных молекул (H_2S , SO_2 , CO_2 , N_2O , CH_4 , Ar, Kr, Xe, Rn и т.п. не имеющих сродства с водой), так называемые водные клатраты или газовые гидраты. Элементарная ячейка водного клатрата построена

из 20 молекул воды, связанных в 12 пятиугольников, образующих додекаэдр с молекулами воды в 20 вершинах. Так как пентагональные твердые тела не могут быть плотно упакованы в пространстве, то регулярная кристаллическая решетка из пентагональных додекаэдров должна включать также другие координационные многогранники. При рассмотрении водных клатратов используются два типа комбинаций многогранников: первый тип с додекаэдрами и тетрадодекаэдрами, второй тип с гексадодекаэдрами и додекаэдрами. Более крупные многогранники имеют в центре полости, в которые включены молекулы-гости. Эти молекулы-гости могут быть одного сорта в полостях обоих типов, а также, возможно, что большие и малые полости заняты молекулами разных сортов. Такие клатраты называют двойными, или смешанными. Водные клатраты существуют в твердой фазе, имеющей поверхность, способную присоединять молекулы воды с помощью водородных связей, причем вероятность ухода этих молекул с поверхности клатратов ниже, чем с поверхности льда или жидкой воды. Вследствие этого водные клатраты могут быть активными зародышевыми центрами. Размеры самых маленьких клатратов (додекаэдров) порядка 1,0–1,2 нм, а двойные клатраты могут быть значительно больших размеров.

Между молекулами включенного вещества и окружающими водными молекулами решетки клатрата не существует ни водородных, ни ковалентных, ни ионных связей, а слой молекул воды клатратной решетки изолирует включенные молекулы от окружающей среды, вследствие чего они не могут участвовать в химических реакциях с молекулами вне клатрата. Одной из характерных особенностей клатратов является их стабильность при температуре выше 0°C. Например, газовый гидрат двуокиси серы существует при температуре 7°C. Термодинамические измерения и расчеты теплоты образования гидратов газов показывают, что между компонентами соединения действуют только ван-дер-ваальсовы силы.

Исследования Б.И.Стиро и его сотрудников кинетической устойчивости атмосферных частиц, содержащих продукты распада радона, легко образующего водные клатраты в элементарной атмосферной ячейке, приводят к возможности допущения стабильного существования в атмосфере соединений молекул реальных газов и паров в группах клатратного типа размерами $\sim 10^{-6}$ см.

при этом повышается кинетическая устойчивость системы "атмосферный воздух".

Наличие заряда у зародыша способствует возникновению устойчивых комплексов молекул - заряженных кластеров и капель. Общее изменение свободной энергии системы с зарядом q при образовании зародышевых капелек из пара равно

$$\Delta\Phi = \frac{4}{3}\pi r^3(N_A\rho/M)(\varphi_s - \varphi_a) + 4\pi r^2\sigma + q^2/(2\epsilon r). \quad (5.11)$$

Предполагая, что $d\sigma/dr = 0$, из условия равновесия капли и пара получим

$$(RT\rho/M)\ln f = 2\sigma/r - q^2/(8\pi\epsilon r^4); \quad (5.12)$$

$\ln f$ приобретает максимальное значение при $r=r^*=q/(4\pi\sigma\epsilon)$.

Если радиус r больше r^* , капля будет расти с уменьшением свободной энергии, т.е. капля будет устойчивым зародышем. Так как давление насыщенного пара над заряженной каплей меньше, чем над незаряженными каплями того же размера, то такие капли могут существовать в атмосфере при относительной влажности меньше 100%. Так, для капель с единичным электрическим зарядом равновесный радиус при влажности 40% равняется $r_1 = 3,6 \cdot 10^{-8}$ см, а при 80% - $r_1 = 3,9 \cdot 10^{-8}$ см. В реальной атмосфере такие капли будут моментально захватываться более крупными частицами.

Приведенные термодинамические формулы не учитывают поляризации капли ионом. Для полярных молекул воды поверхностная энергия капли, возможно, будет изменяться не только от величины заряда, но и его полярности. Этим объясняют более низкую степень пересыщения для капель с отрицательным зарядом по сравнению с положительно заряженными (см., например, [81]).

Легкие ионы не могут вырасти в капли в результате последовательного присоединения к ним молекул водяного пара, более вероятен захват иона молекулярным комплексом или зародышем, недостаточно большим, чтобы иметь отчетливо выраженный двойной электрический слой, характерный для большой капли воды. Силовое поле молекул зародыша (атом кислорода наружу) будет стремиться ориентировать молекулы пара относительно поверхности зародыша, благоприятствуя развитию водородных связей и поверхностной структуры. Захват отрицательного иона увеличивает сило-

вое поле поверхности зародыша и способствует адсорбции полярных молекул воды, а для положительно заряженного зародыша эффективность захвата молекул уменьшается. В отсутствие пересыщения пара в атмосфере могут существовать устойчивые заряженные кластеры. Они были экспериментально обнаружены относительно недавно вначале с помощью измерений ракетными масс-спектрометрами на высотах 60–85 км, а позднее в аэростатных полетах на высотах 27–32 км. Исходными ионами при образовании заряженных водных кластеров являются ионы O_2^+ , NO^+ , а сами кластеры могут быть типа $NO^+(H_2O)_m$ и $H^+(H_2O)_n$. Обнаружены кластеры, содержащие до шести и более молекул воды. В лабораторных условиях на масс-спектрометре были получены заряженные водные кластеры со степенью ассоциации до восьми.*

§ 5.2. Гомогенная гетеромолекулярная конденсация

Развитая Х.Рейссом и др. на основе представлений статистической механики теория гомогенной конденсации достаточно просто обобщается на случай систем из двух и более химических компонентов [170, 189, 190, 217, 230].

Изменение свободной энергии при конденсации бинарной системы A (воды) и B (другое конденсирующееся вещество) равно согласно Х.Рейссу

$$\Delta\Phi = (\mu_{сА} - \mu_A)n_A - (\mu_{сВ} - \mu_B)n_B + S(n_A, n_B)\sigma_{AB}(x), \quad (5.13)$$

где $\mu_{с}$ – химические потенциалы двухкомпонентной смеси, когда газ и жидкость находятся в равновесии над плоской поверхностью смеси; μ – реальные химические потенциалы в пересыщенной атмосфере; S – площадь поверхности капли, зависящая от концентраций n_A и n_B ; σ_{AB} – поверхностное натяжение капли, зависящее от концентрации вещества B в растворе; $x = n_B/(n_A + n_B)$.

* Большой комплекс исследований условий образования заряженных водных кластеров с различной степенью ассоциации выполнен на кафедре физики атмосферы Ленинградского университета Е.Г.Авдиевым.

Для бинарной системы условия образования капли критического радиуса r^* следующие:

$$\left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial n_A} \right)_{n_B} = 0, \quad \left(\frac{\partial \Delta \Phi}{\partial n_B} \right)_{n_A} = 0,$$

что приводит к формуле для критического значения свободной энергии капли

$$\Delta \Phi^* = \frac{4\pi}{3} \sigma^* r^{*2}. \quad (5.14)$$

Равновесное число капель критического размера и критического состава x^* пропорционально произведению концентрации молекул $(N_A + N_B) \exp(-\Delta \Phi^*/(kT))$, площади критической сферы $4\pi r^{*2}$ и потоку конденсирующегося газа на единицу площади $\beta_B = N_B kT \times (2\pi m_B kT)^{-1/2}$. Окончательно выражение скорости образования зародышей (зародыш/(см³·с)) с учетом, что $N_B \ll N_A$, имеет вид

$$I = 4\pi r^{*2} \beta_B N_A \exp[-\Delta \Phi^*/(kT)]. \quad (5.15)$$

Основными химическими соединениями, участвующими в гомогенной гетеромолекулярной конденсации в атмосфере могут быть (при определенных условиях) серная и азотная кислоты. Киангом и др. были созданы вспомогательные таблицы для расчетов скорости ядрообразования бинарных и тернарных систем компонентов H_2O , H_2SO_4 , HNO_3 [189]. В частности, ими вычислена "активность" α , определяемая как парциальное давление p газа в единицах равновесного давления пара над жидкой фазой при постоянной температуре T для разных систем. Например, для системы $H_2O - H_2SO_4$: $\alpha(25^\circ C) = p(H_2SO_4)/(1,33 \cdot 10^4)$ Па, а для системы $H_2O - HNO_3$: $\alpha(20^\circ C) = p(HNO_3)/(60 \cdot 10^3)$ Па. (При гетеромолекулярной конденсации активность α всегда меньше или равна единице, а относительная влажность предполагается меньше 100%.)

Зависимости скорости ядрообразования от влажности и величины активности очень сильные. Для HNO_3 при величине $\alpha(HNO_3) < 0,1$ ($n(HNO_3) \approx 1,0 \cdot 10^{17}$ см⁻³) скорость ядрообразования очень мала при достаточно высокой относительной влажности воздуха. Для серной кислоты заметное ядрообразование наблюдается даже при $\alpha(H_2SO_4) \approx 0,001$ (для $t = 25^\circ C$ соответствует

давлению паров H_2SO_4 $p = 1,33 \cdot 10^{-7}$ Па и $\rho(\text{H}_2\text{SO}_4) \approx 3 \cdot 10^7$ см⁻³. При уменьшении относительной влажности воздуха до величин меньше 20% гетеромолекулярное ядрообразование в системе HNO_3 - H_2O практически прекращается, а для системы H_2SO_4 - H_2O резко уменьшается.

В тернарной системе H_2SO_4 - HNO_3 - H_2O условия ядрообразования менее жесткие, чем в бинарных системах, в частности возможна конденсация HNO_3 при значительно меньшем парциальном давлении.

Некоторые характеристики процесса гетеромолекулярной гомогенной конденсации в системе H_2O - H_2SO_4 для условий стратосферного аэрозольного слоя Юнге приведены в табл.31. О реальном вкладе этого процесса в образование аэрозольного слоя можно говорить лишь для скорости генерации больше $1 \cdot 10^{-6}$ см⁻³ с⁻¹. Анализ результатов численного моделирования образования зародышей капель серной кислоты показывает, что устойчивый сернокислотный слой на высотах 17-22 км может существовать, если скорость генерации молекул SO_3 будет больше 10^2 см⁻³ с⁻¹, а концентрация молекул водяного пара больше $8 \cdot 10^{12}$ см⁻³. Такие условия легко реализуются при сильных вулканических извержениях, когда в стратосферу забрасываются сотни тысяч тонн водяного пара и сернистого газа, и затем происходит окисление SO_2 до SO_3 . В случае, когда сильных вулканических извержений длительное время нет, диффузионный поток сернистого газа из тропосферы в нижнюю стратосферу не обеспечивает необходимой скорости генерации молекул SO_3 , так как SO_2 окисляется в тропосфере. Тогда, вероятно, существенным фактором становится диффузионный поток химически более устойчивого карбонилсульфида OCS , который окисляется уже в стратосфере. Наиболее энергетически выгодное соотношение масс серной кислоты и воды в зародышевой капле раствора для температуры слоя Юнге $T = 218$ К примерно равно 23:27. Температура замерзания такого раствора 230 К, а существование переохлажденной жидкой капли раствора возможно при температуре на 30-40° ниже точки замерзания, причем добавление в раствор 10% HNO_3 понижает точки замерзания до 223 К. Таким образом, существование жидких капель раствора серной кислоты в нижней стратосфере вполне объяснимо. Начальные размеры зародышей око-

Характеристики процесса гетеромолекулярного
для разных концентраций паров серной

$N(\text{H}_2\text{O}),$ см^{-3}	$N, \text{см}^{-3}$		$\sigma,$ дж/м^2	$\pi^*(\text{H}_2\text{O})$
	H_2O	H_2SO_4		
$8,75 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^5$		0,08002	132
$8,75 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^6$		0,07952	34
$8,75 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^7$		0,07923	13
$8,75 \cdot 10^{12}$	$5 \cdot 10^8$		0,7936	9
$8,75 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^6$		0,08004	14
$8,75 \cdot 10^{13}$	$5 \cdot 10^5$		0,08017	21
$8,75 \cdot 10^{14}$	$5 \cdot 10^5$		0,08014	4

ло $(6+10) \cdot 10^{-8}$ см, однако они быстро укрупняются вследствие диффузионного потока молекул серной кислоты (или SO_3) и водяного пара. Очевидно, что фактором, лимитирующим их размеры, будет концентрация молекул серной кислоты в окружающей воздушной среде. Для стационарного случая

$$\frac{dN(\text{H}_2\text{SO}_4)}{dt} = I(\text{H}_2\text{SO}_4) - \beta(\text{H}_2\text{SO}_4) \int 4\pi r_a^2 \frac{dN_a}{dr} dr = 0.$$

При $I(\text{H}_2\text{SO}_4) = 2,0 \cdot 10^2 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ общая поверхность аэрозольных частиц должна быть примерно $7,2 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{см}^3$, что соответствует общей концентрации примерно в несколько частиц в кубическом сантиметре при среднем геометрическом радиусе их равном $0,1 \mu$

§ 5.3. Адсорбция и набухание

Гетерогенный механизм конденсации в реальных атмосферных условиях оказывается практически всегда более эффективным, чем гомогенный. Для больших ядер конденсации начальная стадия гетерогенной конденсации - абсорбция и адсорбция молекул пара -

Т а б л и ц а 31

гомогенного образования зародышей
кислоты и воды при $T = 218 \text{ К}$

n^*		$r^*, \text{ см}$	$\Delta\Phi^*, \text{ Дж}$	$I, \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$
H_2O	H_2SO_4			
77		$1,3 \cdot 10^{-7}$	$5,56 \cdot 10^{-19}$	10^{-72}
25		$8,6 \cdot 10^{-8}$	$2,52 \cdot 10^{-19}$	$9,9 \cdot 10^{-27}$
11		$6,45 \cdot 10^{-8}$	$1,49 \cdot 10^{-19}$	$3,7 \cdot 10^{-11}$
7		$5,7 \cdot 10^{-8}$	$9,31 \cdot 10^{-20}$	$3,5 \cdot 10^{-2}$
6		$5,8 \cdot 10^{-8}$	$1,12 \cdot 10^{-19}$	$6,7 \cdot 10^{-6}$
11		$6,9 \cdot 10^{-8}$	$1,69 \cdot 10^{-19}$	$5,8 \cdot 10^{-15}$
2		$6,4 \cdot 10^{-8}$	$7,21 \cdot 10^{-20}$	$3,5 \cdot 10^0$

исходит при парциальном давлении пара значительно меньшем, чем давление насыщения. Растворение в конденсате вещества частицы согласно закону Рауля приводит к снижению давления насыщения пара над поверхностью частицы.

Для частиц с шероховатостями и порами упругость насыщения над вогнутыми поверхностями может быть значительно ниже упругости насыщения над плоской поверхностью. Вследствие этого конденсация пара будет приводить к заполнению вогнутых поверхностей и микрокапилляров внутри частиц при значениях относительной влажности (или парциального давления других конденсатов), далеких от насыщения [64]. Для некоторых веществ процесс микрокапиллярной конденсации сопровождается заметным увеличением объема частиц без изменения их формы, так называемым набуханием [100]. Механизм адсорбции весьма детально был исследован в классических работах С.Брунауэра, Я. де-Буря, Я.И.Френкеля и других.

Весьма наглядная трактовка механизма адсорбции содержится в монографии Я. де-Буря [16].

Молекулы газа, сталкиваясь с поверхностью, какое-то время контактируют с ней. При этом происходит обмен энергией. В случае зеркального отражения обмена энергией не происходит. Если

время пребывания молекулы газа на поверхности намного превышает период колебаний молекул поверхности, то происходит полный обмен энергией, и молекула газа приобретает ту же температуру, что и поверхность. Характеристикой взаимодействия молекулы газа с поверхностью является коэффициент аккомодации $\alpha = (T_2' - T_1)/(T_2 - T_1)$, где T_1 — температура газа, T_2 — температура поверхности и T_2' — температура молекул газа, испаряющихся с поверхности. Для случая зеркального отражения $\alpha = 0$, а при полном обмене энергией $\alpha = 1$. Увеличение шероховатости поверхности приводит к увеличению коэффициента аккомодации, а кроме того, к увеличению времени адсорбции молекул газа τ . Время адсорбции определяется в соответствии с теоретическим уравнением, предложенным Я.И.Френкелем: $\tau = \tau_0 e^{Q/(RT)}$, где τ_0 — период колебания адсорбированной молекулы в направлении, перпендикулярном к поверхности (имеет порядок 10^{-13} с), Q — теплота адсорбции, выделяющаяся при переходе молекулы из газообразного состояния в адсорбированное. Энергия физической адсорбции, при которой связь между поверхностью и адсорбированной молекулой осуществляется силами Ван-дер-Ваальса, имеет порядок $1-3 \cdot 10^{-20}$ Дж и может достигать $1,3 \cdot 10^{-19}$ Дж. (При последнем значении Q величина τ равна примерно 100 с при комнатной температуре.)

Число адсорбированных молекул на единицу площади можно выразить, как $\sigma = n\tau$, где n — число молекул, ударяющихся о единичную поверхность за 1 с. Для водяного пара $Q \geq 6,5 \cdot 10^{-20}$ Дж в зависимости от вещества поверхности, а $\tau \geq 5 \cdot 10^{-8}$ с для $t = 110^\circ\text{C}$. Например, при относительной влажности 60% и температуре 20°C не менее 20% поверхности будет покрыто молекулами воды. Для ряда газообразных веществ, особенно органических, доля поверхности, покрытой адсорбированными молекулами, может быть очень большой даже при очень низких парциальных давлениях этих газов вследствие больших значений τ .

Если не все ударяющиеся молекулы адсорбируются, а некоторая их доля α отражается, то $\sigma = n(1 - \alpha)\tau$. Подставляя выражения для n и τ в формулу для числа адсорбированных на единицу площади молекул, получаем

$$\sigma = [Np\tau_0 \exp(Q/(RT))]/(2\pi MRT)^{1/2}. \quad (5.16)$$

Уравнение адсорбции при допущениях И.Ленгмюра: 1) значение теплоты адсорбции всех молекул, ударяющихся о свободную поверхность, одна и та же и не зависит от присутствия других адсорбированных молекул; 2) молекула, ударяющаяся об адсорбированную молекулу, немедленно возвращается в газовую фазу, приобретает вид $\sigma = \sigma_0 n\tau/(\sigma_0 + n\tau)$, или через степень покрытия: $\theta = \sigma/\sigma_0 = (n\tau/\sigma_0)/(1 + n\tau/\sigma_0) = k_n p/(1 + k_n p)$, где $k_n = (N/\sqrt{2\pi MRT})\tau/\sigma_0$. По этой модели адсорбированные молекулы остаются на своих местах в течение всего времени адсорбции, что не всегда соответствует реальной картине адсорбции.

Если молекулы, ударяющиеся о слой уже адсорбированных молекул, испытывают достаточно сильное притяжение, то могут выполняться условия для адсорбции более чем одного слоя, т.е. для полимолекулярной адсорбции. Уравнение БЭТ, описывающее полимолекулярную адсорбцию, было выведено С.Брунауэром, П.Эмметом и Е.Теллером. Ими предполагается, что в процессе образования слоя адсорбированные молекулы его не оказывают влияния друг на друга, а энергия адсорбции в пределах каждого из слоев постоянна. Выражение для σ в этом случае

$$\sigma = kp\sigma_0/(q-p)[1 + (k-1)p/q], \quad (5.16')$$

где $q = (\sigma_0\sqrt{2\pi MRT})/(N\tau)$, $k = \tau/\tau_1$, τ - время адсорбции молекул, непосредственно связанных с поверхностью; τ_1 - время адсорбции молекул, адсорбированных на первом и последующих слоях. Выражение для объема адсорбированных молекул будет следующим: $V = kpV_m/(q-p)[1 + (k-1)p/q]$. Здесь V_m - объем адсорбированного газа, когда вся поверхность адсорбента покрыта монослоем. При рассмотрении отдельной молекулы первого адсорбционного слоя трудно представить, что молекула второго слоя, расположенная на изолированной молекуле, связана настолько прочно, что теплота адсорбции имеет величину порядка теплоты испарения. Только в том случае, когда молекулы первого слоя имеют плотную двумерную упаковку (конденсированы), можно ожидать,

что теплота адсорбции следующих слоев молекул близка по величине к теплоте испарения жидкости.

Уравнение, описывающее адсорбцию в термодинамических величинах, было выведено Дж. Гиббсом [22] и может быть представлено в виде

$$\sigma = -\frac{c}{RT} \left(\frac{\partial j}{\partial c} \right)_s = -\frac{p}{RT} \left(\frac{\partial j}{\partial p} \right)_s, \quad (5.17)$$

где c - концентрация молекул в трехмерной (газовой) фазе; $(\partial j / \partial c)_s$ - частная производная от поверхностной энергии по трехмерной концентрации при постоянной величине поверхности S . Полагая адсорбированную фазу двумерным газом, можно написать уравнение Ван-дер-Ваальса для адсорбированного газа, которое может качественно описывать явления адсорбции и двумерной конденсации, когда силы притяжения между молекулами поверхности адсорбента становятся достаточно большими. Уравнения Ван-дер-Ваальса в виде, предложенном М. Фольмером, записывается следующим образом:

$$F(A - b_2) = RT. \quad (5.18)$$

Здесь F - двумерное давление (сила на единицу длины поверхности); b_2 - поправочный член для двумерного газа, аналогичный члену в уравнении Ван-дер-Ваальса ($b_2 = N/\sigma$); A - площадь поверхности на 1 моль двумерного газа. Учет поправочного члена обусловленного ван-дер-ваальсовыми силами притяжения, приводит к более сложному уравнению состояния двумерного газа

$$(F + \alpha_2/A^2)(A + b_2) = RT, \quad (5.18')$$

где $\alpha_2 = (\pi N^2 / (4d^4)) (3/4) \alpha^2 E$, α - поляризуемость, d - диаметр молекулы.

Поведение большинства адсорбируемых на поверхности молекул плохо описывается уравнением Ван-дер-Ваальса для двумерного газа в силу их анизотропности. Для изолированных адсорбированных молекул их ориентация относительно поверхности будет определяться поляризуемостью молекулы, в то время как в случае группы молекул силы Ван-дер-Ваальса будут стремиться расположить длинные молекулы параллельно друг другу, а плоские - ор-

ентировать параллельно их плоскости. Взаимная ориентация молекул сама по себе приводит к увеличению критической температуры двумерного состояния и благоприятствует конденсации. Однако взаимная параллельная ориентация диполей уменьшает взаимное притяжение молекул и препятствует конденсации. Дипольный момент у адсорбированных молекул может наводиться адсорбентом.

У адсорбентов с сильно развитой пористой поверхностью адсорбированные молекулы в углублениях окружены значительно большим числом поверхностных атомов, чем при адсорбции на плоской поверхности. Вследствие аддитивности сил Ван-дер-Ваальса теплота адсорбции в этом случае будет значительно больше, чем для ровной поверхности. Адсорбция в капиллярах может привести к тому, что теплота адсорбции молекул даже в последующих слоях адсорбированных молекул будет выше теплоты конденсации адсорбата.

Теплота адсорбции последующих слоев молекул может несколько увеличиваться, если молекулы нижележащего слоя поляризованы таким образом, что возможна индуцированная поляризация в следующих слоях. Заметных изменений размеров частиц при такой адсорбции не наблюдается: происходит заполнение микрокапилляров и микрошероховатостей поверхности частиц и увеличение диаметра частиц на несколько десятых нанометра. Существенное изменение физических и химических свойств поверхности частиц, которые могут сказываться на оптических свойствах последних и электрических явлениях, а также на протекании различных химических и фотохимических реакций.

Двумерное давление, создаваемое адсорбированными молекулами, может принимать весьма большие значения, поэтому давление на стенки адсорбента может приводить к структурным изменениям адсорбента, особенно, когда имеются капилляры, в которых происходит адсорбция. Капилляры могут расширяться, увеличивая пространство, доступное для адсорбата. Двумерное давление достигает особенно больших значений, когда происходит двумерная конденсация. Наблюдается набухание адсорбента, при котором объем системы может увеличиваться в несколько раз (даже в сотни раз). Многие вещества набухают при адсорбции воды: силикагель, желатина, шерсть, крахмал, древесный уголь, различные полимеры.

Н.И.Френкель рассматривал набухание как процесс осмотической природы, вызванный не потенциальными, а кинетическими силами, т.е. тепловым движением молекул наполнителя, и связанный не с уменьшением энергии, а с увеличением энтропии. Поверхность полимера играет в процессе набухания ту же роль, что и полупроницаемая мембрана в случае обычного осмоса. Проникновение наполнителя может иметь место при условии, что между молекулами обоого сорта существует определенное притяжение (вещество адсорбента смачивается). Следует отметить, что при отсутствии наполнителя изменение объема полимерного вещества адсорбента было бы связано с проявлением упругих сил, соответствующих изменению взаимной потенциальной энергии молекул. В присутствии наполнителя эти силы не имеют значения и упругое напряжение, вызванное набуханием, определяется относительно малым модулем упругости.

Для неполимеров этот процесс может происходить подобным же образом, если межмолекулярные силы взаимодействия вещества адсорбента по порядку величины близки к силе взаимодействия между молекулами адсорбента и адсорбата. Происходит как бы частичное растворение адсорбента в адсорбате.

§ 5.4. Гетерогенная конденсация

Атмосферные ядра, на которых конденсируется водяной пар, могут быть различной природы и обладать разными физико-химическими свойствами. Различают три основных типа ядер: гигроскопические, негигроскопические и смешанные. Они могут быть смачиваемыми и несмачиваемыми. Вещество смешанных ядер состоит из гигроскопического и негигроскопического материалов. Очевидно, что на начальной стадии конденсационного роста смешанные ядра будут вести себя как гигроскопические. Процесс гетерогенного конденсационного роста частиц можно разделить на три стадии: 1) повышение влажности среды до величины, когда происходит полимолекулярная адсорбция и конденсация в микрокапиллярах и на шероховатостях поверхности частиц, 2) обводнение ядра до превращения его в каплю насыщенного раствора, 3) рост капли раство-

ра. Если капелька формируется на растворимом ядре, то равновесная упругость пара у ее поверхности уменьшается на величину, зависящую от природы и концентрации растворяемого вещества. Для негигроскопических ядер процесс гетерогенной конденсации заканчивается обводнением ядра, после чего рост может идти только при влажности, превышающей влажность насыщения. Для смешанных ядер третья стадия конденсационного роста частиц быстро прекращается из-за недостатка растворимого вещества.

Выражение для равновесной упругости пара у поверхности капельки раствора впервые было выведено Х.Келером. По Б.Дж.Мейсону [70] оно имеет следующий вид:

$$p_r' = p_\infty [\exp 2\sigma' M / (\rho_B' R T r)] [1 + i m M / (W 4\pi r^3 \rho_B' (3-m))]^{-\rho_B / \rho_B'} \quad (5.19)$$

где p_r' - упругость пара у поверхности частицы с радиусом r ; p_∞ - упругость пара над плоской поверхностью; ρ_B - плотность воды; ρ_B' - плотность раствора, σ' - поверхностное натяжение раствора; m - масса растворяемого вещества в граммах; M - молекулярная масса воды; i - коэффициент Вант-Гоффа, зависящий от химической природы вещества частицы и степени диссоциации (т.е. от концентрации) растворяемого вещества; W - обратимая работа, затраченная на образование капли раствора. Весьма важны для процесса конденсации поверхностные свойства частиц: смачиваемость, электрическая структура и т.д. Учет этих свойств приводит к изменению величины работы образования капли.

Рассмотрим твердое сферическое ядро радиусом r_j , которое в результате конденсации молекул водяного пара растет и становится зародышем с радиусом $r_z > r_j$. В качестве меры смачиваемости используем угол смачивания φ , заключенный между поверхностью сконденсированной фазы и подстилающей поверхностью. Обозначим газообразную, жидкую и твердую фазы воды индексами л, б, т, а величины удельной поверхности энергии между фазами $\sigma_{лв}$, $\sigma_{вт}$, $\sigma_{тл}$ и граничные поверхности $S_{лв}$, $S_{вт}$, $S_{тл}$. Для сферического ядра $S_{вт} = S_{лт} = 4\pi r_j^2$.

Одним из эффективных механизмов конденсации водяного пара является конденсация на шероховатых поверхностях, происходящая при относительной влажности, значительно меньшей 100% [61,

64]. По М.Фольмеру работа образования зародышевой капли A_3^* есть разность между работой, затраченной на образование поверхности зародыша $A_я$, и работой, полученной при создании зародыша A_v , т.е.

$$A_3^* = A_я - A_v = \frac{4}{3} \pi r_3^2 \sigma_{пв} - 4 \pi r_я^2 (\sigma_{пт} - \sigma_{вт}) + \frac{8}{3} \pi \frac{r_я^3}{r_3} \sigma_{пв}. \quad (5.20)$$

Из условия равновесия поверхностных сил: $\sigma_{пт} = \sigma_{вт} + \sigma_{пв} \cos \varphi$ получаем

$$A_3^* = \frac{4}{3} \pi r_3^2 \sigma_{пв} - \frac{4}{3} \pi r_я^2 \sigma_{пв} (3 \cos \varphi - 2 r_я / r_3). \quad (5.20)$$

Для абсолютно смачиваемого ядра $\varphi = 0^\circ$, а для абсолютно несмачиваемого $\varphi = 180^\circ$. Более строгий вывод величины работы образования капли на ядре приводится, например, в монографии А.И.Русанова [82].

Из формулы (5.20) видно, что работа образования капли на полностью несмачиваемом ядре ($\varphi = 180^\circ$) по сравнению со смачиваемым существенно увеличивается.

Скорость гетерогенного образования капель с участием водонерастворимых частиц согласно Н.Флетчеру описывается выражением (5.4) для гомогенного образования капель

$$I = 4 \pi K r_я^2 \exp [- (\Delta \Phi_3 / (k T))],$$

где $r_я$ — радиус аэрозольной частицы; $K = c_1' \omega (\sigma_{вп} S_3 / (\pi k T))^{1/2}$; S_3 — площадь поверхности кристаллического зародыша на водонерастворимом субстрате; c_1' — число отдельных молекул водяного пара, адсорбированных единицей площади поверхности; ω — частота столкновений молекул воды на единицу площади поверхности конденсационной фазы. Вблизи 0°C кинетический фактор изменяется от 10^{24} до 10^{27} в зависимости от адсорбирующей эффективности частиц относительно водяного пара. Изменение свободной энергии при образовании зародыша на нерастворимой частице

$$\Delta \Phi_3 = [16 \pi \sigma_{вп}^2 M_6^2 / (3 \rho_6^2 R^2 T^2) (\ln(p/p_\infty))^2] f(m, x),$$

где $x = r_я / r_3$; $r_3 = 2 \sigma_{вп} M_6 / [\rho_6 R T (\ln(p/p_\infty))]$,

$$f(m, x) = \frac{1}{2} + \frac{1}{2} \left[(1 - mx) / U \right]^3 + \\ + \frac{1}{2} x^3 \left\{ 2 - 3[(x - m) / U] + [(x - m) / U]^3 \right\} + \frac{3}{2} mx^2 \left\{ [(x - m) / U] - 1 \right\};$$

$U = (1 + x^2 - 2mx)^{1/2}$ и $m = \cos \theta$. При полной смачиваемости частицы $\theta = 0$, $m = 1$, $r_3 = r_{\text{я}}$, $\Delta \Phi_3 = 0$, и критическое пересыщение получается из уравнения Кельвина. Размеры капель на ядрах конденсации определяются не только физико-химическими свойствами ядра и величиной относительной влажности, но и тем, как меняется влажность воздуха во времени [86, 96]. Если за начало отсчета первой стадии роста частиц принять момент достижения концентрацией водяных паров в среде равновесного значения над плоской поверхностью насыщенного раствора вещества ядра c_n , то $\tau = (c_n / \beta) (2M / (\rho R T)) (\sigma / r_c)$, где β — скорость увеличения концентрации водяных паров в среде ($\text{г} / (\text{см}^3 \cdot \text{с})$); r_c — начальный радиус ядра. Оценка времени осуществления второй стадии τ_2 требует знания количества влаги m , которое может поглотить частица до полного ее растворения, т.е. знания радиуса полностью обводненного ядра r_m . Этот радиус определяется как $r_m = r_c \sqrt[3]{k_c}$, где k_c — коэффициент, учитывающий растворимость вещества частицы и изменение плотности. По Н.А.Фуксу для частиц с радиусом в диапазоне 10^{-4} — 10^{-7} см применима [103] формула

$$\frac{dr}{d\tau} = \frac{\varphi \alpha}{\rho_8} \Delta c, \quad (5.21)$$

где φ — четвертая часть средней абсолютной скорости молекул пара; α — коэффициент конденсации; ρ_8 — плотность воды; разность концентраций $\Delta c = \beta \tau$, откуда $\tau_2 = \sqrt{2 \rho_8 r_c (\sqrt[3]{k_c} - 1) / (\varphi \alpha \beta)}$.

Изменение поверхностных свойств капли может как замедлить, так и ускорить протекание первых двух стадий: 1) уменьшение σ ускоряет процесс, 2) увеличение поверхностного сопротивления проникновению молекул воды в объем ядра (α) замедляет процесс. Время протекания третьей стадии определяется с помощью ранее приведенной формулы Н.А.Фукса, в которой $\Delta c = \beta (\tau_1 + \tau_2 + \tau_3) - k(1 - r_m^3 / r^3)$. Расчеты τ_1, τ_2, τ_3 показыва-

ют, что τ_3 всегда значительно меньше времен первых двух стадий роста капли (доли секунды), тогда как τ_1 и τ_2 — величины одного порядка (сотни секунд). Для движущихся воздушных масс такая значительная задержка в установлении равновесного размера капли может существенно влиять на пространственную структуру аэрозолей.

§ 5.5. Эмпирические формулы роста гигроскопических и смешанных аэрозольных частиц при увеличении влажности

Наиболее простым и относительно изученным типом зависимости микроструктуры аэрозолей от величины относительной влажности является случай, относящийся к росту гигроскопических частиц при увеличении влажности. Классическим примером роста гигроскопических аэрозольных частиц при изменении влажности могут служить морские аэрозоли, диспергированная фаза которых состоит в основном из NaCl [188] и сульфатов.

Неоднократно проводились расчеты размеров капель растворов различных гигроскопических веществ для разных величин относительной влажности, которые показывают удовлетворительное согласие с экспериментальными измерениями равновесных радиусов частиц из одного вещества [23, III, 154, 196]. Например, расчетные величины относительной влажности, при которых происходит переход частиц в капельное состояние, следующие: NaCl — 78, $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ — 73, NH_4Cl — 86, MgSO_4 — 85, NaNO_3 — 78% [46].

Однако в реальных условиях, в частности в смогах, практически нет частиц, состоящих из одного химического соединения, поэтому эмпирические формулы могут точнее описывать рост реальных аэрозольных частиц, чем теоретические. В последние годы были разработаны методы, позволяющие вводить в основное уравнение термодинамического равновесия между сферой с жидкой оболочкой и окружающим сферу влажным воздухом эмпирические поправки, расширяющие возможности оценок массы, размера, средней плотности частиц и среднего эффективного показателя преломления вещества как функций относительной влажности [133, 173, 187, 227].

В общем виде эмпирическая формула термодинамического равновесия сферы с окружающим влажным воздухом записывается формой:

$$\frac{p_r}{p_g} + X = \frac{\alpha_{вр}}{\alpha_{ва}} \exp \left[2\sigma m_g (1+Y) / (\rho_g R_g T r) \right], \quad (5.22)$$

где $\alpha_{ва}$ - водная активность жидкости вещества частицы для плоской поверхности и $\alpha_{вр}$ - для поверхности части при давлении водяного пара p_g и температуре T ; X - представляет собой поправочную функцию $c p_r / (1 - p_r / p_g) p_g$, где c изменяется от 0,002 до 0,008 в диапазоне изменения температуры от +30 до -30°C, Y - эмпирическая поправка в экспоненциальном выражении, $\alpha_{вр} / \alpha_{ва} = \alpha_g + Z$ (Z - эмпирическая поправка, изменяется от 0,004 $(1 - \alpha_g)$ до 0,01 $(1 - \alpha_g)$ в диапазоне температур +30 - -30°C). Основную роль в этой эмпирической теории играет понятие коэффициента возрастания массы для описания водной активности. Причем рассматриваются четыре различных случая обводненных частиц: 1) частица, состоящая из одного растворимого в воде соединения (NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, MgCl_2 и т.д.); 2) частица, состоящая из смеси растворимых веществ; 3) частица, состоящая из нерастворимой и растворимой частей, покрытая водной оболочкой при идеализированных условиях; 4) частица, покрытая водной оболочкой в реальных условиях.

