

А.С. Козлов, А.Н. Анкилов, А.М. Бакланов, А.Л. Власенко,  
С.И. Еременко, С.Б. Малышкин, С.Э. Пашенко

## ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ОЦЕНКА ОТНОСИТЕЛЬНОГО ВКЛАДА ГОМОГЕННОГО МЕХАНИЗМА ОБРАЗОВАНИЯ АЭРОЗОЛЯ В ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

Институт химической кинетики и горения СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 7.06.99 г.

Произведено сопоставление объема образующегося мономера с объемом нуклеационной моды аэрозоля для различных условий Сибирского региона. Показано, что гомогенный канал трансформации новообразующихся частиц практически отсутствует как в очень чистых, так и в смоговых ситуациях. Гетерогенный механизм, по-видимому, является преобладающим.

### Введение

Как было показано еще около полувека назад, сульфат аммония является одним из основных составляющих атмосферных аэрозольных частиц размером менее микрометра [1]. Рост антропогенных выбросов двуокиси серы (до 50% от общего содержания в атмосфере) [2, 3], окисление которой является основным источником атмосферного сульфата, а также значительное влияние вторичных (образующихся непосредственно в атмосфере) аэрозолей на дальность видимости, кислотность осадков, здоровье населения и альбедо (тепловой баланс) Земли над большими территориями, стало основанием для пристального внимания ученых к формированию и трансформации сульфатного аэрозоля в атмосфере (Charlson и др., 1992).

Сибирский регион, включающий крупные промышленные центры и огромные неурбанизированные пространства, является крайне интересным объектом исследования, однако работы, основанные на материале

натурных измерений, касающиеся формирования атмосферного аэрозоля, все еще крайне редки.

### Теоретический подход

Атмосферные физические и химические процессы, участвующие в сульфатном цикле, достаточно сложны. Двуокись серы может окисляться по различным механизмам. Последние могут включать газофазное окисление (с последующей нуклеацией), каталитическое и некаталитическое окисление в каплях и на поверхности аэрозольных частиц. Таким образом, образование сульфата является сложной функцией нескольких определяющих процессов, включающих диффузию газов, химические и фотохимические реакции в газовой фазе, растворение в жидкости, химические реакции в жидкой фазе, зародышеобразование и поверхностный катализ.

Схематическая диаграмма физических и химических процессов трансформации  $\text{SO}_2$  в сульфат представлена на рис. 1. Стрелки на диаграмме иллюстрируют физический или химический процесс, а прямоугольники – продукты в различных фазах [4].



Рис. 1. Схема преобразования газ – частица (химические и физические трансформации  $\text{SO}_2$  в сульфат)

Исходным «сырьем» для образования аэрозолей являются малые газовые примеси, такие как двуокись серы и аммиак. В атмосфере, в результате химических и фотохимических реакций, происходит окисление диоксида серы и образуются сульфатные мономеры, содержащие несколько молекул сульфата и воды. Последние в процессе нуклеации формируют стабильные сульфатные зародыши размером до десятков ангстрем.

Лабораторные эксперименты, изучающие процесс образования аэрозолей в системе SO<sub>2</sub>-воздух, проводились многими исследователями [5–7]. И только некоторые пытались изучать возможность образования новых частиц в присутствии «внешних» аэрозольных частиц [8, 9]. В реальной атмосфере всегда имеются аэрозольные частицы, и образующиеся сульфатные мономеры могут стекать (конденсироваться) на уже присутствующие в воздухе аэрозоли. Эти аэрозольные частицы могут потреблять основную долю образующегося сульфата, подавляя возможные гомогенные процессы. В [10] наблюдалось образование новых сульфатных частиц при площади гетерогенной поверхности (поверхности уже присутствующих частиц) около 4 мкм<sup>2</sup>/см<sup>3</sup>. Автор [11] с помощью авиалаборатории наблюдал образование новых частиц практически над всей поверхностью Тихого океана, почти при полном отсутствии в воздухе первичных частиц.

