

Л.С. Ивлев, В.М. Жуков, В.И. Кудряшов, Е.Ф. Михайлов

ПРЯМЫЕ ИЗМЕРЕНИЯ ВЕЩЕСТВА ВУЛКАНИЧЕСКОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ В НИЖНЕЙ АТМОСФЕРЕ

Обсуждаются результаты измерений структурных характеристик и химического состава аэрозолей вулканического происхождения в приземном слое и вертикальном столбе атмосферы с помощью аэростатных двухкаскадных импакторов. Делаются выводы о некоторых характерных особенностях их микроструктуры и элементного состава. Такие элементы, как As, Sb, Hg, Au, Cu могут использоваться для оценки роли вулканического вещества в общем содержании аэрозолей, а также в качестве трассеров распространения вулканических аэрозолей.

1. Введение

Вулканические извержения как источник аэрозольного вещества в нижней атмосфере по мощности, усредненной за год, значительно уступают таким относительно постоянным источникам, как пыление почвы, генерация частиц морской поверхности и образование частиц непосредственно в атмосфере в результате различных химических и особенно фотохимических процессов [1, 2]. Однако важен катастрофический характер извержения, в первую очередь для региона, где оно происходит. И особенно серьезно воздействие наиболее мощных вулканических извержений на стратосферу, где оно проявляется в течение довольно длительного промежутка времени. С 1980 г. таких извержений было, как минимум, три: Сент-Хеленс (1980), Эль-Чичон (1982), Пинатубо (1991). Спутниковые наблюдения распространения эруптивного облака дают надежную информацию о его движении вдоль широты места извержения и постепенном расползании на более высокие широты с одновременным опусканием аэрозольного материала с уровня 20 – 25 км до тропопаузы. Эруптивные газы могут достигать значительно больших высот [3], где в результате фотохимических реакций образуют мельчайшие аэрозольные частицы. Этот процесс может влиять на аэрозольный состав стратосферы не менее двух лет, при этом происходит глобальное заполнение стратосферы частицами вулканического происхождения. Поведение аэрозольного вещества вулканического происхождения на высотах меньше 15 км по спутниковым измерениям надежно не определяется. Для этого необходимо использовать самолетные, аэростатные или наземные наблюдения. Нами проводились аэростатные измерения в период после вулканических извержений Сент-Хеленс и Эль-Чичон.

Количество вулканического вещества в тропосфере сравнимо и даже меньше аэрозольного вещества другого происхождения. Однако химический состав и морфологическая структура частиц вулканического происхождения может существенно отличаться от других частиц, что дает возможность оценивать их вклад в общее содержание аэрозолей в различных регионах и наблюдать их эволюцию.

С этой точки зрения наибольший интерес представляет определение элементного состава аэрозольного вещества, так как при вулканических извержениях выбрасывается материал, заметно обогащенный отдельными элементами. Специфичность химического состава вулканических аэрозолей сказывается также на дисперсности частиц и их морфологической структуре. Поэтому измерения аэрозолей в приземном слое атмосферы вблизи фумарольных источников, которые выбрасывают вещество, близкое по составу к эруптивному, моделируют более крупномасштабные процессы вулканических извержений.

2. Измерения аэрозолей в приземном слое атмосферы на Камчатке и Курильских островах

Измерения проводились сотрудниками лаборатории физики аэрозолей в летне-осенние периоды с 1974 по 1982 год в районах активной вулканической деятельности: на вулканах Ключевском, Горелом, Мутновском, Карымском, а также в районе Узон-Гейзерной гидротермальной системы [4]. В 1982 г. проводились измерения на острове Кунашир на вулкане Тятя, а также в приземном слое атмосферы по пути движения судна из Петропавловска-Камчатского к о. Кунашир.

Применялась методика отбора проб на специальные фильтры, описанная в [5]. Объем прокачанного через фильтры воздуха для большинства проб был около 1 м³ и более. Значительная часть особо чистых фильтров была предоставлена в наше распоряжение старшим научным сотрудником физико-химического института им. Л.Я. Карпова Б.И. Огородниковым. Использовались трехслойные сепарирующие фильтры, фильтры типа ФПАР и стекловолоконистые фильтры для забора и анализа органической компоненты аэрозолей.

Прокачка воздуха осуществлялась с помощью воздуходувки типа ПРВ, пылесоса <Шмель> и мембранными пробоотборниками <Плющ>. Экспонированные фильтры обрабатывались на электронном микроскопе, подвергались спектральному абсорбционному, нейтронно-активационному и рентгено-флюоресцентному анализу. Нейтронно-активационный анализ частиц проб проводился в Институте ядерной физики АН УзССР и в Объединенном институте ядерных исследований РАН, г. Дубна. Для определения дисперсности аэрозолей использовались фотоэлектрические счетчики АЗ-5, позволяющие оперативно получать данные о концентрации и распределении по размерам частиц с диаметром более 0,4 мкм.

Для обработки проб на электронном микроскопе экспонированные фильтры растворялись в ксилоле, а затем приготовленные из раствора пленки переносились на специальные сеточки. Под электронным микроскопом проводились дисперсионный и морфологический анализы аэрозольных структур. Надежно определялась функция распределения частиц по размерам для диапазона диаметров 0,01–1,0 мкм. Для частиц больших размеров количество наблюдаемых частиц было недостаточно, чтобы делать определенные выводы о функции распределения. Использование оптического микроскопа для обработки просветленных ксилолом фильтров позволило расширить диапазон исследуемых частиц до размеров в несколько десятков микрон, однако из-за специфики частиц <сшивание> данных по дисперсности в области диаметров 0,5–0,8 мкм получается недостаточно надежным. Методика морфологического анализа аэрозольных проб изложена в [6].

Спектральный абсорбционный анализ проводился на содержание элементов Al, Fe, Mg, Mn, Ni, Co, Pb, Cr и др. Основной массив данных по элементному составу аэрозольных проб был получен с помощью нейтронно-активационного анализа. Этот метод обладает тем преимуществом, что органические компоненты основы фильтров, использованных для забора проб, не активируются на тепловых нейтронах. Для большинства элементов предел чувствительности и точность метода определялись присутствием этих элементов в материале чистых фильтров. Поэтому с целью повышения достоверности результатов в ряде случаев проводилось усреднение данных по нескольким пробам, а также использовались результаты абсорбционного анализа.