Для первого простейшего случая возможно четыре эквивалентных определения α_g , содержащих разные эмпирические коэффициенты: $\alpha_g = n_g / (n_g + i n_c)$; $\alpha_g = [n_g / (n_g + n_c)]^{\Phi_a}$; $\alpha_g = \lambda_g n_g / (n_g + n_c)$; $\alpha_g = \exp(-\Phi \lambda n_c) / n_g$, где n_g - число молей воды; n_c - число молей сухого растворимого вещества; Φ_a - кажущийся осмотический коэффициент; λ_g - коэффициент активности воды; Φ - фактический осмотический коэффициент; i - фактор Вант-Гоффа; λ - число молей ионов из одного моля сухого растворимого вещества (коэффициент диссоциации). Коэффициенты i и Φ для разных химических соединений табулированы. Описание α_g через отношение массы твердого вещества m_c к массе конденсированной воды производится с помощью двух эмпирических параметров: $\eta_c = \Phi \lambda M_g / M_c$ и $\mu_c = i M_g / M_c$ - соответственно экспоненциально-

го и линейного коэффициентов возрастания массы. Выражения α_B как функции концентрации раствора m_c/m_B через параметры η_c и μ_c имеют вид $\alpha_B = \exp(-\eta_c m_c/m_B)$ и $\alpha_B = (1 - \mu_c m_c/m_B)^{-1}$. Величины α_B и m_B/m_c экспериментально измеряются, что позволяет табулировать параметры η_c и μ_c , которые зависят от α_B определенным образом для каждой соли.

При заданных температуре T и давлении p величина α_B прямо пропорциональна количеству воды, приходящейся на единицу массы сухого растворимого вещества. Причем при бесконечном разбавлении $\alpha_B = 1$, фактический осмотический коэффициент $\Phi = 1$ и фактор Вант-Гоффа $i = 2$. Тогда $\eta_c^0 = \eta_c (\alpha_B = 1)$; $\mu_c^0 = \mu_c (\alpha_B = 1)$ и $\eta_c^0 = \mu_c^0 = 2 M_B / M_c$.

П.Винклером использовалось несколько иное аппроксимационное выражение для α_B : $\alpha_B \cong 1 - \alpha m_c / m_B$, предполагающее, что α постоянно и определяется как $\alpha = i M_B / M_c$ подобно линейному коэффициенту возрастания массы M_c .

Для случая смеси растворов предполагается, что каждая соль в растворе ведет себя независимо от присутствия других солей. Тогда все выражения имеют такой же вид, но используются усредненные величины $2, \Phi, i, M_c, \eta_c, \mu_c$, а $\bar{m}_c, \bar{n}_c$ представляют суммы m_{ci}, n_{ci} по всем компонентам раствора.

При описании идеализированного покрытия водной оболочкой неполностью растворимой частицы предполагается, что можно пренебречь внутрифазовыми явлениями между растворимым и нерастворимым веществом частиц и присутствием поверхностно-активных веществ. В этом случае в выражениях для α_B вместо m_c вводится величина m_0 , равная сумме масс растворимого и нерастворимого вещества частиц.

Для описания реального обводнения аэрозольной частицы в выражения для η и μ вводят поправочный эмпирический коэффициент β . Величина поверхностного натяжения раствора частицы может быть выражена в виде следующей эмпирической формулы: $\sigma_c = \sigma_B(T) + b m_c / m_B$, где $\sigma_B(T)$ - поверхностное натяжение чистой воды при температуре T , а b примерно равна 0,02 Н/м (для NaCl $b = 0,0276$ Н/м, для $(NH_4)_2 SO_4$ $b = 0,0164$ Н/м). Зависимость σ_B от температуры имеет вид $\sigma_B(T) = \sigma_B(T_0) + \alpha (T_0 - T)$, где $\sigma_B(T_0 = 273, 16 \text{ K}) = 0,0756$ Н/м, $\alpha = 1,53 \times$

$\times 10^{-5}$ Н/(м·град) в диапазоне изменения температур от -10 до $+30^\circ\text{C}$. Зависимость σ_c от наличия поверхностно-активных веществ выражается фактором λ_σ . Предполагается, что объем частицы с конденсированной водой равен сумме объемов вещества и конденсированной воды. Тогда очевидно, что

$$r = r_0 [1 + (\rho_0/\rho_B)(m_B/m_0)]^{1/3}. \quad (5.23)$$

Окончательное выражение для $f = p_r/p_B$ приобретает вид

$$f = \frac{\exp \left\{ \frac{(2m_B \lambda_\sigma / (\rho_B R_B T)) [\sigma_B(T_0) + \alpha(T_0 - T) + b(m_c/m_0)(m_B/m_0)]}{r_0 [1 + (\rho_0/\rho_B)(m_B/m_0)]^{1/3}} \right\}}{[1 - \mu/(m_B/m_0)]}$$

Это уравнение справедливо, когда $\alpha_B \geq \alpha_{Bn}$, т.е. для величины α_B , при которой достигается полное покрытие частицы водной оболочкой. Для оценки этой величины можно использовать соотношение $m_B(\alpha_{Bn})/m_0 = \alpha \rho_B/\rho_0$, причем для практических целей достаточно считать $\alpha = 1$. Порог водной активности соответствует наибольшей водной активности, при которой линейный коэффициент возрастания массы μ достигает относительного максимума, т.е. момента, когда растворимое вещество частицы полностью растворилось.

При более низких величинах влажности f и соответственно величины α_B справедливо уравнение адсорбции БЭТ, которое Г.Хенел приводит к виду $m_B/m_0 = \mu \alpha_B / (1 - \alpha_B)$, подразумевая, что $f = \alpha_B$, а μ — линейный коэффициент возрастания массы. Для переходного режима $\alpha_{Bn} - \Delta \alpha_{Bn} \leq \alpha_B \leq \alpha_{Bn}$ вводится поправка на кривизну (для частиц меньше 0,1 мкм) $\delta(\alpha_B) = \delta(\alpha_{Bn}) \alpha_B / \alpha_{Bn}$. При значениях относительной влажности, близких к значениям упругости насыщения водяного пара, в уравнение термодинамического равновесия для частицы вводится поправка в показатель экспоненты:

$$f = \exp \left\{ \frac{2V_B \lambda_\sigma [\sigma_B(T_0) + \alpha(T - T_0) + b(m_c/m_0)(m_0/m_B)]}{R_B T r_0 [1 - (\rho_0 - \rho_B)/(m_0/m_B)]^{1/3}} - \eta \frac{m_0}{m_B} \right\}. \quad (5.24)$$

Размеры аэрозольных частиц сферической формы определяются из полученных формул с помощью выражения

$$r \approx r_0 \left[1 + (\rho_0/\rho_s) \mu(f) f / (1-f) \right]^{1/3} \quad (5.25)$$

в предположении справедливости равенства $f = \alpha_s$ и пренебрежения влиянием кривизны поверхности частицы, т.е. для $f \leq 0,90$, $0,95$ и $r_0 \geq 0,1$ мкм.

С учетом влияния кривизны поверхности частицы и в предположении $f = \alpha_s$ имеем

$$r \approx r_0 \left\{ \left[1 + \frac{\rho_0}{\rho_s} \mu(f) \frac{f}{1-f} \right]^{1/3} - \frac{2\sigma V_s}{R_s T r_0 (1-f)} \left(1 + \frac{\rho_0}{\rho_s} \mu(f) \frac{f}{1-f} \right)^{-1/3} \right\}. \quad (5.25')$$

Применимость этой формулы значительно шире: для $0,70 < f < 0,99$ и $r_0 > 0,04$ мкм.

Простое эмпирическое выражение для зависимости r от f предложено Ф.Кастаном:

$$r = r_0 (1-f)^{-\epsilon}. \quad (5.26)$$

Оно неоднократно использовалось для расчетов метеорологической дальности видимости при разной влажности. Показатель степени ϵ относительно слабо зависит от размера частицы, относительной влажности и природы частиц. Для разных моделей аэрозолей Г.Хенелом были получены значения ϵ в диапазоне $0,18-0,285$ [173].

В работе [196] в качестве эмпирической формулы для определения равновесного радиуса частиц r_f при относительной влажности f , имеющих радиус сухого ядра r_d , предложено выражение $r_f = \alpha r_d^\beta$, где α и β определяются природой вещества величиной влажности. Проверка этой формулы для 19 электролитов (NaCl , NH_4NO_3 , CaCl_2 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и т.д.) в диапазоне влажности $81-99,5\%$ показала, что ошибки расчетов радиуса частиц меньше 5% .

Для многокомпонентных систем экспериментально было показано существование как положительных, так и отрицательных отклонений от правила аддитивности [23, 196].

§ 5.6. Образование ледяных частиц в атмосфере

Фазовые переходы воды в атмосфере происходят в основном при отрицательных температурах. Прямое образование льда, т.е. гетерогенная кристаллизация водяного пара, в реальной атмосфере явление, вероятно, невозможное. Даже при температурах до -20°C значительная часть облаков состоит либо из переохлажденных водных капель, либо из одновременно сосуществующих водных капель и ледяных кристаллов. Это свидетельствует не только о гетерогенном характере образования ледяных частиц в атмосфере, но и о том, что только часть аэрозольных частиц служит активными ядрами образования ледяных кристаллов. При понижении температуры воздуха концентрация активных ядер увеличивается по экспоненте: $n = n_0 \exp(\beta \Delta T)$, где $\beta = 0,6 \text{ град}^{-1}$, $\Delta T = 273\text{K} - T$, причем пространственные вариации активных ядер конденсации относительно невелики [105]. Различные частицы способствуют образованию льда при разных температурах. Известно, что возможна активизация ядер при низких (-40°C) температурах и пониженной влажности (но не менее 50%).

Гетерогенное образование льда может осуществляться различными способами:

- 1) сублимацией молекул водяного пара на твердой частице с образованием ледяного зародыша;
- 2) конденсацией водяного пара на ядре с последующим замерзанием;
- 3) нуклеацией при иммерсионном замерзании, когда активное ядро полностью погружено в каплю;
- 4) контактной нуклеацией при столкновении переохлажденной капли с ядром.

Степень влияния различных примесей и частиц на температуру замерзания капель определяет их льдообразующую активность. Наибольшее значение температуры, при которой образуется ледяная фаза - предельная или пороговая температура активизации вещества. Было обнаружено, что льдообразующая активность всех веществ имеет две пороговые температуры, причем более высокая соответствует пересыщению паров воды относительно водной поверхности, а

другая — относительно льда. Экспериментально также установлено, что основным процессом гетерогенного образования ледяных частиц является двухстадийный процесс: конденсация — замерзание [73, 95].

Наиболее сложной проблемой оказалась задача выявления основных требований, обуславливающих активное льдообразование на частице. Так как скорость гетерогенного образования льда определяется энергией, необходимой для образования ледяного зародыша размером больше критического, то любая частица будет способствовать изменению фазового состояния путем предоставления устойчивой поверхности, на которой может расти зародыш, снижая тем самым величину энергии образования устойчивого ядра [105]. Следовательно, для сублимационного образования ледяной частицы необходимо условие водонерастворимости твердого ядра. Для ядра замерзания прямой зависимости пороговой температуры кристаллизации от величины растворимости вещества ядра не наблюдается. В.Я. Никандров показал, что образование льда на поверхности растворимой подложки имеет место при достижении температур, соответствующих образованию эвтектики, т.е. смеси ледяных кристаллов и кристалликов подложки без нарушения структуры.

По некоторым данным вокруг растворенных гидрофильных молекул наблюдается тенденция упрочнения молекулярной структуры воды, причем образовавшийся вокруг молекулы "айсберг", может иметь льдоподобную структуру и служить "молекулярным ядром замерзания".

Очевидной характеристикой, влияющей на льдообразующую активность частицы, является ее размер. При сублимации льдообразующая активность частиц падает с уменьшением размера частиц для $r \leq 0,1$ мкм, а при замерзании это явление наблюдается для частиц с $r = 0,03$ мкм. Но определяющими льдообразующую активность частиц свойствами являются свойства их поверхности, в частности характеристики межфазной границы раздела, соответствующей $m = \cos \theta$, (θ — угол смачивания) при гетерогенной конденсации. По Н. Флетчеру для сублимации $m = (\sigma_p - \sigma_a) / \sigma_{ap}$, а для замерзания $m = (\sigma_v - \sigma_a) / \sigma_{av}$, где $\sigma_p, \sigma_a, \sigma_v$ — удельные поверхностные энергии на границах раздела частица-пар, лед, вода соответственно, а σ_{ap}, σ_{av} — на границах раздела лед-пар, лед-

жидкость. Для неактивных ядер $m = -1$, а для высокоэффективных $m = +1$. Скорости льдообразования по Н.Флетчеру будут определяться: для процесса непосредственной кристаллизации на сферическом ядре формулой

$$I = K_1 r_a^2 \exp[-\Delta\Phi_3 f_1(m, x)/(kT)], \quad (5.27)$$

где $K_1 \approx 10^{26} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $\Delta\Phi_3 = 4\pi\sigma_{\text{лп}} r_3^2/3$, $f_1(m, x)$ — фактор, зависящий от свойств ядра; $x = r_a/r_3$, а $r_3 = 2M_B\sigma_{\text{лп}}/[\rho_A RT(\ln \frac{p}{p_\infty})]$; для двухстадийного процесса конденсия-замерзание

$$I = K_2 r_a^2 \exp[-\Delta\Phi^*/(kT)] \exp[-f_1(m, x)\Delta\Phi_3/(kT)], \quad (5.28)$$

где $K_2 \approx 10^{28} \text{ см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$, $\Delta\Phi^*$ — приблизительно равно энергии активизации, необходимой для самодиффузии молекул в жидкости; $r_3 = (2\sigma_{\text{лв}} M_B / \rho_A) \int_{T_0}^{T_1} ((L_c - L_n)/T) dT$, где L_c — скрытая теплота сублимации, L_n — скрытая теплота испарения, $T_0 = 273\text{К}$.

Следовательно, при льдообразовании необходимо, чтобы свободная энергия, связанная с границей раздела между частицей и льдом, была по возможности малой.

Это условие определяется химической и кристаллографической природой льдообразующего вещества. Так как решетка льда скреплена водородными связями, желательно, чтобы на поверхности зародыша имелись водородные связи с той же прочностью и полярностью, что и между молекулами во льду, и чтобы молекулы, образующие водородные связи, имели вращательную симметрию, потому что такие молекулы обязательно будут направлять свои H -связывающие группы к поверхности (например, водородные связи органических веществ и гидроксильных групп каолинита и других силикатов).

Кристаллографическое сходство льдообразующего вещества предполагает набор атомов в решетке, близкий по геометрическому расположению молекул воды в какой-либо плоскости кристалла льда с низким индексом, близкие длины связей и углы связей, обеспечивающие атомное соответствие на границе раздела подложки и льда. Благодаря этому возможно эпитаксиальное или ориентаци-

рованное нарастание льда на подложке. Если имеются различия, то решетки льда либо подложки могут упруго деформироваться для соответствующего сцепления с другой решеткой, что предполагает относительно низкий модуль упругости второго рода для подложки. Большое кристаллографическое различие будет приводить к возникновению на границе раздела фаз дислокаций, что будет повышать удельную поверхностную энергию σ_s . В этом случае пограничная зона между ледяным зародышем и поверхностью субстрата может быть представлена состоящей из отдельных участков хорошего кристаллографического соответствия, ограниченных линейными дислокациями.

Хотя кристаллографическая природа органических веществ и льда различна, однако В.Гартеном и Р.Хэдом были выделены четыре типа кристаллических структур органических веществ с льдоподобными пространственными схемами водородных связей, способных повысить температуру замерзания капель: 1) кристаллическая структура, в которой водородные связи, находящиеся на одинаковой глубине от поверхности, расположены так, что они с определенной периодичностью (4:1, 1:1) повторяют расположение H -связей в кристаллах льда; 2) структуры, в которых схема H -связей гексагональна и совпадает с кристаллической структурой льда на базальной поверхности; 3) небольшие кластеры H -связей в структуре, находящиеся на расстоянии, близком к расстоянию между атомами кислорода в кристалле льда; 4) произвольно расположенные H -связи, концентрация которых оптимальна.

Вместе с тем на основании большого числа опытов Д.Лодж и Ф.Парунго пришли к выводу, что льдообразующая активность органических веществ может быть предсказана без учета их кристаллографической природы, а только на основе их молекулярной структуры.

Как уже отмечалось, существуют разные способы инициирования образования ледяной фазы. Если аэрозольная частица окружена влажным воздухом, то в этом случае происходит адсорбция молекул воды из окружающей газовой фазы на активных центрах сухой поверхности частицы, образуя двумерные участки воды, которые при более высоком давлении пара растут, превращаясь в многослойные трехмерные структуры. Чем крупнее эти структуры, тем выше заро-

дышеобразующая способность частиц. Для превращения этих скоплений в лед требуется среда, насыщенная относительно воды, если температура среды выше критической. Причем для каждого вещества характерна своя температура льдообразования, которая определяется химической и кристаллографической природой льдообразующих частиц, а также наличием активных центров на их поверхности — гидрофильных центров на преимущественно гидрофобной поверхности — и дефектов поверхности (дислокаций).

Когда аэрозольная частица окружена переохлажденной каплей, после захвата ее этой каплей или после конденсации водяного пара на ней молекулы воды обладают уже определенным структурным расположением — скоплением молекул, которое тем отчетливей выражено, чем ниже температура. Стабилизация скоплений молекул воды ($\tau \approx 10^{-11} + 10^{-10}$ с) может происходить также путем адсорбции молекул воды активными центрами поверхности частицы.

Г.Эдвардс и Л.Ивенс на основе экспериментальных исследований предположили, что образование льда в переохлажденной воде зависит от характера развития участков адсорбированного мономолекулярного слоя воды на твердой поверхности частиц. Мономолекулярный слой будет относительно беспорядочным с большой свободой перемещения молекул воды вследствие поверхностной диффузии при температуре выше характеристической, если поверхность частицы имеет умеренное сродство к воде и в основном гидрофобна. Ниже этой температуры при условии кристаллографического подобия твердая поверхность способна постепенно преобразовывать беспорядочный мономолекулярный слой в кристаллическое льдоподобное состояние (2М-лед). Это льдоподобное состояние стабилизируется преимущественно латеральными (боковыми) водородными связями и закрепляется на поверхности ее активными центрами. Дальнейшая нуклеация льда происходит лишь с очень небольшим переохлаждением или без него. Если твердая поверхность имеет сильное сродство к воде из-за наличия полярных групп, избыточного числа водородных связей или сильно гидратированных катионов, то адсорбированный слой может приобрести крепко спаянную структуру, которая непригодна для образования 2М-льда. В этом случае должен образоваться второй адсорбированный, достаточно неупорядоченный слой, чтобы произошел переход в 2М-лед.

Молекулярная модель образования льда на поверхности с использованием представлений о кластерах была разработана Р.Пламмером, Б.Хейлом и др. [140, 168]. Предполагалось, что молекулы воды связываются водородными связями, кластеры имеют хорошо выраженную структуру, внутренние свойства молекул влияют на образование кластеров, время жизни кластеров достаточно велико, чтобы можно было охарактеризовать их колебательный спектр, кластеры на поверхности и кластеры в газовой среде ведут себя, как смесь невзаимодействующих между собой идеальных газов, структура кластера на льдоподобной поверхности не сильно изменяется связью с поверхностью. Свободная энергия формирования кластера с уменьшением температуры возрастает, а скорость нуклеации уменьшается, так как уменьшается поток молекул к поверхности кластера. Эффективность льдообразования, вероятно, определяется возможностями возникновения кластеров в первом адсорбированном слое благодаря определенному расположению центров адсорбции. Для образования кластера энергетически благоприятно условие примерного равенства теплоты адсорбции отдельной изолированной молекулы энергии отдельной водородной связи. Тогда вокруг первой адсорбированной молекулы образуется кластер из пяти молекул, имеющий льдоподобную структуру. Вместе с тем А.Цетльмейер полагает, что для эффективного льдообразования необходимо, чтобы адсорбированная молекула воды в первом монослое не имела связи с другими молекулами (площадь миграции $\sim 1,2 \cdot 10^{-14}$ см²). При регулярной адсорбции молекул на всей поверхности адсорбента рост кластеров замедляется, так как молекулы воды прежде чем адсорбироваться, должны быть ориентированы определенным образом к адсорбированной пленке. Более выгодна неравномерная адсорбция около специфических точек в виде островков полислоев. А.Цетльмейер считает, что активные центры поверхности распространяют свое силовое поле в глубину адсорбированных слоев, причем наблюдается усиление взаимодействия в следующих за первым монослоем слоях молекул. Из изотерм адсорбции воды на различных поверхностях им были получены низкие значения энергии адсорбции и высокие — энтропии, что свидетельствует о высокой подвижности молекул адсорбированной воды в первом слое. Форма изотерм адсорбции при температуре выше 6,5°C для AgI показывает, что вна-

чале формируется жидкая фаза, а при некотором давлении наблюдается фазовый переход в кристаллическое состояние. По А.Цеттльмейеру для активного льдообразования необходимо, чтобы теплота адсорбции была меньше теплоты конденсации; теплота смачивания должна возрастать при увеличении заполненности монослоя. Оптимальным условием ядрообразования является также наличие парных соседствующих гидроксидов.

Расчеты формирования кластера на поверхности показывают, что если энергия взаимодействия кластер - поверхность меньше $2,0 \cdot 10^{-20}$ Дж, то структура однослойного кластера менее стабильна, чем многослойная структура. Следовательно, для гидрофобной поверхности многослойные кластеры в силу большей устойчивости будут преобладать, и их рост перпендикулярен поверхности. Молекуле воды над базисной плоскостью льда энергетически выгодно ориентироваться одним протоном к поверхностной молекуле так, чтобы строилась правильная решетка гексагонального льда. Энергия связи для такой конфигурации получается равной $5,5 \cdot 10^{-20}$ Дж. Если оба протона направлены к поверхности, то энергия связи уменьшается до $4,7 \cdot 10^{-20}$ Дж. Во льду отсутствуют изолированные места сильной связи, выделенные областями с отсутствием связи. Вся поверхность притягивает молекулы, которые находятся в состоянии физической адсорбции и могут продвигаться к местам более сильной связи, преодолевая энергетический барьер $1,11 \times 10^{-20}$ Дж. И, следовательно, основную роль в образовании кластера на поверхности или роста кристалла льда по Р.Пламмеру играет поверхностная диффузия.

Так как каждое ядро в капле имеет свою характеристическую температуру замерзания, то температура замерзания капли определяется частицей, обладающей наивысшей характеристической температурой (сингулярная гипотеза). Учитывая, что концентрация льдообразующих ядер $n = n_0 \exp(\beta \Delta T)$, и вероятность содержания в капле объемом V по крайней мере одного эффективного ядра при $\theta = -\Delta T$ определяется как $1 - e^{-n(\theta)V}$, процесс замерзания можно описать соотношением

$$\ln(N_\theta / N_0) = -n_0 V \exp(-\theta \beta), \quad (5.29)$$

откуда видно, что число замерзших ядер не зависит от скорости охлаждения и постоянно, если переохлаждение постоянно.

Ж.Дюфур и Р.Дефей, предполагая, что при данной температуре все ледяные зародыши, образовавшиеся в совокупности водяных капель одинакового размера, имеют равную вероятность достичь размера критического зародыша в результате случайных флуктуаций отдельных молекул в воде и что природа присутствующих посторонних частиц не играет существенной роли (статистическая гипотеза), получили выражение такого же вида [148].

Экспериментальные данные показывают необходимость предположения наличия совокупности ядер с собственными характеристическими диапазонами температур замерзания, причем вероятность льдообразования за счет каждого ядра является функцией температуры переохлажденной воды. Это качественно согласуется с механизмом замерзания Г.Эдвардса и Л.Ивенса.

Инициирование льдообразования при контакте частицы с водной каплей более эффективно, чем в случае ее погружения в каплю. Н.Флетчер полагает, что это объясняется частичной растворимостью вещества, причем вода избирательно вытравливает наиболее активные центры на поверхности частицы.

Однако согласно Л.Ивенсу, более высокую эффективность контактного замерзания капель можно объяснить адсорбционной моделью, предположив, что частица, погруженная в переохлажденную воду, может иметь прочно адсорбированный слой, который непригоден для превращения в 2М-лед. В начальный период контакта, продолжительность которого равна периоду вращения молекул воды, может образоваться разупорядоченный адсорбированный слой, который легче трансформируется в 2М-лед.

Определенную роль в процессе льдообразования играет также электрическая природа поверхности частицы и наличие примесей на поверхности и в переохлажденной воде. Для льдообразования энергетически благоприятна совокупность узлов атомной решетки, содержащая приблизительно равные количества положительно и отрицательно заряженных частиц, так как в этом случае диполи воды будут иметь произвольную ориентацию. Экспериментально было показано, что эффективность нуклеации наибольшая вблизи изоэлектрической точки. Кроме того, на эффективность льдообразования

влияет различная поляризуемость ионов подложки, благодаря которой на поверхности образуется двойной электрический слой, что сказывается на характере взаимодействия молекул воды с подложкой, а следовательно, на величине поверхностной энергии подложки и условиях ее смачивания. Попадая в поверхностный слой, отделившиеся от кристалла, ионы понижают энергию поверхностного натяжения, чем способствуют замерзанию капли.

Влияние примесей на эффективность льдообразования зависит от концентрации и типа примесей. Известно, что ионы вследствие их размеров и сильного радиального электрического поля могут разрушать структуру воды вне адсорбционного слоя путем разрыва водородных связей и образования гидратных оболочек, препятствуя этим образованию льда. Вместе с тем примеси в решетке подложки могут улучшать кристаллографическое соответствие ее решетке льда, одновременно повышая эффективность льдообразования. Некоторые примеси способствуют возникновению активных центров, в частности в результате реакций на поверхности субстрата. Например, добавление 0,6% KNO_3 к AgI увеличивает интенсивность адсорбции воды в десятки раз. Активные центры образуются также при загрязнении подложки молекулами поверхностно-активных веществ, а также гидрофобной поверхности гидрофильными примесями. Однако адсорбция поверхностных газов и паров, например таких, как SO_2 , NH_3 , NO_2 , активными центрами на поверхности льдообразующих частиц заметно уменьшает их эффективность. "Отравляют" активные центры также растворенные в капле вещества, особенно различные соли. В отсутствие химических или других взаимодействий при концентрациях растворимого вещества, меньших 10^{-3} моль/л, влияние их на эффективность льдообразования не наблюдается.

Увеличение льдообразующей эффективности некоторых веществ при облучении их ультрафиолетовым светом или гамма-лучами связано с возникновением новых активных центров.

Г л а в а 6

КОАГУЛЯЦИОННЫЙ И КОНДЕНСАЦИОННО-КОАГУЛЯЦИОННЫЙ МЕХАНИЗМ РОСТА ЧАСТИЦ

Коагуляция аэрозольных частиц в атмосфере является важнейшим физическим механизмом формирования спектра размеров атмосферных аэрозолей. Определение роли коагуляции в процессах трансформации аэрозолей затруднено тем, что практически всегда в атмосфере действуют одновременно несколько механизмов роста частиц и их удаления из атмосферы. Взаимодействие этих процессов не аддитивное. Кроме того, и сам механизм коагуляции весьма сложен. Различные физические процессы эффективно способствуют или препятствуют коагуляции аэрозольных частиц разных размеров. Основные из них следующие.

Случайные флуктуации плотности и средней скорости молекул воздуха приводят мелкие частицы ($r < 1$ мкм) в нерегулярное (броуновское) движение, в результате которого происходят взаимные столкновения частиц и их (броуновская) коагуляция [180].

Броуновское движение частиц приводит их к броуновской диффузии и способствует осаждению частиц на более крупные объекты. Этот процесс является основной причиной сухого вымывания мелкодисперсной фракции аэрозолей. Коагуляция в результате броуновской диффузии возможна на крупные частицы атмосферной пыли, облачные частицы и частицы осадков, движущиеся под действием силы тяжести. В случае падающих с относительно большой скоростью частиц мелкие частицы коагулируют в результате одновременного действия броуновской диффузии и конвективного переноса воздушным потоком, обтекающим крупные частицы. Это случай кон-

вективной броуновской диффузии. Безынерционная неброуновская ($r < 1$ мкм) частица должна обойти крупную вместе с обтекающим ее воздухом. Однако вследствие конечных размеров частиц нормальная составляющая скорости воздуха на расстоянии радиуса малой частицы от поверхности большой не будет равна нулю и возможно "зацепление" мелкой частицы за крупную. Так как сила тяжести, действующая на падающие частицы, направлена против конвективного переноса мелких частиц воздухом, обтекающим крупную частицу, то эффективность конвективной броуновской коагуляции несколько уменьшается. Это влияние седиментации осаждающихся частиц по величине одного порядка с влиянием эффекта зацепления. Поскольку гидродинамическое поле крупной частицы неоднородно, на движение мелких частиц в этом поле всегда будет оказывать влияние их инерция.

Возможны два режима движения под влиянием инерции в неоднородном поле среды: докритический, когда поведение частиц аналогично поведению воздушных частиц, обтекающих поверхность крупной частицы, и сверхкритический, когда влияние сил инерции столь велико, что траектории мелких частиц пересекают поверхность больших. При сверхкритическом режиме наблюдается еще один механизм коагуляции — инерционное осаждение. Эти три процесса действуют совместно при явлениях гравитационной коагуляции падающих частиц сравнимых размеров. На характер протекания коагуляционных процессов в этих условиях оказывает влияние эффект гидродинамического взаимодействия частиц. Силы гидродинамического взаимодействия при малых скоростях движения (малых числах Рейнольдса) препятствуют сближению частиц, причем они неограниченно возрастают при их сближении, что приводит к гидродинамическому запрету коагуляции [21]. Коагуляцию аэрозольных частиц в некоторой степени усиливает турбулентность среды. Если внутренний (колмогоровский) масштаб турбулентности меньше или сравним с размерами частиц, то наблюдается случай турбулентного блуждания частиц, аналогичный броуновскому. Это приводит к непосредственной турбулентной коагуляции частиц. Внутренний масштаб турбулентности в атмосфере примерно равен или больше 1 мм, следовательно, непосредственная турбулентная коагуляция имеет место для очень крупных частиц, например хлопьев снега. В ос-

тальных случаях турбулентность будет усиливать коагуляционные процессы интенсивного перемешивания частиц на расстояниях, больших внутреннего масштаба турбулентности. Следовательно, характеристики турбулентности среды будут входить во внешние граничные условия. Кроме того, турбулентность приводит к появлению дополнительной регулярной неоднородности гидродинамического поля на расстояниях между частицами, меньших внутреннего масштаба турбулентности.

Турбулентные пульсации могут способствовать перебросу частицы из области дальнего действия сил взаимного отталкивания в области, где действуют силы взаимного притяжения частиц. Природа этих сил может быть различной. В среде, температура которой неоднородна, при характерных размерах неоднородностей, меньших или сравнимых с размерами частиц, появляется сила, пропорциональная градиенту температуры и действующая в направлении ее уменьшения. Это явление, называемое термофорезом, вызвано тем, что импульсы, получаемые частицей от более теплых областей среды, не скомпенсированы импульсами от более холодных областей. Явление осаждения частиц на более холодную поверхность — термомопресипитация — может наблюдаться при попадании аэрозольных частиц в облачные системы.

В среде с неоднородностями парциального давления, сравнимыми с размерами частиц, возникает сила, пропорциональная градиенту парциального давления, действующая в направлении уменьшения парциального давления (диффузиофорез). Для броуновских частиц аналогичные явления называются термодиффузией и бародиффузией.

Электрические силы взаимодействия частиц ответственны за электростатическую коагуляцию. Эти силы могут возникнуть как под действием внешнего электрического поля, так и из-за электрического заряда самих частиц. Внешнее электрическое поле может создать наведенный дипольный момент, причем все ориентированные диполи будут взаимно притягиваться. Силы притяжения будут действовать между частицами, разноименно заряженными, нейтральными проводящими частицами с зарядом любого знака. Индукционные (зеркальные) силы всегда способствуют коагуляции.

Силы взаимодействия возникают также в случае испарения или конденсации частицы в среде. Из-за испарения частица и окружающая среда должны охлаждаться, в результате чего возникают термодиффузионные силы притяжения. Концентрационное поле испаряющегося вещества (водяной пар) в силу диффузионного действия на другие частицы от испаряющейся частицы. Наличие воздушной среды приводит к возникновению градиента парциального давления воздуха, приблизительно равного по величине градиенту парциального давления испаряющегося вещества. Кроме того, в среде возникает гидродинамическое течение смеси от испаряющейся частицы — стефановское течение, которое уносит аэрозольные частицы от испаряющейся частицы. (Все эти силы называют силами Фанга.) В зависимости от конкретных условий силы Фанга могут как препятствовать, так и способствовать коагуляции частиц. Для атмосферных аэрозолей не все из перечисленных эффектов играют одинаково важную роль. Для роста аэрозольных частиц в свободной атмосфере из коагуляционных механизмов важны: броуновская коагуляция, турбулентное перемешивание, электростатическая коагуляция. Все остальные процессы существенны при вымывании аэрозольных частиц из атмосферы и для процессов в облачных системах.

§ 6.1. Уравнение коагуляции

Трансформация спектра аэрозольных частиц в атмосфере описывается уравнением коагуляции. Уравнение коагуляции в дискретной форме для коллоидных систем было выведено М.Смолуховским, а для непрерывных переменных — Х.Мюллером, получившим интегродифференциальное уравнение, вопросам обоснования и пределам применимости которого посвящено большое количество работ, в частности группы теоретиков из Института экспериментальной метеорологии [21].

В строгой постановке уравнение коагуляции выводится с использованием понятия N -частичной функции распределения. Феноменологическое рассмотрение процесса коагуляции может быть сделано исходя из понятия одночастичной функции распределения при введении ряда допущений и предположений:

1. Не нарушая общности вывода, можно предположить однородный случай распределения N частиц в достаточно большом объеме V , такой, что можно пренебречь влиянием стенок, т.е.

$$\varphi(r, \dot{t}) \equiv \varphi(x, y, z, r, \dot{t}) = N\psi(x, y, z, r, \dot{t}),$$

где $\psi(x, y, z, r, \dot{t})$ — плотность распределения вероятности нахождения частиц в соответствующем интервале пространства $(x, y, z, x+dx, y+dy, z+dz)$ и размеров $(r, r+dr)$, нормированная следующим образом:

$$\iiint_{L^3} \int_0^\infty \varphi(x, y, z, r, \dot{t}) dx dy dz dr = 1,$$

а $\varphi(x, y, z, r, \dot{t})$ — функция, характеризующая количество частиц в единичном интервале размеров, приходящееся на единичный объем. Используя определение концентрации частиц $n(\dot{t}) = N/L^3$ и условие однородности, получаем $n(\dot{t}) = \int_0^\infty \varphi(r, \dot{t}) dr$.

2. Предполагается, что расстояние между частицами намного больше их собственных размеров, т.е. $V = \sum_{i=1}^N 4\pi r_i^3/3 \ll L^3$ (или параметр упаковки $V/L^3 \ll 1$). Это условие можно записать и так:

$$\int_0^\infty \frac{4}{3} \pi r^3 \varphi(r, \dot{t}) dr \ll 1.$$

3. Характерное время между столкновениями $\tau = N/(dN/d\dot{t})$ много больше времени взаимодействия частиц, т.е. $\dot{t}_{вз} \ll \tau$, что фактически означает возможность одновременного столкновения только двух частиц. (Для случая гидродинамического взаимодействия это условие должно быть усилено.)

4. Предполагается, что каждый акт столкновения частиц сопровождается их слипанием (быстрая коагуляция).

5. Предполагается, что в объеме осуществляется хорошая перемешиваемость частиц.

Для простоты рассматривается однородный случай в достаточно большом объеме, так что можно пренебречь влиянием стенок:

$\varphi(r, \dot{t}) = \varphi(x, y, z, r, \dot{t}) = N\psi(x, y, z, r, \dot{t})$, т.е. не учитывать локальные изменения, вызванные каким-либо актом коагуляции при анализе следующего акта. Это предположение ведет к возможности рассмотрения процесса как марковского и вследствие

этого позволяет не учитывать предысторию процесса при построении уравнения коагуляции.