Таким образом, у образующегося сульфата есть два возможных пути – конденсация на уже присутствующие аэрозольные частицы и (или) гомогенный рост с образованием ультрадисперсных сульфатных частиц. Для оценки того, какой из этих механизмов будет преобладать, автор [12] использовал критерий сравнения характерного времени «стока» исходных частиц на присутствующие аэрозоли и характерного времени, необходимого для гомогенного образования новых частиц. Им же приведено выражение, описывающее изменение концентрации исходных частиц («мономеров»),  $N(t)$ , для случая гетерогенной конденсации:

$$N(t) = R\tau[1 - \exp(-t/\tau)],$$

где  $R$  – скорость генерации «мономера»;  $\tau$  – характерное время «стока» последнего на присутствующие аэрозоли.

Согласно работам [12, 13] концентрация новообразующихся частиц  $n$  с учетом их «стока» может быть описана следующим образом:

$$\frac{dn}{dt} = k[\text{SO}_2] - n/\tau, \quad (1)$$

где  $k$  – брутто-константа скорости атмосферного окисления двуокиси серы;  $\tau$  – характерное время гетерогенного стока мономеров на аэрозоли. Равенство производной нулю дает стационарную концентрацию мономера

$$n_s = k[\text{SO}_2] \tau. \quad (2)$$

Решение уравнения (1) может быть представлено в следующем виде:

$$n(t) = k[\text{SO}_2] \tau [1 - \exp(-t/\tau)]. \quad (3)$$

Очевидно, что нами получено выражение, аналогичное предложенному в [12]. Концентрация исходных частиц за время  $\tau$  приходит практически к стационарной. Отсюда, в частности, следует, что если  $\tau$  меньше характерных вре-

мен изменения концентрации двуокиси серы, то всякий раз при изменении последней будет успевать устанавливаться стационарная концентрация мономера.

Здесь обязательно следует остановиться на тех предположениях, которые принимаем вместе с изложенным подходом.

Во-первых – время стока образующихся частиц должно быть значительно меньше, чем характерное время изменения концентрации двуокиси серы, чтобы концентрацию мономера можно было полагать стационарной.

Действительно, если оценить снизу характерные времена изменения содержания SO<sub>2</sub> его временем жизни или временем суточной динамики –  $\approx 8$  ч, а времена гетерогенного стока – десятками минут, то различие на порядок можно считать вполне удовлетворительным.

Во-вторых, предполагается, что изначальное окисление двуокиси серы происходит в газовой фазе, а не в жидкой оболочке аэрозольных частиц или каплях.

Согласно недавнему обзору [14] подобного рода гетерогенные эффекты могут наблюдаться при относительной влажности воздуха не менее 75% что связано с образованием жидкой оболочки аэрозольных частиц. В наших экспериментах в дневное время относительная влажность в среднем составляла 50%. С другой стороны, рост концентрации сульфата в светлое время суток, вероятно, в существенной мере связан с фотохимическими процессами, которые могут проходить и на поверхности или внутри аэрозольных частиц, однако, следуя работе [15], подобные процессы наблюдаются лишь в сильно загрязненной атмосфере.

#### Расчет характерного времени гетерогенного стока

Обладая информацией о дисперсном составе аэрозоля, несложно рассчитать характерное время стока образующихся мономеров на уже присутствующие в воздухе частицы. Так, если размер поглощающего аэрозоля намного превосходит размер мономеров, то целесообразно использовать относительно простое выражение для диффузионного потока на «черную» (всепоглощающую) сферу радиуса  $R$ , приведенное В.И. Смирновым [16]:

$$I = \frac{4\pi R D n_\infty}{1 + \lambda l/R}, \quad (4)$$

где  $D$ ,  $l$  и  $n_\infty$  – коэффициент диффузии, длина свободного пробега и концентрация конденсирующегося вещества;  $\lambda$  – поправочный множитель, слабо меняющийся в пределах 0,8–1,1, поэтому в наших расчетах он принят постоянным и равен 0,95.

Изменение концентрации «мономера», при его конденсации на частицы, имеющие распределение  $f(R)$  и концентрацию  $N$ , описывается следующим выражением:

$$\frac{dn}{dt} = - \int dR \frac{4\pi R f(R) D N n}{1 + \lambda l/R}, \quad (5)$$

решением которого является  $\exp(-At)$ , при этом  $A$  является обратным характерным временем протекания процесса:

$$\tau = \left( 4\pi D N \int dR \frac{R f(R)}{1 + \lambda l/R} \right)^{-1}. \quad (6)$$

При расчетах на компьютере интеграл переходит в простую дискретную сумму и его легко вычислить.