Определение концентрации отдельных химических соединений в пробах проводилось с помощью ИК-спектрального анализа растворов и пленок, полученных из аэрозольного вещества вымыванием его четыреххлористым углеродом, а также бидистиллированной водой. Обнаружилось, что во всех исследованных пробах содержание органических компонентов не превышало значений, соответствующих концентрациям 2–5 мкг/м³, поэтому более точного определения классов органических соединений в дальнейшем не проводилось.

В водорастворимой фракции аэрозольного вещества наблюдались также невысокие концентрации анионов SO₄²⁻, в основном около 5 мкг/м³ и катионов NH₄⁺ – менее 2 мкг/м³. Полярографические измерения концентрации SO₄²⁻ подтвердили, что концентрация SO₄²⁻ редко превышала 10 мкг/м³. Эти данные позволяют сделать вывод, что в большинстве фумарольных выбросов концентрация сульфата и персульфата аммония довольно низка. Очевидно, значительная часть аниона SO₄²⁻ не регистрировалась при лабораторном анализе из-за того, что он входил в состав серной кислоты, которая испарялась с фильтров до проведения анализов.

Результаты данных анализа аэрозольных проб вблизи фумарольных выходов свидетельствуют о том, что существуют большие расхождения в значениях концентраций различных химических элементов, измеренных в разные годы и от разных вулканов. Однако наблюдаются и определенные закономерности в обогащении аэрозольного вещества некоторыми элементами, например для большинства элементов в аэрозолях, взятых в один год, наблюдались примерно одинаковые соотношения элементов, кроме таких, как Ta, Au, Sm. Наиболее сходные концентрации наблюдаются для Sb, Co, Zn, Rb, Ag, Ca. Элементный состав аэрозолей вблизи гейзеров существенно отличается от состава аэрозолей в фумарольных выбросах вулканов: наблюдается многократное превышение концентрации Fe, Ca, K, Br, Cu, Ce, Sb, Co, Cs, Yb, Lu и примерно одинаковые с фумарольными выбросами концентрации Sr, Sc, Se, Zn, Ag, La. Для аэрозолей, взятых в факеле вулканической пыли [Северный прорыв. Большое трещинное Толбачинское извержение (БТТИ)], концентрации элементов Fe, Sr, Th, HF, Yb, Hg, Cs, Rb, Ag из зоны вулканической пыли сходны с

аэрозолями Долины гейзеров. Элементы K, Ca, Br, Cd, As, Mo, Sm, La, Au в аэрозолях из зоны вулканической пыли почти отсутствовали, а для Sc, Se, Sb, Co значительно превышали концентрации этих элементов в двух других типах аэрозолей.

Высокая корреляционная связь ($r > 0,50$) наблюдается между содержанием элементов, образующих труднолетучие соединения: Fe, Sc, Co, Th, Ce, Cs, Sr, HF, в пылевой материи вулканических извержений и их относительным содержанием в земной коре. Этот вывод хорошо согласуется с данными [7], кроме элемента Cs. Для элементов, образующих летучие соединения, – Br, Zn, Cu, Hg, As, Sb – не наблюдается столь высоких значений коэффициентов обогащения Ef , как для элементов, которые описаны в [7]. Разделение полученных данных элементов по концентрациям на две группы – с высоким и низким содержанием железа существенно сблизило для второй группы данных значения Ef (относительно железа) для почти всех элементов со значением Ef в [7]. В какой-то степени этот эффект вызван тем, что основная доля Fe находится в более крупных частицах, а элементы Br, Zn, Cu, Hg, As, Sb наблюдаются в основном в более мелких. Коэффициенты аспирации для более крупных частиц существенно зависят от методики забора проб и могут быть разными у разных исследователей. В табл. 1–3 приведены дополнительные к [2, 4] данные по элементному анализу отдельных проб, иллюстрирующие пространственно-временную неоднородность содержания элементов в приземном слое.

Таблица 1а

Перечень номеров проб к табл. 2

№ пробы	Место отбора пробы	Дата и время отбора пробы	
Кальдера Узон:			
1	Восточно-термальное поле	23 / 7,	16.30
2	Участок N3, нефтяная площадка	23 / 7,	18.00
3	Центральный участок	5 / 8,	16.20
4	Центральный участок	5 / 8,	19.00
5	Центральный участок, квасцовая площадка	11 / 8,	14.00
6	Центральный участок, ист. Сапожок	11 / 8,	17.00
7	Основной пункт наблюдения	13 / 8,	18.00
8	Участок N1, Серное озеро	13 / 8,	16.00
9	Там же	14 / 8	
10	Северная часть хребта	2 / 8	
11	Там же	12 / 8	
Долина гейзеров:			
12	Гейзер <Вход в ад>	7–8 / 8	
13	– " – <Большой> и <Малый>	8–9 / 8	
14	– " – <Первенец>	9 / 8	
15	– " – <Сахарный> и <Сосед>	9 / 8	
16	– " – <Витраж непостоянный>	10 / 8	
17	Средние концентрации элементов в пробах, отобранных в Долине гейзеров в 1974 г.		

Таблица 1б

Перечень номеров проб к табл. 3

№ пробы	Место отбора пробы	Дата и время отбора пробы	
1	Вулкан Горелый	21 / 7,	14.00
2	Вулкан Мутновский	17 / 7,	9.00
2а	– " –	17 / 7,	9.00
3	– " –		14.00
4	– " –	21 / 7,	17.00
5	– " –		21.00
6	– " –	22 / 7	5.00
7	– " –		9.00
8	– " –, у фумаролы	29 / 7	
9	– " –, серная башня	17 / 8	
10	Вулкан Ключевской	17 / 8,	12.00
11	– " –, лавовый поток		14.00
12	– " –, прорыв Балинкиной	19 / 8	
13	Вулкан Ключевской	1974 г.	
14	– " – Безымянный	1974 г.	
15	– " – Толбачик	1976 г.	