Используя предположения, что столкновения парные и процесс марковский, напишем уравнение баланса с помощью двухчастичной функции $\varphi_1(r_1, r_2, t)$, характеризующей количество пар частиц с размерами r_1 и r_2 в единичном интервале размеров в единичном элементе пространства. Изменение функции $\varphi(r, t)$ за время Δt обусловлено образованием частиц размером r из более мелких и исчезновением частиц размером r в результате коагуляции их с другими частицами. На уровне физической строгости можно записать

$$\begin{aligned} & \varphi(r, t + \Delta t) - \varphi(r, t) = \\ & = \frac{1}{2} \int_0^r \int_0^r \varphi_1(r_1, r_2, t) w(r_1, r_2, \Delta t) \delta(r - r_1 - r_2) dr_1 dr_2 - \int_0^\infty \varphi_1(r, r_1, t) w(r, r_1, \Delta t) dr_1. \end{aligned} \quad (6.1)$$

Здесь функция w характеризует частоту столкновения частиц двух размеров (r_1 и r_2 или r и r_1), а множитель $1/2$ перед первым членом обусловлен тождественностью частиц одинакового размера и необходимостью исключить повторение одинаковых ситуаций при интегрировании по r_1 и r_2 . Функции φ_1 и w предполагаются симметричными. Так как в силу хорошего перемешивания до попадания в зону взаимодействия частицы распределены независимо, $\varphi_1(r, r_2, t) = \varphi(r, t) \varphi(r_2, t)$ и уравнение (6.1) примет вид

$$\begin{aligned} \varphi(r, t + \Delta t) - \varphi(r, t) = & \frac{1}{2} \int_0^r \int_0^r \varphi(r, t) \varphi(r_2, t) w(r_1, r_2, \Delta t) \delta(r - r_1 - r_2) dr_1 dr_2 - \\ & - \varphi(r, t) \int_0^\infty \varphi(r_1, t) w(r, r_1, \Delta t) dr_1. \end{aligned}$$

Вид функции w зависит от физических процессов, определяющих коагуляцию. Для малой вероятности столкновения функцию w можно определить через отношение рассматриваемого промежутка времени Δt к τ — времени жизни частиц в единичном объеме. (Время жизни частицы r_1 в единичном объеме есть отношение этого единичного к очищаемому ими вследствие коагуляции объему частиц r_2 в единицу времени.) Тогда

$$\Delta\varphi(r,t)/\Delta t = \frac{1}{2} \int_0^r \int_0^r [\varphi(r_1,t)\varphi(r_2,t)\delta(r-r_1-r_2)/\tau(r_1,r_2)] dr_1 dr_2 - \\ - \varphi(r,t) \int_0^\infty [\varphi(r_1,t)/\tau(r,r_1)] dr_1.$$

Заменяя $\Delta\varphi/\Delta t$ на $\partial\varphi/\partial t$ и обозначая частоту парных столкновений в единице объема $1/\tau(r_1,r_2)$ через $K(r_1,r_2)$ (константу коагуляции), получим уравнение коагуляции в виде

$$\frac{\partial\varphi}{\partial t} = \frac{1}{2} \int_0^r \int_0^r K(r_1,r_2)\varphi(r_1,t)\varphi(r_2,t)\delta(r-r_1-r_2) dr_1 dr_2 - \\ - \varphi(r,t) \int_0^\infty K(r,r_1)\varphi(r_1,t) dr_1. \quad (6.2)$$

Следует отметить, что функция вероятности столкновения для частиц, распределенных в рассматриваемом объеме случайно, для конечного Δt более точно выражается как $(\Delta t/\tau)[1 - \Delta t/\tau] \times (\varphi(r_1,t)\varphi(r_2,t)dr_1dr_2 - 1)$. Полученное выражение формально легко обобщается на неоднородный случай и на случай непрерывно растущих частиц

$$\frac{\partial\varphi(x,y,z,r,t)}{\partial t} + \text{div}[u\varphi(x,y,z,r,t)] + \frac{\partial[\dot{r}\varphi(x,y,z,r,t)]}{\partial r} = \\ = \frac{1}{2} \int_0^r \int_0^r K(r_1,r_2)\varphi(x,y,z,r_1,t)\varphi(x,y,z,r_2,t)\delta(r-r_1-r_2) dr_1 dr_2 - \\ - \varphi(x,y,z,r,t) \int_0^\infty K(r,r_1)\varphi(x,y,z,r_1,t) dr_1,$$

где u — скорость перемещения частиц, $\dot{r}$ — скорость непрерывного роста (испарения). Проинтегрировав первый член в правой части по r_2 , получим уравнение коагуляции

$$\frac{\partial\varphi(x,y,z,r,t)}{\partial t} + \text{div}[u\varphi(x,y,z,r,t)] + \frac{\partial[\dot{r}\varphi(x,y,z,r,t)]}{\partial r} = \\ = \frac{1}{2} \int_0^r K(r-r_1,r_1)\varphi(x,y,z,r-r_1,t)\varphi(x,y,z,r_1,t) dr_1 - \\ - \varphi(x,y,z,r,t) \int_0^\infty K(r,r_1)\varphi(x,y,z,r_1,t) dr_1. \quad (6.3)$$

§ 6.2. Броуновская коагуляция

Физическая модель броуновской коагуляции частиц разработана и обоснована в работах А.Эйнштейна и М.Смолуховского, П.Ланжевена и С.Чандрасекара [21, 89, 104]. Представляя броуновское блуждание частиц как марковский процесс, можно показать, что это блуждание хорошо описывается уравнением А.Н.Колмогорова

$$\frac{\partial W}{\partial t} = - \frac{\partial AW}{\partial x} - \frac{\partial^2 \mathcal{U}W}{\partial x^2}, \quad (6.4)$$

где предполагается, что $A(t, x) = \lim_{\tau \rightarrow 0} (1/\tau) \int (\dot{x}_1 - x) W(t, x, t + \tau, x_1) dx = \lim_{\tau \rightarrow 0} [(\overline{x_1 - x}) / \tau]$ — средняя скорость случайного процесса; $2\mathcal{U}(t, x_1) = \lim_{\tau \rightarrow 0} [(1/\tau)(x_1 - x)^2] W(t, x, t + \tau, x_1) dx = \lim_{\tau \rightarrow 0} [(\overline{(x_1 - x)^2}) / \tau]$ — характеристика случайных изменений x , а также $\lim_{\tau \rightarrow 0} [(\overline{(x_1 - x)^3}) / \tau] = 0$; $W(t_0, x_0; t, x)$ — вероятность перехода системы из состояния x_0 при t_0 в состояние x при t . Более частный вид этого уравнения

$$\frac{\partial W}{\partial t} = - \frac{\partial AW}{\partial x} + \frac{\mathcal{U} \partial^2 W}{\partial x^2} \quad (6.5)$$

— уравнение Эйнштейна — Планка — Фоккера, или уравнение Планка — Фоккера. Уравнения (6.4) и (6.5) легко обобщаются на случай нескольких обобщенных координат.

Нетрудно видеть, что уравнение Планка — Фоккера имеет смысл уравнения неразрывности для плотности вероятности $W(r, t)$, так как оно эквивалентно уравнению $\partial W / \partial t + \text{div}(AW + \mathcal{U} \nabla W) = 0$, где $AW + \mathcal{U} \nabla W$ — плотность потока вероятности.

В частном случае броуновского блуждания, когда $A = u$ и $\mathcal{U} = D$ (коэффициент диффузии), уравнение Планка — Фоккера будет иметь вид

$$\frac{\partial W}{\partial t} = - \text{div}(uW) + D \Delta W. \quad (6.6)$$

функция

$$W = (t_0, r_0; t, r) = [4\pi D(t - t_0)^3]^{-1/2} \exp \left[\frac{-\sum_{i=1}^3 (r_i - r_{i0} - u_i(t - t_0))^2}{4D(t - t_0)} \right]$$

удовлетворяет уравнению Планка - Фоккера (r_i, u_i - составляющие обобщенных координат и скоростей).

Если справедливы предположения, что: 1) движения частиц за последовательные промежутки времени t независимы, 2) средняя энергия поступательного движения частиц вдоль каждой оси равна $1/(2 kT)$, 3) частицы движутся независимо друг от друга, то для очень малых частиц справедливы выведенные А.Эйнштейном уравнения

$$\overline{x^2} = 2Dt, \quad D = kTB, \quad (6.7)$$

где B - подвижность частицы.

Бесконечное иррегулярное блуждание не слишком малых частиц в газообразной среде поддерживается не просто случайным характером отдельных столкновений молекул среды с аэрозольной частицей, а молекулярными флуктуациями полного импульса, передаваемого частице средой в разные промежутки времени, так как время взаимодействия одной молекулы газовой среды с не слишком малой частицей $\tau_r \sim l u^{-1}$ существенно превышает время между двумя последовательными столкновениями отдельных молекул с этой частицей $\tau_c \sim 1/(n_r u \alpha^2)$ ($l \approx 10^{-7}$ см - характерный радиус взаимодействия молекулы среды с частицей; $n_r \approx 10^{19}$ см $^{-3}$, $u \approx 5 \times 10^4$ см/с - тепловая скорость молекул газа). Об отдельных столкновениях молекул с частицей имеет смысл говорить, если $\alpha \ll 10^{-6}$ см. Поэтому для дисперсных частиц вводят понятия кажущейся длины свободного пробега λ_i и времени релаксации частицы $\tau = Bm$. Обобщение выражения А.Эйнштейна для квадрата смещения частицы будет иметь вид

$$|\Delta r|^2 = \frac{6kT}{(m\beta)^2} \left\{ \beta t - 1 + \exp(-\beta t) \right\}, \quad (6.8)$$

где $\beta = 1/(Bm)$, или для смещения по x

$$\overline{x^2} = 2D \left[t - \tau \left\{ 1 - \exp(-t/\tau) \right\} \right].$$

Полный импульс, передаваемый молекулами газа частице, может быть записан в виде двух слагаемых: регулярного и флуктуационного. Если взаимодействие частиц с окружающей средой слабое, т.е. $m_a \gg V_a \rho_r$, $m_a \ll \rho_r / n_a$ (m_a, V_a, n_a - масса, объем

и концентрация частиц; ρ_r - плотность среды), то флуктуационная часть импульса не зависит от регулярной скорости частицы и распределена по гауссовому закону. В этом случае можно написать уравнение движения отдельной частицы в виде уравнения Ланжевена

$$\frac{m dv}{dt} = F_p + F_\phi, \quad (6.9)$$

где F_p и F_ϕ - регулярная и флуктуационная составляющие силы, действующей на частицу со стороны среды.

Предположим, что τ_ϕ - время корреляции различных молекулярных флуктуаций значительно меньше τ_p - времени релаксации регулярного поля частицы. Тогда, усредняя уравнение Ланжевена по временам порядка τ_ϕ , получим немарковское уравнение

$$dv = -\left\{ \beta_m / (1 - \beta_m \tau_p / 2) \right\} \left[v + \sqrt{\tau_p} / \pi \int_{-\infty}^t (t - \tau)^{-1/2} dv \right] dt + \frac{dv_m}{1 + \beta_m \tau_p / 9},$$

где dv - общее приращение скорости частицы, а dv_m - случайное приращение скорости частицы за время dt , β_m - коэффициент регулярного трения, отнесенный к массе частицы. Интегральный член, обусловленный влиянием инерционности среды, приводит к немарковости процесса (вязкое последствие). Усреднение по τ порядка β_m^{-1} приводит к уравнению (6.9), описывающему броуновское блуждание как марковский процесс.

Выражения для β и D в общем случае зависят от числа Кнудсена, т.е. от отношения длины свободного пробега молекул газа к радиусу частицы. В результате броуновского блуждания независимых частиц всегда существует вероятность их столкновения и затем коагуляции. Обычно задача броуновской коагуляции сводится к задаче броуновской диффузии частиц к поглощающей сфере. Кроме функции $W(r, t)$ вводится функция $W^*(r, t)$, соответствующая вероятности достижения частицей некоторой границы за время t , удовлетворяющая уравнению

$$\frac{\partial W^*}{\partial t} = D \Delta W^* \quad (6.10)$$

при $u = 0$ и условиям $W^*(r, 0) = 0$ для точек, не лежащих на границе, $W^*(r, 0) = 0$ для точек, лежащих на границе.

Для монодисперсных частиц с радиусами a соприкосновение произойдет в момент, когда расстояние между центрами этих частиц будет равно $2a$, поэтому задача броуновской диффузии частицы с радиусом r к поглощающей сфере с таким же радиусом эквивалентна задаче расчета вероятности попадания частицы $W(2r, t)$ на границу сферы с радиусом $2a$; $W^*(r, t)$ по Н.А.Фуксу выражается следующим образом:

$$W^*(r, t) = \frac{2a}{r} \left[1 - \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^{(r-2a)/\sqrt{4Dt}} e^{-x^2} dx \right].$$

Если концентрация частиц $n(t)$, то количество частиц, попавших на сферу $2a$ за время $(0, t)$, будет

$$I(t) = 8\pi a D n(t) (t + 4a\sqrt{t}/\sqrt{\pi D}). \quad (6.11)$$

Величину $8\pi a D = K_0$ называют константой коагуляции. Процесс можно считать стационарным при $t \gg 4a^2/(\pi D)$. Отказываясь от неподвижности поглощающей сферы с учетом независимости смещений частиц относительно друг друга, получаем, что $D_{12} = D_1 + D_2$, и, следовательно, каждую секунду с каждой частицей сталкивается $2K_0 n(t)$ частиц, а общее число столкновений в секунду $K_0 n(t)^2 = -dn(t)/dt$. Решение задачи о вероятности достижения частицей сферы в более общем случае $u \neq 0$ получается из уравнения (6.10) при соответствующих начальных и граничных условиях. Для диффузии частиц с концентрацией $n(t)$ это уравнение будет иметь вид

$$\frac{\partial n(t)}{\partial t} + \operatorname{div} u n(t) = D \Delta n(t), \quad (6.12)$$

или с учетом внешних сил

$$\frac{\partial n(t)}{\partial t} + \operatorname{div} \left(u + \frac{F}{m\beta} \right) n(t) = D \Delta n(t). \quad (6.13)$$

Последнее уравнение обычно называют уравнением Смолуховского, или уравнением конвективной диффузии в безынерционном приближении, описывающем диффузионное распыление неоднородностей концентрации частиц с неограниченной скоростью распространения возмущения. Применение уравнений типа (6.12) к броуновскому дви-

жению частиц справедливо лишь для интервалов времени t , больших времени релаксации частиц $t > 1/\beta$, или для расстояний, больших, чем кажущаяся длина свободного пробега λ_i . Следовательно, для случая, когда размер поглощающей сферы сравним с λ_i , необходимо вводить поправку.

Эта поправка приближенно находится по методу граничной сферы: поглощающая сфера окружается концентрической сферой радиусом $2\alpha + \delta$, внутри которой поток частиц определяется с помощью газокINETической теории и приравнивается диффузионному потоку на границе внешней сферы [89]. Величина δ определяется как среднее расстояние, на котором окажутся отлетающие от поверхности поглощающей сферы частицы, пролетевшие расстояние λ_i

$$\delta_1 = (1/\beta \sqrt{2} \alpha \lambda_i) [(2\alpha + \lambda_i)^3 - (4\alpha^2 + \lambda_i^2)^{3/2}].$$

Уточненное выражение δ дается формулой

$$\delta_2 = \frac{\alpha^2}{\lambda_i} \int_0^\infty \Phi(x) e^{-\alpha x/\lambda_i} dx,$$

где $\Phi(x) = \frac{1}{x^2} \left[\frac{2}{15} (1+x^2)^{5/2} + \frac{1}{5} (1+x)^5 + \frac{1}{3} (1+x)^3 (1+x^2) - x^2 \right]$. В этом случае предполагается, что частица проходит путь δ с некоторой вероятностью рассеяния dx/λ_i . Учет зависимости свободного пробега от скорости частицы дает поправку не более 1%.

В работе [21] обращается внимание на важность учета гидродинамического взаимодействия частиц на близких расстояниях l_2 , что должно уменьшать константу броуновской коагуляции. Однако примерно на этих же расстояниях существенны и силы короткого, но сильного их взаимодействия. Это может полностью компенсировать влияние сил гидродинамического взаимодействия частиц.

В общем случае броуновской коагуляции не каждое соприкосновение частиц приводит к их слипанию или слиянию. Следовательно, в окрестности поверхности сферы концентрация частиц n_a не обязательно равна нулю. Вдали от сферы концентрация частиц равна $n(t) = n_\infty$. В гидродинамическом приближении условия

для концентрации частиц должны задаваться на некотором расстоянии от сферы: $\delta_2 \gg \sqrt{\beta^{-1}D}$. Если $\delta_2 \ll l_2$, то используются экстраполяционные граничные условия $k_2 \partial n / \partial \delta = n - n_a$ при $\delta = 0$ или $r = a_1 + a_2$, где k_2 подбирается таким образом, чтобы правильно определялся поток на поверхность $\delta = 0$, причем $k_2 \sim \sqrt{D/\beta}$. При учете сил короткого взаимодействия граничное условие имеет вид $k_2 \partial n / \partial \delta = n - n_a$ или $\delta = l_f$ или $r = a_1 + l_f + a_2$.

Решение задачи броуновской диффузии определяется величиной критерия подобия $Pe = \bar{u} l_2 / D$ (число Пекле) и отношением числа Pe к числу Re (число Рейнольдса), называемому числом Прандтля: $Pr = Pe / Re = \nu / D$.

Константы броуновской коагуляции для частиц разных размеров приведены в монографии Н.А.Фукса [104]. Существенное ускорение коагуляции атмосферных аэрозольных частиц может наблюдаться в результате сил взаимодействия частиц и при наличии внешних сил.

Исследование броуновской коагуляции методом Монте-Карло было осуществлено автором совместно с М.Н.Иошпе. При решении задачи использовалась модель пространства с периодической структурой из элементарных кубических ячеек. В центре последних находятся поглощающие сферы, к которым диффундируют случайным образом распределенные в ячейке (в соответствии с законом равномерного распределения) частицы. В качестве проекции пути, проходящего за t , берется величина

$$x = \sqrt{2D \{ t - \tau [1 - e^{-t/\tau}] \}} \eta,$$

где η - случайная величина с нормальной плотностью распределения $f(\eta) = (1/\sqrt{2\pi}) e^{-\eta^2/2}$, что дает значение среднего квадрата смещения частицы вдоль оси x : $\overline{x^2} = 2D \{ t - \tau [1 - \exp(-t/\tau)] \}$; $\tau = Bm$ - время релаксации. При $t \gg \tau$ выражение для $\overline{x^2}$ переходит в (6.7), а при $t \ll \tau$, разлагая экспоненту в ряд, получаем $\overline{x^2} = 3 \overline{\varphi^2} t^2$, где $\overline{\varphi^2}$ - средний квадрат скорости движения частицы.

Предполагается, что во всех ячейках диффузия протекает одинаково, т.е. если частица покинула элементарную ячейку с ребром a , то другая частица влетела в нее. Размер элементар-

ной ячейки должен значительно превосходить радиус поглощающей сферы, а алгоритм броуновского блуждания частиц по элементарной ячейке должен быть таким, чтобы не пропустить первого соприкосновения частицы с поглощающей сферой. Как показали машинные эксперименты, объем элементарной ячейки должен быть на шесть порядков больше объема поглощающей сферы, а путь между двумя фиксациями: $l \approx \sqrt{3} r/10$. Длина кажущегося свободного пробега частиц для мелкодисперсной фракции оказывается больше $\sqrt{3} r/10$, поэтому необходимо для определения момента соприкосновения частиц решать систему уравнений

$$\frac{x-x_1}{x_2-x_1} = \frac{y-y_1}{y_2-y_1} = \frac{z-z_1}{z_2-z_1},$$

$$x^2 + y^2 + z^2 = 4r^2,$$

где x_1, y_1, z_1 и x_2, y_2, z_2 - начальные и конечные координаты частицы за один шаг.

Пересечение траектории частицы с поверхностью сферы должно быть действительным (рис.26). Для уменьшения числа шагов в описании броуновского блуждания частиц элементарная ячейка была разделена на зоны по расстоянию от поглощающей сферы так, что частицы, находящиеся в дальней от поглощающей сферы зоне, могут проходить в среднем большие расстояния, чем частицы в ближней зоне. В случае неудачного выбора средних путей частицы $\{d_i\}$ в зонах элементарной ячейки константа коагуляции для данной концентрации будет заниженной. Изменяя значения $\{d_i\}$ и проведя расчет константы коагуляции, можно наблюдать максимум K в случае, когда $\{d_i\}$ близки к оптимальным. После этого можно оценивать влияние границ элементарной ячейки на константу коагуляции. На рис.27 для примера приведены результаты расчета зависимости константы коагуляции от размеров элементарной ячейки ($a = n^{-1/3}$) для частицы с $r = 5 \cdot 10^{-4}$ см. (Для участка AC влияние границ ячейки можно не учитывать.)

Сравнение результатов расчета констант броуновской коагуляции для частиц разных размеров с результатами расчетов, выполненных методом граничной сферы, а также на основе решения сферической задачи Милна показывает хорошее согласие значений

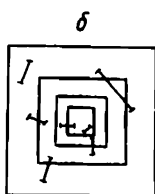
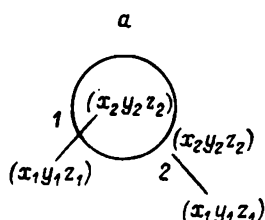


Рис.26. Модель броуновского блуждания частиц в элементарной ячейке.

α - истинное (1) и фиктивное (2) столкновения частиц с поглощающей сферой; δ - разделение элементарной ячейки на зоны.

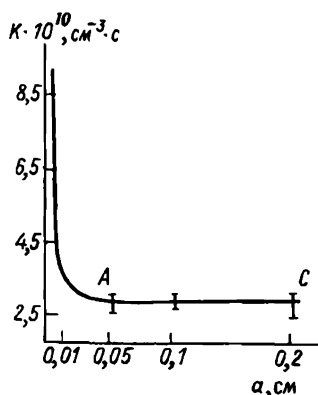


Рис.27. Влияние границ элементарной ячейки на значение константы коагуляции для частицы с $r = 5 \cdot 10^{-4}$ см.

констант для всего диапазона размеров частиц. Различие не превосходит 4%. Метод Монте-Карло позволяет проводить расчет констант коагуляции и для значительно более сложных дисперсных систем, когда не существует надежных способов расчета этих величин.

§ 6.3. Электростатическая коагуляция

Наибольшее значение для коагуляции твердых аэрозольных частиц представляют электрические силы их взаимодействия.

Интегрирование уравнения (6.12) с граничными условиями $n(r, 0) = n_0$ при $r \rightarrow \infty$; $n(r, 0) = 0$ при $r = 2a$ приводит к следующему выражению для константы коагуляции монодисперсных частиц:

$$K = 8\pi a D \int_{2a}^{\infty} r^{-2} \exp[\psi(r)/(kT)] dr, \quad (6.13)$$

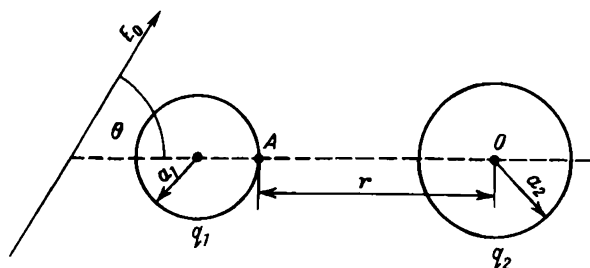


Рис.28. Схема электростатического взаимодействия двух сфер.

где $\psi(r) = \int_0^\infty F(r) dr$ - потенциал силы $F(r)$.

Отношение константы коагуляции с учетом сил взаимодействия частиц K и без их учета K_0 будет равно

$$\frac{K}{K_0} = \gamma = \frac{1}{2a} \left(\int_{2a}^\infty r^{-2} \exp[\psi(r)/(kT)] dr \right)^{-1}$$

или при замене $x = 2a/r$

$$\gamma = \left(\int_0^1 \exp[\psi(2a/x)/(kT)] dx \right)^{-1}.$$

Для частиц размеров a_1 и a_2 имеем

$$\frac{K(a_1, a_2)}{K_0(a_1, a_2)} = \gamma = \frac{1}{a_1 + a_2} \left(\int_{a_1 + a_2}^\infty r^{-2} \exp[\psi(r)/(kT)] dr \right)^{-1}.$$

При замене $x = (a_1 + a_2)/r$ выражение для γ имеет вид

$$\gamma = \left(\int_0^1 \exp[\psi((a_1 + a_2)/x)/(kT)] dx \right)^{-1}$$

Когда частицы притягиваются друг к другу ($\psi < 0$), имеем $\gamma > 1$ и, следовательно, увеличение константы коагуляции, при отталкивании частиц друг от друга ($\psi > 0$) наблюдается ее уменьшение.

Сила взаимодействия двух заряженных сферических частиц с радиусами a_1 и a_2 , являющимися проводниками на расстоянии r

(рис.28), в отсутствие электростатического поля определяется следующим выражением:

$$F_3(r) = q_1 q_2 / r^2 + \left\{ -q_1^2 a_2^3 (2r^2 - a_2^2) / r^3 (r^2 - a_2^2)^2 - \right. \\ \left. - q_2^2 a_1^3 (2r^2 - a_1^2) / r^3 (r^2 - a_1^2)^2 + \right. \quad (6.14) \\ \left. + q_1 q_2 a_1 a_2 \left[1/r^4 + 1/(r^2 - a_1^2 - a_2^2)^2 - 1/(r^2 - a_1^2)^2 - 1/(r^2 - a_2^2)^2 \right] \right\}.$$

В этом выражении первый член соответствует кулоновской силе взаимодействия, а выражение в фигурных скобках - индукционной силе взаимодействия наведенных зарядов первого зеркального отображения с зарядом $q_1 = eZ_1$, с зарядом q_2 и друг с другом. Выражение (6.14) можно представить в виде ряда

$$F_3(r) = \frac{q_1 q_2}{r^2} \left\{ 1 + (a_1^3 a_2^3 / r^6) [6 + 12(a_1^2 + a_2^2)/r^2 + 10(2a_1^4 + 3a_1^2 a_2^2 + 2a_2^4)/r^4] \right\} - \\ - \frac{1}{r^5} [q_1^2 a_2^3 (2 + 3a_2^2/r^2 + 4a_2^4/r^4 + \dots) + q_2^2 a_1^3 (2 + 3a_1^2/r^2 + 4a_1^4/r^4 + \dots)].$$

В частности, для частиц с равным радиусом $a_1 = a_2 = a$ получаем

$$F_3(r) = (q_1 q_2 / r^2) \left\{ 1 + (a^6 / r^6) [6 + 24a^2/r^2 + 70a^4/r^4 + \dots] - \right. \\ \left. - (a^3 / r^5) (q_1^2 + q_2^2) (2 + 3a^2/r^2 + 4a^4/r^4 + 5a^6/r^6 + \dots) \right\}.$$

Отметим, что в работе [104] приведена формула силы взаимодействия двух проводящих частиц, отличающаяся от вышеприведенной численным коэффициентом в первом ряде (вместо 6 стоит коэффициент 15).

Выражение для потенциала электростатической силы $\psi(r) = \int_r^\infty F_3(r) dr$ при замене $x = (a_1 + a_2)/r$ получим в следующем виде:

$$\psi((a_1 + a_2)/x) = (a_1 + a_2) \int_0^x [F_3((a_1 + a_2)/x) / x^2] dx,$$

или после подстановки выражения для электростатической силы

$$\psi((a_1 + a_2)/x) = [q_1 q_2 / (a_1 + a_2)] [x + 6a_1^3 a_2^3 x^7 / 7(a_1 + a_2)^6 + \\ + 4a_1^3 a_2^3 (a_1^2 + a_2^2) x^6 / 3(a_1 + a_2)^8 +$$

$$+ 10 a_1^3 a_2^3 (2 a_1^4 + 3 a_1^2 a_2^2 + 2 a_2^4) x^{11} / 11 (a_1 + a_2)^{10} + \dots] - \\ - (a_1 + a_2)^{-4} \{ q_1^2 a_2^3 [x^4 / 2 + a_2^2 x^6 / 2 (a_1 + a_2)^2 + a_2^4 x^8 / 2 (a_1 + a_2)^4 + \dots] - \\ - q_2^2 a_1^3 [x^4 / 2 + a_1^2 x^6 / 2 (a_1 + a_2)^2 + a_1^4 x^8 / 2 (a_1 + a_2)^4 + \dots] \}. \quad (6.15)$$

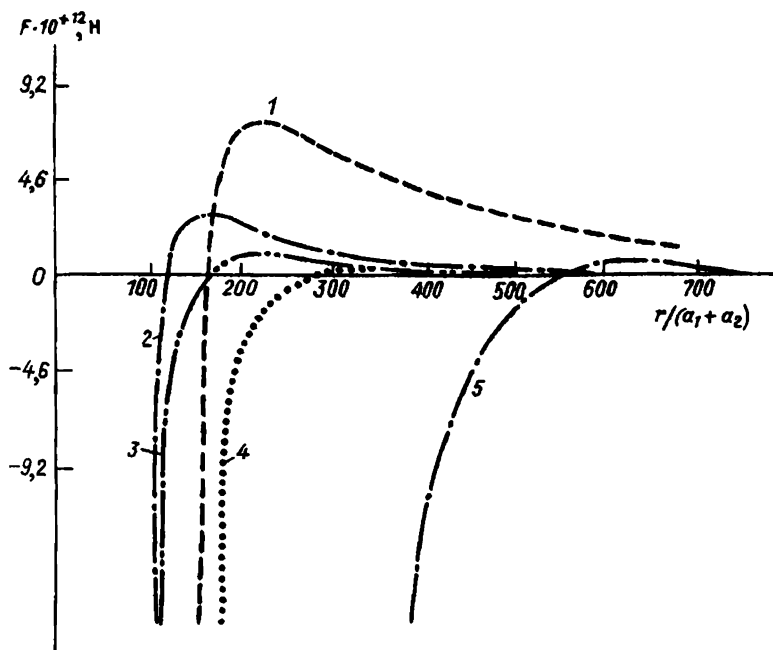


Рис.29. Зависимости сил электростатического взаимодействия сфер разных размеров и зарядов.

1 - $Z_1 = 1$, $Z_2 = 1$; 2 - $Z_1 = 1$, $Z_2 = 10$; 3 - $Z_1 = 1$, $Z_2 = 100$; 4 - $Z_1 = 10$, $Z_2 = 1$; 5 - $Z_1 = 10$, $Z_2 = 10$. $a_1 = 10^{-4}$ см, $a_2 = 10^{-7}$ см.

для частиц одинакового размера получим

$$\psi(2a/x) = (q_1 q_2 / 2a) [x + 3x^4/224 + x^9/96 + 5x^{11}/704 + \dots] - \\ - (1/(16a))(q_1^2 + q_2^2)(x^4 + x^6/4 + x^8/16 + x^{10}/64 + \dots).$$

Ограничиваясь первым приближением, имеем

$$\psi(2a/x) = q_1 q_2 / (2a) - (q_1^2 + q_2^2) x^4 / (16a).$$

Таким образом, индукционные силы всегда приводят к появлению добавочного притяжения между заряженными частицами вне зависимости от того, одноименный или разноименный у них заряд. На рис.29 приведены расчеты функций $\psi(a_1 + a_2)/x$ частиц с различными зарядами и размерами. Очевидно, что чем больше отношение между значениями одноименных зарядов двух частиц, тем меньше потенциальный барьер, препятствующий их коагуляции, и тем дальше от частицы он находится.

Расчеты показывают, что константа коагуляции для одноименно заряженных частиц при определенных соотношениях значений зарядов и размеров частиц может даже превосходить единицу (табл.32).

Проведем оценку влияния внешнего электрического поля на взаимодействие двух аэрозольных частиц с радиусами a_1 и a_2 . Предположим, что сфера с радиусом a_2 - проводящая и значительно больше сферы a_1 ($a_2 \gg a_1$). Напряженность в точке A (см. рис.28), расположенной на расстоянии r от центра сферы O , если угол между OA и направлением поля θ , равна

$$E = (2a_2^3 r^{-3} + 1) E_0 \cos \theta,$$

где E_0 - напряженность внешнего однородного поля. Если частица с радиусом a_1 находится в точке A , то она имеет в поле сферы дипольный момент $M = 4\pi\epsilon_0 a_1^2 E$, а сила притяжения ее к сфере $F = M \text{grad}_r E$, откуда

$$F = -24\pi\epsilon_0 a_1^3 a_2^3 r^{-4} (2a_2^3 r^{-3} + 1) E_0^2 \cos \theta.$$

В момент, предшествующий соприкосновению частицы со сферой, $F = -72\pi\epsilon_0 a_1^3 a_2^{-1} E_0^2 \cos \theta$. Из приведенных выражений следует,

Т а б л и ц а 32

Отношение κ/κ_0 одноименно заряженных и незаряженных
частиц тех же размеров γ

α	Z_1	Z_2	$\alpha_2, \text{ cm}$				
			10^{-7}	10^{-6}	10^{-5}	10^{-4}	
1	2	3	4	5	6	7	
$T = 243 \text{ K}$							
1	1	1	$0,211 \cdot 10^{-11}$	0,139	0,847	0,983	
		5	-	$0,481 \cdot 10^{-4}$	0,455	0,929	
		10	-	$0,650 \cdot 10^{-7}$	0,365	0,886	
		5	5	-	-	$0,329 \cdot 10^{-2}$	0,650
			10	-	-	$0,562 \cdot 10^{-5}$	0,412
		10	10	-	-	$0,211 \cdot 10^{-11}$	0,139
	10	1	0,0820	0,827	0,982	0,998	
		5	$0,397 \cdot 10^{-9}$	0,189	0,865	0,986	
		10	-	0,0188	0,732	0,970	
		5	1	$0,858 \cdot 10^{-4}$	0,657	1,086	1,017
			5	-	$0,771 \cdot 10^{-3}$	0,598	0,956
		10	10	-	$0,127 \cdot 10^{-7}$	0,248	0,883
100	1	1	$0,119 \cdot 10^{-6}$	0,469	1,252	1,085	
		5	-	$0,316 \cdot 10^{-5}$	0,437	0,965	
		10	-	$0,102 \cdot 10^{-13}$	0,0815	0,827	
		1	1	0,891	1,005	1,001	1,000
			5	0,199	0,878	0,988	0,999
		10	0,0189	0,734	0,971	0,997	
	5	1	0,716	0,181	1,064	1,010	
		5	$0,841 \cdot 10^{-3}$	0,651	0,997	1,003	
		10	$0,139 \cdot 10^{-7}$	0,269	0,918	0,994	
		1	1	0,511	1,363	1,172	1,036
			5	$0,345 \cdot 10^{-5}$	0,476	1,041	1,022
		10	$0,111 \cdot 10^{-13}$	0,0888	0,891	1,005	
$T = 273 \text{ K}$							
		1	$0,505 \cdot 10^{-10}$	0,177	0,863	0,986	

Продолжение табл.32

1	2	3	4	5	6	7
1	1	5	-	$0,157 \cdot 10^{-3}$	0,499	0,937
		10	-	$0,450 \cdot 10^{-6}$	0,310	0,898
$T = 273 \text{ K}$						
		5	-	-	$0,676 \cdot 10^{-2}$	0,683
	5	10	-	-	$0,244 \cdot 10^{-4}$	0,458
	10	10	-	-	$0,505 \cdot 10^{-10}$	0,177
		1	0,112	0,846	0,984	0,998
	1	5	$0,499 \cdot 10^{-8}$	0,232	0,879	0,987
		10	-	0,0310	0,759	0,974
		1	$0,276 \cdot 10^{-3}$	0,714	1,083	1,015
	5	5	-	$0,186 \cdot 10^{-3}$	0,637	0,961
10		10	-	$0,108 \cdot 10^{-6}$	0,293	0,896
		1	$0,828 \cdot 10^{-6}$	0,545	1,251	1,078
	10	5	-	$0,146 \cdot 10^{-4}$	0,490	0,970
		10	-	$0,419 \cdot 10^{-12}$	0,112	0,846
		1	0,909	1,005	1,001	1,000
100	1	5	0,244	0,891	0,989	0,999
		10	0,0311	0,761	0,974	0,997
		1	0,777	1,176	1,059	1,009
	5	5	$0,203 \cdot 10^{-2}$	0,692	0,9997	1,003
		10	$0,118 \cdot 10^{-6}$	0,318	0,929	0,995
		1	0,594	1,362	1,161	1,033
	10	5	$0,159 \cdot 10^{-4}$	0,533	1,044	1,020
		10	$0,457 \cdot 10^{-12}$	0,122	0,909	1,005
$T = 293 \text{ K}$						
		1	$0,29 \cdot 10^{-9}$	0,203	0,872	0,987
	1	5	-	$0,301 \cdot 10^{-3}$	0,525	0,941
		10	-	$0,135 \cdot 10^{-5}$	0,338	0,904
		5	-	-	0,0100	0,702
	5	10	-	-	$0,548 \cdot 10^{-4}$	0,485

Продолжение табл.32

1	2	3	4	5	6	7
	10	10	-	-	$0,291 \cdot 10^{-9}$	0,203
		1	0,133	0,856	0,985	0,999
	1	5	$0,201 \cdot 10^{-7}$	0,259	0,887	0,988
		10	-	0,407	0,774	0,975

 $T = 293 \text{ K}$

10		1	$0,525 \cdot 10^{-3}$	0,746	1,081	1,014
	5	5	-	$0,302 \cdot 10^{-2}$	0,659	0,964
		10	-	$0,350 \cdot 10^{-6}$	0,321	0,902
		1	$0,241 \cdot 10^{-5}$	0,591	1,249	1,073
	10	5	-	$0,339 \cdot 10^{-4}$	0,521	0,973
		10	-	$0,327 \cdot 10^{-11}$	0,133	0,856
100		1	0,919	1,005	1,001	1,000
	1	5	0,272	0,898	0,990	0,999
		10	0,0408	0,776	0,976	0,998
		1	0,813	1,176	1,056	1,008
	5	5	$0,329 \cdot 10^{-2}$	0,716	1,001	1,002
		10	$0,383 \cdot 10^{-6}$	0,349	0,934	0,995
		1	0,664	1,361	1,155	1,031
	10	5	$0,369 \cdot 10^{-4}$	0,567	1,045	1,019
		10	$0,356 \cdot 10^{-11}$	0,145	0,919	1,005

что сила притяжения частицы пропорциональна квадрату напряженности внешнего электрического поля и проявляется на сравнительно близких к сфере расстояниях ($\sim r^{-4}$). Если сфера α_2 является диэлектриком, то следует пользоваться выражением для E , учитывающим диэлектрическую проницаемость вещества сферы ϵ_2

$$E = \left[2\alpha_2^3 r^{-3} (\epsilon_2 - \epsilon_0) / (\epsilon_2 - 2\epsilon_0) + 1 \right] E_0 \cos \theta.$$

В случае, если обе сферические частицы проводящие, имеют произвольные размеры (α_1, α_2) и находятся в электрическом поле E_0 , то на них возбуждаются электрические диполи с моментом

$M = E_0 a^3$. Сила взаимодействия двух таких диполей с радиусами a_1 и a_2 без учета индукционных сил, вызванных взаимной поляризацией частиц, определяется выражением

$$F = -3 E_0 a_1^3 a_2^3 r^{-4} \left(\frac{3}{2} \cos 2\theta + \frac{1}{2} \right),$$

потенциал электростатической силы взаимодействия

$$\varphi(r) = -E_0^2 a^6 r^{-3} (2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta).$$

В этом случае

$$\gamma = \left(\int_0^1 \exp \left[-E^2 a_1^3 a_2^3 (2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta) x^3 / (kT(a_1 + a_2)^2) \right] dx \right)^{-1}.$$

Значение γ становится больше единицы при увеличении отношения радиусов частиц, а также при высоких напряженностях электрического поля, например при $E \approx 10^3$ В/см, что соответствует условиям грозových облаков, $\gamma \gg 1$.

