

УДК 551.510.411, 551.510.5

ИСТОЧНИКИ СУЛЬФАТОВ В КАРБОНАТНЫХ ЧАСТИЦАХ АЭРОЗОЛЯ В ГОРОДСКОЙ АТМОСФЕРЕ (НА ПРИМЕРЕ ИРКУТСКА)

© 2019 г. А. Н. Ермаков^{1*}, А. Е. Алоян^{2**}, В. О. Арутюнян²

¹Институт энергетических проблем химической физики РАН им. В.Л. Тальрозе
119334, Москва, Ленинский проспект, 38, корп. 2

²Институт вычислительной математики РАН

119333, Москва, ул. Губкина, 8

*e-mail: polclouds@yandex.ru, **e-mail: aloyan@inm.ru

Поступила в редакцию 10.04.2018 г.

Принята к печати 28.11.2018 г.

В работе по данным мониторинга найдено, что основным источником сульфатов в карбонатных частицах (carbonaceous particles) в атмосфере Иркутска служит захватываемый из воздуха SO_2 . Их накопление в составе частиц вызвано гетерофазными химическими реакциями (ГХР) и сопровождается замещением гидрокарбонатов (HCO_3^-) на сульфатные анионы. При этом в сухой атмосфере окислителем SO_2 выступает озон, а во влажной — наряду с растворенным озоном в процессе принимает участие и пероксид водорода (H_2O_2). В статье обсуждаются детали механизмов этих ГХР и приводятся оценки динамики наработки сульфатов в карбонатных частицах.

Ключевые слова: карбонатный аэрозоль, мониторинг, гетерофазные химические реакции, сульфаты, нитраты и хлориды.

DOI: <https://doi.org/10.31857/S0002-351555352-61>

ВВЕДЕНИЕ

Атмосферные карбонаты (кальцит, доломит и др. [1]) — одна из важнейших компонент минеральной пыли ($1 \div 3$ млрд тонн) принимающих участие в глобальном обмене с атмосферным диоксидом углерода [2]. Будучи химически активными, карбонаты вступают в химические реакции и с атмосферными кислотами [3]. О замещении карбонатов в атмосфере на сульфаты, например, свидетельствуют данные натурных измерений [4–7]. По их результатам в пылевых частицах отмечалось присутствие анионов SO_4^{2-} не морского происхождения. Признаки подобного их накопления в частицах обнаруживаются и в атмосфере Иркутска. Несмотря на преобладание в воздухе паров HNO_3 и хлористого водорода, доминирующим компонентом в составе аэрозоля оказываются SO_4^{2-} [8, 9]. В [10, 11] по данным Лимнологического Института СО РАН (ЛИН) нами сообщалось о выделении в атмосфере Иркутска карбонатных частиц аэрозоля; их катионами являются в основном ионы щелоч-

ных и щелочно-земельных металлов (ЩЩЗМ). Цель настоящей работы — на основе этих данных проследить за влиянием SO_2 на содержание сульфатных анионов в составе карбонатных частиц в атмосфере этого крупного города.

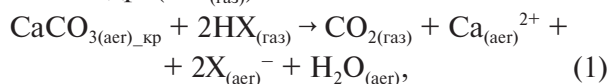
ДАННЫЕ МОНИТОРИНГА

При их анализе использовались результаты контроля ЛИН ионного состава водорастворимой фракции приземного аэрозоля, данные контроля метеопараметров (T , RH), а также содержания в воздухе газообразных HNO_3 , HCl , SO_2 и NH_3 . Общее количество проб в кампаниях 2001–2004 гг. составило 176. Подробнее о процедуре их отбора, контроле газовых компонентов и ионного состава аэрозоля, а также подходах к диагностике морфологических и др. свойств аэрозоля и результатах этих наблюдений сообщалось в [12]. Основными ионными компонентами водорастворимой фракции являются: SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ , а также HCO_3^- . Об их изменчивости, как и в [12], судили по данным об удельном содержании индивидуальных ионных

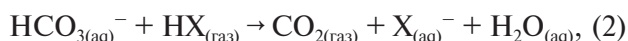
компонентов: $\alpha_{i(aer)} = [x_{i(aer)}] / \Sigma [x_{i(aer)}]$, г-экв/г-экв, что позволило нивелировать отчасти естественные колебания массовой концентрации аэрозоля. Здесь $[x_{i(aer)}]$ — массовая концентрация i -компонента г-экв/м³, а $\Sigma [x_{i(aer)}]$ — суммарная массовая концентрация в частицах катионов (met_i) или анионов (an_i), г-экв/м³.