Таблица 2

Концентрация элементов в пробах воздуха (нг/м³), взятых в Долине гейзеров

№ пробы	Химические элементы																
	Ag	Au	Ba	Br	Cd	Co	Cr	Cs	Fe	Hg	La	Na	Ni	Rb	Sb	Sc	Zn
2	-	1,6	-	2400	-	80	50	-	-	1200	-	-	-	-	183	2,7	+
5	180	4,6	-	5900	-	98	60	-	49 т	8500	-	-	-	-	63	2,6	+
6	-	1,8	-	-	-	114	60	-	73 т	2200	143	-	-	-	96	1,7	+
10	-	-	-	-	-	-	-	-	27 т	-	-	-	-	-	118	0,4	4100
11	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	43	-	-
8	-	0,7	-	-	-	-	-	20	18	-	-	-	-	800	600	-	-
9	-	106	+	-	-	-	-	+	-	-	+	-	-	+	80	-	2300
7	-	0,4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	83	0,5	-
1	-	2	-	600	-	440	220	63	200 т	21 т	2	-	-	-	79	0,5	1600
3	-	0,4	-	-	-	-	10	-	-	-	-	-	-	-	-	-	100
4	-	0,4	-	870	-	8	20	-	-	-	-	-	-	-	8	0,7	-
12	-	-	-	-	-	67	-	-	-	-	+	+	-	-	7	1,0	-
13	+	-	+	-	+	1	-	-	30 т	-	-	+	+	-	1120	-	970
14	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	+	+	+	84	0,1	900
15	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	+	-	-	+	-	0,7	-
16	+	0,2	+	-	-	-	-	-	+	-	+	+	+	+	9	-	350
17	50	22	-	5500	1400	120	-	41	180 т	210	10	25 т	-	70	120	23	-

Примечание. Знак <плюс>— элемент обнаружен, количество не определялось, знак <минус>— не обнаружен, т—1000 нг/м³.

Таблица 3

Концентрация элементов в пробах (нг/м³), взятых в районе вулканов в 1980 г.

N пробы	Химические элементы																	
	Ag	Au	Br	Cd	Co	Cr	Cs	Fe	HF	Hg	La	Na	Ni	Rb	Sb	Sc	Sm	Zn
1	-	-	120	-	162	20	-	53000	-	480	20	-	-	-	35	4,2	-	5500
2	-	4,9	3130	-	-	390	10	17000	-	-	-	-	-	-	-	1,9	-	-
2a	-	6,8	3440	-	-	590	-	9000	-	-	-	-	-	-	-	1,6	-	-
3	-	2,4	-	-	-	5100	-	-	-	-	-	-	-	-	287	-	-	-
4	-	-	117	710	104	-	-	23000	-	150	10	-	-	-	31	2,1	-	+
5	149	2,6	11	28	-	110	-	6300	-	100	2	650	-	-	21	0,2	0,9	20
6	4	0,4	226	-	30	77	-	79000	-	-	5	-	-	63	7	0,4	-	200
7	-	1,7	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3970	-	-	-
8	46	1,0	-	47	-	120	-	1800	-	-	2	-	100	-	5	0,3	3	-
9	362	3,4	-	-	-	450	-	-	-	530	+	-	620	-	79	-	-	-
10	-	4,0	7600	-	760	50	-	590000	-	1500	-	-	-	-	58	7,3	-	4750
11	-	2,8	6800	-	680	110	-	-	34	-	-	-	-	-	58	4,1	-	+
12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	9500	-	-	-
Средние концентрации элементов в пробах 1974–1976 гг., взятые вблизи выходов фумарол																		
13	50	6,3	680	220	25	-	10	30000	8	54	8,5	3200	-	100	50	23	380	300
14	50	60	2400	900	26	-	15	50000	11	240	8,5	15000	-	100	50	17	230	300
15	52	-	500	500	560	-	68	120000	32	250	-	12000	-	62	320	140	100	130

Таблица 4

Значения массовых медианных аэродинамических диаметров (ММАД) и их стандартных геометрических отклонений в аэрозолях вулкана Мутновский

Элемент	ММАД, мкм	σ
Cr	0,5; 0,7	1,9; 3,6
Fe	0,4	9,9
Sc	0,5	-
Co	0,5	1,2
Sb	0,8	1,2
Au	0,8	1,0
Th	1,0	1,1

Для выявления распределения элементов в частицах разных размеров проводился анализ трехслойных фильтров. В табл. 4 приведены в качестве примера массовые медианные размеры частиц, содержащих некоторые элементы. Для зоны вулканической пыли основная доля аэрозольного вещества была обнаружена на слое, задерживающем частицы с диаметром больше 1 мкм практически для всех определяемых элементов. Для фумарольных проб средние отношения массы элемента в более крупных частицах к массе в более мелких получились следующими: Se – 500; Lu – 100; Fe – 10; Mo – 13; Cr – 12; Au – 7; Cd – 5; Ta – 2; Ce – 2; Br – 1,6; K – 1; Yb – 0,5; Cs – 0,5; Sr < 0,3; Cu – 0,05; Hg – 0,05.

Типичный суточный ход, соответствующий суточному ходу концентрации аэрозольных частиц в приземном слое атмосферы в летнее время года в Долине гейзеров наблюдался для элемента Cu: дневной максимум около 15 часов и вечерний минимум около 24 часов. Для элементов Br, Cr, Ce, Cd, As, Hg наблюдается только один максимум концентрации в приземном слое: Cd, As, Hg, Cs – 18–24 ч, Br, Ta, Mo – 0 ч, а Cr – 15 ч, тогда как минимум содержания всех перечисленных элементов в приземном слое атмосферы наблюдается в ночные часы от 0 до 7 ч. Для остальных элементов суточный ход концентрации в приземном слое обнаружить не удастся. Наблюдаемый суточный ход концентрации элементов объясняется конденсационно-коагуляционным ростом частиц, содержащих эти элементы в вечерние и ночные часы. Можно предполагать, что вышеперечисленные элементы выводятся из атмосферы легче, чем остальные.

В химическом составе аэрозолей вулканического происхождения по различным регионам Земли обнаруживаются существенные отличия. Как видно из табл. 5, по некоторым элементам наблюдаются вариации на 2–4 порядка. Определенно можно говорить о том, что аэрозоли Толбачинского извержения в 1976 г. были явно обогащены гафнием, скандием, лантаном, хромом и цинком, а по цезию, меди, мышьяку, сурьме и ртути обогащение наиболее существенно и сопоставимо с аэрозолями вулканов Этна и Августин того же года извержения. Это, по-видимому, дает возможность предположить или близкий по глубине и составу источник вещества, или какой-то механизм планетарного значения, отразившийся однозначно в различных зонах Земли при извержениях 1976 года. Обращает на себя внимание обогащение серой аэрозолей в районе Этны и полное отсутствие ее при Толбачинском извержении. В то же время существенное обогащение Толбачинского извержения 1976 г. медью отражает отмеченную вулканологами медную специализацию высокотемпературных возгонов, обильно выпавших в кратере Северного прорыва этого извержения [8].