## Обзор экспедиционных данных

Как следует из названия, основной задачей данной работы является определение вклада гомогенного механизма в формирование аэрозоля с использованием максимально возможного количества экспериментальных данных. Все приведенные здесь результаты измерений получены на базе передвижной аэрозольной лаборатории ИХКиГ СО РАН [17].

В результате проведенных экспериментов в экспедиционных условиях получено значительное количество данных, подробное описание которых затруднительно в рамках одной работы, поэтому в текущем разделе приводятся лишь основные результаты, краткое описание и особенности мест проведения измерений в хронологическом порядке. Общей задачей, объединившей эти данные, является исследование атмосферного аэрозоля и малых газовых примесей в относительно чистых условиях, в удалении от крупных источников антропогенных выбросов.

### Чик

Поселок Чик расположен в 30 км к западу от Новосибирска, точка измерений находилась еще на 4 км севернее. Место характеризуется относительно большим расстоянием до населенных пунктов (пос. Чик – ближайший) и соответственно малой плотностью источников антропогенных выбросов. Измерения проводились в феврале 1996 г.

В период прохождения арктической воздушной массы [17], при низкой площади гетерогенной поверхности аэрозольных частиц порядка  $5 \text{ мкм}^2/\text{см}^3$ , наблюдался суточный ход концентрации высокодисперсных аэрозолей, что отчетливо заметно в различии дневных и ночных спектров распределения субмикронных частиц по размерам (рис. 2). При этом концентрация аэрозоля минимального регистрируемого размера (2–4 нм) служила индикатором процесса гомогенного образования новых частиц из газовой фазы [17]. Учитывая дневное увеличение массового содержания сульфата в аэрозолях и сопоставляя его с объемом образующихся высокодисперсных частиц, можно предположить наличие значительной доли сульфата в последних (рис. 3).

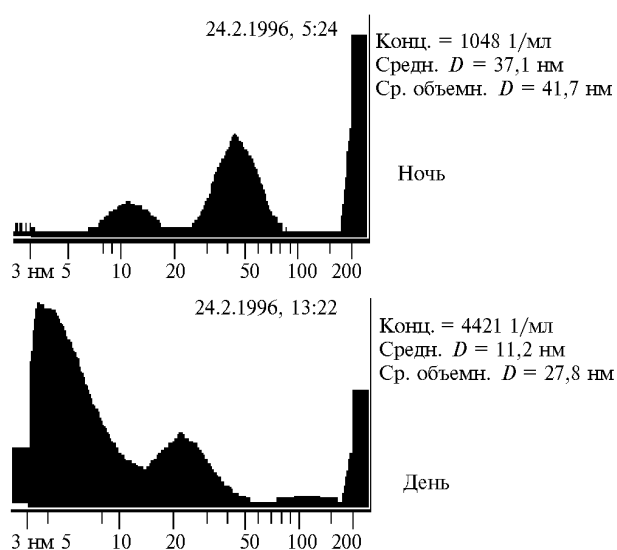


Рис. 2. Функции распределения частиц по размерам ночью и днем



Рис. 3. Суточные изменения концентрации сульфата и аэрозоля

### Плотниково

Деревня Плотниково находится в Томской области прямо на север от г. Новосибирска на расстоянии 220 км. Она состоит из 150–200 домов частного сектора, которые расположены по обе стороны от местного асфальтированного шоссе. Интенсивность движения по шоссе не превышает 1–2 машины за 10 мин в дневное время и практически равна нулю ночью. Передвижная лаборатория располагалась на северной окраине деревни в 1 км от шоссе. Северо-восточный сектор был полностью свободен от локальных источников аэрозолей.

Мониторинговые измерения проводились с 11 по 19 августа 1996 г.

Полная концентрация частиц и коэффициент светорассеяния имеют характерные всплески в утренние и вечерние часы. Это связано с режимом использования печей в селе. Как показывает наш опыт и опыт зарубежных исследований, очень трудно найти точку измерения, обеспеченную электроэнергией, в которой отсутствовало бы влияние локальных антропогенных выбросов. Даже на антарктических станциях периодически возникают ситуации, когда приборы фиксируют собственные выбросы. Этого можно избежать при длительных измерениях, которые позволяют проводить анализ данных с выделением медленных составляющих [18] и с учетом направления ветра.

Предварительный анализ показал, что фоновый интегральный коэффициент светорассеяния (обратная локальная дальность видимости) в д. Плотниково составил  $3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}$ , что, несомненно, характеризует высокую аэрозольную чистоту данной местности.