Потенциал сил взаимодействия при учете вторичных индукционных сил, вызванных взаимной поляризацией частиц (с радиусами a), представляется в виде сложного тригонометрического ряда. Если учесть только члены ряда $\sim r^{-6}$, то в выражение для $\varphi(r)$ вводится дополнительный член: $\delta E^2 a^9 r^{-6}$, где множитель δ выбирается так, чтобы при $\theta = 0$ потенциалы $\varphi(r, a)$, вычисленные по точной формуле и по формуле с дополнительным членом, совпали.

Знак потенциала $\varphi(r)$ определяется знаком $2 \cos^2 \theta - \sin^2 \theta$. Так, если $\operatorname{tg}^2 \theta < 2$, то $\varphi(r) < 0$, а если $\operatorname{tg}^2 \theta > 2$, то $\varphi(r) > 0$. Область около поглощающей сферы оказывается разделенной на зоны притяжения и отталкивания частиц. Зоны притяжения около полюсов сферы соответствуют углам θ , равным 0 и π . Этим объясняется возникновение в атмосфере длинных цепочек сфер.

В задаче взаимодействия двух заряженных проводящих сфер с радиусами a_1 и a_2 и зарядами q_1 и q_2 , находящихся на расстоянии r друг от друга в однородном электрическом поле E_0 , направление которого составляет угол θ с прямой, соединяющей центры сфер, для силы, действующей на сферу радиусом a_1 в направлении оси, соединяющей центры, получено выражение

$$F(a_1) = \epsilon_0 a_1^2 E_0^2 F_1 + E_0 (F_3 q_2 + F_4 q_1) + \\ + \epsilon_0^{-1} a_1^{-2} (F_5 q_2^2 + F_6 q_1 q_2 + F_7 q_1^2) + E_0 q_1.$$

В этом выражении ϵ_0 - диэлектрическая проницаемость воздуха, а $F_1, F_2, F_3, F_4, F_5, F_6, F_7$ - табулируемые коэффициенты. Выражение для напряженности поля в точке A сферы радиусом a_1 для (см. рис.28) случая, когда поле параллельно оси, соединяющей центры сфер:

$$E_{0A} = \epsilon_0^{-1} r_0^{-2} (E_1 q_2 + E_2 q_1) + E_3 E_0,$$

где E_1, E_2, E_3 - коэффициенты, значения которых для разных сфер могут быть рассчитаны на ЭВМ. Общие закономерности для силы взаимодействия частиц и величины потенциала $\psi(r)$ те же, что и в описанных частных случаях.

Представляет интерес рассмотреть возможность накопления заряда аэрозольной частицей. Предположим, что твердая проводящая частица сферической формы радиусом a_1 находится в неподвижном воздухе и внешние поля отсутствуют. Частица заряжается в результате оседания на ней монодисперсных сферических частиц радиусом a_1 , движущихся в направлении на первую частицу с постоянной скоростью v . Условие оседания частиц выражается неравенством $mv^2/2 > (q_2/(4\pi\epsilon_0))(q_1/(a_1+a_2))$, из которого видно, что в отсутствие внешнего электрического поля предельный заряд частицы имеет квадратичную зависимость от относительной скорости движения частиц. Так, если $v = 0,25$ см/с, то для $a_1 = 6 \cdot 10^{-4}$ см, $a_2 = 3 \cdot 10^{-4}$ см и $q_2 = 1,7 \cdot 10^{-15}$ Кл предельный заряд $q_1 \leq q_2$, а для скорости $v = 0,5$ см/с уже $q_1 \leq 5q_2$ без учета силы зеркального отображения, которая несколько повысит эту величину.

Наличие внешнего электрического поля существенно усложняет проведение этих оценок. Если внешнее поле однородно, то частицы движутся только под действием внешнего поля, и сопротивление воздуха определяется формулой Стокса. Поместив начало координат в центр частицы радиусом a_1 , за текущую координату примем $\mathbf{r} = a_1 \alpha$, где α - безразмерный радиус-вектор, причем направление движения частиц радиусом a_2 противоположно направлению α .

Уравнение движения частицы радиусом a_2 и массой m запи-

сывается в виде

$$m \frac{dv}{dt} = \sum_i F_i.$$

Так как $dv/dt = (dv/dr)(dr/dt) = v dv/dr = (v/\alpha_1) dv/d\alpha$, то $(mv/\alpha_1) dv/d\alpha = \sum_i F_i$, где $\sum_i F_i$ - сумма сил, действующих на частицу. Эта сумма состоит из электрических и аэродинамических сил (сила тяжести не учитывается). Здесь F_1 - сила кулоновского взаимодействия двух заряженных сфер с учетом сил зеркального отображения

$$F_1 = q_1 q_2 \alpha_1^{-2} \alpha^{-2} \left\{ 1 + \alpha^2 \beta \left[\alpha^{-4} + (\alpha^2 - 1 - \beta^2)^{-2} - (\alpha^2 - 1)^{-2} - (\alpha^2 - \beta^2)^{-2} \right] + \alpha (2\alpha^2 - 1) \alpha^{-1} (\alpha^2 - 1)^{-2} + \beta^2 \alpha^{-1} (2\alpha^2 - \beta^2) \alpha^{-1} (\alpha^2 - \beta^2)^{-1} \right\},$$

где $\alpha = -q_2 q_1^{-1}$; $\beta = \alpha_2 \alpha_1^{-1}$; F_2 - сила взаимодействия заряда q_2 с диполем частицы радиусом α_1 , дипольный момент которой $M_1 = -\alpha_1^3 E_0$, $F_2 = -2q_2 E_0 \alpha^{-3}$; E_0 - напряженность внешнего электрического поля в предположении, что E_0 параллельно оси α ; F_3 - сила взаимодействия заряда q_1 с диполем частицы, имеющей радиус α_2 и дипольный момент $M_2 = -\alpha_2^3 E_0$, $F_3 = -2q_1 E_0 \alpha^{-3} \alpha_2^3 \alpha_1^{-3}$; F_4 - сила взаимодействия диполей рассматриваемых частиц; $F_4 = -6\alpha_2^2 E_0^2 \alpha_1^{-1} \alpha^{-4}$; $F_5 = -6\pi\eta a_2 v$ - сила сопротивления воздуха, где η - вязкость воздуха; F_6 - сила внешнего электрического поля, действующего на свободную частицу радиусом a_2 , $F_6 = -q_2 E_0$.

Начальное (предельное) условие имеет вид

$$\lim_{\alpha \rightarrow \infty} v_1 = v_0 = q E_0 / (6\pi\eta a_2).$$

При исследовании решений этого уравнения необходимо найти такое значение $q_1 = q$, при котором $v(\alpha_0) = 0$ и $v'(\alpha_0) = 0$. Эти условия необходимы и достаточны для определения значения предельного заряда $q(r)$.

Решение уравнения с указанными условиями можно получить численными методами. Начальные условия могут быть заменены условием $v_1(\alpha = \alpha_0) = v_0$. Уравнение решается с помощью метода Рунге-Кутты.

Из приведенных уравнений видно, что возможность коагуляции частиц существенно возрастает, если движение последних от-

носителем друг друга таково, что сближает их расстояние, при котором индукционные силы взаимодействия становятся достаточными для взаимного захвата. Одна из возможностей создания такого движения — турбулентные пульсации воздуха, которые могут перебрасывать одновременно заряженные частицы через потенциальный барьер сил отталкивания. Следует отметить, что в силу относительно больших масштабов турбулентных пульсаций вероятность выбрасывания частицы из потенциальной ямы сильного взаимодействия двух частиц, очевидно, исключительно мала.

Другая возможность коагуляции частиц заключается в различии скоростей падения частиц разных размеров. Но в этом случае должна существовать очень большая разница в радиусах частиц (дождевая капля и аэрозольная частица в подоблачном слое).

Таким образом, электростатические заряды на аэрозольных частицах практически всегда способствуют увеличению скорости коагуляции. Причем существует достаточно много механизмов накопления электростатического заряда на частицах, в том числе путем коагуляции одноименно заряженных аэрозольных частиц.

Диффузионный механизм зарядки и коагуляции заряженных частиц обсуждался в работах [14, 21, 104], в частности экранировка дальнедействующих сил электростатического взаимодействия подвижными ионами на расстояниях дебаевского радиуса ($r_d = (q_1^2 \times n_1 T^{-1})^{-1/2}$, где q_1 — заряд иона; n_1 — концентрация ионов, T — температура в энергетических единицах) и возможность использования уравнения стационарной диффузии ионов для описания процессов диффузионной зарядки частиц. Условие применимости стационарного уравнения: $t_1 t_2^{-1} \sim n R^3 \ll 1$ или $t_1 t_2^{-1} \sim n r_d^2 R \gg 1$ для $R = 10^{-7}$ см, где t_1 — время подстройки ионной концентрации, а t_2 — время изменения величины заряда. Для стационарности процесса необходимо, чтобы $t_2 \gg t_1$. В обычных условиях в атмосфере как экранировкой дальнедействующих сил подвижными ионами, так и нестационарностью диффузионной зарядки частиц можно заведомо пренебречь. Многочастичные процессы дают вклад только в не зависящий от времени член, который может быть опущен при $t \sim t_2 \gg (t_{v3}^k M^{-1})^{1/2}$, где $t_{ri}^{-1} = n_2 R D_a$, $t_{v3}^k = R^2/D$, $M = (t_{v3}^d)^{-1} + (t_{ri})^{-1}$, $t_{v3}^d = r_d^2 D^{-1}$, верхние индексы при t_{v3} означают: к — коагуляцию, д — дебаевское взаимодействие.

§ 6.4. Решения уравнения коагуляции

Вопрос о существовании автомодельных решений для броуновской коагуляции был рассмотрен О.Н.Тодесом. Им было получено уравнение, которому удовлетворяло решение, зависящее от переменной, составленной из комбинации объема частиц и времени коагуляции. О.Н.Тодес постулировал существование автомодельного решения из предположения, что система "забывает" начальные условия после нескольких актов коагуляции.

С.Фридлендером постулируется гипотеза о самосохранении распределения при достаточно больших временах жизни коагулирующих аэрозольных частиц. Такое распределение принимает вид

$$\varphi(r, t) = \eta(r) \varphi(t), \quad (6.16)$$

где $\eta(r)$ - функция только размера, $\varphi(t)$ - функция только времени [159]. Справедливость этой гипотезы была продемонстрирована для броуновской коагуляции в стоковом и в свободно-молекулярном режимах.

А.А.Лушников постулировал гипотезу о подобии распределений в процессе коагуляции первоначально монодисперсных аэрозольных частиц с одинаковой удельной массой. Аналитически было показано, что самосохранение должно достигаться, когда зависимость коэффициентов коагуляции от размера частиц однородна, т.е. $K(\lambda V, \lambda U) = \lambda^m K(V, U)$, где V и U - объемы коагулирующих частиц, и показатель однородности достаточно мал. Самосохранение строго выполняется при $\lambda = 0$, а при $\lambda \neq 0$ лишь приблизительно.

В более общей постановке вопрос о существовании решений уравнения коагуляции формулируется следующим образом: какие характеристики распределения частиц по размерам перестают зависеть от начальных данных? Для уравнения коагуляции

$$\begin{aligned} I(V, t) &= \partial \varphi / \partial t = \\ &= \frac{1}{2} \int_0^V K(V-U, U) \varphi(U, t) \varphi(V-U, t) dU - \varphi(V, t) \int_0^\infty K(V, U) \varphi(U, t) dU, \end{aligned}$$

если $K(V, U)$ неоднородно, возможно только преобразование типа умножения K и φ на постоянное число, т.е. изменение

масштаба времени коагуляции. Это позволяет решать уравнение коагуляции для нормированных распределений. Если $K(V, U)$ — однородная функция порядка μ , то допускаются преобразования не только $\bar{t}$, но и V : $V = \lambda x$, $\bar{t} = \beta \tau$. Тогда уравнение коагуляции примет вид

$$\frac{\partial \varphi}{\partial \tau} = \alpha \beta \lambda^{1+\mu} I(x, \tau), \quad (6.17)$$

где α и β — параметры преобразования функции распределения; ядра выбираются из соображений нормировки; β и λ — свободные параметры. Если наложить на параметры условие $\alpha \beta \lambda^{1+\mu} = 1$, то уравнение (6.17) формально сведется к первоначальному виду. Однако при таком преобразовании могут измениться начальные условия (вид начальной функции $\varphi(V, 0)$). Для δ -функции сохраняется полное подобие уравнения коагуляции, тогда как для остальных классов начальных функций подобие не имеет места и универсальность решения может следовать только из асимптотических свойств решения уравнения. Это показывается с помощью теории размерностей.

Если основными единицами измерения являются длина L , время T , число частиц n , то размерность остальных величин следующая:

$$[\varphi] = L^{-6} n; \quad [x] = L^3; \quad [\bar{t}] = T; \quad [b] = T^{-1} L^3; \\ [N_0] = n L^{-3}; \quad [V_0] = n; \quad [M_3] = n L^{-3}; \dots; [M_i] = n L^{3(i-1)};$$

μ — параметр однородности ядра, $b\eta(x, y) = \beta(x, y)$, $\eta(x, y)$ — комбинация только x и y для однородного случая размерности $L^{3\mu}$; M_i — моменты функции начального распределения. Из четырех первых величин можно образовать три безразмерных комбинации: $\varphi = (V_0/N_0^2)\varphi$; $\xi = (N_0/V_0)x$; $\tau = (bN_0^{1-\mu}/V_0^{1-\mu})\bar{t}$, а остальные параметры представляются через комбинацию двух, взятых в качестве основных: $x_i = V_0^{-1} (N_0/V_0)^{(i+1)} M_{i+2}$; $i = 0, 1, 2$.

Решение уравнения записывается через безразмерную функцию в виде

$$\psi = \psi(\xi, \alpha_0, \dots, \alpha_i, \dots), \text{ или } \psi = \psi(\xi, \tau, \alpha),$$

если число моментов, определяющих начальное распределение конечно, так как моменты высших порядков определяются через моменты более низких порядков. Для δ -функции $\psi = \psi(\xi, \tau)$, тогда как для остальных начальных функций необходимо проанализировать влияние α . Если начальное распределение не меняет безразмерных параметров, т.е. $\psi(x, \tau, \alpha) \equiv \alpha \psi(\lambda x, \tau, \alpha)$, то, выбирая $\lambda = \tau^{-1}$, $\alpha = 1$, получим

$$\lambda = (\tau/\alpha)^{1/(1+\mu)} \text{ и } \psi(x, \tau, \alpha) = \alpha \psi(x(\tau/\alpha)^{1/(1+\mu)}, 1, \alpha) = \alpha \Phi(\xi, \alpha),$$

где $\alpha(\tau)$ - функция времени, а Φ - функция α и ξ . Для случая $\beta = \beta_0 = \text{const}$ и экспоненциального начального распределения решение не зависит от моментов распределения больше первого. Асимптота решения $\psi(x, \tau) = (1-\tau^2)e^{-(1-\tau)x}$, откуда видно, что $\xi = (1-\tau)x$, а универсальная функция $\Phi(\xi) = e^{-\xi}$. Уравнение для $\Phi(\xi)$ будет иметь вид

$$\xi \frac{d\Phi(\xi)}{d\xi} = - \int_0^\xi \Phi(\xi - \xi_1) \Phi(\xi_1) d\xi_1.$$

В случае β , имеющей однородность порядка μ , решение представляется в виде $\psi(x, \tau) = \alpha(\tau) \Phi(\xi)$. Для возрастающего ядра $\beta = x + y$ асимптота распределения

$$\psi(x, \tau) \approx (1-\tau)(2\pi\sigma_0)^{-1/2} x^{-3/2} \exp[-x(1-\tau)^2/(2\sigma_0)],$$

где σ_0 - дисперсия начального распределения.

Универсальная переменная выбирается в виде $\xi = x(1-\tau)^2/(2\sigma_0)$, а функция $\Phi(\xi) = \xi^{-3/2} e^{-\xi}$. В этом случае $\psi(x, \tau) = \alpha(\tau) \Phi(\xi)$, где $\alpha(\tau) = (1-\tau)^4 \pi^{-1/2} (2\sigma_0)^{-2}$. Аппроксимационное выражение для ядра с параметром однородности μ , меняющимся в пределах 0-1, имеет вид

$$\psi(x, \tau) = (1-\tau)^{2(1-\mu)} \Phi(\xi) (2\sigma_0)^{-2} \pi^{-\mu/2},$$

где $\xi = x(1-\tau)^{1+\mu} (2\sigma_0)^{-\mu}$.

В.И.Смирновым методом производящей функции было найдено полное асимптотическое решение уравнения стационарной коагуляции азрозолей

$$I(m) + B(m) - f(m) \int_0^{\infty} K(m_1, m) f(m_1) dm_1 + \\ + \frac{1}{2} \int_0^m K(m - m_1, m_1) f(m - m_1) f(m_1) dm_1 = 0,$$

применимое в интервале размеров частиц, в котором источник и сток частиц практически не действует [88]. Коэффициент $K(m, m_1)$ имеет довольно общий вид

$$K(m_1, m) = \psi(m) \psi(m_1) \sum_{s=1}^p A_s (m^{\alpha_s} m_1^{\beta_s} + m^{\beta_s} m_1^{\alpha_s}),$$

где $\alpha_s + \beta_s = \lambda = \text{const}$; $0 \leq \alpha_s$; $\beta_s < 1$; $\lambda < 1$; $\min(\alpha_s, \beta_s) = 0$, A_s - коэффициенты; p - произвольное число; $\psi \neq 0$ - произвольная функция.

Так как всегда возможна замена искомой функции $g(m) = f(m) \psi(m)$, то достаточно рассмотреть ядро $K(m_1, m) = \sum_{s=1}^p A_s (m^{\alpha_s} m_1^{\beta_s} + m^{\beta_s} m_1^{\alpha_s})$, $\alpha_s + \beta_s = \lambda = \text{const}$; $0 \leq \alpha_s$, $\beta_s < 1$, $\lambda < 1$ - показатель однородности K . В частном случае $K(m_1, m) = (m^\mu \pm m_1^\mu)^\sigma$, где σ - целое число, четное при выборе знака минус, $\mu\sigma = \lambda$. Предполагается, что функция источника достаточно быстро убывает с ростом m : $I(m) < \text{const} \cdot \exp(-m/m_0)$, где m_0 - характеристика ширины спектра источника.

Функция $B(m)$ отлична от нуля лишь для $m \geq M$, при $M \gg m_0$. Для решения уравнения используется производящая функция R комплексного переменного z , определяемая в области $|z| < 1$ интегралом $R(z) = \int_0^{\infty} g(m) z^m dm$. Обозначив $\ln z = -u$, вводят функцию $Q(u) = R(e^{-u}) = \int_0^{\infty} g(m) e^{-um} dm$, являющуюся преобразованием Лапласа функций $g(m) = (1/2\pi i) \int_{p-i\infty}^{p+i\infty} Q(u) e^{um} du$, где $p > 0$ - вещественное число. Точка $z = 1$ - особая точка функции $R(z)$, а $u = 0$ - особая точка $Q(u)$, поэтому интегрирование $g(m)$ производится по контуру, обходящему особую точку, а $R(z)$ вблизи $z = 1$ представляется в виде ряда. При интегрировании по контуру учитывается быстрое убывание множителя e^{um} при $u < 0$, малость интеграла по исчезающе малому радиусу вокруг $u = 0$ и однозначность функции $Q(u)$ на плоскости u с разрезом от 0 до $-\infty$.

Асимптотика функций $g(m)$ и $f(m)$ для $m_0 \ll m \ll M$, где M - нижняя граница действия функции стока, имеет вид

$$g(m) = AP^{1/2} m^{-(3+\lambda)/2}, \quad f(m) = [\psi(m)]^{-1} g(m),$$

$$A = \left[\sum_{s=1}^P A_s \Gamma(-\beta + \alpha_s) \Gamma(-\beta + \beta_s) \right]^{-1/2} = \left[\sum_{s=1}^P A_s V(x_s) \right]^{-1/2},$$

где $x_s = |\lambda - 2\alpha_s| \equiv |\lambda - 2\beta_s|$, $V_x = 4\pi / [(1-x^2) \cos(\pi x/2)]$.

Эти формулы применимы для описания асимптотического поведения спектра масс частиц при стационарной коагуляции в интервале масс, где достаточно узкий источник не влияет на спектр, а сток еще не проявляется. Спектр $g(m)$ является степенной функцией масс. Если $\psi(m)$ — степенная функция m , то и спектр $f(m)$ также степенная функция. Показатель степени спектра $g(m)$ зависит только от показателя однородности относительно масс. Этот спектр пропорционален корню квадратному из интенсивности источников. При λ , не слишком близком к единице, значения K сравнимы только для частиц сравнимых масс, и спектр определяется коагуляцией последних.

Для броуновской коагуляции в области $2 \cdot 10^{-2} < r < 6 \cdot 10^{-1}$ мкм, когда $K_g(m, m_1) = (2kT/(3\eta))(m^{1/3} + m_1^{1/3})^2 (m \cdot m_1)^{-1/3}$, стационарный асимптотический спектр масс выражается формулой

$$f_g(m) \approx 0,161 (\eta P / (kT))^{1/2} m^{-3/2},$$

где $P = \int_0^\infty m I(m) dm$ — поток массы в систему от источника. Сравнение со случаем $K = \text{const}$ показывает, что форма спектра в обоих случаях одинакова.

Для гравитационной коагуляции, когда $K_r \approx (3\pi\alpha/2)(3\pi\rho/4)^{4/3} m_1^{2/3} m_2^{2/3}$, выражение для асимптотического спектра масс имеет вид

$$f_r(m) \approx (3\pi\alpha/2)^{-1/2} (3\pi\rho/4)^{-2/3} (P(2\pi)^{1/2} m^{-13/6}).$$

Соответствующая полученным спектрам модельная функция распределения частиц по размерам записывается в виде

$$\varphi(r) = \begin{cases} \varphi_B(r) = 0,235 (\eta P / (\rho kT))^{1/2} r^{-5/2}, & r_0 \leq r \leq r^* = 1,56 (kT / (\rho g))^{1/4}, \\ \varphi_r(r) = 0,573 \rho^{-1} (\eta P / g)^{1/2} r^{-9/2}, & r^* \leq r \leq r_{\max}. \end{cases}$$

Подобные результаты были получены ранее С.Фридлендером, использовавшим в решении уравнения коагуляции теорию размерностей, а также Дж.Клеттом, получившим решение задачи о стационарной коагуляции для частного случая: $K = m^6 m_1^6$. Более широкие возможности получения решения уравнения коагуляции представляют численные методы, не накладывающие жестких ограничений на вид начальной функции и ядра K . Однако в этом случае возникают трудности, связанные с большим объемом расчетов.

Моделирование эволюции распределения частиц по размерам во времени производится с помощью дискретного аналога уравнения коагуляции:

$$\frac{\partial m_g}{\partial \tau} = m_g \sum_{i=1}^{\infty} K(m_i, m_g) m_i + \frac{1}{2} \sum_{j+k=g} K(m_j, m_k) m_j m_k, \quad (6.19)$$

где $\tau = 2(36)^{1/3} (\pi k^3 T^3 / (\rho_f^3 m_1))$ — безразмерное время. Для замыкания бесконечной системы используется быстрая сходимость бесконечных рядов при $j+k$ больше некоторого числа. Реально с помощью ЭЦВМ решается не более 1000 уравнений такого вида, что позволяет исследовать коагуляцию на сравнительно небольшом начальном этапе, когда средний размер коагулирующих частиц превышает размер первичных частиц не более чем в несколько раз. Устранение этой трудности в ряде работ достигается неравномерным разбиением частиц по массам, например рядом с усредненными массами $2^n m_1$, либо на начальном участке берется натуральный ряд $n m_1$, который, начиная с $n = 5$, заменяется рядом $2^n m_1$ [34]. Данный метод использовался для исследования образования самосохраняющегося распределения аэрозольных частиц по размерам при коагуляции в свободно-молекулярном режиме, т.е. для условий приземного слоя до $r \leq 10^{-6}$ см. Асимптотический закон изменения концентрации со временем $N \sim \tau^{-6/5}$, выведенный ранее аналитически, устанавливался уже при $\tau \approx 10$. Форма распределения частиц по размерам оказывалась весьма близкой к нормально-логарифмической.

Исследование влияния потенциала лондоновского притяжения между двумя диэлектрическими сферами, учитываемого формулой Гамакера путем введения в K поправочного множителя M , для неорганических веществ примерно равного $M = 2,2$, а для органических

ких $M = 1,39$ (при одинаковых диаметрах коагулирующих сфер), показало, что нарушения формы зависимости $N(\tau)$ и $f(m)$ наблюдаются при $\tau > 10$ и сохраняются еще при $\tau \approx 1000$. Наличие межмолекулярных сил взаимодействия приводит к увеличению полидисперсности системы (функция Фридлендера $\psi(\eta)$ расширяется).

§ 6.5. Влияние влажности на микроструктуру атмосферных аэрозолей.

Морфология частиц

Важнейшим фактором изменчивости атмосферных аэрозолей, очевидно, является присутствие в атмосфере водяного пара, содержание которого варьируется от 10^{-3} до 10^{-6} г/г. Взаимодействие аэрозолей и водяного пара может носить весьма сложный характер. Исследование этого процесса затрудняется тем, что не всегда можно отделить эффекты, влияющие на структуру атмосферных аэрозолей, в частности на их дисперсность, и действующие в ряде случаев на аэрозоли одновременно с влажностью, от эффекта прямого влияния изменения влажности. Например, известно, что многие метеорологические и физические параметры атмосферы, в том числе и относительная влажность воздуха, имеют суточный ход. Дисперсность атмосферных аэрозолей тоже имеет отчетливо выраженный суточный ход. В результате может наблюдаться хорошая корреляционная связь между дисперсностью аэрозолей (например, концентрацией какой-то определенной фракции) и значением относительной влажности. Из физических соображений очевидно, что в этом случае определяющими факторами будут суточный ход генерации частиц и конвекция воздушных масс. Кроме того, любой исследуемый объем атмосферы представляет собой открытую систему, воздушная масса в которой может изменить свойства под внешним воздействием или полностью обновиться.

Несмотря на сказанное, влияние влажности на дисперсность атмосферных аэрозолей можно считать установленным фактом. При чем увеличение влажности даже при значениях относительной влажности, далеких от величины насыщения, приводит к заметному росту аэрозольных частиц. Установлено, что в первую очередь уве-

личивается фракция радиусом 0,1–0,3 мкм. Увеличение размеров частиц от $r = 0,1$ до $r = 0,2+0,25$ мкм не может быть объяснено в рамках классической теории конденсационного роста капель растворов. В то же время грубодисперсные аэрозольные частицы практически не увеличиваются. Это позволило сделать предположение о разной природе и различных физико-химических свойствах мелко- и грубодисперсной фракций атмосферных аэрозолей. Действительно (см. гл. I), наблюдается существенное различие в химическом составе мелко- и грубодисперсной фракций аэрозолей в приземном слое атмосферы. В более высоких слоях разные фракции имеют примерно одинаковый химический состав. Кроме того, в верхней тропосфере и более высоких слоях атмосферы почти полностью отсутствуют частицы из органического вещества, однако поведение частиц в зависимости от относительной влажности весьма сходно с тем, что наблюдается в приземном слое. В частности, появление перламутровых и серебристых облаков всегда связано с некоторым повышением влажности в соответствующих слоях, которая, однако, не достигает величины, необходимой для конденсационного роста частиц.

Более детальное исследование влияния абсолютной и относительной влажности на содержание аэрозолей выявило, что существуют разные типы такой зависимости: 1) увеличение концентрации атмосферных аэрозолей с увеличением абсолютной влажности (в основном по данным оптических измерений); 2) рост мелкодисперсной фракции при увеличении относительной влажности в области значений, далеких от насыщения ($20\% < f < 70\%$); 3) увеличение размеров аэрозольных частиц согласно расчетам гетерогенной концентрации на гигроскопических ядрах ($60\% < f < 100\%$); 4) уменьшение содержания гигантских частиц в атмосфере при относительной влажности, близкой к насыщению; 5) аномальный ход изменения концентрации аэрозольных частиц в зависимости от относительной влажности. Кроме того, при оптических измерениях случаи постепенного роста частиц с увеличением относительной влажности от 50%, что можно интерпретировать как рост частиц вследствие адсорбции водяного пара и частичного растворения вещества частиц.

Аномальный ход изменения концентрации аэрозольных частиц в зависимости от относительной влажности Г.В.Розенбергом и его сотрудниками объясняется конденсацией органических паров, выделяемых растительностью, на уже имеющихся ядрах и пассивацией частицы поверхностно-активными веществами (ПАВ), входящими в состав паров. По их мнению, в пользу конденсационного фотохимического механизма роста аэрозольных частиц свидетельствуют высокие скорости увеличения счетной концентрации в диапазоне $r = 0,25 \pm 0,3$ мкм до 4 част ($\text{см}^{-3} \cdot \text{ч}$), не достижимые при коагуляционном росте частиц для наблюдаемых начальных концентраций. Скорость конденсационного роста вычислялась по формуле

$$\pi r^2 dr/dt = \alpha r [1 + b(\lambda_i / r)]^{-1},$$

где b - параметр, примерно равный единице, константа α зависит от молекулярной массы и степени пересыщения конденсируемых паров, неизвестная для рассматриваемого случая; λ_i - длина свободного пробега молекул. Выражение для изменения количества частиц в рассматриваемом диапазоне размеров в предположении постоянства суммарной концентрации частиц для размеров выше критического ($\alpha_{\text{кр}} \approx 0,09$ мкм) получено в виде

$$n_p = n_{p_0} [1 + \alpha t / (\pi(r_{p_0} + \lambda_i)^2)]^{1/2},$$

где n_{p_0} - начальная концентрация частиц с начальным радиусом r_{p_0} . Удовлетворительное согласие расчетных данных с экспериментальными получено при $\alpha t / \pi \approx 0,06$. Для объяснения зависимостей экспериментальных данных эффектом пассивации необходимо предположить, что отношение объемной плотности ПАВ в органических парах, участвующих в процессе конденсации, к поверхностной плотности молекул ПАВ при плотной мономолекулярной упаковке равно примерно 0,005. Наблюдались также другие типы зависимости концентрации частиц от относительной влажности в том же районе наблюдений (о.Саарема, июль-август 1973 г.). В частности, описывались случаи, когда, несмотря на постоянство воздушной массы, аэрозольные частицы оказываются практически нечувствительны к влажности в очень широком диапазоне ее изменения. Полагают, что такое поведение аэрозолей объясняется наличием значительной доли нерастворимых ядер конденсации, которые

ниже точки росы образуют сухую мглу и начинают активно участвовать в конденсационных процессах только по достижении насыщения. При таком составе конденсационных ядер процесс помутнения атмосферы мало зависит от относительной влажности и определяется преимущественно механизмами пространственного переноса аэрозолей. Присутствием таких частиц объясняются, например, результаты измерений в районе пос. Карадаг, где вклад несферических частиц в общее рассеяние аэрозолями достигал 80%.

Следует отметить, что сотрудниками Ленинградского университета в аэрозольных пробах, взятых в указанном районе, были обнаружены в большом количестве гигантские частицы, имеющие форму палочек и идентифицируемые как натролиты или шпаты. Эти частицы практически нерастворимы в воде и их присутствие в воздухе позволяет объяснить наблюдавшиеся ранее поляризационные эффекты в рассеянии света аэрозолями.

Очевидно, что данные о зависимости структуры и содержания аэрозолей в атмосфере от абсолютной влажности можно объяснить опосредованной связью с относительной влажностью, свойственной каждой воздушной массе. Однако возможна и прямая зависимость концентрации и размеров аэрозольных частиц от величины абсолютной влажности, если аэрозоли образуются в результате реакций окислов азота и серы с водяным паром в присутствии катализаторов: образование растворов серной и азотной кислот в условиях невысокой относительной влажности. Прекрасной иллюстрацией влияния внешних условий воздушной среды на формирование микроструктуры частицы являются результаты морфологического анализа аэрозольных проб, взятых с помощью самолетного фильтрового заборника на разных высотах над Беринговым морем в марте 1973 г. [42]. Эти данные представлены в табл.33. Видно, что чем меньше высота, а следовательно, выше относительная влажность, тем больше доля частиц сферической формы. Причем в результате более длительного существования частиц в средней тропосфере доля плотных сфер здесь значительно выше, чем в нижней тропосфере, где частицы относительно "молодые". Низкая влажность в верхней тропосфере ведет к увеличению доли рыхлых частиц.