Для проб, взятых вблизи извержения гейзеров, наблюдается однотипная картина распределения частиц по размерам: первый максимум функции распределения находится в области размеров частиц 0,03–0,05, второй – в области 0,15–0,20 и третий максимум слабо выражен в области 1,5–3,0 мкм. Такой вид функции распределения хорошо соответствует классическим представлениям о трехмодальном распределении аэрозольных частиц в атмосфере. Он характерен и для фумарольных выбросов.

Таблица 5

Коэффициенты обогащения E_f различных элементов в аэрозольном веществе при извержениях вулканов относительно их содержания в земной коре. (По работе [4] предполагается, что для Al, Si, Fe $E_f = 1$)

Химический элемент	Вулканы								
	Изалко (1966)	Химаеу	Килауза	Майон	Аренал	Этна (1976)	Толбачик (1976) [4]	Толбачик (1976) [7]	Августин (1976)
K	0,056	–	–	–	0,03	8,9	0,15	–	0,43
Na	0,190	–	–	0,04	0,08	15,0	2	1,9	1,30
Mg	0,300	–	–	0,27	0,13	–	–	–	0,78
Mn	0,026	–	–	–	–	5,9	–	–	0,78
Sc	–	0,90	–	–	–	0,3	5	1,6	1,50
La	–	0,40	–	–	–	–	–	4,1	0,69
V	–	–	–	–	–	2,4	–	–	1,60
Co	–	3,30	–	–	–	4,4	8	4,0	0,75
Hf	–	0,40	–	–	–	–	7,5	16,8	–
Cr	–	–	–	–	–	2,8	–	32,0	7,50
J	–	–	–	–	–	–	–	30,8	–
Cs	–	–	–	–	–	20	175	1620	–
Zn	–	53	–	–	–	580	0,8	950	4,30
Pb	–	–	–	–	–	320	–	–	20
Cu	–	–	–	–	–	240	120	2200	13
Cd	–	–	–	–	–	1900	1250	–	233
S	–	–	–	60	13	11	–	–	–
As	–	–	–	–	–	800	250	2780	173
Sb	–	115	17000	–	–	660	8000	11	84
Se	–	–	–	–	–	180000	1950	–	–
Cl	–	–	–	–	25	31000	–	28,5	17–8000
Br	–	–	–	–	–	36000	125	230	1060
Hg	–	–	35000	–	–	13000	50000	2740	50000

Примечание. Прочерк означает, что элемент не определялся.

В пылевых вулканических выбросах трехмодальных функций распределения частиц по размерам нами не наблюдалось. В зависимости от интенсивности выбросов и места взятия пробы вид функции распределения заметно меняется. Не выделяются отдельно первая и вторая моды, но третья мода выражена достаточно отчетливо. Причем максимум распределения может смещаться в сторону крупных частиц до размеров 10 мкм и более (рис 1).

Особый интерес представляют результаты сравнительного анализа морфологической структуры аэрозолей вулканического и фумарольного происхождения. Можно отметить относительно высокое содержание агрегатов-фракталей, частиц коагуляционного происхождения (неплотные сферы, неплотные частицы неправильной формы и цепочки). Для морфологической структуры вулканических аэрозолей также характерны коагулянты, состоящие из более крупных частиц.

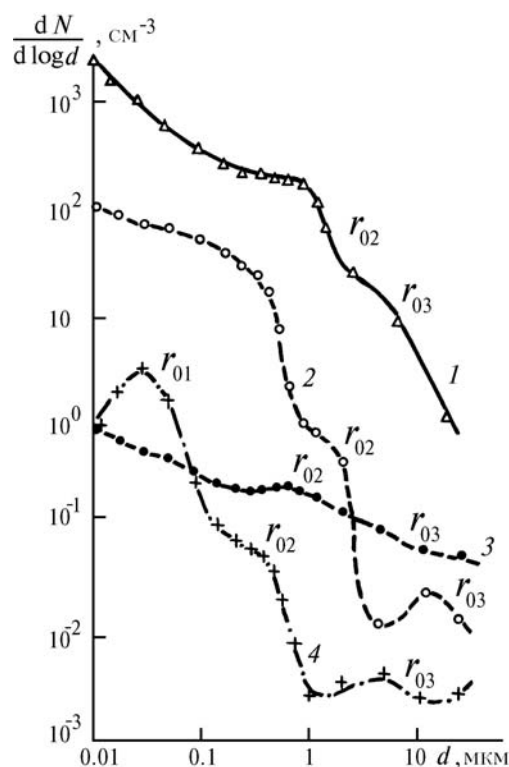


Рис. 1. Типичные распределения частиц по размерам для аэрозоля вулканического происхождения: 1 – пылевое облако вблизи выброса, $l \sim 3$ км (1976 г., июль, БТТИ, Северный прорыв); 2 – пылевое облако вдали от выброса, $l \sim 15$ км (1976 г., июль, БТТИ, Северный прорыв); 3 – выброс вулкана Горелый (1980 г., июль); 4 – фумарольный выход (1974., август, кратер Стеллера, вулкан Ключевской)

3. Аэростатные импакторные измерения

Методика и результаты аэростатных импакторных измерений были изложены в [9–11]. Захват аэрозольных частиц осуществлялся с помощью импакторов, оборудованных непрерывно движущимися подложками с формваровым покрытием, под которым помещались сеточки для электронной микроскопии. Перемещение подложки под щелевым соплом, ориентированным широкой стороной перпендикулярно направлению движения подложки, позволяет получить временную или (при наличии данных о высоте подъема ракеты и аэростата) пространственную развертку аэрозольной пробы. В аэростатных измерениях использовался двухкаскадный импактор с принудительной откачкой воздуха побудителем МРГ-4 м. Ширина сопла в первом каскаде 0,3, а во втором 0,1 мм. Эффективность осаждения частиц в обоих каскадах оценивается по величине инерционного параметра

$$\psi = 2 C \rho_{\text{ч}} v_{\text{ч}} r_{\text{ч}}^2 / 9 \eta D,$$

где $r_{\text{ч}}$ – радиус частицы; C – поправочный коэффициент Кэннингема, зависящий от плотности $\rho_{\text{ч}}$ и размера частиц; η – вязкость; D – ширина сопла у выхода; $v_{\text{ч}}$ – линейная скорость частицы у

выхода из сопла. Расчеты показывают, что на подложку второго каскада могут осаждаться частицы с $d \approx 0,01$ мкм. Для $d > 0,10$ мкм с учетом погрешности измерений эффективность осаждения частиц можно полагать равной 1.