ОБ ИОННОМ СОСТАВЕ КАРБОНАТНЫХ ЧАСТИЦ АЭРОЗОЛЯ

В [12] отмечалось, что анионы HCO_3^- можно рассматривать в качестве маркера ГХР с участием частиц аэрозоля. Их контроль в пробах позволяет судить о направлении и глубине ГХР с участием HNO_3 и др., включая и реакции с SO_2 . Напомним, что HCO_3^- являются одним из основных и вместе с тем наиболее изменчивым анионом в составе аэрозоля. Усредненное по году в 2001–2004 гг. абсолютное содержание гидрокарбонатов по данным [8, 9] составило ~0.59 мкг/м³. Их удельное содержание $\alpha_{HCO_3(aer)}$ в году колеблется при этом в пределах от ~0 до ~1, с максимумом, приходящемся на теплое время, отчасти совпадающим с периодом пониженных RH, см. также [12]. По данным многолетних исследований в ЛИН основным источником гидрокарбонатов в атмосфере Иркутска является карбонат кальция ($CaCO_{3(кр)}$) терригенного происхождения. По этой причине доминирующими в аэрозоле оказываются именно ионы кальция (~0.42 мкг/м³). В то же время анионами в частицах оказываются преимущественно не гидрокарбонатные, а сульфатные анионы (~3 мкг/м³) [8, 9]. Вместе с данными о происхождении карбонатных частиц [8, 9], сезонной изменчивостью $\alpha_{HCO_3(aer)}$ и ее чувствительностью к колебаниям относительной влажности воздуха (RH) [12], это указывает на участие атмосферных ГХР в изменении ионного состава первичных аэрозольных частиц в атмосфере этого города. В сухой атмосфере могут рассматриваться при этом реакции, с участием паров азотной кислоты и др. ($HX_{(газ)}$):



а во влажной:



где (aer)_{кр}, (газ) и (aq) обозначают состояние реагентов и продуктов (1), (2). Мы не рассматриваем здесь подобных реакций с парами H_2SO_4 в виду низкого их содержания. В летний период, например, их концентрация не превы-

шает $(2 \div 3) \cdot 10^6$ см⁻³ [13], на три-четыре порядка ниже, чем $HNO_{3(газ)}$ или $HCl_{(газ)}$ [12].

Для контроля глубины замещения гидрокарбонатов в (1) и (2) необходимы данные о распределении продуктов ГХР между аммиачными и карбонатными частицами. В работе их распределение находили, используя диаграммы «состав—свойство» [12]. За «состав» при этом принималась сумма «кислых» катионов в частицах: $\alpha_{NH_4+H(aer)} = ([NH_{4(aer)}^+] + [H_{(aer)}^+]) / \Sigma an_{i(aer)}$, а за «свойство» — удельное содержание индивидуальных ионов в аэрозоле или их сумм: $\alpha_{SO_4(aer)}$, $\alpha_{NO_3(aer)}$, $\alpha_{Cl(aer)}$, $\alpha_{HCO_3(aer)}$ или $\alpha_{SO_4(aer)} + \alpha_{NO_3(aer)} + \alpha_{Cl(aer)}$.