Т а б л и ц а 33

Содержание частиц разных форм, %

Число проб	Н, м	Типы частиц							
		1	2	3	4	5	6	7	8
4	1000	18	65	—	8,0	—	7,5	—	1,5
10	4000	41	30	2,0	2,5	10	3,7	7,0	3,8
3	9000	12	40	—	15	9,0	13	7,0	4,0

П р и м е ч а н и е. 1 — плотные сферы, 2 — неплотные сферы, 3 — частицы с оболочкой из очень мелких частиц (с "шубой"), 4 — плотные несферические, 5 — рыхлые несферические, 6 — цепочки из более мелких частиц, 7 — рыхлые с плотными ядрами, 8 — кристаллы и частицы с высохшей оболочкой.

Все указанные типы частиц были обнаружены не только на определенных высотах в атмосфере, но и в приземном слое при конкретных условиях (табл. 33—35). Так, в чистом сухом воздухе (вблизи пос. Чолпон-Ата, оз. Иссык-Куль) наблюдались частицы, сходные с частицами, которые считаются типичными для верхних слоев атмосферы, а также отдельные частицы субмикронных размеров правильной сферической формы.

В более пыльном и влажном воздухе (вблизи пос. Тамги, оз. Иссык-Куль) наблюдались частицы, сходные с частицами, обнаруженными в сульфатном слое Анге, а также отдельные плотные частицы неправильных форм и рыхлые агломераты, состоящие из вещества разной плотности и, вероятно, разного происхождения. В приземном слое (вблизи Рыльска) большинство частиц имело форму близкую к сферической, однако эти частицы были составлены из еще более мелких частиц.

Однородными являются в основном частицы, состоящие, вероятно, из гигроскопических кристаллообразующих соединений (NaCl , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4HSO_4 и т.п.). Для проб, взятых в приземном слое (вблизи Томска), характерно присутствие агломератов овальной формы из частиц невысокой плотности, а также частиц неправильной формы, например звездочек, по-видимому, фотохимической природы.

Содержание частиц разной морфологической структуры в привоном слое Атлантики (НИСП "Пассат", Ат5П-74), %

r, мкм	Тип частицы												
	20 07 74					30 07 74					10 08 74		
	1	4	5	Σ	1	2	4	5	Σ	1	2	4	Σ
0,05-0,10	3,1	14,6	5,8	23,5	14,8	29,1	2,8	2,0	48,7	10,2	-	-	10,2
0,10-0,15	0,8	15,2	7,6	23,6	13,6	11,4	0,3	0,3	25,6	21,0	17,5	4,0	42,5
0,15-0,20	0,6	7,1	10,9	18,6	4,3	3,2	0,1	-	7,7	6,2	4,6	7,3	18,1
0,20-0,25	0,8	5,0	5,5	11,3	2,7	2,4	-	-	5,1	0,8	1,6	4,7	7,1
0,25-0,30	0,3	2,2	4,1	6,6	2,0	1,0	-	0,1	3,0	0,5	1,3	2,3	4,1
0,30-0,35	-	2,6	1,6	4,2	2,1	1,3	-	-	3,5	1,3	0,6	4,5	6,4
0,35-0,40	0,6	1,6	1,4	3,6	1,0	0,6	-	-	1,6	0,3	-	1,2	1,5
0,40-0,50	-	2,7	1,6	4,3	0,4	1,1	0,1	-	1,6	0,6	0,3	2,1	3,0
0,50-0,75	0,3	1,4	1,3	3,0	1,6	0,7	-	-	2,3	0,8	0,6	3,6	5,0
0,75-1,00	-	0,7	0,4	1,1	0,8	-	-	-	0,8	-	0,3	1,0	1,3
1,00-1,25	-	0,2	-	0,2	0,1	-	-	-	0,1	-	-	0,8	0,8
Всего	6,5	53,3	40,2	100	43,2	50,8	3,3	2,5	100				

Примечание. 1 - плотные сферны, 2 - неплотные сферны, 3 - частицы с оболочкой из очень мелких части (с "тубой"), 4 - плотные нефергические, 5 - рыхлые нефергические, 6 - цепочки из более мелких частиц, 7 - рыхлые с плотными ядрами, 8 - кристаллы и частицы с выходящей оболочкой.

Т а б л и ц а 35

Морфологическая структура аэрозольных частиц в тропосфере
(Рыльск, август 1975 г.)

H, км	t, ч	r, мкм	Тип частицы						$\Delta N(r)$ %
			1	2	3	4	5	6	
0,5	0,8	0,02-0,05	1,2	1,6	52,5	44,7	-	-	24,7
0,5	14		7,2	5,6	42,2	45,0	-	-	12,5
2,8	08		15,7	-	38,0	15,0	-	7,2	12,5
0,5	08	0,05-0,10	5,5	14,4	18,4	55,7	6,0	-	20,4
0,5	14		1,9	4,5	16,5	61,0	4,8	11,3	21,6
2,8	0,8		6,0	57,5	31,8	47,0	-	18,5	27,4
0,5	08	0,10-0,15	12,8	22,2	8,9	45,6	8,3	2,2	18,2
0,5	14		10,1	2,9	6,3	55,4	11,7	13,6	22,0
2,8	08		20,5	6,8	-	15,3	2,9	27,6	10,5
0,5	08	0,15-0,25	6,0	26,7	7,5	42,2	12,1	5,5	20,2
0,5	14		-	8,6	8,9	35,1	37,7	9,7	24,4
2,8	08		48,2	11,0	10,8	16,2	26,4	26,2	21,4
0,5	08	0,25-0,35	5,4	9,7	8,6	29,0	46,2	1,1	9,4
0,5	14		-	20,0	12,3	18,7	31,6	17,4	10,8
2,8	08		9,6	9,6	10,1	3,4	14,2	-	8,1
0,5	08	0,35-0,45	10,7	-	-	14,3	75,0	-	2,8
0,5	14		-	12,3	7,0	36,9	33,3	10,5	4,0
2,8	08		-	15,1	-	1,9	27,2	-	9,2
0,5	08	0,45-0,55	-	-	19,4	6,4	74,2	-	3,1
0,5	14		-	13,9	-	30,5	55,6	-	2,5
2,8	08		-	-	-	-	18,3	20,0	6,3
0,5	08	0,55-0,65	-	-	-	50,0	50,0	-	0,8
0,5	14		-	24,2	6,1	30,3	39,4	-	2,3
2,8	08		-	-	9,3	-	5,7	-	2,8
0,5	08	0,65-0,75	-	-	-	-	100,0	-	0,3
0,5	14		-	-	-	-	-	-	-
2,8	08		-	-	-	1,2	3,3	-	1,3

Продолжение табл.35

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
0,5	08	0,75-0,85	-	-	-	-	-	-	-
0,5	14		-	-	-	-	-	-	-
2,8	08		-	-	-	-	2,0	-	0,5
0,5	08	0,02-0,85	5,8	13,7	21,3	42,9	14,7	1,6	
0,5	14		3,6	7,9	14,1	44,5	19,8	10,1	
2,8	08		9,1	8,0	14,1	35,0	26,8	7,1	

§ 6.6. Конденсационно-коагуляционный механизм роста частиц

В работах автора была выдвинута гипотеза о влиянии влажности на скорость коагуляционного, а также конденсационно-коагуляционного роста частиц. Это влияние может быть обусловлено двумя факторами, возникающими при увеличении относительной влажности воздушной среды: 1) ростом эффективности слипания коагулирующих частиц при больших значениях относительной влажности, 2) появлением дополнительных сил взаимодействия частиц (вероятно, электростатических).

Первое предположение, казалось бы, противоречит выводам, сделанным в монографии Н.А.Фукса [104] о слабой зависимости константы коагуляции от эффективности соприкосновения частиц. В уравнении коагуляции полагается, что каждый акт встречи частиц приводит к взаимной коагуляции. В реальной атмосфере при постоянном действии на две столкнувшиеся частицы различных сил, в частности сил, создаваемых воздушными потоками, при малой площади соприкосновения твердых частиц величина силы слипания частиц играет немаловажную роль. Так как при соприкосновении частиц образуются капилляры, в которых может происходить конденсация водяного пара при значениях относительной влажности, далеких от насыщения, то слипание частиц усиливается, и они становятся единым целым.

Расчет сил сцепления таких частиц показывает, что при повышении влажности происходит их увеличение почти на два порядка. Этот эффект особенно существен для частиц с размерами по-

рядка десятых и сотых микрометра и значительно меньше для более крупных частиц. Кроме того, концентрация более крупных частиц резко падает ($dN/dr \sim -Cr^{-4}$) и, следовательно, резко уменьшается вероятность их столкновения.

Известно общее выражение для молекулярной силы взаимодействия двух сухих частиц с одинаковым радиусом: $F = \pi r_0 (2\sigma_{13} - \sigma_{11})$, где r_0 - радиус частиц; σ_{13} - свободная энергия единицы поверхности раздела одной частицы и промежуточной фазы, отделяющей ее от другой частицы; σ_{11} - свободная энергия единицы поверхности раздела двух частиц.

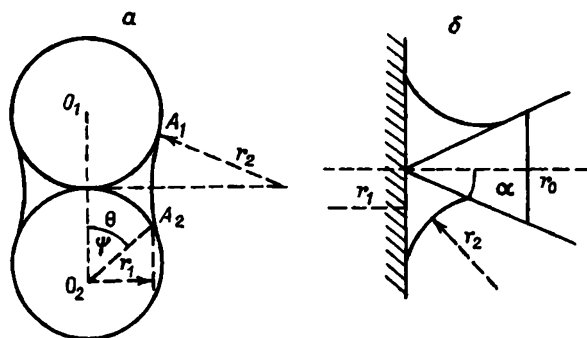


Рис.30. Схемы капиллярной конденсации.

α - две сферы; δ - конус и плоская поверхность.

Рассмотрим две сферические частицы с одинаковым радиусом, между которыми находится некоторое количество воды (рис.30). В силу малых размеров частиц не будем учитывать влияние гравитационного поля, искажающего кривизну поверхности воды.

Сила капиллярного взаимодействия двух сферических частиц состоит из двух слагаемых. Первое - сила сжатия, возникающая в связи с тем, что благодаря кривизне менисков по обе стороны поверхности воды существует перепад давлений, определяемый первым законом Лапласа. Эта сила выражается формулой

$$F_1 = \sigma (r_2^{-1} - r_1^{-1}) S, \quad (6.20)$$

где σ — поверхностное натяжение воды; S — проекция площади границы вода — частица на плоскость, перпендикулярную направлению силы; r_1 и r_2 — радиусы кривизны. Имеем $S = \pi r_0^2 \sin^2 \varphi$, где φ — угол, зависящий от количества воды, находящийся между частицами. Второе слагаемое силы капиллярного взаимодействия определяет стягивающее действие поверхности воды. Оно представляет собой проекцию вектора поверхностного натяжения воды, действующего по периметру смачивания на ось, соединяющую центры частиц:

$$F_2 = \sigma l \sin(\varphi + \theta),$$

где θ — краевой угол смачивания; l — длина периметра соприкосновения воды с частицей. Это слагаемое играет существенную роль при больших количествах воды (т.е. при больших φ).

Таким образом, общая сила капиллярного взаимодействия частиц определяется следующим выражением:

$$F = 6\pi r_0 \sin \varphi [r_0 \sin \varphi (r_2^{-1} - r_1^{-1}) + 2 \sin(\varphi + \theta)]. \quad (6.21)$$

Радиусы кривизны, вычисленные в предположении, что $A_1 A_2$ — дуга окружности, описываются как

$$r_1 = r_0 [\sin \varphi - (1 - \cos \varphi)(1 - \sin(\varphi + \theta))/\cos(\varphi + \theta)], \quad (6.22)$$

$$r_2 = r_0 (1 - \cos \varphi)/\cos(\varphi + \theta). \quad (6.23)$$

Подставляя (6.22) и (6.23) в (6.21), получим

$$F = 2\pi \sigma r_0 \cos \frac{\varphi}{2} \cos(\frac{\varphi}{2} + \theta) \left[1 - \frac{1}{2} \operatorname{tg}(\frac{\pi}{4} - \frac{\theta}{2}) \sin \varphi - \sin^2 \frac{\varphi}{2} \right] \quad (6.24)$$

Объем воды, заключенный между частицами, вычисляется по формуле

$$V = 2\pi r_0^2 \left\{ \left[(1 - \cos \varphi)/\cos^2(\varphi + \theta) \right] \left[\cos^2(\frac{\varphi}{2} + \theta) + \sin^2 \frac{\varphi}{2} - \right. \right. \\ \left. \left. - (\frac{\pi}{2} - \varphi - \theta)(\sin(\varphi + \theta) - \sin \theta)/\cos(\varphi + \theta) \right] \right\}.$$

Полученные выражения позволяют рассмотреть влияние краевого угла смачивания θ и количества воды в контакте частиц V на силу капиллярного взаимодействия. Сила капиллярного взаимодействия исчезает при $\theta = \pi/2 - \varphi/2$. При $\varphi/2 + \theta < \pi/2$ между

частицами действует сила притяжения, а при $\varphi/2 + \theta > \pi/2$ — сила отталкивания, т.е. с увеличением угла θ сила притяжения уменьшается и становится равной нулю при $\theta_0 = \pi/2$, а при дальнейшем увеличении θ наступает отталкивание частиц. С увеличением количества воды между сферами сила притяжения их уменьшается.

В случае полного смачивания сила капиллярного взаимодействия частиц определяется равенством

$$F = 6\pi r_0 \sin^2 \varphi [r_0(r_2^{-1} - r_1^{-1}) + 2],$$

где $r_1 = r_0 [\sin \varphi - (1 - \cos \varphi)(1 - \sin \varphi)/\cos \varphi]$; $r_2 = r_0 (1 - \cos \varphi)/\cos \varphi$, а объем воды, заключенной между частицами, в этом случае определяется выражением

$$V = 2\pi r_0^3 \cos^2 \varphi (1 - \cos \varphi)^2 [1 - (\frac{\pi}{2} - \varphi) \operatorname{tg} \varphi].$$

Например, при $\varphi = 45^\circ$, $V = 0,25 r_0^3 \text{ см}^3$ сила капиллярного взаимодействия частиц $F = 2,8 \cdot 10^{-5} r_0 H$.

Из частиц несферической формы рассмотрим конусообразную частицу. Сила капиллярного взаимодействия такой частицы (в месте контакта вершины конуса) с плоскостью также состоит из двух слагаемых:

$$F = 6\pi r_0 [r_0(r_2^{-1} - r_1^{-1}) + 2r_0 \cos \alpha],$$

где 6 — поверхностное натяжение; r_1 и r_2 — радиусы кривизны, α — угол конуса; r_0 — радиус окружности смачивания конуса; $r_1 = r_0 [1 - (1 - \cos \alpha)/(\operatorname{tg} \alpha (1 + \sin \alpha))]$, $r_2 = r_0 / (\operatorname{tg} \alpha (1 + \sin \alpha))$, т.е. имеем

$$F = r_0 \psi(\alpha).$$

Объем воды, заключенный между частицами и плоскостью, выражается равенством

$$V = \pi r^2 \left\{ [(r_1 + r_2)^2 + r_2^2] (1 + \sin \alpha) + (r_2^2/2) (1 + \sin^2 \alpha) - (r_1 + r_2) r_2 (\sin \alpha \cos \alpha + \alpha + \pi/2) \right\}.$$

Механизм капиллярной конденсации между двумя соприкасающимися частицами сводится к следующему. Предполагая наличие адсорбированной пленки молекулы воды на частицах, получим в начальный момент конденсации в месте соприкосновения частиц поверхность с максимальной кривизной. Когда давление пара над этой поверхностью достигнет значения $p = p_s \exp[-1,5 \times 10^{-10} \varphi(\varphi)/r_0]$, пар станет насыщенным. Конденсация пара приведет к продвижению жидкости в более широкую часть рассматриваемого пространства. При этом кривизна поверхности уменьшится. Отношение p/p_s станет равным единице при угле накопления $\varphi_0 = 53^\circ 10'$. Этому углу соответствует объем жидкой прослойки $V_{ж} = 0,4 r_0^3$. Указанный механизм хорошо действует для частиц с $r \leq 0,1$ мкм. Для частиц больших размеров влажность, при которой происходит коагуляционное слипание, близка к насыщению, и главную роль в росте частиц начинает играть конденсация на поверхности частицы. При испарении жидкой прослойки силы сцепления между частицами уменьшаются и система частиц может рассыпаться. Гипотезис вызван тем, что разъединение частиц происходит не сразу после испарения воды, а значительно позже.

Увеличение влажности воздушной среды сопровождается различными электрическими явлениями в среде и на поверхности аэрозольных частиц (ориентированная адсорбция молекул воды на поверхности частиц, зарядка и перезарядка частиц, поляризация зарядов на частице и т.д.) Экспериментально установлено, что увеличение относительной влажности ведет к накоплению отрицательного заряда на аэрозольных частицах и положительного заряда на легких ионах.

Вследствие всех этих процессов происходит возникновение индуцированных зарядов на увлажненных частицах. Они могут появиться за счет дипольного момента молекул воды или разделения заряда при растворении гигроскопического вещества (солей, кислот и т.п.). Роль электрического заряда частиц в их коагуляции качественно можно оценить, представив, что размеры коагулирующих сфер определяются изменяющимся радиусом взаимного притяжения частиц, а подвижность частиц остается примерно прежней. Тогда константа коагуляции частиц $K_{ij}(r_i, r_j)$ увеличится во

столько раз, во сколько увеличился радиус сильного взаимодействия коагулирующих сфер ($\psi_2(r_{g2}) > kT$). Этот коэффициент увеличения эффективной константы коагуляции может быть порядка $10-10^2$ в зависимости от влажности и свойств аэрозольных частиц. Причем наиболее заметно электростатический эффект увеличения скорости коагуляции должен проявляться в полидисперсных системах. Как было показано ранее, при сильно различающихся зарядах и размерах частиц наблюдается взаимное притяжение одноименно заряженных частиц. Наличие электрических зарядов на частицах приводит также к улучшению условий их слипания друг с другом.

В общем случае механизм капиллярной конденсации в пространстве между двумя соприкасающимися частицами сводится к следующему. В предположении наличия адсорбированной пленки молекул воды на частицах произвольной формы после их сближения в зазоре между ними образуется пленка жидкости с искривленной поверхностью.

Пусть потенциал Гиббса молекул в фазе пара $\mathcal{U}_n$, а в жидкой фазе $\mathcal{U}_ж$. Если манжета между частицами образуется в результате конденсации молекул пара, то общее изменение свободной энергии будет: $(\mathcal{U}_ж - \mathcal{U}_n) n + \sigma S$, где S - поверхность манжеты; σ - поверхностное натяжение на границе раздела жидкость - пар. Поверхностная энергия манжеты, несущей заряд q , во внешней среде с диэлектрической постоянной ϵ_0 выражается следующим образом:

$$S\sigma + qU_s/2 = S\sigma + (q^2/(8\pi\epsilon_0)) \int_S r^{-1} dS,$$

где ϵ - диэлектрическая постоянная жидкости. Тогда

$$\theta = V_m N_A \rho_ж (\mathcal{U}_ж - \mathcal{U}_n) / M + S\sigma + (q^2/(8\pi\epsilon_0\epsilon)) \int_S r^{-1} dS,$$

V_m - объем манжеты; N_A - число Авогадро; $\rho_ж$ - плотность жидкости; M - масса моля вещества жидкости.

Разность потенциалов Гиббса выражается формулой $\Delta\mathcal{U} = kT \ln(p/p_s)$, где p - парциальное давление пара над искривленной поверхностью манжеты, а p_s - парциальное давление насыщения.

Условие равновесия системы: $\partial \mathcal{F} / \partial S = 0$, откуда следует

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \frac{M}{N_A \rho_{\text{ж}} kT} \left[\frac{\sigma}{\partial V_n / \partial S} + \frac{q^2}{8\pi\epsilon_0\epsilon} \frac{\partial (\int_S r^{-1} dS)}{\partial S} \left(\frac{\partial V_n}{\partial S} \right)^{-1} \right].$$

В дальнейшем величину $M/(N_A \rho_{\text{ж}} kT)$ обозначим через γ . Так как $\partial V_n / \partial S = (k_1 + k_2)^{-1}$, где $k_1^{-1} = r_{1m}$ и $k_2^{-1} = r_{2m}$ — радиусы кривизны нормальных взаимно перпендикулярных сечений манжеты, то

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \gamma \left[\sigma(k_1 + k_2) + q^2(k_1 + k_2)(8\pi\epsilon_0\epsilon)^{-1} \frac{\partial (\int_S r^{-1} dS)}{\partial S} \right]. \quad (6.25)$$

Для жидкой манжеты: $\partial (\int_S r^{-1} dS) / \partial S = 2(k_1 + k_2)^3 / (128\pi)$, и формула (6.27) приобретает вид

$$\ln \frac{p}{p_s} = - \gamma \left[\sigma(k_1 + k_2) + q^2(k_1 + k_2)^4 / (512\pi\epsilon_0\epsilon) \right]. \quad (6.26)$$

В начальный момент образования перемычки (из адсорбированных молекул пара) величина $k_1 + k_2 = r_{2m}^{-1} - r_{1m}^{-1} \gg 0$, так как $r_{2m} \ll r_{1m}$ (при отсутствии заряда формула (6.28) соответствует формуле Томсона).

Когда давление пара над этой поверхностью достигает значения

$$p_m \geq p_s \exp \left[- \sigma \gamma (k_1 + k_2) - q^2 (k_1 + k_2)^4 / (512 \pi^2 \epsilon_0 \epsilon) \right],$$

начинается конденсация пара в манжете, которая приводит к движению жидкости в более широкую часть рассматриваемого пространства. При этом кривизна поверхности уменьшается и увеличивается угол наполнения ϕ . Для того чтобы пар продолжал конденсироваться, необходимо увеличение давления p .

Для сферических частиц, находящихся друг от друга на расстоянии λ , величины k_1 и k_2 зависят не только от их радиусов a_1, a_2 и параметра манжеты — угла наполнения ϕ , но и от расстояния между сферами λ .

Для заряженных частиц зависимость угла наполнения ϕ от отношения давления пара над частицами к давлению насыщения будет иметь несколько иной характер — наполнение манжеты конденсированной жидкостью будет происходить при меньших значениях

p/p_s . Влияние заряда особенно сильно сказывается в области малых значений p/p_s . От параметров манжеты зависит также капиллярная сила взаимодействия двух частиц.

На каждой из них экспериментально было установлено, что при сближении двух капель под действием электрических сил в зазоре образуется локальное конусообразное искривление. При сближении вершин конусов должен наступить момент, когда потенциал окажется достаточным для электрического пробоя прослойки воздуха между ними. Есть доказательства возможности появления разряда при сближении капель перед слиянием. Однако вопрос о характере разряда — искровой или коронный — не решен. Время разряда 10^{-9} – 10^{-12} с. Это время намного порядков меньше времени, которое требуется для стекания заряда с капли, если учитывать электропроводность воды. Очевидно, что стекание заряда обеспечивается не электропроводностью воды, а электропроводностью ионизированного воздуха в прослойке между каплями. Процесс образования перемычки занимает время порядка 10^{-5} с.

Если заряженные аэрозольные частицы покрыты слоем адсорбированной воды, толщина которого определяется влажностью окружающего воздуха, то представляется вероятным образование такой же перемычки при сближении двух аэрозольных частиц. В отличие от капель в последнем случае не происходит слияния, а перемычка становится поверхностью отрицательной кривизны, над которой понижено давление водяного пара.

При слабом взаимодействии молекул твердых частиц, являющихся составными частями более крупной частицы, по сравнению с взаимодействием молекул этих твердых частиц и молекул конденсата (воды, серной кислоты, органических веществ) может наблюдаться конденсационный рост частицы, внешне напоминающий набухание. Конденсат проникает в микрокапилляры между мелкими частицами внутрь более крупной при относительной влажности, далекой от насыщения. Причем чем мельче частицы, покрывающие сверху более крупную частицу (каплю), и чем плотнее их упаковка, тем ниже относительная влажность, при которой происходит конденсация. Рост крупной частицы определяется концентрацией и дисперсностью мелких частиц в воздухе и относительной влажностью. Очевидно, что мелкие частицы не должны растворяться в

конденсате. Идеальным материалом для такого процесса могут служить мельчайшие частицы сажи при условии их смачиваемости. (Смачиваемость частиц сажи достигается присутствием молекул серной кислоты.) Весьма вероятно, что этот процесс реализуется при образовании промышленных загрязнений, особенно смогов.

Подобного рода процессы должны протекать и в свободной атмосфере. Например, этим механизмом можно объяснить довольно быстрое вымывание после лесных пожаров сажевых частиц, играющих весьма важную роль в поглощении солнечной радиации, из нижних слоев атмосферы. Несколько слабее обсуждаемый процесс сказывается на таких аэрозольных частицах почвенного происхождения, как частицы кварца и окислов железа. Однако даже и для них в естественных условиях наблюдался заметный коагуляционный рост при высокой концентрации аэрозолей и повышенной влажности воздуха. Особенно отчетливая картина коагуляционного роста плохо смачиваемых частиц в облаке сахарской пыли, несущемся над Атлантическим океаном, была обнаружена при зондированиях такого типа облаков в экспедиции АТЭП-74. Оказалось, что в центре облака в большинстве случаев наблюдается коагуляционное укрупнение частиц. Причем степень их укрупнения хорошо коррелирует с повышением относительной влажности. Сильное влияние влажности на структуру аэрозольных частиц подтверждается результатами анализов проб, взятых в приземном слое атмосферы (на южном и северном берегах оз. Иссык-Куль).

Лабораторный эксперимент, моделировавший процесс роста сажевых частиц, также подтвердил сильное влияние влажности и присутствия паров серной кислоты на скорость коагуляционного роста частиц сажи. Эффективные коэффициенты коагуляции в лабораторном эксперименте значительно превышали теоретические.

Все рассмотренные эффекты существенно усложняют кинетическое уравнение коагуляции полидисперсной системы с учетом конденсационного процесса, и вряд ли можно достаточно точно ввести поправки на увеличение радиуса взаимодействия частиц и сил сцепления. Однако очевидно, что влияние этих поправок значительно и в реальной картине трансформации атмосферных аэрозолей они играют большую роль.

Конденсационно-коагуляционную гипотезу о трансформации спектра атмосферных аэрозолей подтвердили результаты экспериментов по влиянию влажности на рост аэрозольных частиц и изменение электрических характеристик воздушной среды, проведенные в большой камере туманов Главной геофизической обсерватории им.А.И.Воейкова.

В процессе опытов определялись интегральная и спектральная концентрация аэрозолей, их морфологический состав и полярные электропроводности воздуха.

Перед увлажнением воздуха проводились фоновые измерения его температуры, влажности и электропроводности, а также изучалась структура аэрозолей. Увлажнение воздуха в камере производилось путем смачивания стенок и пола камеры, либо испарением воды при нагревании ее в открытом сосуде. В каждом из опытов удавалось провести комплексные измерения всех характеристик только при одном значении влажности. При втором способе увлажнения воздуха измерения в каждом опыте проводились при изменении относительной влажности от 30 до 90% с шагом 10%. Все приборы были установлены на уровне 1,5-2,0 м от пола камеры. Аэрозольные измерения проводились на двух уровнях - 2 и 6 м.

Для выяснения связи между электрическими и структурными характеристиками аэрозолей в замкнутом объеме было проведено три серии опытов: фоновые при $f = 30\%$, в увлажненной камере при двух способах увлажнения.

Во время опытов в камере без увлажнения обычно держались температура $\sim 22^{\circ}\text{C}$ (февраль 1974 г.), относительная влажность $\sim 30\%$. Положительная электропроводность в камере составляла $(3,5-5,5) \cdot 10^{-15}$ см/м, отрицательная $(3,3-5,0) \cdot 10^{-15}$ см/м, что на порядок ниже средних значений электропроводности в атмосфере.

Исследования структуры аэрозолей показали четко выраженное изменение ее с высотой. Примеры типичных распределений аэрозольных частиц по размерам в камере приведены в табл.36 (пробы 2-5). Наблюдается заметное отклонение от юнговского распределения для гигантских частиц. Морфологический анализ проб показал, что для них характерно наличие относительно большого количества рыхлых частиц как правильной сферической, так и

310

Т а б л и ц а 36

Абсолютные концентрации аэрозольных частиц разных размеров при увлажнении в камере туманов, см⁻³

d , мкм	Номер пробы							
	2	3	4	5	10	11	18	26
0,05	12,5	6,0	17,5	114,5	33,6	48,0	18,4	0,8
0,1	60,0	45,5	56,0	81,0	45,6	179,0	66,0	62,4
0,2	32,0	61,1	71,5	75,0	49,5	149,0	69,2	55,6
0,3	20,5	39,0	45,5	23,5	31,8	51,0	38,0	21,6
0,4	7,0	25,0	36,0	13,0	18,0	14,4	25,6	18,0
0,5	12,5	14,0	23,0	9,0	14,0	7,2	10,8	26,4
0,6-0,8	15,5	10,5	22,3	14,0	9,0	11,2	20,8	18,0
0,8-1,0	9,5	7,5	10,0	1,6	1,8	2,1	8,8	3,6
1,0-1,5	18,0	6,0	3,5	2,8	0,6	0,6	8,4	12,8
1,5-2,0	3,0	1,0	1,5	1,8	0,6	0,4	1,2	4,0
2,0-2,5	2,0	0,30	0,40	0,20	0,15	0,27	0,21	0,80
2,5-3,0	3,5	-	0,50	0,15	0,10	0,20	0,21	0,20
3,0	1,0	-	0,60	0,10	0,50	0,16	0,10	1,00
В с е г о	197,0	215,9	288,0	336,6	205,2	463,5	242,1	225,2

неправильной формы. Таких частиц рыхлых коагулянтов в пробах было от 55 до 65% по счетной концентрации для всего исследуемого диапазона размеров частиц ($0,005 \leq r \leq 5$ мкм).

При первом способе увлажнения в результате баллоэлектрических эффектов абсолютные значения полярных проводимостей очень резко менялись от опыта к опыту. Электронно-микроскопические снимки аэрозольных проб выявили наличие в них частиц, которые можно было трактовать как высохшие капельки. Исследования морфологии частиц (пробы 10, 11) показали, что в увлажненной камере доля рыхлых сферических частиц увеличивается, а доля частиц неправильной формы и цепочек уменьшается. Наблюдаются заметный рост концентрации частиц с $d \leq 0,4$ мкм, уменьшение концентрации частиц с $0,4 \leq d \leq 0,6$ мкм и примерное постоянство концентрации частиц с $d > 0,6$ мкм. Концентрация

крупных частиц с $d > 3$ мкм уменьшается. Последние результаты противоречат как коагуляционной гипотезе, так и ранее полученным данным о вымывании аэрозолей в приземном слое атмосферы. Они могут быть объяснены процессами, связанными с особенностями увлажнения камеры. Увеличение мелкодисперсной фракции с $d \leq 0,4$ мкм наиболее вероятно связано с разбрызгиванием и высыханием капель воды, а уменьшение концентрации частиц с $d > 3$ мкм — с вымыванием этих частиц. Таким образом, данный способ увлажнения камеры вносил в измеряемые характеристики значительные изменения, поэтому от него пришлось отказаться.

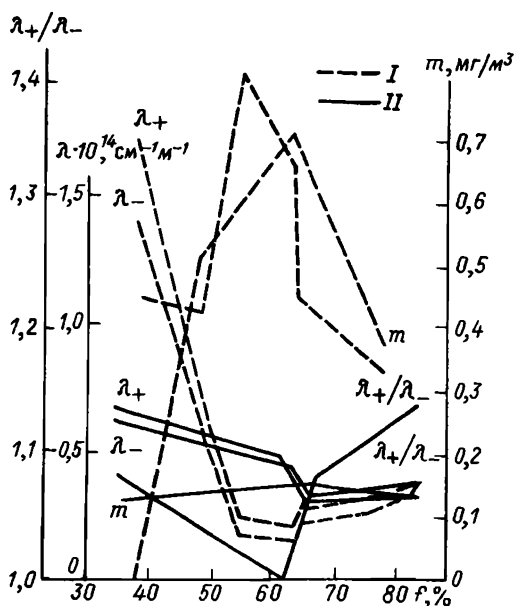


Рис.31. Изменение полярных проводимостей воздуха λ_+ , λ_- , коэффициента униполярности λ_+/λ_- , интегральной концентрации влажности в опытах I и II.

При увлажнении воздуха испарением воды путем подогрева в каждом отдельном опыте удавалось получать значения всех измеряемых величин при относительной влажности от 30 до 90%. На рис. 33 показаны изменения полярных проводимостей, коэффициентов униполярности λ_+ , λ_- , λ_+/λ_- и интегральной концентрации аэрозольных частиц с увеличением относительной влажности. В первом случае как λ_+ , так и λ_- уменьшаются с увеличением относительной влажности до 60%. Однако, как показывает ход λ_+/λ_- , отрицательная проводимость уменьшается гораздо сильнее, чем положительная. Затем до $f = 80\%$ наблюдается незначительный рост проводимостей. Ход полярных проводимостей хорошо коррелирует с ходом интегральной концентрации аэрозолей, которая имеет максимум при относительной влажности 60%, а затем падает. Во втором случае интегральная концентрация аэрозольных частиц практически не менялась, λ_+ и λ_- так же, как λ_+/λ_- , изменяются незначительно, причем λ_+/λ_- имеет обратный ход, т.е. λ_+ уменьшается сильнее, чем λ_- . Следовательно, уменьшение полярных проводимостей происходило в основном в результате осаждения ионов на аэрозольных частицах. Влияние на проводимость эффекта перестройки спектра ионов по подвижности незначительно.

Структурные измерения показали, что наблюдался переход мелкодисперсной фракции аэрозолей с $d < 0,5$ мкм во фракцию с $d \geq 0,5$ мкм (см. табл. 36). Причем поскольку в начальном состоянии отмечалось заметное отклонение от юнговского распределения и счетная концентрация частиц была заметно выше, чем в чистой атмосфере, радиус частиц увеличивался в довольно широком диапазоне. Эти результаты можно объяснить только с точки зрения коагуляционной гипотезы.

Опыты однозначно показали, что увеличение относительной влажности от 30 до 60–70% приводит к уменьшению полярных проводимостей воздуха и увеличению интегральной поверхности частиц, при больших значениях влажности наблюдается рост полярных проводимостей и уменьшение интегральной поверхности аэрозолей. Указанный характер изменения поверхности частиц подтверждает предположение о том, что наличие заряда на них облегчает адсорбцию водяного пара, в результате чего наблюдается рост интегральной поверхности аэрозоля.

Г л а в а 7

АЭРОЗОЛЬНЫЕ МОДЕЛИ АТМОСФЕРЫ

Чрезвычайное многообразие процессов, регулирующих содержание и структуру аэрозольных частиц в атмосфере, и весьма изменчивая их природа приводит к значительным пространственно-временным вариациям аэрозольного компонента атмосферы. Поэтому описание структуры атмосферных аэрозолей проще строить, используя набор моделей для характерных условий.

Для решения многих теоретических и прикладных задач требуются весьма ограниченные сведения о структуре или характеристиках аэрозолей - необходима только "частная" аэрозольная модель, например модель вертикального профиля коэффициентов аэрозольного ослабления радиации для нескольких длин волн.

Пространственные масштабы аэрозольных моделей также различны. Например, для расчета переноса радиации в атмосфере необходимы глобальные модели, а для задач, связанных с предотвращением вредных последствий аэрозольных загрязнений, - локальные прогностические модели. В последнем случае необходимо знание динамики изменения аэрозольных характеристик в атмосфере.

Чаще всего наиболее реально получить какие-либо прямые или косвенные характеристики, несущие информацию о структуре аэрозолей. По этим, а также некоторым данным об условиях формирования аэрозольной структуры требуется восстановить другие аэрозольные параметры.

Полные аэрозольные модели могут быть построены на основе знания процессов поступления аэрозольных частиц в атмосферу и трансформации их в период пребывания и выведения из нее.

Ранее были рассмотрены основные процессы, регулирующие аэрозольную структуру атмосферы: коагуляция, конденсация, диффузия и седиментация частиц, конвекция и адвекция воздушных масс, вымывание частиц облаками и осадками, осаждение на различных препятствиях, фотохимические и нефотохимические реакции образования аэрозольного вещества. Роль этих процессов в различных условиях существенно меняется. Для каждого из процессов можно написать выражение потока частиц в секунду на единичный объем воздуха и уравнение баланса всех потоков для стационарного случая или же уравнение изменения содержания частиц во времени для нестационарного случая. Однако получающиеся интегродифференциальные уравнения в общем виде не решаются, даже если известны все параметры различных процессов в атмосфере и граничные условия. Необходимы определенные упрощения этих уравнений и предположения о характеристиках процессов, регулирующих структуру аэрозолей.