Дисперсионный и морфологический анализ стратосферных аэрозолей проводился на просвечивающем электронном микроскопе-микроанализаторе ЭММА-2. Дисперсионный анализ проводился для частиц с d от 0,002 до 2 мкм при трех увеличениях: в 50 000, 20 000 и 10 000 раз. Частицы меньше 0,002 мкм не анализировались, так как из-за конечной толщины формваровой пленки такие частицы мало контрастны. Размер частиц определялся как средняя величина диаметров сечения частицы в разных направлениях. Из-за малого числа частиц, соответствующих определенной высоте, а также сильной изменчивости их дисперсности в ограниченных объемах воздуха, распределения частиц для отдельных полетов получаются весьма неустойчивыми, многомодальными. Усреднение распределений по слоям в 5 км позволяет выявить некоторые закономерности изменения распределения частиц по размерам в зависимости от высоты (рис. 2).

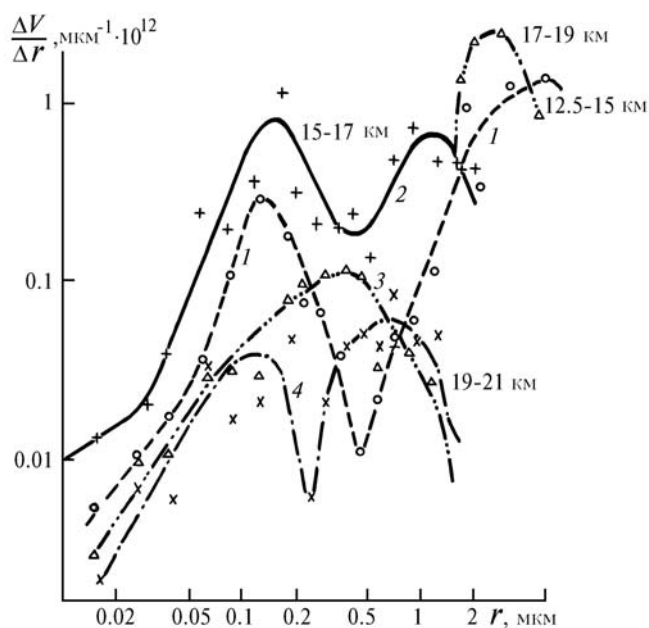


Рис. 2. Функции объемного распределения частиц по размерам dV/dr для стратосферных аэрозолей после мощного вулканического извержения Эль-Чичон в стратосфере (аэростатные измерения 1982–1985 гг., г. Рыльск): 4 (x) – 19–21 км, 3(Δ) – 17–19 км, 2(+), 1(о) – 12,5–15 км

Кроме того, что счетные концентрации частиц в стратосфере в периоды сразу после вулканических извержений значительно превосходят среднегодовые фоновые значения концентрации частиц разных размеров, их спектр существенно трансформируется, так как он образуется в основном в результате конденсационных процессов в присутствии частиц дисперсионного происхождения, а коагуляционный механизм эволюции спектра еще недостаточно проявился. В осредненных данных обнаруживается явное возрастание доли крупных частиц, что свидетельствует об увеличении вклада частиц эруптивного происхождения. Однако мода с $d = 0,15$ мкм практически отсутствует для высот больше 35 км. Можно предполагать, что она возникает либо в результате гетерогенных реакций в атмосфере на поверхности уже существующих ядер, либо в результате коагуляции более мелких частиц. Отсутствие максимума в распределении в области $d = 0,02$ мкм свидетельствует о генерации аэрозолей из паровой фазы: конденсация паров серной кислоты для нижней стратосферы и конденсация испарившегося вещества в более высоких слоях.

Данные по полученным спектрам хорошо согласуются с теоретическими для условий, когда в атмосфере действует постоянный источник пара, возникает пересыщение, начинается гомогенное зарождение капель и в некоторый момент времени потребление пара каплями сравнивается с поступлением, а затем превышает его. Далее зарождение капель прекращается и спектр некоторое время сдвигается в сторону крупных размеров как целое.

Морфологический электронно-микроскопический анализ аэрозольных проб показывает, что микроструктура частиц с ростом высоты меняется достаточно закономерно: для нижних слоев характерны частицы почвенного происхождения, неправильной формы, встречаются микрокристаллы разнообразной формы; в тропосфере уплотненные <коагулянты с водной рубашкой>, сульфаты сферической формы (<розетки>); в нижней стратосфере – большая доля мелких однородных сферических частиц и <цепочки>; в стратосфере ($z > 25$ км) доля цепочек резко возрастает. Обнаружены однородные сферы с $d = 0,03$ мкм, относительно мало контрастные, предположительно серникоислотные, и с $d \sim 0,01$ мкм с высокой удельной плотностью, по-видимому, окислы железа. Доля несферических частиц, главным образом <цепочек>, в фоновых условиях на высоте 20 км – порядка 5–10%, на высоте 30 км и выше – 15–25%. Возможно, часть <цепочек> разрушается при захвате их подложкой. Тогда их доля может быть значительно больше. Доля кристаллов в большинстве полетов на высотах 5 км невелика и не превышает 5%.

Морфологический электронно-микроскопический анализ проб свидетельствует о существенных изменениях микроструктуры стратосферных аэрозолей в рассматриваемый период. Для измерений в период до мощного извержения вулкана характерна высокая доля частиц цепочечных структур из относительно однородных по плотности и размерам сфер, содержащих окислы железа, сложных цепочечных структур, характерных для дымов, состоящих из менее плотного вещества (возможно, сажи), причем относительно велика доля больших сфер, представляющих уплотнившиеся конгломераты частиц разного химического состава (в том числе сульфатных).

Для периода после извержения относительная доля <цепочек> падает, увеличивается доля неплотных сфер. В аэрозольном слое на высотах больше 20 км обнаруживается значительное количество серникоислотных капель (рис. 3). В измерениях 1984–1985 гг., когда прошло более двух лет после извержения вулкана Эль-Чичон, наблюдались классические структуры серникоислотных частиц относительно больших размеров, с ядром и внешней оболочкой из большого количества мелких частиц, в основном кристаллических. Причем высота максимума концентрации серникоислотных частиц опустилась до 20 км. Наблюдались также гетерогенные образования из кристаллических ядер, окруженных раствором серной кислоты. Это более стабильные и старые структуры. Повышена доля цепочечных образований. На высотах больше 30 км в основном наблюдались очень плотные и однородные сферы. Часто сферы имели почти одинаковые преимущественные размеры.