Концентрация  $\text{SO}_2$  практически все время находилась на уровне фоновой 0,3 ppb, однако она повысилась на 0,5 ppb в предутренние часы и перед закатом.

Концентрация высокодисперсных частиц имеет хорошо выраженные вечерние и утренние антропогенные максимумы и хорошо коррелирует с нефелометрическими данными и данными, определяемыми с помощью фотоэлектрического счетчика. Фоновый уровень находится в пределах от 1 и до 3 тыс. частиц размером более 3 нм в  $1 \text{ см}^3$ . Средний размер частиц фонового аэрозоля высок – до 120–150 нм, что, обычно, не отмечается и, вероятно, связано с высокой влажностью воздуха в период работы.

Как видно из приведенных данных, концентрация примесей в районе д. Плотниково крайне низка. Тем не менее не было отмечено дневного увеличения концентра-

ции высокодисперсных частиц (суточного хода). Последнее позволяет предположить, что вклад процесса гомогенного образования новых частиц из газовой фазы в данном случае был мал.

#### Артыбаш

Горно-Алтайский регион при крайне низкой концентрации источников антропогенных выбросов является, наряду с Байкалом, уникальным объектом для изучения естественных концентраций аэрозоля и малых газовых примесей, а также их природной взаимосвязи. В то же время атмосферный аэрозоль горного Алтая изучен гораздо слабее, чем в других регионах.

В задачи экспедиции входило исследование дисперсного состава аэрозоля и концентрации малых газовых примесей в приземном слое атмосферы, по возможности, без учета влияния источников антропогенных выбросов. Для этих целей было выбрано место в районе с. Артыбаш [19].

Село Артыбаш расположено в 150 км к юго-востоку от Горно-Алтайска. Передвижная экологическая лаборатория располагалась на территории управления Алтайского государственного заповедника на берегу Телецкого озера (23 мая – 2 июня 1997 г.). Место характеризуется большим расстоянием до ближайших населенных пунктов и соответственно малой плотностью источников антропогенных выбросов.

Во фракции высокодисперсных частиц фоновая (минимальная) концентрация составляла 400 частиц в  $1 \text{ см}^3$ . Наблюдался обратный, по отношению к типичному континентальному, суточный ход концентрации (до  $5000/\text{см}^3$ ).

Фоновая величина интегрального коэффициента светорассеяния составила  $3 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}$ . Зафиксированы регулярные ночные увеличения до  $6 \cdot 10^{-5}$ . Стоит отметить, что минимальные значения коэффициента светорассеяния для арктической воздушной массы, измеренные в п. Чик (НСО) [17], составляли  $7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}$ .

#### Монды

Измерения характеристик атмосферы на территории Саянской солнечной обсерватории проводились с 13 по

19 августа 1997 г. Место проведения измерений расположено на высоте 2000 м над уровнем океана и характеризуется значительным удалением от крупных источников антропогенных выбросов [20]. Ближайший населенный пункт, пос. Монды, расположен в долине на 5 км южнее и на 700 м ниже обсерватории.

После предварительных измерений выяснилось, что исследуемый аэрозоль имеет необычно низкую для континентального аэрозоля концентрацию и своеобразный дисперсный состав. Ход полной концентрации аэрозоля имеет следующие особенности. Во-первых, максимальные значения достигаются в ночное время ( $\sim 1-3$  ч местного времени), а минимальные в дневное, что не типично для континентального аэрозоля при солнечной погоде. Во-вторых, мала его амплитуда. Полная концентрация частиц была днем порядка  $400-700 \text{ см}^{-3}$ , ночью  $1100-1500 \text{ см}^{-3}$ .

Вне зависимости от предыстории воздушной массы и времени суток дисперсный состав аэрозоля практически не изменялся. Отсутствие фракции частиц от 3 до 20 нм свидетельствует о том, что в период наблюдения в данной местности были подавлены газофазные реакции, приводящие к гомогенному образованию аэрозолей, и что аэрозоль зародился задолго до момента его измерения. Эпизодическое появление частиц в этом диапазоне связано с хозяйственной деятельностью людей на территории станции. Интегральный коэффициент светорассеяния был крайне мал, всего  $\sim 0,5-1,5 \cdot 10^{-5} \text{ м}^{-1}$ .