Существующие аэрозольные модели для разных слоев и для всей атмосферы созданы в предположении стационарности процессов поступления и выведения аэрозолей из атмосферы, а также равномерной распределенности частиц в горизонтальных направлениях. Обычно предполагается, что все аэрозольные частицы представляют собой сферы с равномерно перемешанным веществом. Коагуляция приводит к образованию сфер с объемом, равным объему коагулировавших частиц. Даже такая упрощенная одномерная задача вертикального распределения аэрозолей в атмосфере чрезвычайно сложна, особенно из-за недостаточного знания констант различных процессов. Эту задачу можно разбить на три: 1) создание моделей химического состава аэрозолей на разных высотах, 2) создание моделей вертикального профиля счетной или массовой концентрации аэрозолей, 3) создание моделей распределения частиц по размерам на разных высотах. Такой подход фактически предполагает дополнительные упрощения: слабую зависимость спектра размеров частиц от химического состава и счетной концентрации

и слабую зависимость процессов выведения аэрозолей из атмосферы от их химического состава.

Способ решения одномерной задачи вертикального распределения аэрозольных частиц, заключающийся в разделении атмосферы на ряд слоев, для которых уравнения, описывающие поведение аэрозольных частиц, упрощаются в результате оценки роли различных процессов, предлагался автором в его ранних работах. Некоторые наиболее общие представления о закономерностях вертикальной структуры аэрозолей этот метод позволяет получить, по крайней мере для верхних слоев атмосферы. В отдельных случаях задача построения вертикального профиля аэрозолей еще более упрощается, если аэрозольные частицы определенного типа не взаимодействуют с другими частицами.

Задачу определения глобальной структуры атмосферных аэрозолей можно сформулировать несколько по-иному. Если предположить, что рассматривается задача распределения массы диспергированного вещества в атмосфере, то коагуляция и конденсация влияют на ее распределение лишь через изменение характеристик процессов седиментации и вымывания частиц из атмосферы. (Водный компонент аэрозолей в этой задаче не учитывается.) Одномерная задача определения вертикального профиля становится достаточно простой. Проблема заключается в определении коэффициентов турбулентной диффузии и функции распределения частиц по размерам для генерируемых аэрозолей. Последняя с течением времени будет изменяться в зависимости от начальной концентрации частиц, времени и относительной влажности. Эти изменения можно моделировать с помощью численных расчетов на ЭВМ. Существенным обстоятельством, облегчающим решение задач пространственной структуры аэрозолей, является резкое различие в физических условиях существования частиц в тропосфере и стратосфере.

Наличие большого статистического экспериментального материала позволяет строить "частные" статистические и прогностические аэрозольные модели. В связи с развитием дистанционных методов определения аэрозольного компонента атмосферы, в первую очередь лидарных измерений, частные статистические аэрозольные модели находят в настоящее время все большее применение. Прогностические модели создаются главным образом для опре-

деленных районов Земли и позволяют получить некоторые характеристики аэрозолей в приземном слое атмосферы [10, 58, 91].

Эмпирический подход к построению аэрозольных моделей основан на их создании по экспериментальным данным с учетом физической картины формирования структуры аэрозолей в атмосфере. В отличие от чисто статистического подхода такой путь построения моделей позволяет более точно передать характерные особенности аэрозольной структуры и использовать все имеющиеся экспериментальные данные, полученные разными методами.

С помощью микрофизических методов в основном определяются счетная и массовая концентрации аэрозолей, а оптическими методами — коэффициенты ослабления, рассеяния и обратного рассеяния. Оптических измерений проведено значительно больше, однако переход от результатов этих измерений к основным аэрозольным характеристикам весьма сложен и неоднозначен.

Итак, существуют три основных направления построения моделей атмосферных аэрозолей: 1) статистический набор и анализ результатов экспериментальных измерений какой-либо аэрозольной характеристики, 2) создание физической картины формирования аэрозольной структуры с использованием различных упрощений, 3) комплексный подход к созданию аэрозольной структуры на основе экспериментальных данных и теоретических представлений о физике ее формирования.

Аэрозольный фактор в различных расчетах может быть учтен с помощью использования определенных модельных представлений об атмосферных аэрозолях, которые в зависимости от поставленных задач, наших априорных знаний и мощности используемого для расчетов вычислительного аппарата могут быть более или менее сложными и приближенными к реальной картине.

Основными качествами аэрозольных моделей должны быть: достоверность, простота, физичность и ее универсальность. В идеальном случае аэрозольные модели должны получаться одна из другой при разных уровнях точности, физической и математической строгости описания аэрозольных характеристик. Универсальная модель получается естественным путем, если можно решить систему уравнений, описывающих достаточно точно процессы возникновения, трансформации и вымывания из атмосферы аэрозольных час-

тиц. Определенные попытки в этом направлении делались рядом специалистов. Однако трудности, возникающие на этом пути, до конца не преодолены, в частности из-за недостаточности экспериментальных данных о физико-химических процессах в атмосферных аэрозолях. В то же время имеющиеся экспериментальные данные о их структуре позволяют строить эмпирические аэрозольные модели.

§ 7.1. Основные модельные характеристики атмосферных аэрозолей

Наиболее важным характеристикам аэрозольных моделей являются: пространственная структура поля концентрации аэрозолей $m(r, x, y)$ или $N(r, x, y)$ распределение частиц по размерам $n(r)$; химический состав частиц, определяющий в значительной степени физико-химические свойства аэрозолей, в частности плотность вещества частиц ρ ; форма частиц; для оптических расчетов - комплексный показатель преломления $\tilde{m} = \hat{n} - i\kappa$; изменение указанных характеристик во времени и в зависимости от метеорологических факторов. Одно из первых допущений, используемых при создании аэрозольных моделей, - это предположение, что все аэрозольные частицы имеют сферическую форму. Дальнейшими упрощениями модельных представлений являются предположения равномерной распределенности химических соединений в аэрозолях определенного типа и в веществе аэрозольных частиц разных размеров, о горизонтальной однородности структуры атмосферных аэрозолей на достаточно больших расстояниях (масштаб однородности может изменяться от нескольких сотен метров до тысяч километров).

Трудности, связанные с изменением распределения частиц по размерам во времени и пространстве, в какой-то мере можно обойти, вводя набор разных типов аэрозолей, имеющих определенные или закономерно изменяющиеся характеристики распределения. В частности, удобно ввести обозначение $N(r, x, y, z) = N(x, y, z) n_i(r)$, где $N(x, y, z)$ - счетная концентрация аэрозольных частиц всех размеров, а $n_i(r)$ - плотность распределения частиц по размерам, $\int_0^\infty N(r, x, y, z) dr = N(x, y, z)$, $\int_0^\infty n_i(r) dr = 1$.

Введя предположение независимого поведения разных типов аэрозолей, получим

$$N(r, z, H^0, L^0, t, f_0, f_1, \dots, f_k) = \sum_i N_i(z, H^0, L^0, t, f_0, \dots, f_k) \cdot n_i(r), \quad (7.1)$$

где индекс i определяет набор типов аэрозолей, которые используются в построении данной модели; H^0 и L^0 - широта и долгота места применимости модели; t - время; f_k - метеорологические факторы, определяющие изменчивость аэрозольной структуры. Каждому индексу i соответствуют определенные значения

$$\tilde{m}_i(\lambda, f_0) = \hat{n}_i(\lambda, f_0) - i x_i(\lambda, f_0),$$

зависящие не только от химического состава постоянных компонентов вещества частиц, но и от относительной влажности f_0 . В более общем виде наблюдается зависимость $\tilde{m}$ не только от относительной влажности, но и от парциальных давлений других конденсирующихся компонентов атмосферного воздуха (H_2SO_4 , HNO_3 , органических веществ). Важно также определить зависимость функции распределения частиц по размерам от высоты и относительной влажности.

Частные модели отдельных аэрозольных характеристик даны, например, в работах [79, 80, 211].

Вертикальный профиль концентрации. В большинстве работ основной вид зависимости концентрации аэрозольных частиц от высоты выражается формулой типа

$$N_i(z) = N_i(z_{0i}) \exp(-|z_0 - z| / H_i), \quad (7.2)$$

где z_{0i} - высота образования или накопления аэрозолей; H_i - полутолщина слоя, на которой концентрация частиц уменьшается в e раз; H_i зависит от природы аэрозолей и условий их существования (температурной стратификации, турбулентного режима атмосферы, скорости вымывания частиц). В более общем виде

$$N_i(z) = N_i(z_{0i}) \exp\left(-\int_{z_0}^z dz / \varphi_i(z)\right).$$

Для больших разностей высот необходимо вводить экспоненциальный множитель, учитывающий влияние изменения плотности

воздуха на концентрацию аэрозольных частиц. (Основные механизмы переноса частиц связаны с переносом воздушных масс, а не индивидуальных аэрозольных частиц.) Однако в силу малой толщи аэрозольных слоев (малых H_i), изменчивости их структуры и недостаточности наших знаний об этой структуре обычно не вводится дополнительный множитель в формулу для вертикальной структуры слоя.

Выражения для H_i или $\varphi_i(z)$ могут быть различными в зависимости от того, какое дифференциальное уравнение наиболее точно описывает физические процессы переноса аэрозольных частиц в атмосфере в рассматриваемом случае. В решении дифференциального уравнения $D \frac{\partial N}{\partial z} + (v_s \pm w)N = 0$, учитывающего лишь турбулентную диффузию D , скорость седиментации v_s и восходящих (нисходящих) воздушных потоков w , полуширина слоя $H_i = (v_s \pm w)/D$, а в решении уравнения $D \frac{\partial^2 N}{\partial z^2} - \alpha N = 0$, учитывающего лишь диффузию и вымывание частиц из атмосферы α , H_i получается равным $(D/\alpha)^{1/2}$, где α - коэффициент вымывания частиц. Если основными факторами, определяющими вертикальную структуру аэрозоли, являются диффузия и коагуляция β , то уравнение, описывающее вертикальный профиль аэрозолей, приводится к виду

$$D \frac{d^2 N}{dz^2} - \beta N^2 = 0.$$

Решение будет

$$N(z) = \frac{6D}{\beta(z + \sqrt{6D/\beta N_0})^2}.$$

Следует отметить, что эти формулы получают при очень больших упрощениях: постоянстве коэффициентов диффузии, вымывания, коагуляции, скоростей седиментации и воздушных потоков, а также при предположениях, что частицы не очень сильно отличаются по своим физико-химическим свойствам и что процессы распределения частиц в атмосфере стационарны. Очевидно, что все эти предположения и упрощения далеки от реальности. Однако такие упрощенные выражения могут использоваться для создания приближенных моделей вертикального профиля аэрозольных частиц и про-

верки роли различных факторов в формировании вертикальной структуры аэрозолей. Предполагая экспоненциальное уменьшение концентрации частиц, можно определить H_i из экспериментальных данных по значениям $N(0)$ и $N(z_1)$. Тогда $H_i = z_1 / (\ln N_0 - \ln N_1)$ и $N(z) = N(0) \exp \left\{ - (z/z_1) [\ln N(0) - \ln N(z)] \right\}$.

В гл.4 обсуждались экспериментальные данные по вертикальному профилю счетной концентрации частиц. Отмечалось, что почти всегда наблюдаются слои с повышенной концентрацией вблизи изотермий и инверсий (см. рис.20). Такого рода слоистые профили можно получить либо решая уравнения переноса аэрозолей с восходящими и нисходящими потоками, либо поместив в определенные слои атмосферы источники аэрозольных частиц (химические реакции). Для описания таких слоев удобно использовать выражение

$$N(z) = \frac{N_0}{\Gamma(k+1)} \left(\frac{z}{z_0} \right)^k e^{-kz/z_0}, \quad (7.3)$$

где z_0 - высота максимума аэрозольного слоя, смещающегося под влиянием происходящих в атмосфере физических процессов, а параметр k определяется интенсивностью выбывания частиц из атмосферы ($k = 5+12$).

Функция распределения частиц по размерам. Большинство экспериментаторов отдают предпочтение описанию функции распределения по формуле Лнге как наиболее простой и позволяющей быстро делать различного рода оценки. Но формула Лнге не дает реальной картины распределения частиц по размерам для $r \leq r_0 \leq 0,1$ мкм. Кроме того, практически всегда (а для $\varphi \leq 4$ обязательно) необходимо ограничивать диапазон изменения размеров частиц сверху. Обычно принимается $r_{\max} = 10$ мкм [110]. Однако измерения показывают, что в атмосфере витают частицы и больших размеров. При описании их распределения по размерам формулой Лнге необходимо увеличить показатель степени φ до 5-6 [84].

В теоретических расчетах оптических характеристик аэрозолей распределение частиц по размерам наиболее часто описывается гамма-распределением, аналитические свойства которого хорошо изучены.

Экспоненциальный спад кривой λ -распределения в области $r > r_0$ не отвечает имеющимся представлениям о динамике пере-

хода в эту область более мелких частиц (коагуляционный и конденсационный рост частиц) и их удаления из атмосферы (вымывание, осаждение на препятствиях, оседание), которые больше оправдывают степенной характер уменьшения концентрации частиц с размером, наблюдаемый экспериментально [38, 87]. Физическим представлениям не отвечает также степенной характер уменьшения концентрации частиц с их размером в субмикронной области, так как, по крайней мере для конденсационного возникновения частиц наблюдается экспоненциальная зависимость числа возникающих частиц от размеров зародыша [1].

Условием физической обоснованности удовлетворяет аналитическое выражение (4.7) для распределения частиц по размерам, предлагающееся в работе [87]. Для нормированного распределения (4.7) коэффициент α выражается следующим образом:

$$\alpha = [sb^{(\varphi-1)/s}] [\Gamma((\varphi-1)/s)]^{-1}.$$

априорное исследование пределов применимости функции (4.7) для описания распределения частиц по размерам может существенно ограничить область поисков параметров этого распределения для любого реального случая. Остановимся на физических факторах ограничений. Если мы будем рассматривать распределение частиц по размерам в области $r > r_0$, то для распределения, характеризующегося одним источником, необходимо $dm/dr \approx Ar^{-\varepsilon}$ ($\varepsilon \geq 0$), иначе область, где dm/dr имеет максимум, будет характеризовать новый источник частиц. Следовательно, на ниспадающей ветви распределения вдали от максимума $\varphi \geq 3 + \varepsilon$. Более того, если имеется постоянный стационарный поток вещества, поступающий из мелкодисперсной фракции в крупнодисперсную (бесконечно долго действующий), то должно выполняться условие

$$\int_{r_0}^{\infty} \frac{dm}{dr} dr \approx B r^{-\varepsilon_1} \quad (\varepsilon_1 \geq 0); \quad \text{тогда } \varphi \geq 4 + \varepsilon_1 \quad (\text{величины } \varepsilon \text{ и } \varepsilon_1 \text{ определяются характером вымывания крупнодисперсной фракции из атмосферы}).$$

Верхний предел φ по имеющимся экспериментальным данным не превышает 10–12, даже для неустановившегося процесса. Нижний предел модального радиуса аэрозольных частиц можно положить равным 0,01–0,02 мкм, так как время существования частиц меньших размеров в атмосферных условиях ничтожно мало. Верхний предел не превышает 10 мкм даже в условиях пыльных бурь.

Из математических свойств функции (4.7) следует, что не имеет смысла пользоваться значениями параметра $m = \frac{\chi}{s} > 25$. Тогда $x_{\min} = \left(\frac{r}{r_0}\right)^s_{\max} \geq 0,02$, а $x_{\max} \leq 50$ и, следовательно, $r_{\max} \leq 50^{1/s} r_0$, а $r_{\min} \geq 50^{-1/s} r_0$. Просмотр значений функций, являющихся интегралами нормированной функции, от $x_{\min}$ до x_{∞} для разных s показывает, что при $s < 0,5$ значения интегралов не превышают 0,7 для любых реальных $x_{\max}$, т.е. функция (4.7) при $s < 0,5$ не может описать сколько-нибудь удовлетворительно любые экспериментальные данные (больше трети частиц лежит вне области, описываемой функцией распределения). Следовательно, реально нижняя граница s соответствует $s_{\min} = 0,5$. При этом $\varphi = 6+7$, а $m = 3+3,5$. Для $s > 1$ значения φ , которые можно использовать для описания реальных распределений, возрастают. Максимальное значение s , которое можно использовать для описания распределения частиц по размерам, $s_{\max} \leq 5$. При такого рода распределениях диапазон изменения размеров всех частиц $r_{\max} \approx 2,5 r_0 \div r_{\min} \approx 0,4$ для $s = 5$. Для $s < 1$ диапазон размеров частиц, описываемых аналитической функцией, наоборот, значительно шире: при $s = 0,5$ $r_{\max} \approx 2500 r_0$, а $r_{\min} \approx 4 \cdot 10^{-4} r_0$. Таким образом, область значений $m_1 = m - 1$, необходимая для описания реальных распределений, ограничена: $0,5 \leq m_1 \leq 5$, а s изменяется в диапазоне $0,5 \leq s \leq 2$.

Подбор функции $n(r)$ проводится по экспериментальным данным как дифференциальных, так и интегральных счетчиков частиц. Экспериментальные дифференциальные кривые распределения частиц по размерам могут быть существенно искажены по отношению к реальным распределениям в силу ряда технических и методических причин. Интегральные (кумулятивные) кривые распределения надежнее. Интегральные распределения $N_r = N_0 \int_r^{\infty} n(r) dr$ для δ -функций определяются выражениями

$$N_r = N_0 I[(ms+1)/s; br^s],$$

$$N_r = N_0 I[(ms-1)/s; mr_0^s/r^s].$$

Для нахождения параметров функции распределения используются также измерения характеристик, отражающих второй и третий моменты распределения функции $n(r)$: коэффициент аэрозольного

ослабления (рассеяния) радиации σ , км^{-1} ($\sigma \approx M(2)$) и массовая концентрация частиц ρ , $\text{мкм}/\text{м}^3$ ($\rho \approx M(3)$). Это, вообще говоря, весьма проблематично, так как σ является функцией не только относительного размера частиц $\hat{\rho} = 2\pi r/\lambda$, но и комплексного показателя преломления вещества аэрозольных частиц $\tilde{m}$, а массовая концентрация частиц ρ определяется в основном присутствием в атмосфере гигантских частиц, содержание которых может сильно флуктуировать и не подчиняться найденным оптимальным функциям распределения частиц по размерам.

При создании модели функции распределения частиц по размерам представляют интерес закономерности изменения этой функции от времени и от параметров среды. На первом этапе разумно предположить, что два процесса влияют на функцию распределения частиц по размерам: коагуляция как фактор, определяющий изменение $n(r)$ во времени, и конденсация как фактор, определяющий влияние среды на изменение $n(r)$

$$n(r, t, f) = \varphi(n_0(r), r(t, f_0)). \quad (7.4)$$

Наиболее простое предположение — стационарная коагуляция изменяет функцию распределения: сдвигает модальный радиус частиц, не меняя общего вида функции. Тогда можно оценить изменение r_0 от времени. По М.Смолуховскому для монодисперсных аэрозолей

$$\frac{1}{N(t)} - \frac{1}{N_0} = K_1 t. \quad (7.5)$$

Для полидисперсных аэрозолей с одномодальным распределением можно предположить, что вид зависимости изменения общей концентрации частиц от времени примерно такой же. Вместо K_1 необходимо использовать эффективный коэффициент коагуляции, зависящий от модального радиуса $r_0(t)$ и коэффициента диффузии D :

$$\frac{1}{N(t)} - \frac{1}{N_0} = K(r_0, D) t, \quad (7.5')$$

откуда выражение для $r_0(t)$

$$r_0(t) \approx r_0(0) \sqrt[3]{\frac{8kTc_1 t}{3\eta}}, \quad (7.6)$$

где C_1 - поправочный множитель, определяемый отношением реального коэффициента диффузии к коэффициенту броуновской диффузии, а также увеличением частоты столкновения частиц за счет других факторов, например несферичности частиц и сил электростатического взаимодействия.

Столь простое выражение изменения $r_0(\dot{t})$ связано с предположениями о том, что $\dot{t}$ достаточно велико ($\dot{t} \gg 3\eta/(8\kappa T C_1 N_0)$), константа коагуляции слабо зависит от размера частицы, а вид функции $n(r)$ таков, что $r_0(\dot{t})/r_0(0) = r_3(\dot{t})/r_3(0)$ (масса аэрозольного вещества постоянна).

Наибольшие ошибки при использовании выражения (7.6) будут в случае, когда начальная функция распределения не является одномодовой, а концентрация частиц вблизи второй моды не очень сильно отличается от концентрации частиц вблизи первого максимума распределения. В этом случае частицы вблизи максимума r_{01} будут преимущественно коагулировать с частицами вблизи второго максимума r_{02} , и первый максимум исчезнет.

Предложенная концепция коагуляционного роста частиц позволяет провести грубые оценки общей концентрации и модального радиуса аэрозольных частиц при разных мощностях источника (разной массовой концентрации аэрозолей) в зависимости от времени их существования. Так, за половину суток концентрация частиц уменьшится до $(9,0 \pm 5,0) \cdot 10^4 \text{ см}^{-3}$, а за месяц до $150 \pm 100 \text{ см}^{-3}$. Модальный радиус таких частиц за 12 ч достигнет $\sim 0,03 \text{ мкм}$ при $m \approx 10 \text{ мкг/м}^3$ и $0,05 \text{ мкм}$ при $m \approx 50 \text{ мкг/м}^3$, а за месяц - $0,12 \text{ мкм}$ в первом случае и $0,20 \text{ мкм}$ во втором. Лишь при очень большой интенсивности загрязнения атмосферы может наблюдаться переход модального радиуса в область значений, больших единице (примерно за одни сутки).

В реальной атмосфере, особенно в дневное время суток, очевидно, будет возникать аэрозольное вещество в результате химических реакций и диспергирования вещества с разными поверхностями. В этом случае решение уравнения коагуляции существенно усложняется. Однако прямые микрофизические исследования аэрозолей в нижних слоях атмосферы свидетельствуют о том, что гомогенное образование диспергированной фазы аэрозолей несущественно влияет на их структуру при наличии в этих слоях пылевых час-

тиц. Наблюдается в основном рост частиц в результате гетерогенных реакций. Например, при измерениях в приземном слое в районе Рылска наблюдалось увеличение размеров отдельных частиц в течение дня с $r \approx 0,1$ до $r \approx 0,7+0,8$ мкм, по-видимому, в результате фотокаталитических реакций. В предположении реакции первого рода константа скорости реакции оказывается порядка 10^{-4} с^{-1} . Однако неизвестно в настоящее время, на какой доле пылевых частиц идет гетерогенная реакция образования аэрозольного вещества.

Генерация дисперсионных аэрозолей в атмосферу наблюдается с момента восхода солнца и до полудня и зависит от ряда факторов, в первую очередь от типа подстилающей поверхности. Заметное изменение функции распределения частиц этого типа будет происходить в вечерние и ночные часы в результате седиментации крупных частиц.

В реальной атмосфере изменение размеров частиц при конденсационном росте происходит значительно быстрее, чем в случае коагуляции. При этом деформируется также и функция распределения частиц по размерам. Относительное изменение размеров частиц с ростом влажности зависит как от их радиуса, так и от их химического состава.

В ряде случаев можно считать, что в первом приближении отношение r/r_0 не меняется, тогда функция $\lambda(r/r_0)$ не изменится. Для этого необходимо, чтобы выполнялось соотношение вида

$$r_f \approx r_{10} \varphi(f_0), \quad (7.7)$$

где r_{10} - размер сухой частицы, а r_f - размер частицы при влажности f . Например, Ф.Кастен предлагает формулу

$$r_f \approx r_{10} (1 - f_0)^{-\epsilon_0}, \quad (7.7')$$

где ϵ_0 изменяется от 0,18 до 0,255 в зависимости от типа аэрозолей. В атмосфере наблюдается обычно влияние влажности не только на конденсационный рост аэрозольных частиц со смешанным химическим составом, но и на фотохимические процессы образования и роста частиц, а также на их коагуляцию. Кроме того, изменение влажности часто коррелирует с движениями воздушных масс,

не обязательно содержащих аэрозоли одного типа и одинаковой концентрации. В силу этого для модальных представлений можно ограничиться использованием эмпирической формулы (7.7'), по которой определяется изменение $r_0(f_0)$.

Изменение r_0 влечет за собой изменение наклона ниспадающей ветви кривой распределения в фиксированном диапазоне размеров частиц, т.е. экспериментально определяемой $\varphi_{\text{экс}}$, несколько меньшей значения φ в формуле (4.7). Разница между этими величинами будет тем значительней, чем ближе r_0 к измеряемому диапазону размеров частиц. При конденсационном росте частиц, описываемом формулой (7.7'), не изменяется выражение функции распределения вида (4.7). Тогда функцию распределения частиц по размерам, изменяющуюся в зависимости от коагуляции и конденсации, можно записать в виде

$$n(r, t, f_0) = \alpha_1 \left[\frac{r(1-f_0)^{e_0}}{r_0(0)\sqrt[3]{8kTc_1 t/(3\eta)}} \right]^{-\varphi} \exp \left[-\frac{\varphi}{3} \left(\frac{r_0(0)\sqrt[3]{8kTc_1 t/(3\eta)}}{(1-f_0)^{e_0} r} \right)^3 \right] \quad (7.8)$$

Химический состав частиц. За достаточно длительное время существования аэрозольных частиц в результате коагуляции и конденсации их вещество частично перемешивается. Наиболее полное перемешивание происходит в мелкодисперсной фракции и вдали от мощных источников частиц определенного химического состава. Поэтому можно ожидать, что в тропосфере частицы довольно однородны по химическому составу и наиболее близки к модели, созданной по данным о мощности и химическом составе основных источников аэрозолей. Химический состав тропосферных аэрозолей не должен полностью соответствовать этим данным, так как не все аэрозольное вещество попадает в тропосферу и время жизни частиц разного происхождения (а значит, и разной дисперсности) неодинаково. Можно считать, что в верхнюю тропосферу не попадают морские соли. Первоначальным продуктом конверсии сернистого газа в стратосфере является серная кислота. Однако присутствие твердых аэрозольных частиц и окислов азота приводит к определенному изменению состава стратосферных аэрозолей.

В нижней тропосфере и приземном слое атмосферы химический состав частиц определяется в первую очередь ближайшими мощными их источниками. Основными глобальными типами аэрозолей в нижних слоях атмосферы будут: 1) морские, 2) континентальные (дисперсионные), 3) городские (дисперсионного происхождения), 4) фотохимические (конденсационные).

Следует отметить, что так как аэрозоли разного химического состава имеют разную дисперсность, то даже при их перемешивании разные фракции будут иметь существенно разный химический состав. В частности, в грубодисперсной фракции обнаруживается значительной бо́льшая доля силикатов и других минералов, а в мелкодисперсной преобладают продукты фотохимических реакций.

Комплексный показатель преломления вещества диспергированной фазы. Комплексный показатель преломления вещества аэрозольных частиц получают разными способами. Например, Ф.Фольд определял $\tilde{n} = \hat{n} - i\kappa$ для проб аэрозолей, взятых в разных районах земного шара, с помощью известного метода KBr-техники. Этот показатель определяется также из измерений оптических характеристик атмосферных аэрозолей, т.е. решается обратная задача оптики аэрозолей при некоторых допущениях о виде функции распределения частиц по размерам. Оценки показателя преломления вещества аэрозольных частиц делались по данным об оптических константах его главных составляющих [34, 47, 48].

Основным фактором изменения комплексного показателя преломления для разных типов аэрозолей является относительная влажность. Влияние влажности на изменение показателя преломления определяется увеличением содержания воды в веществе частиц. Предполагая, что вода не покрывает частицу сплошной оболочкой, а равномерно распределяется в ее веществе, можно использовать соотношение для определения реальной части показателя преломления вещества смешанного состава

$$\hat{n} = \sum_i c_i \hat{n}_i,$$

где c_i — объемная концентрация i -го компонента смеси. Использование такого же соотношения для мнимой части показателя преломления менее оправдано.

Определение доли воды в веществе частиц для разных влажностей и типов аэрозолей можно задать таблично по экспериментальным данным, либо используя формулы типа (7.7'):

$$V_{H_2O} = \frac{4\pi}{3} (r^3 - r_1^3) = \frac{4\pi}{3} r_1^3 [(1-f_0)^{-3\epsilon_0} - 1],$$

$$m_{H_2O} = \frac{4\pi}{3} \rho_{H_2O} r_1^3 [(1-f_0)^{-3\epsilon_0} - 1]$$

(предполагается, что относительная доля воды в веществе каждой частицы при данной влажности одинакова). В общем случае последние равенства несправедливы по следующей причине: структура сухой частицы может быть рыхлой и первоначальная конденсация приводит к уплотнению частицы и заполнению микрокапиллярных промежутков конденсирующейся воды. Однако при влажностях больше 70-80% эти процессы должны закончиться и дальнейший рост частиц будет проходить приблизительно по уравнению (7.7).

Следует отметить, что комплексный показатель преломления вещества для сухих частиц может быть меньше эффективного показателя преломления из-за их рыхлости.

§ 7.2. Статистические оптические модели атмосферных аэрозолей

Большой цикл исследований оптических характеристик аэрозолей в приземном слое атмосферы позволил Г.В.Розенбергу и Г.И.Горчакову предложить классификацию типов оптической погоды [80]. Было выделено четыре основных типа: дымка, туманная дымка, дымка с изморосью, туман. Для каждого типа оптической погоды были определены основные особенности компонент матрицы рассеяния в видимой области спектра. В дальнейшем было показано, что спектральный ход коэффициентов аэрозольного ослабления радиации в видимой и ближней ИК-областях спектра также существенно определяется типом оптической погоды. Эти выводы были сделаны на основании статистической обработки результатов наблюдений оптических свойств атмосферных аэрозолей в приземном слое в районе Звенигорода для условий достаточно чистой атмосферы.

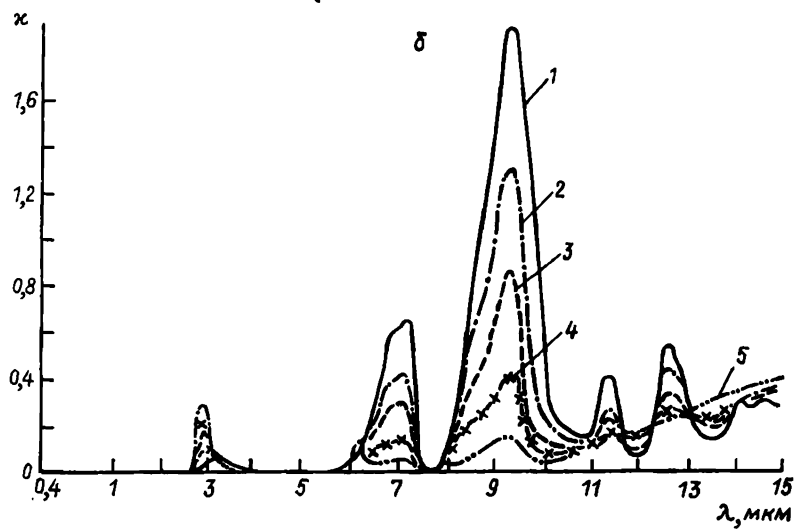
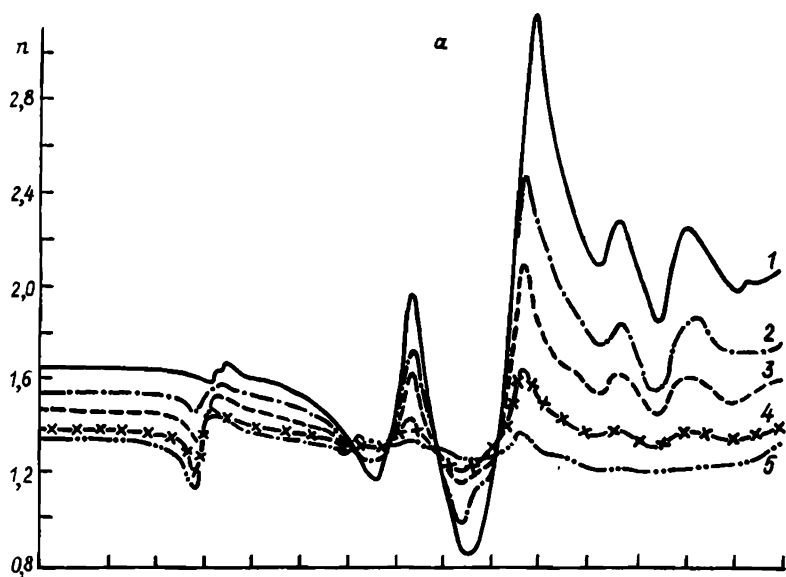
Дальнейшее развитие экспериментальных исследований оптических характеристик аэрозолей привело к появлению нескольких отличающихся друг от друга точек зрения на создание оптических моделей аэрозолей приземного слоя атмосферы: 1) важнейшим фактором формирования оптических свойств аэрозолей является тип воздушной массы, в которой производятся оптические измерения; 2) существует тесная корреляция между коэффициентом ослабления при $\lambda = 0,55$ мкм и оптическими характеристиками аэрозолей в широкой области спектра; 3) оптические свойства аэрозолей определяются в основном относительной влажностью.

Первый подход к моделированию оптических характеристик аэрозолей, фактически к их прогнозированию, требует учета предистории образования аэрозолей и набора большого статистического материала по их оптическим характеристикам для различных воздушных масс. Схема прогноза оптических характеристик аэрозолей получается сложной и недостаточно определенной. Концепция, выдвинутая Г.В.Розенбергом и его сотрудниками, основана на утверждении, что оптические свойства аэрозолей определяются в основном концентрацией мелкодисперсной фракции, изменчивость содержания которой определяет значение коэффициента аэрозольного ослабления при $\lambda = 0,55$ мкм или метеорологическую дальность видимости в горизонтальном направлении.

Результаты исследований [19, 37, 40-42] позволяют сделать вывод, что вклад грубодисперсной фракции в оптические характеристики атмосферных аэрозолей значителен. Но поскольку процессы формирования аэрозольной структуры довольно длительны и постоянны, они приводят к относительно стабильным распределениям частиц как по размерам, так и по химическому составу, характерным для определенного слоя атмосферы. Наиболее сильным и быстродействующим фактором изменения аэрозольной структуры является относительная влажность воздуха, ответственная за содержание воды в составе аэрозольных частиц (рис.32). Специфический

Рис.32. Влияние относительной влажности на комплексный показатель преломления синтетической модели атмосферных аэрозолей.

α - реальная часть, β - мнимая часть: 1 - $f < 40\%$;
 2 - $f = 40+65\%$; 3 - $f = 65+75\%$; 4 - $f = 75+82\%$;
 5 - $f = 82+92\%$.



спектральный ход показателя преломления воды и изменение спектра размеров частиц при их конденсационном росте определяют в значительной степени вариации спектрального хода коэффициентов аэрозольного рассеяния, поглощения и ослабления радиации, а также другие оптические свойства атмосферных аэрозолей.

Конечно, все упомянутые подходы являются слишком упрощенными. Наиболее оптимальным является сочетание двух последних уточненных и дополненных концепций с учетом фактора истории образования аэрозольной структуры.