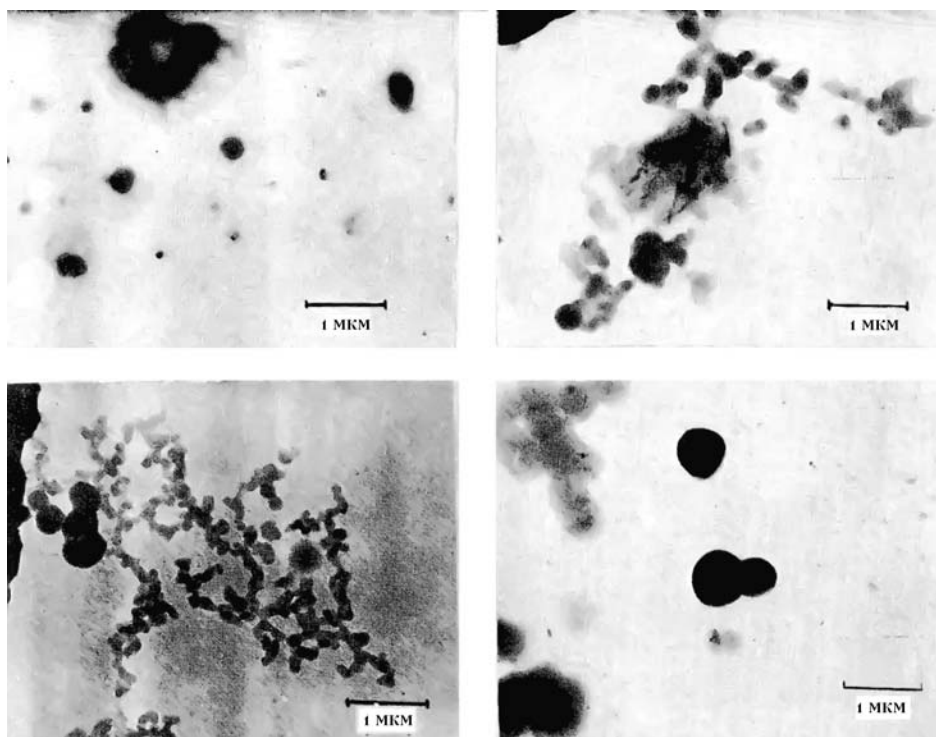


Рис. 3 а. Электронно-микроскопические снимки аэрозольных частиц разных типов (1984 г.) на высотах меньше 14 км

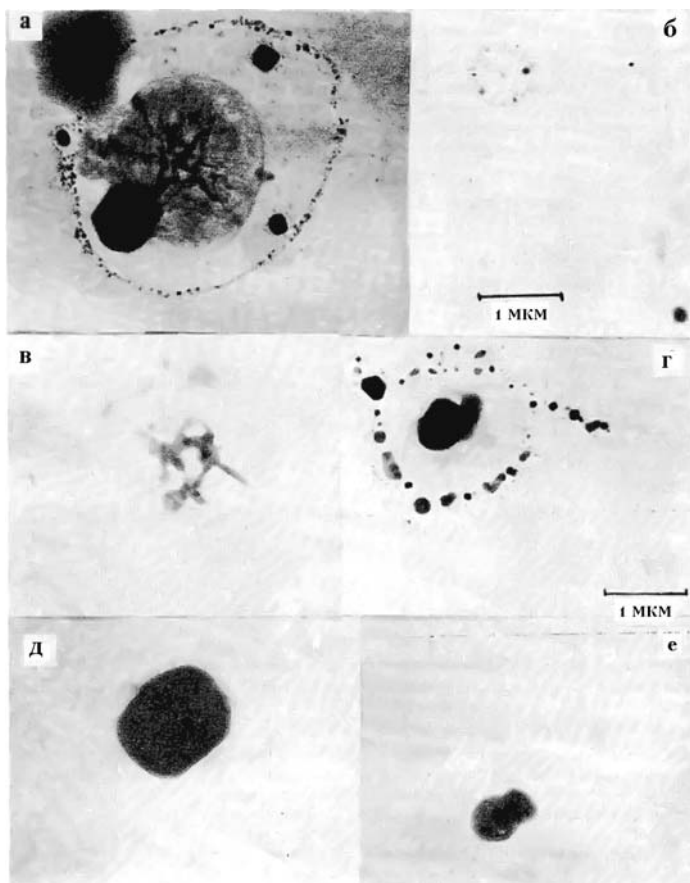


Рис. 3 б. Электронно-микроскопические снимки аэрозольных частиц разных типов (1984 г.) на высотах больше 14 км

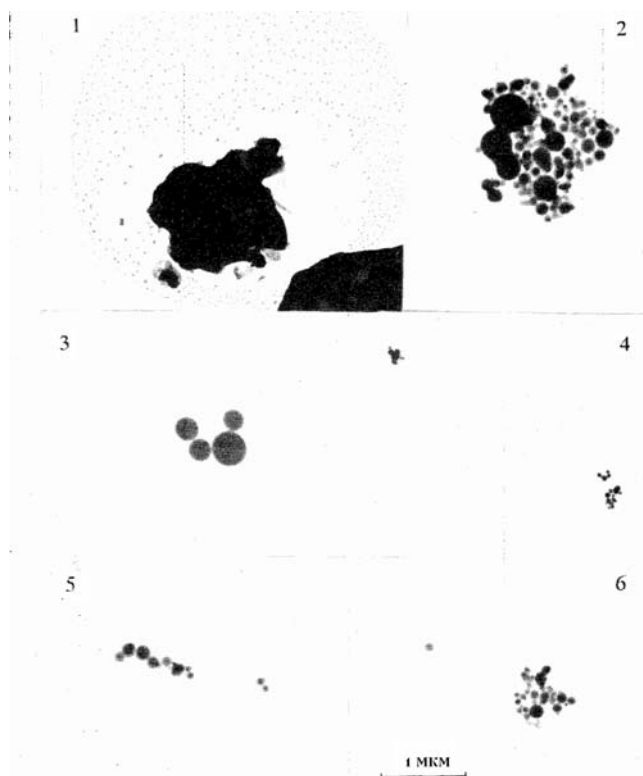


Рис. 3 в. Электронно-микроскопические снимки аэрозольных частиц разных типов (1984 г.) на высотах больше 23 км