Имеющиеся экспедиционные результаты, а также данные измерений в центре г. Новосибирска в 1994–1995 гг. и в период сильного смога в октябре 1997 г. [21] представлены в табл. 1, а именно: концентрация и площадь гетерогенной поверхности грубодисперсных частиц размером более 0,7 мкм (AZ); концентрация и средний размер высокодисперсных частиц, размером более 2 нм (DSA); содержание двуокиси серы; массовая концентрация сульфата, интегральный коэффициент аэрозольного светорассеяния (Scatt); концентрация озона, диоксида азота и рассчитанное время гетерогенного стока ( $\tau$ ). Буквой  $v$  (variation) отмечена величина суточных изменений того или иного компонента, звездочка обозначает обратный (ночной) суточный ход компонента.

Таблица 1

Величина	Место измерения					
	Чик	Плотниково	Артыбаш	Монды	Смог'97	Город
N(AZ), $1/\text{см}^3$	3–10	8–14	–	0,4–0,7	250	40–200
S(AZ), $\text{мкм}^2/\text{см}^3$	4–17	–	–	1–3	280	30–150
N(DSA), $1/\text{см}^3$	1000	800–5000	500	400–600	$24 \cdot 10^3$	$6-20 \cdot 10^3$
$v(\text{DSA})$	$15 \cdot 10^3$	–	2000*	1500*	–	$60 \cdot 10^3$
$D_{\text{N}g}(\text{DSA})$	12–40	40–60	60–100	70–110	130–150	30–60
SO <sub>2</sub> , ppb	0,8	0–1	0–0,3	0–3	3	0
$v(\text{SO}_2)$	1,5	–	1,5	–	–	13
SO <sub>4</sub> , $\text{мкг}/\text{м}^3$	1,8	0,5–1,5	0–1	0,05–0,35	–	–
$v(\text{SO}_4)$	3	–	2,4	–	–	–
Scatt, $\text{м}^{-1}$	$7 \cdot 10^{-5}$	$3-6 \cdot 10^{-5}$	$2 \cdot 10^{-5}$	$0,5-2 \cdot 10^{-5}$	$150 \cdot 10^{-5}$	–
$v(\text{Scatt})$	–	–	0,6–0,8*	–	–	–
O <sub>3</sub> , ppb	24	5	7	24–45	22	0–20
$v(\text{O}_3)$	30	24	18	–	–	–
NO <sub>2</sub> , ppb	$\approx 5$	–	–	–	–	4–8, $v30$
$\tau$ , гетер, с	900	600	900	3500	2	30

Следует отметить, что наблюдается сходство по степени аэрозольного загрязнения ряда приведенных мест измерений, исключая город и смог. Так, интеграль-

ный коэффициент аэрозольного светорассеяния (Scatt), который является индикатором степени аэрозольного загрязнения, составил от 0,5 до  $7 \text{ м}^{-1}$  для измерений в уда-

ленных районах и  $150 \text{ м}^{-1}$  для смога. Соответственно время гетерогенного стока – всего 2 с для смога и порядка десятков минут для чистых мест. В общем с учетом концентрации и распределения частиц по размерам условия региональных измерений (кроме городских и смоговых) могут быть квалифицированы как «удаленные континентальные» (Remote continental) согласно определению, предложенному в [14].

Однако регулярные дневные возрастания концентрации высокодисперсных аэрозолей, свидетельствующие о появлении новых частиц, наблюдались лишь в одном случае – пос. Чик (НСО) (см. табл.1, v(DSA)). Для других мест в основном наблюдалась обратная (ночная) суточная динамика концентрации аэрозолей, что, вероятно, связано с хозяйственной деятельностью человека.

### Оценка гомогенного и гетерогенного вкладов в формирование сульфатных частиц

Для проведения расчетов и оценок, основанных на экспериментальных данных, потребовалась разработка критерия наличия и мощности процесса гомогенного зародышеобразования.

Согласно нашим предыдущим работам (например, [17]) присутствие ультрамалых аэрозолей размером 2–4 нм может служить индикатором процесса гомогенного образования новых частиц из газовой фазы. Для измерения концентрации мелкодисперсных частиц в нашей лаборатории используется диффузионный спектрометр аэрозолей ДСА. Восстановление спектра распределения размеров частиц по коэффициенту проскока диффузионной батареи возможно начиная с 3 нм, при этом реальный порог регистрации составляет 2 нм (50%). Поэтому средняя концентрация частиц размером 2–3 нм служила индикатором гомогенного процесса (табл. 2,  $N_{\text{uf}}$ ).