На вставке рис. 1 в качестве примера приводятся данные об $\alpha_{HCO_3(aer)}$ и $\alpha_{SO_4(aer)} + \alpha_{NO_3(aer)} + \alpha_{Cl(aer)}$ в сухой атмосфере (RH < 0.5), см. также [12]. Характер их изменчивости показывает, что ионный состав проб аэрозоля в каждом эпизоде можно рассматривать в виде суммы парциальных составов, отвечающих карбонатным (карб) и аммиачным (амм) частицам. Экстраполяция линейных зависимостей $\alpha_{i(aer)} = f(\alpha_{NH_4+H(aer)})$ к $\alpha_{NH_4+H(aer)} \rightarrow 0$, т.е. к условиям отвечающим отсутствию в атмосфере аммиачных частиц позволяет найти распределение кислых анионов в карбонатных частицах ($\alpha_{i(aer)_{карб}}$) и в частности $\alpha_{SO_4(aer)_{карб}}$. В таких условиях ($\alpha_{NH_4+H(aer)} = 0$) и уравнение ионного баланса в аэрозоле:

$$\Sigma an_{i,S} = \Sigma met_i + 10^{-pH} + [NH_{4(aer)}^+] \quad (I)$$

преобразуется к виду:

$$\Sigma an_{i_{карб}} = \Sigma met_i. \quad (II)$$

Здесь Σ и карб — общее содержание ионов в аэрозоле и их общее содержание в карбонатных частицах. Напротив, экстраполируя $\alpha_{i(aer)} = f(\alpha_{NH_4+H(aer)})$ к $\alpha_{NH_4+H(aer)} \rightarrow 1$ приходим к их распределению в аммиачных частицах ($\alpha_{i(aer)_{амм}}$). Из данных экстраполяции к $\alpha_{NH_4+H(aer)} \rightarrow 0$ и $\alpha_{NH_4+H(aer)} \rightarrow 1$, см. вставку рис. 1, следует, что анионы SO_4^{2-} , NO_3^- и Cl^- в аэрозоле Иркутска — ионные компоненты обеих групп частиц, тогда как гидрокарбонаты являются ионными составляющими лишь в карбонатных частицах.

Для удельного содержания сульфатных анионов в карбонатных частицах в сухой атмосфере в зависимости от $\alpha_{NH_4+H(aer)}$ и RH по этим данным будем иметь: $\alpha_{SO_4(aer)_{карб}} = 0.44 \cdot (1 - \alpha_{NH_4+H(aer)})$, а во влажной: $\alpha_{SO_4(aer)_{карб}} = 0.57 \cdot (1 - \alpha_{NH_4+H(aer)})$. Для гидрокарбонатных анионов в сухой атмосфере находим $\alpha_{HCO_3(aer)_{карб}} = 0.23 \cdot (1 - \alpha_{NH_4+H(aer)})$, а во влажной: $\alpha_{HCO_3(aer)_{карб}} = 0.1 \cdot (1 - \alpha_{NH_4+H(aer)})$. Разницу в содержании сульфатов между найденным по данным мониторинга и описанным выше обра-