Прямые измерения вещества вулканического происхождения

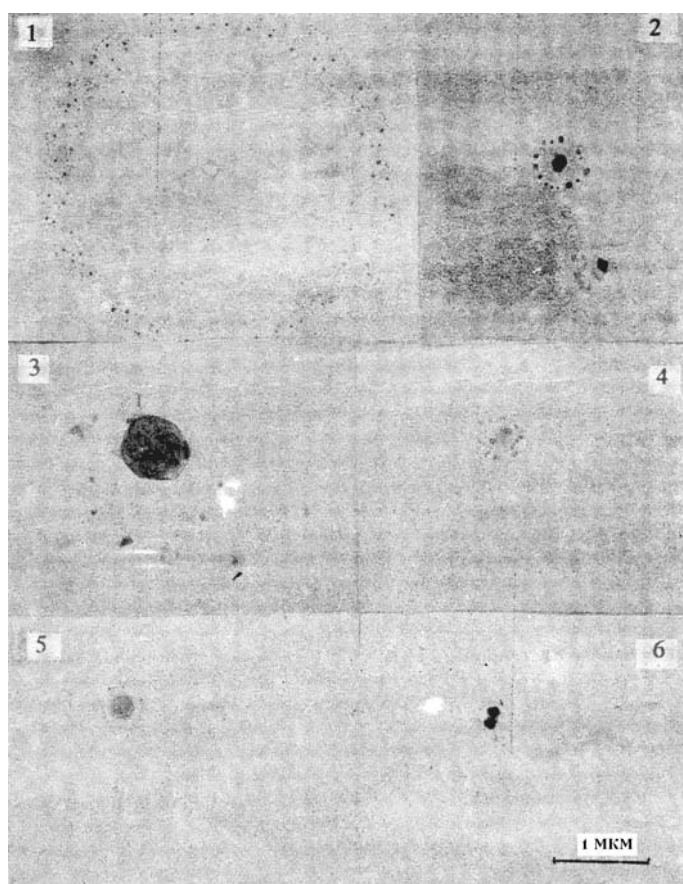


Рис. 3 г. Сернистые капли с микрокристаллами на периферии на высоте 20 км

Весьма неожиданными были результаты морфологического анализа аэростатных проб, взятых при проведении советско-американского эксперимента в 1987 году (г. Рьльск). Было обнаружено резкое обеднение доли сернистых и сульфатных частиц в нижней стратосфере. Наиболее характерными структурами оказались либо отдельные плотные сферы, либо цепочки из еще более мелких плотных сфер. Это заставляет полагать, что в 1987 году в стратосфере средних широт практически не наблюдалось образования аэрозольных частиц из парогазовой фазы, а шло накопление твердых частиц различного происхождения.

Измерения весной 1989 г. (г. Апатиты) показали практическое отсутствие в стратосфере аэрозольных частиц, которые могли бы идентифицироваться как образовавшиеся в результате выброса твердых вулканических частиц. Основную долю частиц представляли сернистые и сульфатные, преимущественно сульфатаммониевые частицы с низкой плотностью вещества.

Бликие по морфологической структуре частицы наблюдались в измерениях 1982 г. на высоте около 30 км, где, очевидно, происходило гомогенное образование сернистых капель. Причем их заметное уменьшение на этих высотах произошло лишь осенью 1984 г. Измерения химического состава стратосферных аэрозолей для проб до осени 1982 г. методом ИК-спектроскопии свидетельствовали, что массовая концентрация аэрозолей была недостаточна для уверенного определения каких-либо компонент.

Для проб, взятых осенью 1982 г. на ИК-спектрах, отчетливо проявлялись полосы поглощения в области 9 мкм, характерные для группы SO_4^{2-} . Причем для проб на высотах больше 20 км эти полосы были более сильно выражены, чем для проб на высотах 5 км. Приблизительные оценки концентрации серной кислоты на высоте 22–23 км дали величину больше 2 мкг/м^3 . Элементный анализ проб проводился различными ядерно-физическими методами: нейтронно-активационным, протонно-активационным, рентгено-флюоресцентным. На рис. 4 представлены данные по содержанию отдельных элементов в атмосфере для аэростатных импакторных проб 1983 и 1984 гг. Отчетливо проявляется аэрозольный слой Юнге для всех представленных

элементов. Причем наблюдается определенная эволюция в содержании этих элементов в 1983 и 1984 гг. Особое внимание следует обратить на очень высокое содержание сурьмы в стратосфере после извержения вулкана Эль-Чичон. Обогащение этим элементом в вулканических выбросах – порядка 10^4 – 10^6 . В то же время для измерений 1983 г. наблюдается более низкое содержание железа, чем в 1984 г. Можно предположить, что в 1983 г. железо интенсивно выводилось из стратосферы из-за быстрого укрупнения содержащих его частиц при каталитических реакциях окисления SO_2 до SO_3 . Аналогичная картина наблюдается для скандия. Весьма высокое содержание элементов, нехарактерных для сульфатных и сернокислотных частиц и являющихся хорошими катализаторами реакций окисления сернистых соединений, заставляет предположить, что гомогенный механизм образования сернокислотных аэрозолей вряд ли является доминирующим в процессе образования стратосферных аэрозолей.