Известно, что в области малых частиц ( $d < 300 \text{ нм}$ ), характерное распределение частиц по размерам имеет бимодальный вид. Моду частиц с наименьшим средним размером (3–30 нм) принято называть нуклеационной, а более крупную (60–130 нм) – аккумуляционной. В данной статье предлагается проводить условную границу разделения процессов между аккумуляционной и нуклеационной модами субмикронного аэрозоля (рис. 4), т.е. если образующиеся в газовой фазе частицы, взаимодействуя между собой, формируют нуклеационную моду, то процесс гомогенный, а если с более крупными частицами, то гетерогенный.

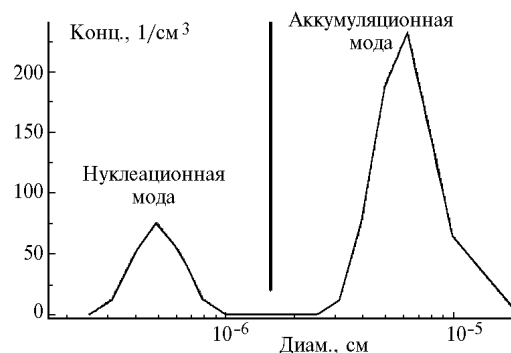


Рис. 4. Характерный вид спектра распределения частиц по размерам. Чертой указана граница между нуклеационной и аккумуляционной модами распределения, разделяющая гомогенные и гетерогенные процессы

Учитывая вышесказанное, логично предположить, что, зная размер исходных, образовавшихся из газовой фазы, мономеров, счетную концентрацию и средний размер нуклеационной моды аэрозоля, исходя из соотношения объемов можно рассчитать число исходных мономеров, образовавших нуклеационную моду аэрозоля.

Таблица 2

Расчет гомогенного вклада и данные размерных спектров

Величина	Место измерения				
	Чик	Плотниково	Артыбаш	Монды	Смог'97
$K, \%/ч$	0,5	0,5	0,5	0,5	5
$SO_2, ppb$	1,2	0,3	0,5	0,3	3
$\tau, с$	900	600	900	3500	2
$n_s, 1/см^3$	$4,5 \cdot 10^7$	$0,75 \cdot 10^7$	$1,8 \cdot 10^7$	$4,5 \cdot 10^7$	$2,5 \cdot 10^6$
$N_{\text{nuc}}, 1/см^3$	560	50	30	200	0
$D_{\text{nuc}}, \text{нм}$	7,9	8	10	5	–
$n_{\text{nuc}}, 1/см^3$	$1,4 \cdot 10^7$	$1,3 \cdot 10^6$	$1,5 \cdot 10^6$	$1,3 \cdot 10^6$	0
$N_{\text{uf}}, 1/см^3$	20	6	3	3	375
$n_{\text{uf}}, 1/см^3$	$1,6 \cdot 10^4$	4800	2400	2400	$1,5 \cdot 10^5$
Гомогенный вклад, %	30	16	8	3	0

При этом имея информацию о брутто-константе окисления  $SO_2$ , рассчитав время гетерогенного стока и воспользовавшись вышеизложенной теорией, можно оценить стационарную концентрацию мономера, а стало быть, и вклад процесса гомогенного образования новых частиц из газовой фазы.

Исходные данные и результаты полученных оценок, а также характеристики различных мод распределения аэрозольных частиц по размерам представлены в табл. 2.

В табл. 2 приняты следующие обозначения:  $n_s$  – стационарная концентрация мономера, которая вычислялась по формуле

$$n_s = k [SO_2] \tau,$$

где  $k$  – брутто-константа окисления  $SO_2$ ;  $\tau$  – время «стока»;  $n_{\text{nuc}}$  – число мономеров, затраченное на формирование нуклеационной моды:

$$n_{\text{nuc}} = N_{\text{nuc}} (D_{\text{nuc}}/D_{\text{mono}})^3,$$

$D_{\text{nuc}}$  – средний размер нуклеационной моды;  $N_{\text{nuc}}$  – концентрация частиц в нуклеационной моде;  $D_{\text{mono}}$  – размер мономера (в нашей работе – 2,7 Å).