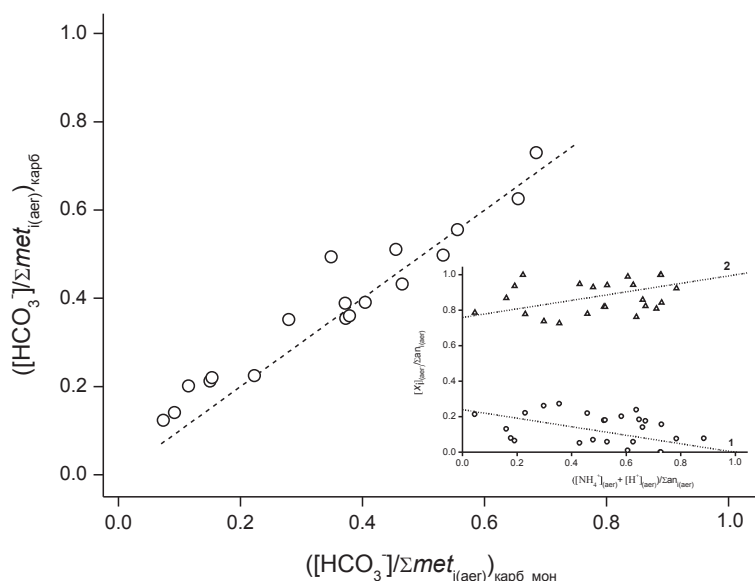


Рис. 1. Графическое соответствие найденных по данным мониторинга и вычисленных из диаграмм «состав–свойство» удельных содержаний гидрокарбонатов в карбонатных аэрозольных частицах. Сухая атмосфера ($RH < 0.5$). Пунктир отвечает тангенсу угла наклона равного 1. На вставке в координатах «состав–свойство» показана изменчивость по данным мониторинга удельного содержания гидрокарбонатных и кислых анионов в аэрозоле с изменением $\alpha_{\text{NH}_4\text{-H(aer)}}$. Сухая атмосфера. 1: $[\text{HCO}_3(\text{aer})^-]$ и 2: $[\text{SO}_4(\text{aer})_2^{2-}] + [\text{NO}_3(\text{aer})^-] + [\text{Cl}(\text{aer})^-]$.

зом и в сухой и во влажной атмосфере ($RH > 0.8$) будем относить на аммиачные частицы.

На рис. 1 применительно в сухой атмосфере приводится сопоставление вычисленных таким образом $\alpha_{\text{HCO}_3(\text{aer})_карб}$ с найденными из данных мониторинга $(\alpha_{\text{HCO}_3(\text{aer})_карб})_{\text{мон}}$. Численные значения $\alpha_{\text{HCO}_3(\text{aer})_карб}$ находились из уравнения (II): $1 - (\alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб} + \alpha_{\text{NO}_3(\text{aer})_карб} + \alpha_{\text{Cl}(\text{aer})_карб})$, где $1 = \Sigma \text{met}_i / \Sigma \text{met}_i$, а $\alpha_{i_карб} = [x_{i_карб}] / \Sigma \text{met}_i$. Из рисунка видно, что $(\alpha_{\text{HCO}_3(\text{aer})_карб})_{\text{мон}}$ и их вычисленные значения неплохо соответствуют друг другу. Это вновь подтверждает, что гидрокарбонаты в атмосфере присутствуют лишь в карбонатных частицах. Описанная процедура разделения анионов по группам частиц не нарушает баланса зарядов между ионами противоположного знака в частицах, см. (II). Из данных рис. 1 следует также наличие корреляции между $\alpha_{\text{HCO}_3(\text{aer})_карб}$ и $(\alpha_{\text{HCO}_3(\text{aer})_карб})_{\text{мон}}$; приводимые здесь точки располагаются вблизи пунктирной прямой, тангенс угла наклона которой равен единице. Это указывает на эквивалентность замещения гидрокарбонатов в карбонатных частицах в ГХР с участием кислых газов (Г-экв/Г-экв).

О ДИНАМИКЕ ХИМИЧЕСКИХ ПРЕВРАЩЕНИЙ В КАРБОНАТНЫХ ЧАСТИЦАХ

Уже отмечалось, что, вопреки большому количеству концентрациям в воздухе $\text{NH}_3(\text{газ})$ ($\sim 10^{10} \text{ см}^{-3}$), чем $\text{H}_2\text{SO}_4(\text{газ})$ ($(2 \div 3) \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$), доминирующим анионом в карбонатных частицах оказываются сульфатные анионы. В [12] в этой связи указывалось, что замещение основной массы гидро-

карбонатов в этих частицах происходит возможно не в результате поглощения паров серной кислоты (см. (1), (2)), а при захвате из воздуха SO_2 с последующим окислением на поверхности частиц. На возможность такого процесса в атмосфере с участием озона указывалось и в [3–7]. Прямое подтверждение его протекания было получено из данных лабораторных экспериментов [14] и позднее в [15]. При этом в [14] с использованием FTIR сообщалось также, что полупродуктом на пути к $\text{SO}_4(\text{aer})^{2-}$ является угольная кислота (H_2CO_3), факт обнаружения которой свидетельствует о ключевой роли влажности воздуха в формировании сульфатов в ГХР с участием карбонатных частиц и $\text{SO}_2(\text{газ})$, см. также [16].