Прогнозирование оптических свойств приземного слоя атмосферы. Известно, что метеорологическая дальность видимости S_m в дымах при фиксированной температуре T коррелирует с абсолютной влажностью e , а коэффициент асимметрии рассеянного светового потока K_a — с метеорологической дальностью видимости S_m . По величине K_a выделено десять классов нормированных индикатрис, представленных в табличной форме

$$K_a = \int_0^{\pi/2} i(\theta) \sin \theta d\theta / \int_{\pi/2}^{\pi} i(\theta) \sin \theta d\theta.$$

Используя вероятностные зависимости, можно по значениям температуры и абсолютной влажности восстанавливать значение S_m или коэффициента аэрозольного ослабления для $\lambda = 0,55$ мкм и ожидаемый класс атмосферных индикатрис рассеяния для данного места наблюдений. Так, плотность распределения S_m в приземном слое атмосферы хорошо описывается эмпирическим выражением

$$f(S_m) = \frac{S^q}{\Gamma(q)} \exp\left(-\frac{S}{\bar{S}_m}\right) S_m^{-(q+1)} \quad (S_m > 0),$$

где параметры $S = \alpha S_m$, $\bar{S}_m = S/(q-1)$, $\sigma(S_m) = S/((q-1)\sqrt{q-2})$, S, q, α — определяются из экспериментальных данных для места наблюдения, причем для дымок

$$q = \frac{3,6 \bar{S}_m^2 + 600}{\bar{S}_m^2 + 600} \quad \text{и} \quad S = \frac{2,6 \bar{S}_m^3}{\bar{S}_m^2 + 600}$$

Для коэффициента асимметрии плотность распределения описывается нормально-логарифмическим распределением типа

$$f(K_a) = (\sqrt{2\pi b K_a})^{-1} \exp \left[-(\ln K_a - \overline{\ln K_a})^2 / (2b^2) \right],$$

где b - стандартное отклонение $\ln K_a$. Для индикатрис пологого типа

$$b = (0,9 K_{aM}^{2/3} - 1) / K_{aM}, \quad K_{aM} = 18 S_M^{-0,43} - 0,4.$$

Вероятность появления индикатрисы класса, характеризуемого значением K_a от K_{a1} до K_{a2} для данной S_M , получим, взяв интеграл

$$F_j(K_{a1} < K_a < K_{a2}) = \int_{K_{a1}}^{K_{a2}} f(K_a) dK_a = \frac{1}{2} \left[\Phi((\ln K_{a2} - \overline{\ln K_a})/b) - \Phi((\ln K_{a1} - \overline{\ln K_a})/b) \right],$$

где $\Phi(x) = \sqrt{2/\pi} \int_0^x \exp(-t^2/2) dt$ - удвоенная функция Лапласа. Зная F_j можно вычислить среднюю индикатрису рассеяния $\bar{I}(\theta)$ для заданного значения метеорологической видимости S_M .

Для проведения большинства расчетов переноса излучения пользуются не табличными данными $i_j(\theta)$, а аналитическими выражениями индикатрис рассеяния. Существует несколько аппроксимационных выражений для индикатрис рассеяния в атмосфере в виде полиномов и рядов с экспоненциальными членами. В частности, в астрофизике пользуются индикатрисой Хеньи - Гринштейна:

$$i(\theta) = \frac{1 - g}{(1 + g^2 - 2g \cos \theta)^{3/2}},$$

где g - некоторый параметр. Это выражение очень удобно в том отношении, что весьма просто разлагается по полиномам Лежандра:

$$i(\theta) = \sum_{j=0}^{\infty} (2j+1) g^j P_j(\cos \theta).$$

Кроме того, формула Хеньи - Гринштейна довольно хорошо аппроксимирует реальные индикатрисы рассеяния.

Вертикальные профили спектральных коэффициентов аэрозольного рассеяния, обратного рассеяния и ослабления радиации. Результаты спектральных аэростатных исследований, проведенных ка-

федрой физики атмосферы Ленинградского университета, в сочетании с данными других советских исследователей привели к созданию модели аэрозольного ослабления до высоты 100 км (аэрозольная модель ЛГУ-67). Коэффициенты аэрозольного ослабления в стратосфере по этой модели значительно превосходят те же коэффициенты в модели Л.Элтермана (1964 г.), полученные по данным микрофизических измерений Юнге. Однако наибольший массив данных

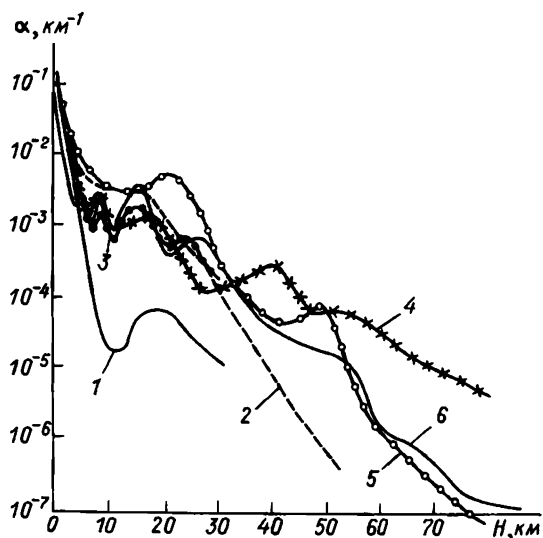


Рис.33. Вертикальные профили аэрозольного коэффициента ослабления для $\lambda = 0,55$ мкм.

1 - по Г.В.Розенбергу, В.Н.Терешковой;
2, 3 - по Л.Элтерману (модели 1964 и соответственно 1968 гг.); 4 - модель ЛГУ, 1968 г.;
5 - модель ИФА, 1980 г.; 6 - модель Л.С.Ивлева, 1973 г.

вертикальной структуре оптических характеристик атмосферных аэрозолей получен с помощью лазерного зондирования атмосферы. Зерные измерения содержания аэрозолей в стратосфере позволили обнаружить отчетливо проявляющиеся изменения вертикального профиля стратосферных аэрозолей в зависимости от изменения широты

ярко выраженную слоистость аэрозолей, быструю изменчивость вертикального профиля во времени, резкое уменьшение аэрозольных коэффициентов обратного рассеяния радиации на высотах более 25 км.

Вариации вертикальных профилей стратосферных аэрозолей в зависимости от широты связаны с изменением температурной стратификации атмосферы и ослаблением конвекции в высоких широтах, поэтому, чем выше широта, тем менее резко выражен стратосферный слой аэрозолей и тем ниже он расположен. Характерные вертикальные профили аэрозолей по оптическим измерениям представлены на рис.33.

§ 7.3. Блочная аэрозольная модель

По месту возникновения аэрозолей разобьем их на следующие типы: 1) наземного происхождения; 2) тропосферного происхождения; 3) стратосферы и высоких слоев атмосферы. В качестве функций распределения для описания спектра размеров частиц возьмем $n(r) = ar^{-6} \exp(-6r_0/r)$, так как численные эксперименты показывают, что в области $r > r_0$ экспериментальные данные достаточно хорошо описываются этой функцией с помощью варьирования r_0 . Вертикальный профиль аэрозолей для наземных источников будем описывать экспоненциальной функцией, а для внутриатмосферных - функцией $N(z) = bz^k \exp(-kz/z_0)$, причем $N \approx 2z_0/k$. Комплексные показатели преломления задаются таблично. Зависимости $\hat{n}(r)$ и $\tilde{m}(\lambda)$ от относительной влажности описываются эмпирическими формулами, рассмотренными в § 7.1.

Аэрозоли наземного происхождения. Можно выделить четыре типа аэрозолей наземного происхождения: 1) конденсационные (продукты сгорания и фотохимических реакций, конденсации веществ с малой упругостью паров и т.п.); 2) дисперсионные (продукты выветривания и разрушения почв, горных пород и т.п.); 3) морские; 4) промышленные, в основном грубодисперсные (золы и пыли), так как мелкодисперсные входят в первый тип аэрозолей.

Конденсационные аэрозоли. Модальный радиус r_0 лежит в области 0,02-0,10 мкм. Общая концентрация частиц приблизительно соответствует общей концентрации частиц, наблюдаемой в приземном слое атмосферы, т.е. порядка 10^4 - 10^3 см⁻³. Для частиц с $r \geq 0,1$ мкм концентрации около 200 см⁻³, для частиц с $r \geq 0,15$ мкм - 100-50 см⁻³, для час-

тиц с $r \geq 0,22$ мкм - $5-20$ см $^{-3}$. Основная масса этих частиц хорошо смачиваема, они растут при изменении относительной влажности, начиная с 10-20%, и легко становятся ядрами конденсации при образовании облаков и туманов. В силу этих причин H не должно превышать 2 км, т.е.

$$N_{01}(z) = N_{01}(0) \exp(-z/2).$$

Предполагаем, что распределение частиц по размерам из-за относительно небольшого времени существования их не меняется с высотой

$$n(r) = 0,3^5 \Gamma(5)^{-1} r^{-6} \exp(-0,3/r),$$

где $r_0 = 0,05$ мкм, $\nu = 6$.

Химический состав конденсационных аэрозолей примерно определяется следующими значениями концентрации различных компонентов в процентах по массе: $[SO_4]^{-2}$ - 25; $[NH_4]^{+1}$ - 8; CO_3^{-2} - 10; NO_3^{-1} - 2; SiO_2 - 15; Fe_2O_3 - 4; Fe^{+3} (соли) - 1; Al_2O_3 - 5; C - 1; Ca^{+2} - 10; Cl^{-1} - 8; Na^{+1} - 8; K^{+1} - 1; Mg^{+2} - 1; H_2O (связанная) - 5; Cu, Mn и др. - 1%.

Показатель преломления вещества частиц конденсационных аэрозолей, рассчитанный по методике, изложенной в работах [47, 48] для разных значений относительной влажности приводится в табл.37. В области длин волн 0,4-0,9 мкм спектрального хода $\hat{n}(\lambda)$ практически не наблюдается. В этой области длин волн величина $\hat{m}(\lambda)$ может заметно варьироваться, не влияя существенно на значения $\hat{n}(\lambda)$, так как концентрация сажи - основного поглотителя коротковолновой радиации - составляет всегда ничтожную долю от общей концентрации и сильно изменяется в зависимости от присутствия источников.

Д и с п е р с и о н н ы е а э р о з о л и. Модальный радиус r_0 лежит в области от 0,5 до 10 мкм. Точнее можно сказать, что существует несколько модальных радиусов для частиц разной природы. Экспериментальные данные показывают, что главным модальным радиусом частиц этого типа следует считать $r_0 = 1,5+2,0$ мкм (наиболее мелкодисперсная часть дисперсионных аэрозолей ведет себя как конденсационные аэрозоли и вхо-

Комплексный показатель преломления вещества аэрозолей конденсационного происхождения

λ , мкм	$f_0 = 18+25\%$		$f_0 = 23+33\%$		$f_0 = 30+45\%$		$f_0 = 75+85\%$		$f_0 = 90+95\%$	
	$\hat{n}$	κ	$\hat{n}$	κ	$\hat{n}$	κ	$\hat{n}$	κ	$\hat{n}$	κ
0,3	1,58	0,0095	1,55	0,009	1,50	0,008	1,43	0,005	1,38	0,001
0,5	1,58	0,0095	1,55	0,009	1,49	0,008	1,41	0,005	1,36	0,001
0,7	1,58	0,0095	1,55	0,009	1,49	0,008	1,41	0,005	1,36	0,001
1,0	1,57	0,0095	1,54	0,009	1,49	0,008	1,41	0,005	1,35	0,001
1,6	1,56	0,012	1,54	0,011	1,48	0,010	1,40	0,006	1,34	0,0012
2,0	1,56	0,013	1,53	0,012	1,48	0,011	1,39	0,007	1,33	0,0014
2,4	1,55	0,018	1,51	0,017	1,45	0,015	1,35	0,009	1,29	0,0037
2,8	1,51	0,053	1,47	0,061	1,38	0,071	1,24	0,10	1,16	0,14
3,0	1,57	0,086	0,096	1,50	1,50	0,120	1,43	0,18	1,38	0,24
4,0	1,58	0,020	1,55	0,019	1,50	0,018	1,42	0,012	1,37	0,008
4,6	1,56	0,021	1,53	0,020	1,48	0,020	1,41	0,017	1,36	0,016
5,4	1,51	0,020	1,48	0,020	1,44	0,019	1,38	0,015	1,33	0,013
6,0	1,47	0,048	1,43	0,050	1,36	0,056	1,34	0,072	1,30	0,089
7,0	1,50	0,51	1,48	0,498	1,44	0,438	1,38	0,283	1,33	0,134
8,5	1,06	0,316	1,09	0,301	1,13	0,271	1,20	0,133	1,25	0,096
9,0	1,70	1,00	1,65	0,949	1,55	0,848	1,40	0,545	1,30	0,242
10,0	1,90	0,122	1,83	0,117	1,67	0,111	1,44	0,089	1,39	0,068
11,0	1,67	0,129	1,61	0,128	1,50	0,125	1,32	0,118	1,30	0,111
13,0	1,67	0,187	1,61	0,194	1,49	0,208	1,31	0,250	1,19	0,292
15,0	1,64	0,229	1,60	0,239	1,52	0,261	1,40	0,326	1,32	0,391

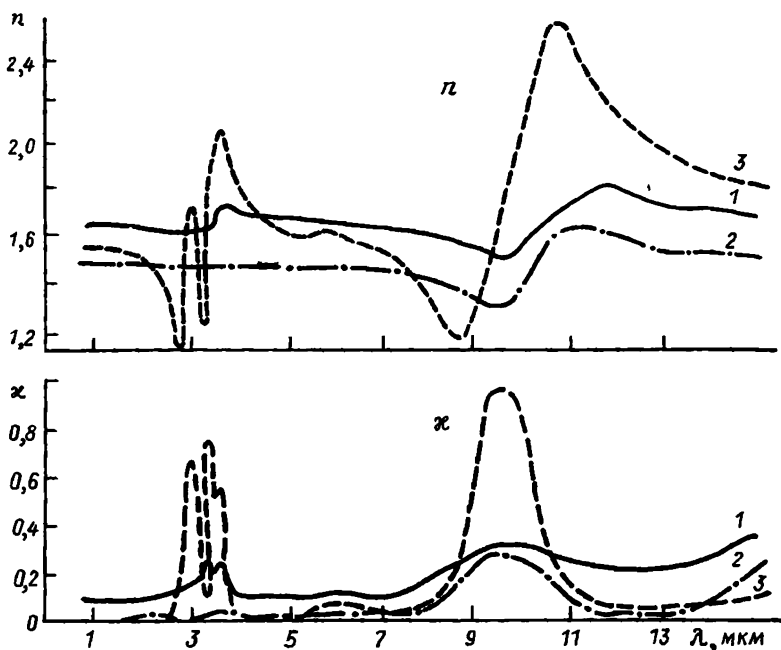


Рис.34. Комплексные показатели преломления для разных веществ.
1 - городская пыль; 2 - почва; 3 - пыльца сосны.

дит в первый тип. Общая концентрация частиц вблизи земной поверхности сильно изменяется. Для относительно чистого воздуха $N_{\geq 0,2}(0) = 0,15 \text{ см}^{-3}$ и $r_0 \approx 2 \text{ мкм}$. Вертикальный профиль этих частиц более пологий, так как они плохо удаляются из атмосферы. Экспериментальные данные хорошо описываются при $H_2 \approx 3 \text{ км}$.

Химический состав этих аэрозолей в процентах по массе при близительном следующем: $[\text{SO}_4]^{-2}$ - 18; $[\text{NH}_4]^{+1}$ - 4; $[\text{NO}_3]^{-1}$ - 1; SiO_2 - 35; $[\text{CO}_3]^{-2}$ - 8; Fe_2O_3 - 6; Fe^{+3} (соли) - 1; Al_2O_3 - 5; Ca^{+2} - 9; Cl^{-1} - 4; Na^{+} - 2; K^{+} - 1; H_2O (связанная) - 5; Mg , C и др. - 1%. Значения показателя преломления представлены в табл.38.

Комплексный показатель преломления вещества аэрозолей дисперсионного происхождения

λ , мкм	$f < 40\%$		$f = 40+65\%$		$f = 65+75\%$		$f = 75+85\%$		$f = 85+95\%$	
	$\hat{n}$	$\hat{\alpha}$	$\hat{n}$	$\hat{\alpha}$	$\hat{n}$	$\hat{\alpha}$	$\hat{n}$	$\hat{\alpha}$	$\hat{n}$	$\hat{\alpha}$
0,3	1,67	0,0065	1,54	0,0065	1,467	0,0050	1,382	0,0025	1,342	0,0008
0,5	1,65	0,005	1,54	0,004	1,467	0,003	1,382	0,0017	1,341	0,0007
0,7	1,65	0,005	1,539	0,003	1,466	0,0025	1,381	0,0015	1,340	0,0006
1,0	1,647	0,0051	1,538	0,003	1,464	0,0025	1,379	0,0015	1,338	0,0006
1,6	1,644	0,0076	1,532	0,0035	1,458	0,0025	1,372	0,0015	1,330	0,0006
2,0	1,642	0,010	1,524	0,004	1,448	0,0025	1,361	0,0015	1,316	0,0006
2,4	1,640	0,014	1,507	0,003	1,428	0,0025	1,337	0,0015	1,285	0,0006
2,8	1,608	0,044	1,45	0,061	1,337	0,090	1,227	0,108	1,133	0,147
3,0	1,646	0,076	1,528	0,101	1,457	0,177	1,412	0,203	1,412	0,281
4,0	1,637	0,018	1,52	0,014	1,461	0,011	1,392	0,010	1,378	0,008
4,6	1,612	0,018	1,485	0,016	1,435	0,016	1,370	0,015	1,350	0,010
5,4	1,567	0,018	1,420	0,013	1,392	0,012	1,333	0,008	1,322	0,007
6,0	1,515	0,045	1,300	0,046	1,297	0,085	1,262	0,072	1,272	0,102
7,0	1,611	0,434	1,439	0,404	1,400	0,285	1,342	0,135	1,326	0,056
8,5	1,186	0,600	1,050	0,571	1,162	0,334	1,229	0,199	1,252	0,073
9,0	1,650	1,240	1,178	0,973	1,222	0,611	1,262	0,300	1,268	0,115
10,0	2,140	0,126	2,185	0,267	1,782	0,154	1,487	0,090	1,284	0,061
11,0	1,750	0,118	1,777	0,130	1,547	0,117	1,352	0,102	1,212	0,112
13,0	1,790	0,296	1,820	0,345	1,597	0,268	1,362	0,237	1,212	0,271
15,0	1,770	0,315	1,750	0,345	1,587	0,367	1,395	0,349	1,322	0,411

Промышленные пылевые аэрозоли (грубодисперсные) — весьма изменчивый тип аэрозолей. Модальный радиус наиболее вероятен в области $r_0 = 3+4$ мкм. Общая концентрация достигает нескольких частиц в 1 см^3 . Источник следует считать приподнятым на 0,5 км. Аэрозоли выводятся из атмосферы весьма интенсивно, $H \leq 1$ км, в воздухе наиболее крупных и сильно загрязненных городов H достигает 2 км.

Химический состав вещества аэрозолей сильно меняется. Существенно, что в составе частиц высока доля сильных поглотителей коротковолновой радиации. Показатель преломления для вещества частиц промышленных аэрозолей по экспериментальным измерениям в Ленинграде представлен на рис.34.

Морские аэрозоли. Микроструктура и концентрация морских аэрозолей сильно зависят от солености морской воды, температурного режима приводного слоя и степени волнения морской поверхности, а также формируется в результате химических реакций в воздухе. Наиболее вероятным модальным радиусом частиц из морских солей следует полагать $r_0 = 0,2$ мкм. Частицы, образующиеся в результате химических реакций, в основном сульфатные с модальным радиусом $r_0 \approx 0,05$ мкм. Морские аэрозоли весьма гигроскопичны и вымывание их из атмосферы идет весьма интенсивно. Вертикальный профиль этих частиц соответствует экспоненте с $H \approx 0,5+1$ км. Химический состав морских аэрозолей рассматривался в гл.1. Основными компонентами вещества этих частиц являются хлористый натрий и сульфаты, причем мелкодисперсная фракция состоит преимущественно из сульфатов, среднедисперсная — из хлористого натрия. Доля последнего увеличивается с увеличением размеров частиц. Оба компонента являются весьма гигроскопичными соединениями, поэтому наблюдается сильная зависимость комплексного показателя преломления от относительной влажности, наиболее просто рассматриваемая по формуле Ф.Кастена.

Аэрозоли тропосферного происхождения. В тропосфере аэрозольные частицы образуются в результате фотохимических реакций, однако условно можно отнести к аэрозолям тропосферного происхождения также частицы дисперсионного происхождения, попавшие в атмосферу в результате мощных выбросов (например, вул-

канических извержений), конвективных и адвективных потоков воздушных масс, сильно загрязненных пылью (пылепесчаных бурь). Следует также выделить тип аэрозолей, возникших на мелкодисперсных ядрах конденсации, длительное время существовавших в атмосфере (например, продукты вулканических извержений, попавшие в тропопазу).

Конденсационные (фотохимические) аэрозоли. Высота образования этих аэрозолей может изменяться от 1,5 до 4 км, что определяется температурной стратификацией атмосферы и высотой выброса сернистого газа, окислов азота и других газовых компонентов, участвующих в фотохимических реакциях. По имеющимся экспериментальным данным

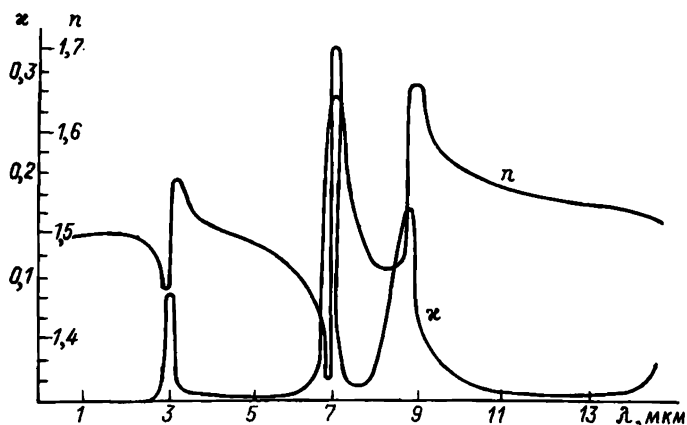


Рис.35. Комплексный показатель преломления сульфата аммония, рассчитанный по Крамерсу-Кронигу.

[19, 34] за z_0 можно принять высоту 3 км. Значение H колеблется от 0,5 до 1,5 км. Модальный размер образующихся частиц $\sim 0,08-0,15$ мкм. Исходя из имеющихся экспериментальных данных, $N_0 (z = 3 \text{ км}) = 100 \text{ см}^{-3}$.

Основными химическими компонентами тропосферных конденсационных аэрозолей являются сульфаты и капли серной кислоты. Спектральный ход комплексного показателя преломления сульфата

аммония представлен на рис.35. данные по изменению размеров сульфатных частиц в зависимости от влажности представлены в работах [70, 110, 173], что позволяет также вычислить изменение показателя преломления при увеличении относительной влажности воздуха.

Д и с п е р с и о н н ы е а э р о з о л и. Этот тип связан в основном с эрозией почв и характерен для летних периодов времени. Высота и мощность слоя дисперсионных тропосферных аэрозолей не имеют определенных характеристик, они должны определяться местными условиями.

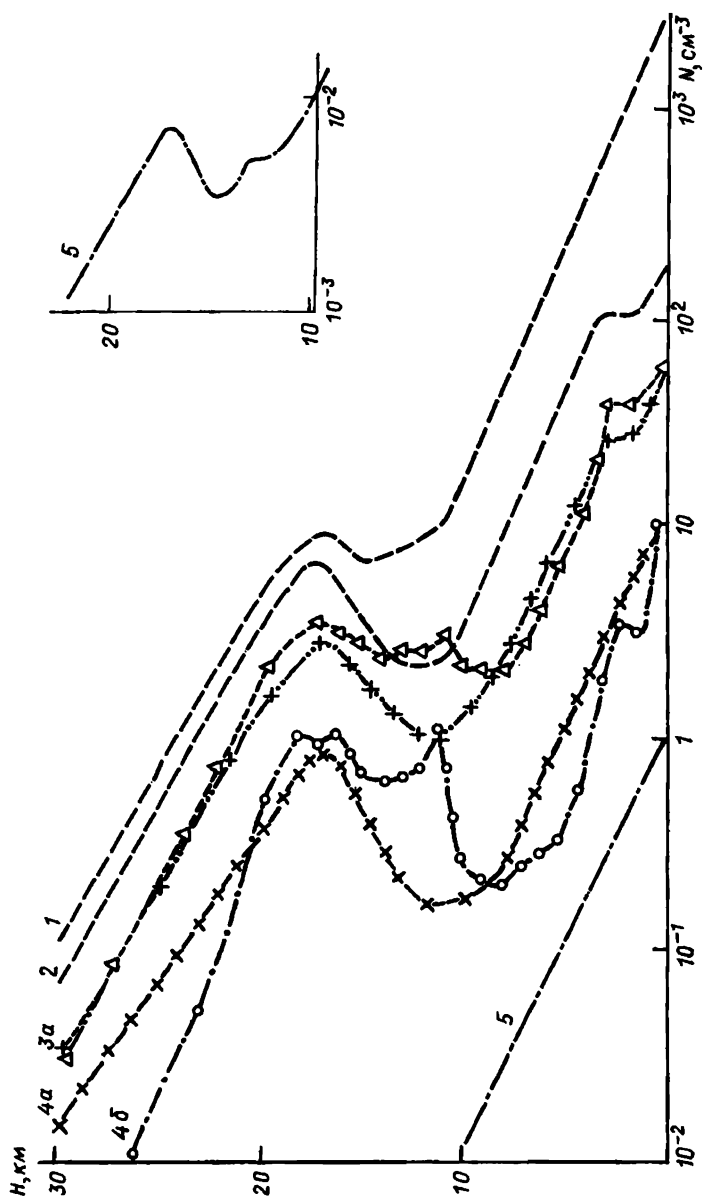
Т р о п о п а у з н ы е к о н д е н с а ц и о н н ы е а э р о з о л и. В области тропопаузы весьма часто накапливаются аэрозоли конденсационного происхождения. Можно предполагать, что это сульфатные частицы, но более "старые", чем в тропосфере. Поэтому модальный радиус может быть сдвинут в сторону более крупных частиц, т.е. $r_0 \approx 0,10$ мкм. Общая счетная концентрация тропопаузных аэрозолей может сильно меняться в предельных случаях, достигая 10^2 см⁻³. Экспериментальные данные свидетельствуют о малой величине $H \approx 0,5$ км [37, 39, 84]. Показатель преломления для этих частиц соответствует показателю преломления сульфатных частиц.

Аэрозоли стратосферы и высоких слоев атмосферы. Главными типами аэрозолей в стратосфере и в более высоких слоях атмосферы считаются сульфатные аэрозоли слоя Юнге и аэрозоли космического происхождения. Можно, конечно, выделить в отдельные типы и аэрозоли, попавшие в стратосферу из тропопаузы, аэрозоли - продукты сгорания космических кораблей и продукты работы различного рода двигателей. Однако глобальную картину аэрозолей в верхней атмосфере определяют только первые два типа.

С у л ь ф а т н ы й а э р о з о л ь н ы й с л о й в с т р а т о с ф е р е. В настоящее время характеристики этого слоя изучены достаточно основательно. Вертикальная структура

Рис.36. Вертикальные профили (модельные) счетной концентрации частиц для атмосферных аэрозолей.

1 - общая концентрация $N_0(z)$; 2 - $N(z)$ для частиц с $r \geq 0,1$ мкм; 3а - $N(z)$ для частиц с $r \geq 0,15$ мкм; 3б - усредненный профиль по измерениям для Рильска в августе 1975 г.; 4а - $N(z)$ для частиц с $r \geq 0,25$ мкм; 4б - то же для Рильска, август 1975 г.; 5 - $N(z)$ для частиц с $r \geq 0,5$ мкм.



слоя наиболее удовлетворительно описывается при $z_0 = 17$ км и $H = 3$ км. Распределение по размерам имеет две моды $r_{01} = 0,03$ и $r_{02} = 0,10$ мкм. Счетная концентрация $N_{\geq 0,15} = 3,5$ см⁻³, а в максимуме сульфатного слоя $N_0 \approx 10$ см⁻³. В качестве показателя преломления для расчетов можно использовать данные по показателю преломления сульфата аммония.

Аэрозоли космического происхождения. Если предполагать, что перенос частиц в верхней атмосфере осуществляется вследствие их падения, то для частиц одного размера вертикальный профиль определяется из условий постоянства потока частиц, т.е. $N_r \cdot \text{const} \cdot v_s = \text{const}$. Расчеты скорости гравитационного падения частиц показывают, что характер изменения скорости падения v_s с высотой неэкспоненциален. Приблизненно до уровня 30–25 км его можно, например, представить в виде линейной зависимости

$$v_s = v_0 - \alpha (z_0 - z).$$

Тогда

$$N_r = \text{const} = \text{const} [v_0 - \alpha (z_0 - z)]^{-1}.$$

Вертикальные токи в верхней атмосфере могут приводить также к образованию спорадических аэрозольных слоев.

Характер изменения распределения частиц по размерам космической пыли с высотой достаточно сложен, так как концентрация мельчайших частиц, образовавшихся при сгорании микрометеоритов, недостаточно высока для быстрого коагуляционного роста до размеров 0,03–0,1 мкм. Время существования субмикронных частиц в высоких слоях атмосферы весьма длительно. Скорости падения частиц разных размеров сильно различаются.

Очевидно, что должно наблюдаться смещение модального радиуса частиц с уменьшением высоты. Имеющихся данных пока недостаточно, чтобы построить удовлетворительную модель распределения этих частиц по размерам (рис.36).

Показатель преломления вещества частиц космического происхождения наиболее близок к модели показателя преломления вещества частиц дисперсионного происхождения.

Новые экспериментальные данные свидетельствуют о большом вкладе в вещество частиц верхней атмосферы окиси алюминия, являющейся продуктом антропогенного происхождения.

У к а з а т е л ь л и т е р а т у р ы

1. А м е л и н А.Г. Теоретические основы образования тумана при конденсации пара. Л., 1972. 303 с.

2. Пространственно-временные вариации оптических свойств атмосферы, обусловленные взаимодействием атмосферного аэрозоля с полем влажности / А н д р е е в С.Д., И в л е в Л.С., С п а ж а к и н а Н.К., Я н ч е н к о Е.Л. - В кн.: Физика мезосферы и мезосферных облаков. Метеорологические исследования. М., 1975, вып.22, с.34-49.

3. А р т е м о в И.С. Влияние формы частиц на величину константы скорости коагуляции аэрозолей. - Коллоидный журн., 1947, т.9, № 4, с.225-230.

4. А с а т у р о в М.Л. Конденсационный рост стратосферного сульфатного аэрозоля. - Труды Гл. геофиз. обсерв., 1976, вып.365, с.3-13.

5. А т м о с ф е р н ы й аэрозоль и его влияние на перенос излучения: К итогам советско-американского аэрозольного эксперимента / Под ред. К.Я.Кондратьева. Л., 1978. 120 с.

6. Б а р р е П. Кинетика гетерогенных процессов. М., 1976. 399 с.

7. Б а т ч е р С., Ч а р л с о н Р. Введение в химию атмосфер. М., 1977. 270 с.

8. Б е й к е р М., Е м и л е н к о А.С., Р о з е н б е р г Г.Р. Радиационное модулирование состояния аэрозоля белыми облаками. - Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1978, т.14, № 8, с.855-865.

9. Б е л я е в Л.И. О выносе морских солей в атмосферу и о ходе его. - Труды Морск. гидрофиз. ин-та АН СССР, 1955, вып.7, с.49-63.

10. Б е р л я н д М.Е. Исследование атмосферных диффузий и загрязнение атмосферы на современном этапе. - Метеорология и климатология, 1974, т.2, с.250-330.

11. Б е р л я н д М.Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнения атмосферы. Л., 1975. 448 с.

12. Озон и аэрозоли в нижней стратосфере / Б о б р о в - с к и й А.П., И в а н о в В.И., И в л е в Л.С., С и р о - т а В.Г. - В кн.: Современное состояние исследований озоносферы в СССР. М., 1980, с.168-176.

13. Б о г д а н о в В.С. Исследование аэрозолей, образующихся в радиационно-химических реакциях. - Журн. физ. химии, 1961, т.34, вып.6, с.613-617.

14. Б о р з и л о в В.А., С е д у н о в Ю.С., С т е - п а н о в А.С. Силы индукции между ионами воздуха и капель. - Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1973, т.9, № 3, с.264-271.

15. Б у д н к о М.И. Изменения климата. Л., 1974. 230 с.

16. Б у р д е Я. Динамический характер адсорбции. М., 1962. 290 с.

17. Б ы з о в а Н.Л. Рассеяние примеси в пограничном слое атмосферы. М., 1974. 191 с.

18. В и н н и к о в а Т.В., Д о в г а л ю к Ю.А. К решению кинетического уравнения коагуляции. - Труды Гл. госфиз.обсерв., 1974, вып.290, с.3-10.

19. Влияние аэрозоля на перенос излучения: возможные климатические последствия / К о н д р а т ь е в К.Я., В а с и л ь е в О.Б., И в л е в Л.С., Н и к о л ь с к и й Г.А., С м о к т и й О.И. Л., 1973. 266 с.

20. В о л о щ у к В.М. Введение в гидродинамику грубодисперсных аэрозолей. Л., 1971. 208 с.

21. В о л о щ у к В.М., С е д у н о в Ю.С. Процессы коагуляции в дисперсных системах. Л., 1975. 320 с.

22. Г и б б с Дж.В. Термодинамические работы. М., 1950. 421 с.

23. Глушков В.Е., Ершов В.А., Салов В.А. Конденсационный рост крупных капель растворов. - Физика аэродисперсных систем, 1976, вып.14, с.7.
24. Грабовский Р.И. Атмосферные ядра конденсации. Л., 1956. 164 с.
25. Григоров Н.О., Ивле в Л.С. Экспериментальное исследование процессов перехода твердых частиц в капельное состояние. - Вестн. Ленингр. ун-та, 1971, № 16, с.48-56.
26. Григорьев А.А., Липатов В.Б. Пыльные бури по данным космических исследований. Л., 1974. 30 с.
27. Грин Х., Лейн В. Аэрозоли - пыли, дымы и туманы. Л., 1969. 427 с.
28. Дави т а я Ф.Ф. О возможности влияния запыленности атмосферы на уменьшение ледников и потепление климата. - Изв. АН СССР. Серия географическая, 1965, № 2, с.3-23.
29. Де й р м е н д ж а н Д. Рассеяние электромагнитного излучения сферическими полидисперсными частицами. М., 1975. 164 с.
30. Дерягин Б.В., Прохоров А.В. Уточненная теория гомогенной конденсации и ее сравнение с опытом. - Докл. АН СССР, 1972, т.207, № 6, с.1311-1313.
31. Де т р и Ж. Атмосфера должна быть чистой. М., 1973. 379 с.
32. Дмитриев М.Т., Китросский Н.А. Некоторые физико-химические процессы в воздухе, происходящие в условиях загрязнения атмосферы и океана. - Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1972, т.8, № 1, с.103-107.
33. Дмоховский В.И., Иванов В.А., И в л е в Л.С. Вертикальная структура аэрозоля в районе промышленного центра Запорожья. - Труды Гл. геофиз. обсерв., 1974, вып.332, с.73-81.
34. Довгалак М.А., И в л е в Л.С. Физика водных и других атмосферных аэрозолей. Л., 1977. 255 с.
35. Захаров В.М., Костко О.К. Метеорологическая лазерная локация. Л., 1977. 222 с.
36. Зуев В.Е. Распространение видимых и инфракрасных волн в атмосфере. М., 1970. 496 с.

37. Зуев В.Е., Ивлев Л.С., Кондратьев К.Я. Новые результаты исследований атмосферного аэрозоля. - Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1973, т.9, № 4, с. 371-385.

38. Ивлев Л.С. Аэрозольная модель атмосферы. - В кн.: Проблемы физики атмосферы, 1969, вып.8, с.125-160.

39. Ивлев Л.С. Аэростатные исследования структуры атмосферного аэрозоля. - В кн.: Проблемы физики атмосферы, 1972, вып.10, с.92-103.

40. Ивлев Л.С. Формирование спектра размеров аэрозольных частиц в приземном слое атмосферы. - Докл. АН СССР, 1973, т.210, № 2, с.335-338.

41. Результаты исследований атмосферного аэрозоля / Ивлев Л.С., Андреев С.Д., Головина Е.Г. и др. - В кн.: Загрязнение атмосферы, Вильнюс, 1976, № 3, с.131-145.

42. Аэрозольные исследования в экспедиции "Беринг" / Ивлев Л.С., Дмоховский В.И., Иванов В.А., Соломатин В.К. - Труды Гл. геофиз. observ., 1975, вып.363, с.37-43.

43. Вымывание аэрозоля в приземном слое атмосферы / Ивлев Л.С., Ионин В.А., Семенова А.Ю., Спажак Н.К. - Труды Гл. геофиз. observ., 1973, вып.293, с.161-172

44. Ивлев Л.С. и др. Лабораторные оптические исследования образования диспергированной фазы из сернистого газа. - В кн.: Материалы Всесоюз. совещ. по распространению оптического излучения в дисперсной среде. 1978, Обнинск. М., 1978, с.200-201.

45. Ивлев Л.С., Огородников Б.И., Семенова А.Ю. Определение содержания некоторых химических элементов в стратосферном аэрозоле. - Труды ин-та прикл. геофиз., 1976, вып.19, с.26-33.