Относительный вклад гомогенного механизма вычислялся в процентах следующим образом:

$$\text{гомог} = (n_{\text{nucl}}/n_s) 100\% .$$

Все величины с индексом «uf» (ultra fine) относятся к частицам минимального регистрируемого размера (2–3 нм).

Брутто-константа окисления двуокиси серы выбрана согласно последним литературным данным [14] для удаленных мест – 0,5%/ч и для смоговых ситуаций 5%/ч. Обе константы относятся к среднеширотным летним.

Размер исходных мономеров выбран на основании того, что согласно [22] 99% сульфатных молекул в газовой фазе содержат одну или более молекул воды, причем при 50% влажности основную часть (66,46%) составляют одноприсоединенные молекулы. При таком соотношении серная кислота составляет 82% по массе, а массовое содержание соответствует критическому зародышу размера 2,7 Å [23], который как раз и содержит одну молекулу сульфата и одну молекулу воды. Поэтому именно эта цифра (2,7 Å) и использовалась в расчетах.

Обсуждая данные, приведенные в табл. 2, следует еще раз отметить, что гомогенное образование новых частиц наблюдалось лишь в одном из рассмотренных мест – пос. Чик (НСО). Оно сопровождалось значительным дневным ростом концентрации высокодисперсных частиц (см. табл. 1) и существенной дневной концентрацией ультрамалых частиц, которая, как уже упоминалось, является индикатором процесса гомогенного образования новых частиц из газовой фазы. Минимальная оценка вклада гомогенного механизма для этого места – 30%, что как минимум в 2 раза больше, чем для остальных мест проведения измерений. Очевидно, что для смоговых ситуаций вклад гомогенного механизма практически равен нулю.

Также отметим, что наблюдается некоторое сходство особо чистых и смоговых ситуаций по отсутствию гомогенных процессов. Однако в первом случае это обусловлено малостью констант окисления двуокиси серы и небольшим содержанием самой SO<sub>2</sub> (недостаток сырья), а во втором – очень мощным стоком образующихся частиц за единицы секунд.

Разумеется, нельзя говорить о постоянном преобладании гетерогенного механизма в формировании сульфатного аэрозоля, основываясь только на оценках, однако по расчетам он доминирует.

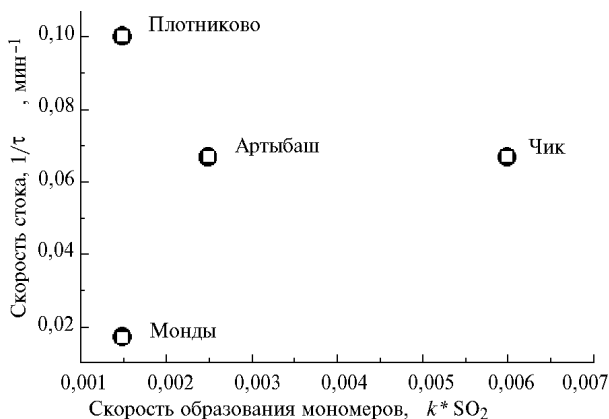


Рис. 5. Диаграмма образования и стока частиц

Представляет также интерес расположение приведенных мест измерения в координатах образования – стока (рис. 5). Здесь в наиболее явном виде представлен баланс источника и стока образующихся частиц. Так, очевидно,

что с приближением к началу координат всякие эффекты образования аэрозолей будут не видны по причине малозаметности изменений. С увеличением скорости стока понижается вклад гомогенного образования новых частиц. Также очевидно, что область на диаграмме, где будет явно фиксироваться новообразование частиц, должна достаточно отстоять от начала координат, что определяется используемой аппаратурой. Соответственно отношение стока к образованию должно быть меньше единицы. В нашем случае мы имеем одну такую точку – пос. Чик.

## Результаты

1. Проведен ряд экспедиционных исследований атмосферного аэрозоля и малых газовых примесей в Сибирском регионе.

2. На основе реальных спектров распределения частиц по размерам в диапазоне 3 нм–10 мкм произведен расчет характерных времен гетерогенного «стока», образующихся из газовой фазы частиц.

3. Предложен метод для количественной оценки вклада процесса гомогенного зародышеобразования в формирование сульфатной компоненты атмосферного аэрозоля.

4. Произведена оценка относительного вклада гомогенного и гетерогенного механизмов трансформации частиц, образующихся из газовой фазы, для реальной атмосферы.