«Сухая» атмосфера

Признаки прямого окисления SO_2 в ГХР с участием карбонатных частиц в атмосфере Иркутска находим, сравнивая близкие по метеосостояниям эпизоды отбора проб 16.06.03 ($T = 297 \text{ K}$, $RH = 0.45$) и 07.07.03 ($T = 300 \text{ K}$, $RH \sim 0.3$). Их сопоставление показывает, что в июльском эпизоде конверсия гидрокарбонатов: $\epsilon_{\text{HCO}_3} = (\Sigma \text{met}_i - [\text{HCO}_3(\text{aer})^-]) / \Sigma \text{met}_i$ в частицах вырастает приблизительно вдвое. Использование здесь и далее ϵ_{HCO_3} в качестве показателя содержания гидрокарбонатов в частицах более информативно т.к. в значительном числе эпизодов $\alpha_{\text{HCO}_3(\text{aer})_карб} = 0$. При вычислениях ϵ_{HCO_3} , как и ранее, полагали что $[\text{HCO}_3(\text{aer})^-]_{[\text{SO}_2]_{\text{фон}}} = \Sigma \text{met}_i$, см. (II), где «фон» обозначает фоновую атмосферу. Наблюдаемое удвоение ϵ_{HCO_3} при практически идентичном начальном содержании

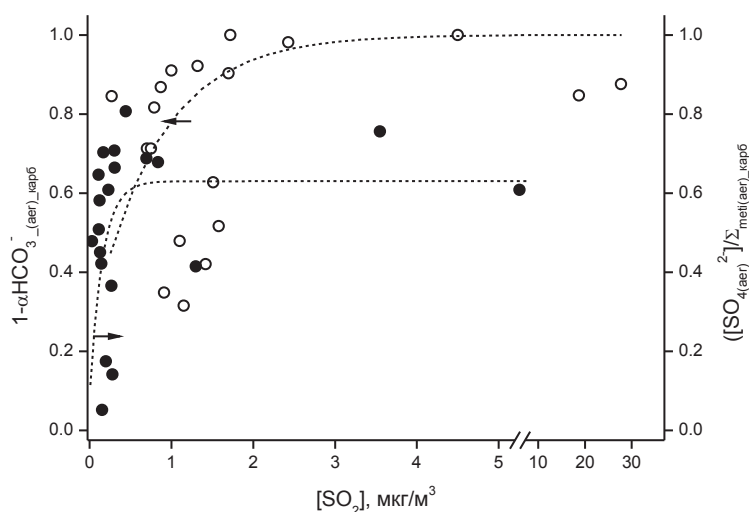


Рис. 2. Влияние концентрации диоксида серы (мкг/м^3) на степень конверсии гидрокарбонатных анионов (светлые кружки) и удельного содержания сульфатных (темные кружки) анионов в карбонатных аэрозолях. Сухая атмосфера, $\alpha_{\text{NO}_3(\text{aer})_карб} + \alpha_{\text{Cl}(\text{aer})_карб} = 0.24 \pm 0.1$. Пунктир — демонстрационные кривые, отражающие ход $\alpha_{\text{NO}_3(\text{aer})_карб}$ и $\alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб}$ при вариациях содержания диоксида серы (мкг/м^3) в атмосфере.

гидрокарбонатов (т. е. равных Σmet_i) и в условиях спада содержания в воздухе $\text{HNO}_3(\text{газ})$ (содержание хлоридов значительно уступает содержанию сульфатов и нитратов в частицах) можно единственно связать с ростом содержания диоксида серы в атмосфере от $\sim 10^{10}$ до $\sim 1.7 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$.

На рис. 2 показаны рассчитанные по результатам мониторинга данные о влиянии содержания диоксида серы на изменение в карбонатных частицах ϵ_{HCO_3} и $\alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб}$. Напомним при этом, что наряду с SO_2 в замещении гидрокарбонатов участвуют и поглощаемые из воздуха пары азотной кислоты и хлористого водорода, см. реакции (1), (2). Для выделения картины влияния SO_2 , приводимые на рисунках данные, выбирали из числа эпизодов с близким к постоянству содержанием в частицах суммы нитратных и хлоридных анионов ($\alpha_{\text{NO}_3(\text{aer})_карб} + \alpha_{\text{Cl}(\text{aer})_карб} = 0.24 \pm 0.1$).