46. Ивлев Л.С., Одинцов О.А. О влиянии влажности на коагуляцию аэрозольных частиц. - Труды Гл. геофиз. observ., 1974, вып.290, с.30-37.

47. Ивлев Л.С., Попова С.И. Влияние влажности на значения оптических констант вещества атмосферного аэрозоля. - Изв. вузов. Физика, 1974, № 5, с.11-15.

48. И в л е в Л.С., П о п о в а С.И. Комплексный показатель преломления диспергированной фазы атмосферного аэрозоля. - Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1973, т.9, № 8, с.1034-1043.
49. И в л е в Л.С., Ф е д ы н с к и й А.В. Исследование структуры аэрозоля в верхней атмосфере. - В кн.: Метеорологические исследования. М., 1976, № 22, с.17-25.
50. И с с л е д о в а н и я по ядерной метеорологии и химии атмосферы / Под ред. Е.П.Махонько, Е.С.Селезневой. Л., 1969. 299 с.
51. К а л в е р т Дж., П и т т с Дж. Фотохимия. М., 1968. 663 с.
52. К а п у с т и н В.Н., Л ю б о в ц е в а Ю.С. О наблюдении природных фотохимических дымок. - Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1976, т.12, № 6, с.620-626.
53. К а р о л ь И.Л. Высотные самолеты и стратосфера. Л., 1974. 41 с.
54. К а р о л ь И.Л. Радиоактивные изотопы и глобальный перенос в атмосфере. Л., 1972. 380 с.
55. К а т ц М. Некоторые аспекты физической и химической природы атмосферных загрязнений. - В кн.: Загрязнение атмосферного воздуха. Женева, 1962, с.105-170.
56. К а ч у р и н Л.Г. Физические основы воздействия на атмосферные процессы. Л., 1978. 455 с.
57. К а ч у р и н Л.Г., М о р а ч е в с к и й В.Г. Кинетика фазовых переходов воды в атмосфере. Л., 1965. 145 с.
58. К е д д и А.В.К. Прогностическое моделирование загрязнения воздуха: исследования в форт -Валли. - В кн.: Мониторинг состояния окружающей природной среды. Л., 1977, с.154-173.
59. К е й д л Р.Д. Твердые частицы в атмосфере. М., 1969. 284 с.
60. К о н д р а т ь е в К.Я., Б а р т е н е в а О.Д. и др. Аэрозоль в АТЭП и его радиационные свойства. - Труды Гл. геофиз. обсерв., 1977, вып.381, с.3-68.
61. К р ы с т а н о в Л. Избранные труды по физике атмосферы. Л., 1968. 214 с.

62. Л е в и н Л.М. Исследования по физике грубодисперсных аэрозолей. М., 1961. 215 с.

63. Л е в и ч В.Г. Физико-химическая гидродинамика. М., 1959. 699 с.

64. Л е в к о в Л. Конденсация на шероховатых поверхностях. - Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1970, т.6, № 1 с.790-797.

65. Л е о н т о в и ч М.А. Введение в термодинамику. М. Л., 1951. 199 с.

66. Д у ш н и к о в А.А., С у т у г и н А.Г. Современное состояние теории гомогенной нуклеации. - Успехи химии, 1976, т.45, вып.3, с.385-415.

67. Д я п и н Е.С. О турбулентном перемешивании воздуха в атмосфере. - Метеорология и гидрология, 1948, № 5, с.13-23.

68. М а к - И в е н М., Ф и л л и п с Л. Химия атмосферы. М., 1978. 375 с.

69. М а х о н ь к о К.П. Вторичное поступление в атмосферу пыли, осевшей на землю. - Изв. АН СССР. Физика атмосферы океана, 1979, т.15, № 5, с.568-570.

70. М е й с о н Б.Дж. Физика облаков. Л., 1961. 541 с.

71. М е т е о р о л о г и я и атомная энергия / Под ред Д.Слэйда. Л., 1971. 648 с.

72. М о н и н А.С., Я г л о м А.М. Статистическая гидромеханика, ч.1. 1965, 639 с; ч.2, 1967. 720 с.

73. М о р а ч е в с к и й В.Г., Д у б р о в и ч Н.А. Льдообразующие свойства модифицированных ядер конденсации. - Труды Гл. геофиз. обсерв., 1975, вып.356, с.142-147.

74. Н е п р е д н а м е р е н н ы е воздействия на климат / Под ред. М.И.Будыко. Л., 1974. 260 с.

75. П е р о в С.П., Х р г и а н А.Х. Современные проблемы атмосферного озона. Л., 1980. 287 с.

76. П е т р е н ч у к О.П. Экспериментальные исследования атмосферного аэрозоля. Л., 1979. 264 с.

77. П о л н ы й радиационный эксперимент / Под ред К.Я.Кондратьева, Н.Е.Тер-Маркарянц. Л., 1976. 238 с.

78. П р и с т л и С.Х.Б. Турбулентный перенос в приземном слое атмосферы. Л., 1964. 122 с.

79. Радиационные характеристики атмосферы и земной поверхности / Под ред. К.Н.Кондратьева. Л., 1969. 345 с.

80. Розенберг Г.В. Свойства атмосферного аэрозоля по данным оптического исследования. - Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1967, т.3, № 9, с.936-949.

81. Русанов А.И. К термодинамике нуклеации на заряженных центрах. - Докл. АН СССР, 1978, т.238, № 4, с.831-834.

82. Русанов А.И. Фазовые равновесия и поверхностные явления. Л., 1967. 388 с.

83. Савенко В.С., Корж В.Д. К вопросу о переносе солей морской воды в атмосферу при физическом испарении. - Океанология, 1972, т.12, № 5, с.936-940.

84. Результаты исследований естественных аэрозолей в нижней тропосфере (до 550 м над уровнем моря) / Сарки-сров С.Л., Степанова С.И., Степанов Г.В., Хоргуани В.Г. - Труды Всесоюз. высокогорн. геофиз. ин-та, 1973, вып.24, с.95-106.

85. Свистов Л.Ф. Исследование состава и некоторых физико-химических свойств атмосферных аэрозолей над равными районами. Автореф. канд. дис., Л., 1967. 18 с.

86. Седунов Ю.С. Физика образования жидкокапельной фазы в атмосфере. Л., 1972. 207 с.

87. Смирнов В.И. Об аппроксимации эмпирических распределений облачных капель и других аэрозольных частиц. - Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1973, т.9, № 1, с.54-65.

88. Смирнов В.И. Решения семейства уравнений стационарной коагуляции и модель спектра размеров частиц атмосферного аэрозоля. - Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана, 1977, т.13, № 3, с.274-286.

89. Смирнов В.И. Скорость коагуляционного и конденсационного роста частиц аэрозолей. - Труды Центр. аэролог. обсерв., 1969, вып.91. 119 с.

90. Современное состояние исследований озоносферы в СССР / Под ред. А.Х.Хргиана, Г.А.Кокина. М., 1980. 268 с.

91. Сонькин Л.Р. Вопросы прогнозирования фонового загрязнения воздуха в городах. - Труды Гл. геофиз. обсерв., 1974, вып.314, с.73-79.

92. С т ы р о Б.И. Вопросы ядерной метеорологии. Виль-
нус, 1959. 418 с.

93. С т ы р о Б.И. Самоочищение атмосферы от радиоактив-
ных загрязнений. Л., 1968. 288 с.

94. С у т у г и н А.Г., Г р и м б е р г А.Н. Самосохра-
няющееся распределение аэрозольных частиц по размерам при коа-
гуляции в свободно молекулярном режиме. - Изв. АН СССР. Физика
атмосферы и океана, 1975, т.11, № 9, с.956-959.

95. Т е з и с ы докладов УШ Международной конференции по
нуклеации / Под ред. И.И.Гайворонского. Л., 1973. 164 с.

96. Т р у д ы УШ Всесоюзной конференции по физике облаков
и активным воздействиям / Под ред. И.И.Гайворонского, В.П.Ломин-
надзе. Л., 1970. 536 с.

97. У э б б В. Структура стратосферы и мезосферы. М.,
1969. 258 с.

98. Ф е д о р о в Е.К. Взаимодействие общества и природы.
Л., 1972. 87 с.

99. Ф е т т В. Атмосферная пыль. М., 1961. 336 с.

100. Ф р е н к е л ь Я.И. Статистическая теория конденса-
ции (ассоциации) и полимеризации. - Журн. эксп. и теор. физики,
1939, т.9, № 2, с.199-207.

101. Ф р е н к е л ь Я.И. Теория явлений атмосферного элек-
тричества. М.;Л., 1949. 155 с.

102. Ф р е й м у н д т Т.Н. Об асимптотике решений уравне-
ния коагуляции. - Труды Ин-та exper. метеорол., 1974, вып.8
(46), с.102-107.

103. Ф у к с И.А. Испарение и рост капель в газообразной
среде. М., 1958. 91 с.

104. Ф у к с Н.А. Механика аэрозолей. М., 1955. 351 с.

105. Х и м и я нижней атмосферы / Под ред. С.Расула. М.,
1976. 408 с.

106. Ш и ш к и н Н.С. Облака, осадки и грозовое электри-
чество. М.; Л., 1954. 401 с.

107. Д л я п и н т о х В.Я., И в а н о в В.Б. Тушение син-
глетного кислорода. - Успехи химии, 1976, т.45, вып.2, с.202-223.

108. Ш м а у с А., В и г а н д А. Атмосфера как коллоид.
Л., 1933. 43 с.

109. Щербakov Л.М., Рыков В.И. О теплоте испарения малых капель. - Коллоидный журн., 1961, т.23, вып.2, с.221-227.

110. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М., 1965. 423 с.

111. Abel N., Winkler P., Junge C. Studies of size distributions and growth with humidity of natural aerosol particles. - Final. Sci. Rept., 1969, AFGL-69-0205,

112. Allen E.R., McQuigg R.D., Cadle R.D. The photooxidation of gaseous sulfur dioxide in air. - Chemosphere, 1972, vol.1, p.25.

113. Altshuller A.P., Bufallini I.I. Photochemical aspects of air pollution. - Environ. Sci. Technol., 1971, vol.5, N 1, p.39-63.

114. Atkinson R., Finlayson B.J., Pitts J.N. Photoionization mass spectrometer studies of gas phase ozone - olefin reactions. - J. Amer. Chem. Soc., 1973, vol.95, N 23, p.7592-7599.

115. Atmospheric pollution / Ed. M.M. Benarie. Paris. Elsevier, 1976. 649 p.

116. Beard K.V. Experimental and numerical collision efficiencies for submicron particles scavenged by small raindrops. - J. Atm. Sci., 1974, vol.31, N 6, p.1595-1602.

117. Bigg E.K., Turvey D.E. Sources of atmospheric particles over Australia. - Atmos. Environ., 1978, vol.12, N 8, p.1643-1655.

118. Bigg E.K., Kviz Z., Thompson W.J. Electron microscope photographs of extraterrestrial particles. - Tellus, 1971, vol.23, N 3, p.248-260.

119. Birenzviqe A., Mohnen V.A. Gas to particle conversion of sulfur dioxide reaction products at low relative humidities. ASEC-SUNY Publ., N 363, 1975. 97 p.

120. Blanchard D.C. Surface active organic material on airborne salt particles. - In: Proc. Intern. Conf. Cloud Phys. Toronto, Canada, 1968. 7 p.

121. Blifford J.H. Tropospheric aerosols. - J. Geoph. Res., 1970, vol.75, N 15, p.3099.

122. Blifford J.H., Gillette D.A. The influence of air origin on the chemical composition and size distribution of tropospheric aerosols. - Atmos. Environ., 1972, vol.6, N 7, p.463-480.

123. Formation and evolution of nuclei of condensation that appear in the air initially free of aerosol / Bricard J., Billard F., Cabane M., Madelaine G. - J. Geoph. Res., 1968, vol.73, N 14, p.4487-4496.

124. Formation and properties of neutral ultrafine particles and small ions conditioned by gaseous impurities of the air / Bricard J., Cabane M., Madelaine G., Vigla D. - J. Colloid. Interface Sci., 1972, vol.39, N 1, p.42-58.

125. Boulaud D., Bricard J., Madelaine G. Aerosol growth kinetics during SO₂ oxidation. - Atmos. Environ., 1978, vol.12, N 1-3, p.171-177.

126. Bufalini M. Oxidation of sulfur dioxide in polluted atmospheres. - Environ. Sci. Technol., 1971, vol. 5, N 8, p.685-700.

127. Cadle R.D. Composition of the stratospheric sulfate layer. - Trans. Amer. Geoph. Union, 1972, vol.53, N 9, p.812-820.

128. Cadle R.D., Crutzen P., Ehhalt D. Heterogeneous chemical reactions in the stratosphere. - J. Geoph. Res., 1975, vol.80, N 24, p.3381-3386.

129. Cadle R.D., Robbins R.C. Kinetics of atmospheric chemical reactions involving aerosol. - Disc. Farad. Soc., 1960, N 30, p.155-161.

130. Calvert J.G., Demerjian K.L., Kerr J.A. Computer simulation of the chemistry of a simple analogue to the sunlight-irradiated auto-exhaust polluted atmosphere. - Environ. Lett., 1973, vol.4, N 2, p.123-140.

131. Castleman A.W. Nucleation processes and aerosol chemistry. - Space Sci. Rev., 1974, vol.15, N 5, p.457-589.

132. CIAP Monographs, vol.3. Draft. U.S. Department of transportation. Washington, D.C., 1974, p.118-199.

133. C o o p e r W.A., K n i g h t Ch.A. Heterogeneous nucleation by small liquid particles. - J. Aerosol Sci., 1975, vol.6, N 4, p.315.

134. C o x R.A., S a n d a l l s F.J. The photo-oxidation of hydrogen sulphide and dimethylsulphide in air. -Atmos. Environ., 1974, vol.8, N 12, p.1269-1289.

135. C o x R.A. Some experimental observations of aerosol formation in the photooxidation of sulfur dioxide. - J. Aerosol. Sci., 1973, vol.4, p.473.

136. C r u t z e n P.J. A review of upper atmospheric photochemistry. - Canad. J. Chem., 1974, vol.52, N 8, p.1569-1581.

137. C r u t z e n P.J. The possible importance of CSO for the sulfate layer of the stratosphere. - Geophys. Res. Lett., 1976, vol.3, N 2, p.73-76.

138. C u n n i n g h a m P.T., J o h n a o n S., Y a n g R.T. Variations in chemistry of airborne particulate material with particle size and time. - Environ. Sci.Technol., 1974, vol.8, N 2, p.131-135.

139. C v e t a n o v i c R.J. Excited state chemistry in the stratosphere. - Canad. J. Chem., 1974, vol.52, N 8, p.1452.

140. Theory of nucleation of water. I. Properties of some clath-rate-like cluster structures / D a c e M., L u n d L.H., P l u m m e r P.L.M., K a s s n e r J.L., H a l e B.N. - J. Colloid. Interface Sci., 1972, vol.39, N 1, p.65-78.

141. D a n a M.T., H a l e s M.J. Statistical aspects of the washout of polydisperse aerosols. - Atmos. Environ., 1976, vol.10, N 1, p.45-50.

142. D a v i e s C.N. Size distribution of atmospheric particles. - J. Aerosol Sci., 1974, vol.5, N 3, p.293-300.

143. D a v i s D.D., K l a u b e r G. Atmospheric gas phase oxidation mechanisms for the molecule SO₂. - Int.J.Chem. Kinet., 1975, vol.7, N 1, p.543-556.

144. D e l a n e y A.C., P o l l o c k W.H., S h e d - l o v s k y J.P. Tropospheric aerosol: the relative contribution of marine and continental components. - J.Geoph.Res., 1973, N 27, p.6219-6225.

145. De Luisi J.J., Blifford J.H., Takamine J.A. Models of tropospheric aerosol size distribution derived from measurement at three locations. - J. Geoph. Res., 1972, vol. 77, N 24, p.4529-4538.
146. Dodge M.C., Bufalini J.J. Photochemical smog and ozone formation. - Adv. Chem., 1972, N 113, p.232.
147. Doyle G.J. Self-nucleation in sulfuric acid - water system. - J. Chem. Phys., 1961, vol.35, N 6, p.795.
148. Dufour J., Defay R. Thermodynamics of clouds. New York; London, 1963. 255 p.
149. Dunham S.B. Detection of photochemical oxidation of sulfur dioxide by condensation nuclei techniques. - Nature, 1960, vol.188, N 4744, p.51.
150. Farlow N.H. Electron microscope studies of particles on sampling surfaces recovered from space with sounding rockets. - J. Geoph. Res., 1968, vol.73, N 13, p.4363.
151. Farlow N.H., Ferry G.V., Blanchard M.B. Examination of surfaces exposed to a noctilucent cloud. Aug.1, 1968. - J. Geoph. Res., 1970, vol.75, N 33, p.6736.
152. Nitrogen - sulfur compounds in stratospheric aerosols / Farlow N.H., Snettinger K.G., Hayes D.M., Lem N.Y. - J. Geoph. Res., 1978, vol.83, N 12, p.6207-6211.
153. Finlayson B.J., Pitts J.N. Photochemistry of the polluted troposphere. SP_x is now included with NO_x and HC in homogeneous and heterogeneous atmospheric chemistry. - Sci., 1976, vol.192, N 4235, p.111-119.
154. Fitzgerald J.W. Approximation formulas for the equilibrium size of an aerosol particle as a function of its dry size and composition and the ambient relative humidity. - J. Appl. Meteorol., 1975, vol.14, N 6, p.1044-1049.
155. Photochemical smog systems; heterogeneous decay of ozone / Fox D.L., Kamens R., Jeffries H.E., Shair F.H. - Sci., 1976, vol.191, N 4231, p.1057-1058.
156. Freiberg J. Effects of relative humidity and temperature on iron catalyzed oxidation of SO_2 in atmospheric aerosols. - Environ. Sci. Technol., 1974, vol.8, N 8, p.731-734.

157. Freiberg J. The reaction of sulfur dioxide with ozone in water and its possible atmospheric significance. - *Atmos. Environ.*, 1978, vol.12, N 12, p.2523.
158. Friedlander S.K. Chemical element balances and identification of air pollution sources. - *Environ. Sci. Technol.*, 1973, vol.3, N 2, p.235-240.
159. Friedlander S.K. Theoretical consideration for the particle size spectrum of the stratospheric aerosol. - *J. Meteorol.*, 1961, vol.18, N 5, p.753-759.
160. Friend J.P. Trace material composition of the lower stratosphere. - In: *CIAP Proc. Survey Conf.*, Febr.15-16, 1972, p.71-79.
161. Gelbard F., Seinfeld J.H. The general dynamical equation for aerosols. Theory and application to aerosol formation and growth. - *J. Colloid Interface Sci.*, 1979, vol.68, N 2, p.363-383.
162. Gerhardt E.R., Johnstone H.F. Photochemical oxidation of sulfur dioxide in air. - *Ind. Eng. Chem.*, 1955, vol.47, N 8, p.972-976.
163. Goetz A., Poeschel R. Basic mechanisms of photochemical aerosol formation. - *Atmos. Environ.*, 1967, vol.1, N 3, p.287.
164. Graedel T.E. Sulfur dioxide, sulfate aerosol, and urban ozone. - *Geophys. Res. Lett.*, 1976, vol.3, N 3, p.181-184.
165. Graham R.A., Johnston H. Kinetics of the gas - phase reaction between ozone and nitrogen dioxide. - *J. Chem. Phys.*, 1974, vol.60, N 11, p.4628.
166. Gravenhorst G. The sulphate component in aerosol samples over North Atlantic. - *"Meteor/ Forschungsergebn."*, 1975, Bd 10, H.1, S.22-31.
167. Güsten H., Penzhorn R.D. Photochemische Reaktionen atmosphärischer Schadstoffe. - *Naturwiss. Rdsch.*, Bd 27, H.2, S.56-68.
168. Hale B.N., Plummer P.L.M. On nucleation phenomena. I. A molecular model. - *J. Atmos. Sci.*, 1974, vol. 31, N 6, p.1615-1621.

169. H a l l T.C. Photochemical studies of NO_2 and SO_2 . Thesis, Univ. Calif., Los Angeles, 1953. 248 p.
170. H a m i l l P. The time dependent growth of H_2O - H_2SO_4 aerosols by heteromolecular condensation. - J. Aerosol Sci., 1975, vol.6, N 6, p.475-482.
171. H a m p s o n R.T., G a r v i n D. Chemical kinetic and photochemical data for modelling atmospheric chemistry. U.S. Department of commerce, Nat. Bureau Stand. Techn. Note, 1975, N 866. 114 p.
172. H a n d b o o k of aerosols. Washington. 1949. 205 p.
173. H ä n e l G. The properties of atmospheric aerosol particles as functions of the relative humidity at thermodynamic. - Adv. Geophys., 1976, vol.19, p.73-188.
173. H a r k e r A.B. Formation of sulfate in the stratosphere through the gas phase oxidation of sulfur dioxide. - J. Geoph. Res., 1975, vol.80, N 24, p.3399-3401.
175. H e c h t T.A., S e i n f e l d I.H., Dodge M.C. Further development of a generalized kinetic mechanism for photochemical smog. - Environ. Sci. Technol., 1974, vol.8, N 4, p.327-339.
176. H e m e n w a y C.L., S o b e r m a n R.K. Studies of micrometeorites obtained from a recoverable sounding rocket. - Astron. J., 1962, vol.67, N 2, p.116; 1962, N 3, p.121.
177. H i d y G.M. The dynamics of aerosols in the lower troposphere in assessment of airborne particles. - In: Proc. 3rd Univ. Rochester Conf. Environ. Toxicology, C.C.Thomas. Springfield, 1972, p.81-115.
178. H i d y G.M. e.a. Summary of the California aerosol characterization experiment. - J. Air Pollut. Cont.Assoc., 1975, vol.25, N 11, p.1106-1114.
179. H i d y G.M., B r o c k J.R. The dynamics of aerosol systems. New York, 1970. 148 p.
180. H i d y G.M., B u r t o n C.S. Atmospheric aerosol formation by chemical reactions. - Intern. J. Chem.Kinet., 1975, vol.7, N 7, p.509-541.
181. H i t c h c o c k D.R. Dimethylsulfide emission to the global atmosphere. - Chemosphere, 1975, vol.4, N 3, p.137-138.

182. H o f m a n n D.J. Stratospheric aerosol determination. - *Canad. J. Chem.*, 1974, vol.52, N 8, p.1519-1526.

183. H o f f m a n J.L., D u c e R.A., H o f f m a n E.J. Trace metals in the Hawaiian marine atmosphere. - *J.Geoph.Res.*, 1972, vol.77, N 27, p.5322-5329.

184. J a e n i c k e R. The role of organic material in atmospheric aerosols. - *Pageoph.*, 1978, vol.116, N 2-3, p.283-292.

185. J u n g e C.E. Important problems of global pollution. - In: *Proc. Intern. Conf. Structure, Composition and General Circulation of Upper and Lower Atm.*, Jan. 14-25, 1974, Univ. of Melbourne, Australia, 1975, N 1, p.1-16.

186. J u n g e C.E., R y a n T.G. Study of sulfur dioxide oxidation in solution and its role in atmospheric chemistry. - *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.*, 1958, vol.84, N 359, p.46-55.

187. K a s t e n F. Visibility forecast in the phase of pre-condensation. - *Tellus*, 1969, vol.21, N 5, p.631-635.

188. K e i t h C.H., A r o n s A.B. The growth of sea-salt particles by condensation of atmospheric water vapour. - *J. Meteorol.*, 1954, vol.11, N 2, p.173-184.

189. K i a n g C.S. e.a. Ternary nucleation applied to gas-to-particle conversion. - *J. Aerosol Sci.*, 1975, vol. 6, N 6, p.465-478.

190. K i a n g C.S. e.a. Heteromolecular nucleation theory applied to gas-to-particle conversion. - *Atmos. Environ.*, 1973, vol.7, N 12, p.1279-1283.

191. L a m b H.H. Volcanic dust in the atmosphere.-*Philosoph. Trans. Roy. Soc.*, 1970, vol.266, N 1178, p.425-533.

192. L a z r u s A.L., G a n d r u d B., C a d l e R.D. Nitric acid vapor in the stratosphere. - *J. Appl. Meteorol.*, 1972, vol.11, N 2, p.389-392.

193. L e m l i c h R. Absubble processes: foam fractionation and bubble fractionation. - *J. Geoph. Res.*, 1972, vol.77, N 27, p.5204-5210.

194. L i u B.Y.H., W h i t b y K.T., P u i D.Y.H. A portable electrical analyzer for size distribution measurement of

submicron aerosols. - J. Air Pollut. Cont. Assoc., 1974, vol. 24, N 11, p.1067-1072.

195. L o o B.W. e.a. Large-scale measurement of airborne particulate sulfur. - Atmos. Environ., 1978, vol.12, N 1-3, p.759-771.

196. L o w R.D.H. A theoretical study of nineteen condensation nuclei. - J. Rech. Atmos., 1969, N 4, p.65-78.

197. L o t h e J., P o u n d G.M. On the statistical mechanics of nucleation theory. - J. Chem. Phys., 1966, vol. 45, N 2, p.630-634.

198. L u n d g r e n L.A., P a u l u s H.J. The mass distribution of large atmospheric particles. - J. Air Pollut. Contr. Assoc., 1975, vol.25, N 12, p.1227-1231.

199. M a n t o n M.J. On the motion of a small particle in the atmosphere. - Boundary-Layer Meteorol., 1974, vol.6, N 3-4, p.487-504.

200. M a g n o C. e.a. A measurement of scavenging effect of falling snow crystals on the aerosol concentration. - J. Meteorol. Soc. Japan, 1974, ser.2, vol.52, p.407-416.

201. M c M u r r y P.H., F r i e d l a n d e r S.K. Aerosol formation in reacting gases: relation of surface area to rate of gas-to-particle conversion. - J. Colloid Interface Sci., 1978, vol.64, N 2, p.248-257.

202. M e s z a r o s E. On the formation of atmospheric sulphate particulate in the winter months. - J. Aerosol Sci., 1974, vol.5, N 5, p.483-485.

203. M e s z a r o s E. Some data on the chemical composition of atmospheric particles in the submicroscopic range of sizes. - Időjaras, 1966, vol.70, N 5, p.257-261.

204. M e s z a r o s E., V a r h e l y i G. On the concentration, size distribution and residence time of sulfate particles in the lower troposphere. - Időjaras, 1975, vol.79, N 5, p.267-273.

205. M i r a n d a H.A., F e n n R. Stratospheric aerosol sizes. - Geophys. Res. Lett., 1974, vol.1, N 5, p.201-203.

206. M i s a k i M., I k e g a m i M., K a n a z a w a I. Deformation of the size distribution of aerosol partic-

les dispersing from land to ocean. - J. Meteorol. Soc. Japan, 1975, vol.53, N 2, p.111-120.

207. M c h a t a P.C., A l o f s D.J. Insoluble condensation nuclei. - J. Atmos. Sci., 1975, vol.32, N 1, p.116-122.

208. M r o z E.J., Z o l l e r W.H. Composition of atmospheric particulate matter from the eruption of Heimaey, Iceland. - Science, 1975, vol.190, N 4213, p.461-464.

209. N a i r P.V.N., V o h r a K.G. Growth of aqueous sulphuric acid droplet as a function of relative humidity. - J. Aerosol Sci., 1975, vol.6, N 3-4, p.265-271.

210. N e w k i r k G. Meteoric dust in the stratosphere determined by optical scattering techniques. - Smiths.Contrib. Astrophys., 1967, N 11, p.349.

211. P a r t i c u l a t e models: Their validity and application / Ed. J.H.Blifford. NCAR-TN-PROC-68, Aug. 1971, 1972. 294 p.

212. P a t e r s o n M.P., S c o r e r R.S. The chemistry of sea salt aerosol and its measurement. - Nature, 1975, vol.254, N 5500, p.491-495.

213. P i l a t M.J., C h a r l s o n R.J. Theoretical and optical studies of humidity effects on the size distribution of a hygroscopic aerosol. - J. Rech. Atmos., 1966, vol.2, N 273, p.165-170.

214. P o d z i m e k I., S e d l a c e k W.A., H a b e r l I.B. Aitken measurements in the lower stratosphere. - Tellus, 1977, vol.29, N 2, p.116-127.

215. P r y d e L.T. Chemistry of the air environment. Cummings Publ. Co., Menlo Park, Calif., 1973. 169 p.

216. P u e s c h e l R.F., B o d h a i n e B.A., M e n d o n c a B.G. The proportion of volatile aerosols on the Island of Hawaii. - J. Appl. Meteorol., 1973, vol.12, N 2, p.308-315.

217. R e i s s H. The kinetics of phase transition in binary system. - J. Chem. Phys., 1950, vol.18, N 6, p.840-848.

218. R e i s s H. The statistical mechanical theory of irreversible condensation. - J. Chem. Phys., 1952, vol.20, N 8, p.1216-1227.

219. Reiss H., Marvin D.C., Heist R.H. The use of nucleation and growth as a tool in chemical physics. - J. Colloid. Interface Sci., 1977, vol.58, N 1, p.125-141.
220. Reiter R., Sladkovic R., Pötzl K. Die wichtigsten chemischen Bestandteile des Aerosols über Mitteleuropa unter Reingluftbedingungen in 1800 m. Seehöhe. - Meteorol. Rdsch., 1975, Bd 28, H.2, S.37-55.
221. Rodhe H. Measurements of sulfur in the free atmosphere over Sweden, 1969-1970. - J. Geoph. Res., 1972, vol. 77, N 24, p.4494-4499.
222. Rose W.I., Stoiber R.E. The 1966 eruption of Isalco volcano, El Salvador. - J. Geoph. Res., 1969, vol. 74, N 12, p.3119-3130.
223. Rosen J.M. The boiling point of stratospheric aerosols. - J. Appl. Meteorol., 1971, vol.10, N 6, p.1044-1046.
224. Rosinski J. Role of aerosol particles in formation of precipitation. - Rev. Geoph. Space Phys., 1974, vol.12, N 1, p.129-134.
225. Rosinski J., Nagamoto C.T. Particle deposition on and re-entrainment from coniferous trees. Pt.I. - Colloid. Z., 1965, Bd 204, H.2, S.111-119.
226. Savioie D.L., Prospero J.M. Aerosol concentration statistics for the northern tropical Atlantic. - J. Geoph. Res., 1977, vol.82, N 37, p.5954-5964.
227. Seinfeld J.H., Ramabhadran T.B. Atmospheric aerosol growth by heterogeneous condensation. - Atmos. Environ., 1975, vol.9, N 12, p.1091-1097.
228. Shipley S.T. e.a. The evaluation of lidar experiment to obtain meteorological and quality measurements from a space shuttle platform.-Final Rept. on NASA Grant NSG. Madison, Wisconsin, 1975. 60 p.
229. Slinn W.G.N., Shen S.F. Anisotropic brownian diffusion and precipitation scavenging of submicron particles. - J. Geoph. Res., 1970, vol.75, N 11, p.2267-2270.
230. Stauffer D., Mohnen V.A., Kiang C.S. Heteromolecular condensation theory applied to particle growth. - J. Aerosol Sci., 1973, vol.4, N 6, p.461-471.

231. Takahashi T. Electric charge of small particles. - J. Atmos. Sci., 1972, vol.29, N 5, p.921-928.

232. Turbulent diffusion in environmental pollution. - Adv. Geoph., 1974, vol.18A. 462 p.; 18B. 389 p.

233. Twomey S. Atmospheric aerosols. Elsevier, 1978. 681 p.

234. Vohra K.G., Subba R.M.C., Vasudevan K.N. Role of natural ionization in the formation of condensation nuclei in the atmospheric air. - Meteorol. Sci. Japan J., 1968, vol.74, N 4, p.374.

235. Volmer M. Kinetik der Phasenbildung. - Z. Phys. Chem., 1929, Bd 25, S.555.

236. Walter H. Coagulation and size distribution of condensation aerosols. - Aerosol Sci., 1973, vol.4, p.1-15.

237. Went F.W. Organic matter in the atmosphere and its possible relation to petroleum formation. - Proc.Nat.Acad. Sci. U.S., 1960, vol.46, N 2, p.212.

238. Whitby K.T. e.a. Characterization of California aerosols. I. Size distribution of freeway aerosols. - Atmos. Environ., 1975, vol.9, N 3, p.463-482.

239. Whitby K.T., Liu B.Y.H., Husar R.B. The aerosol size distribution of Los Angeles smog. - J.Colloid. Interface Sci., 1972, vol.39, N 1, p.177-204.

240. Woodcock A.H. Marine fog droplets and salt nuclei. Pt.I. - J. Atmos. Sci., 1978, vol.35, N 4, p.657-664.

241. Zimmels Y. The critical conditions characterizing the formation of some heterogeneous nucleation systems. - J. Colloid. Interface Sci., 1978, vol.65, N 1, p.59-66.

Оглавление

Введение	3
Глава I. Источники атмосферных аэрозолей и пространственно-временная структура их химического состава	12
§ 1.1. Глобальные оценки мощности источников аэрозолей	13
§ 1.2. Источники и химический состав стратосферных аэрозолей	34
§ 1.3. Химический состав аэрозолей в приземном и нижних слоях атмосферы	41
§ 1.4. Химический состав тропосферных аэрозолей	67
§ 1.5. Химический состав аэрозольных частиц разных размеров	77
Глава 2. Химические процессы образования и роста аэрозольных частиц (фотохимические и гетерогенные реакции)	81
§ 2.1. Химические реакции соединений серы	86
§ 2.2. Химические реакции соединений азота ...	104
§ 2.3. Окисление и полимеризация органических соединений	107
§ 2.4. Реакция кислорода и озона	112
§ 2.5. Реакция образования аэрозолей в реальной атмосфере	123
Глава 3. Стоки и перенос аэрозолей в атмосфере	128
§ 3.1. Диффузия и перенос аэрозолей в атмосфере	130

§ 3.2. Сухое осаждение аэрозольных частиц ...	I40
§ 3.3. Вымывание аэрозолей облаками и осадками	I46
Глава 4. Распределение аэрозолей в атмосфере	I55
§ 4.1. Функция распределения частиц по размерам	"
§ 4.2. Методы измерения концентрации и распределения частиц по размерам	I63
§ 4.3. Глобальные типы распределения	I66
§ 4.4. Распределение аэрозолей в приземном слое атмосферы	I72
§ 4.5. Распределение городских аэрозолей	I89
§ 4.6. Распределение аэрозолей в тропосфере..	I97
§ 4.7. Распределение аэрозолей в стратосфере	202
§ 4.8. Глобальная пространственно-временная структура аэрозолей	2I4
Глава 5. Конденсационный рост частиц	224
§ 5.1. Гомогенная конденсация	"
§ 5.2. Гомогенная гетеромолекулярная конденсация	235
§ 5.3. Адсорбция и набухание	238
§ 5.4. Гетерогенная конденсация	244
§ 5.5. Эмпирические формулы роста гигроскопических и смешанных аэрозольных частиц при увеличении влажности	248
§ 5.6. Образование ледяных частиц в атмосфере	253
Глава 6. Коагуляционный и конденсационно-коагуляционный механизмы роста частиц	262
§ 6.1. Уравнение коагуляции	265
§ 6.2. Броуновская коагуляция	269
§ 6.3. Электростатическая коагуляция	276
§ 6.4. Решения уравнения коагуляции	288
§ 6.5. Влияние влажности на микроструктуру атмосферных аэрозолей. Морфология частиц	294
§ 6.6. Конденсационно-коагуляционный механизм роста частиц	30I
	365

Глава 7. Аэрозольные модели	314
§ 7.1. Основные модельные характеристики ат- мосферных аэрозолей	318
§ 7.2. Статистические оптические модели ат- мосферных аэрозолей	329
§ 7.3. Блочная аэрозольная модель	335
Указатель литературы	345

ИБ № 1578

Лев Семенович Ивлев

ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ И СТРУКТУРА
АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ

Редактор Г.А.Григенч Художественный редактор А.Г.Голубев
Технический редактор Л.А.Топорина
Корректоры С.К.Школьников, М.В.Зазулина

Подписано в печать 12.10.82. М-26637 Формат 60х81 1/16.
Бумага тип. № 2. Печать офсетная. Уч.-изд.л. 18,60.
Усл.печ.л. 21,62. Усл. кр.-отт. 22,19. Заказ 1922.
Тираж 896 экз. Цена 2 р. 80 к.
Издательство ЛГУ им. А.А.Жданова
199164. Ленинград, В-164, Университетская наб., 7/9

Ордена Трудового Красного Знамени
Первая типография издательства "Наука"
199034, Ленинград, В-34, 9 линия, 12