5. Показано, что гомогенный канал трансформации новообразующихся частиц практически отсутствует, как в очень чистых местах, так и в смоговых образованиях.

Работа проводилась при поддержке Президиума СО РАН (РП 15000-204 от 02.04.98) и РФФИ (грант 97-05-84807).

1. Junge C. // Roy. Met. Soc. 1958. V. 11.
2. Френд Дж. // Цикл серы в природе. Химия нижней атмосферы. М.: Мир, 1976.
3. Cullis C.F., Hirschler M.M. // Atmos. Environ. 1980. V. 14. N 11.
4. Middleton P., Kiang C.S. // Atmos. Environ. V. 12. 179. 1978.
5. Cox R.A. // J. Aerosol Sci. 1973. V. 4. N 473.
6. Friend J.P., Leifer R., Trichon M. // J. Atmos. Sci. 1973. V. 30. N 465.
7. Birenzvege A., Mohnen V.A. Gas-to-particle conversion of sulfur dioxide reaction products at low relative humidities // Interim report submitted to NSF, April. 1975. 97 p. ASRC-SUNY Publ. 363. Submitted to J. Aerosol Sci.
8. Roberts P.T., Friedlander S.K. // Envir. Sci. Tech. 1976. V. 10. N 573.
9. Takahashi K., Kasahara M. // Abstract // J. Aerosol Sci. 1977. V. 7. N 510.
10. Weber R.J., McMurry P.H. // J. Atm. Sci. 1995. V. 52. N 12.
11. Clarke A.D. // J. Atmos. Chem. 1992. V. 14.
12. Kiang C.S., Mohnen V.A., Stauffer D., Hamill P., Walker G.H. Processes of atmospheric aerosols and gases involving nucleation mechanisms // Proc. Conference on Precipitation and Scavenging, Urbana. 1974. V. 111. N 22.
13. Скубневская Г.И., Бажин Н.М. // Метеорология и гидрология. 1982. N 9. С. 113–122.
14. Pandis S.N., Wexler A.S., Seinfeld J.H. // J. Phys. Chem. 1995. V. 99. P. 9646–9659.
15. Finlayson-Pitts B.J., Pitts J.N., Jr. // Atmospheric Chemistry. New York: John Wiley & Sons, 1986.
16. Смирнов В.И. Скорость коагуляционного и конденсационного роста частиц аэрозолей. М.: Изд. ЦАО, 1969.
17. Козлов А.С., Пащенко С.Э., Еременко С.И., Бакланов А.М., Малышкин С.Б., Олехнович С.Э., Иващенко С.А. // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т. 10. N 6. С. 673–680.
18. Еременко С.И. // Оптика атмосферы и океана. 1997. Т. 10. N 8. С. 967–974.
19. Козлов А.С., Анкилов А.Н., Бакланов А.М., Веселовский Е.Д., Власенко А.Л., Еременко С.И., Малышкин С.Б., Пащенко С.Э.,

- Шумов А.В.* // Оптика атмосферы и океана. 1998. Т. 11. № 6. С. 640–644.
20. *Khodjer T.V., Golobokova L.P., Obolkin V.A., Potemkin V.L., Netsvetaeva O.G.* // J. Atmos. Oceanic Opt. 1997. V. 10. № 6.
21. *Анкилов А.Н., Бакланов А.М., Власенко А.Л., Дульцева Г.Г., Еременко С.И., Козлов А.С., Малышкин С.Б., Пащенко С.Э.* // Оптика атмосферы и океана. 1998. Т. 11. № 12. С. 1344–1345.
22. *Jaeger-Voirol A., Mirabel P.* // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. N 3518.
23. *Yue G.K.* // J. Aerosol Sci. 1979. V. 10. P. 75–86.

*A.S. Kozlov, A.N. Ankilov, A.M. Baklanov, A.L. Vlasenko, S.I. Eremenko, S.B. Malyshkin, S.E. Pashchenko.* **Experimental Estimate of Relative Contribution of Homogeneous Mechanism in Aerosol Formation in Western Siberia.**

Comparison of formed monomer volume with volume of aerosol nucleation mode for various conditions of Siberian region was made. Thus it was shown that homogeneous channel of newly formed particles transformation is practically absent, both in very clean, and in smog situations. Heterogeneous mechanism seems to be prevailing.