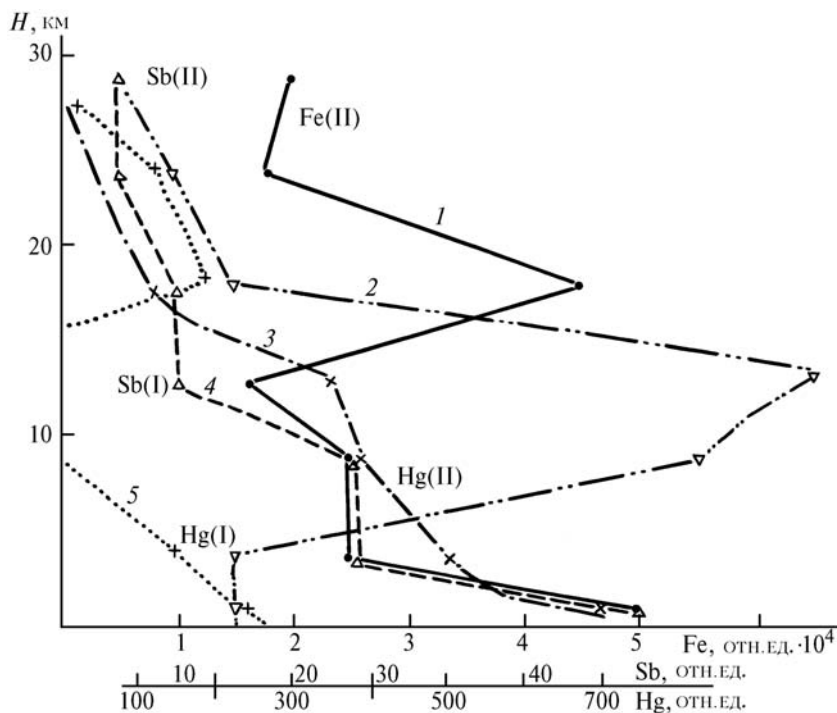


Рис. 4. Вертикальные профили содержания отдельных элементов в атмосферных аэрозолях (1983–1984 гг.): I – первый каскад; II – второй каскад; 1 – Fe, 4 – Sb(I), 2 – Sb(II), 5 – Hg(I), 3 – Hg(II)

Таблица 6

Коэффициенты обогащения различных элементов в аэрозольном веществе вулканических извержений, нормированные по Fe

Элемент	Вулкан		
	Августин 6 км	Эль-Чичон 10 км	1983–1984 г. 25 км
Sb	84	3000	2700
Se	–	1200	14000
Cd	233	16000	10000
Ag	–	6000	20000
Hg	5000	26000	240
Br	1060	25	4
Cr	7,5	7,5	1,7
Zn	4,3	14	2
Cs	–	3	0,4
Co	0,75	2,5	0,23
La	–	0,5	0,12
Sm	–	2,8	0,12
Sc	1,6	0,01	0,00033

Следует отметить принципиально разную картину вертикального распределения тяжелых металлов Hg, Sc, Fe, Cd по сравнению с вертикальными профилями таких летучих элементов,

характерных для вулканических извержений, как Sb и Se. Максимумы распределения у последних находятся на больших высотах. Наиболее низко определяется слой максимальной концентрации у ртути – на высотах 13–14 км для 1983 и 1984 гг. Особенно отчетливо сепарация аэрозолей по элементному составу проявляется в данных по коэффициентам обогащения (относительно Fe). В табл. 6 представлены данные по коэффициентам обогащения для высот 10 и 25 км и осредненных значений концентрации элементов по измерениям 1983–1984 гг. в сравнении с коэффициентами обогащения для других вулканов. Наблюдается очень хорошее соответствие в значениях коэффициентов обогащения для высоты 10 км и E_f для вулкана Августин и значительные расхождения для высоты 25 км. Очень хорошее соответствие наблюдается для элементов Cr, Zn, Co. Значительное уменьшение E_f характерно для Vg и Sc, особенно Sc, то есть заметно резкое уменьшение концентрации этих элементов в зависимости от высоты.

4. Заключение

Анализ результатов прямых измерений аэрозолей в различных слоях атмосферы до и после выбросов вулканического вещества позволяет уточнить предположение о возможности выделения вклада вулканических извержений в аэрозольную компоненту атмосферы. Задача оказывается достаточно сложной и неоднозначно решаемой.

1. Дисперсность частиц вулканического происхождения не имеет отчетливо выявляемых особенностей, по крайней мере, для нижних слоев атмосферы. В стратосфере характерной особенностью является появление моды крупных частиц ($d \geq 0,3$ мкм) частиц эруптивного происхождения в ранней стадии существования вулканического облака и наличие большого числа мелких ($d < 0,02$ мкм) частиц конденсационного происхождения, модальный радиус которых постепенно смещается в сторону более крупных частиц.

2. Морфологическая структура вулканического аэрозоля несомненно обладает рядом отличительных признаков, которые также изменяются со временем жизни частиц. В первоначальной стадии – наличие большого числа сернокислотных микрокапель, агрегатов мелких частиц, типичных для дымов, частиц неправильной формы. На более поздней стадии – появление двухслойных структур частиц с периферией из микрокристаллов.

1. Кондратьев К.Я., Москаленко Н.И., Поздняков Д.В. Атмосферный аэрозоль. Л.: Гидрометеоздат, 1983. 224 с.
2. Ивлев Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 366 с.
3. Асатуров М.Л., Будыко М.И., Винников К.Я. и др. Вулканы, стратосферный аэрозоль и климат Земли. Л.: Гидрометеоздат, 1986. 256 с.
4. Ивлев Л.С., Карпов Г.А., Кист А.А. и др. // Вулканология и сейсмология. 1986. N. 1. С. 32–42.
5. Ивлев Л.С., Семова А.Ю., Ионин В.А., Удалов В.В. // Проблемы физики атмосферы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1971. Вып. 9. С. 39–47.
6. Ивлев Л.С. // Проблемы физики атмосферы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1974. Вып. 12. С. 51–59.
7. Миклишанский А.З., Яковлев Ю.В., Менялов И.А. и др. // Геохимия. 1975. №11. С. 1652–1661.
8. Набоко С.И., Главатских С.Ф. // Вулканология и сейсмология. 1980. №4. С. 50–64.
9. Ивлев Л.С. // Проблемы физики атмосферы. Л.: Изд-во ЛГУ, 1972. Вып. 10. С. 92–103.
10. Ивлев Л.С., Жуков В.М., Иванов В.А., Кудряшов В.И. // Труды ГГО. 1990. Вып. 534. С. 137–145.
11. Ивлев Л.С. // Параметризация некоторых видов непреднамеренного и направленного воздействий на атмосферу. Л.: Изд-во ЛГУ, 1984. Вып. 84. С. 74–89.

Санкт-Петербургский
государственный университет

Поступила в редакцию
3 июня 1993 г.

L.S. Ivlev, V.M. Zhukov, V.I. Kudryashov, E.F. Mikhailov. **Direct Measurements of the Volcanic Matter in the Low Atmosphere.**

Some results of measurements of the structure characteristics and chemical composition of aerosol of volcanic origin carried out with the balloon-borne, two-stage impactors are discussed. These results allowed us to reveal some peculiarities in the microstructure and element composition of the aerosol. Such elements as As, Sb, Hg, Au, Cu are indicative of the presence of volcanic substance in atmospheric aerosol and thus can be used for studying the spreading of volcanic aerosols.