Несмотря на значительный разброс из данных рис. 2 отчетливо виден рост ϵ_{HCO_3} при возрастании $[\text{SO}_2(\text{газ})]$. При этом подъем ϵ_{HCO_3} по мере увеличения $[\text{SO}_2(\text{газ})]$ стартует не с нулевой отметки, а с $\epsilon_{\text{HCO}_3} \approx (\alpha_{\text{NO}_3(\text{aer})_карб} + \alpha_{\text{Cl}(\text{aer})_карб})$. Это значит, что процесс с участием $\text{SO}_2(\text{газ})$ не затрагивает накопленные в частицах нитраты и хлориды. Параллельно с этим на рис. 2 прослеживается рост $\alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб}$. В отличие от ϵ_{HCO_3} , накопление сульфатов в частицах начинается с $\alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб} = 0$ и продолжается вплоть до полного исчерпания гидрокарбонатов в частицах, т.е. до $(\alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб})_{[\text{SO}_2]=\text{max}} \sim 0.76$. При этом наблюдается корреляция между увеличением ϵ_{HCO_3} , т.е. убылью гидрокарбонатов и ростом $\alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб}$ в частицах при увеличении $[\text{SO}_2(\text{газ})]$, что позволяет связать накопление сульфатов с конверсией $\text{SO}_2(\text{газ}) \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aer})$ на поверхности $\text{CaCO}_3(\text{кр})$.

О похожем приращении содержания сульфатов в карбонатных частицах по данным натурных наблюдений сообщалось неоднократно и ранее [6]. Примечательной особенностью приводимых здесь данных является выявление близкой к линейной взаимосвязи между убылью $\alpha_{\text{HCO}_3(\text{aer})_карб}$ и ростом $\alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб}$ в частицах. Такая их корреляция в рассматриваемых условиях (теплое время года, $\text{RH} < 0.5$) прослеживается, однако лишь при невысоких $[\text{SO}_2(\text{газ})]$ ($\leq 1 \text{ мкг/м}^3$). Вместе с пропорциональностью между $\alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб}$ и $[\text{SO}_2(\text{газ})]$ это свидетельствует о лимитирующей роли в процессе диоксида серы $([\text{SO}_2(\text{газ})]_{\text{max}} \leq 10 \text{ ppb})$, а не озона (несколько десятков ppb).

Учитывая, что отбор проб в кампаниях 2001–2004 гг. проводился, как правило, раз в неделю, т.е. за одинаковый промежуток времени, приводимые на рисунке данные можно рассматривать и как картину влияния $[\text{SO}_2(\text{газ})]$ на динамику ГХР замещения в частицах гидрокарбонатов на сульфаты. Для скорости наработки сульфатов в частицах по этим данным будем иметь: $\omega_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб} = \Delta \alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб} / t, \text{ с}^{-1}$. Здесь $\Delta \alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб} = (\alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб})_{[\text{SO}_2]} - (\alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб})_{[\text{SO}_2]_{\text{фон}}}$ — изменение содержания сульфатов в частицах за время t при заданном содержании в атмосфере диоксида серы в рассматриваемом эпизоде, а t — время между забором проб аэрозоля (7 суток или $\sim 6 \cdot 10^5 \text{ с}$). Для $[\text{SO}_2(\text{газ})] \leq 1 \text{ мкг/м}^3$, см. рис. 2, можно считать, что $\alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб} \sim [\text{SO}_2(\text{газ})]$. Отсюда по истечении 7 суток для содержания сульфатов в частицах находим: $\omega_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб} = 0.76 \cdot \alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб} \text{ м}^3/\text{мкг}$. Для эпизода 19.05.03, например, ($\alpha_{\text{NO}_3(\text{aer})_карб} + \alpha_{\text{Cl}(\text{aer})_карб} = 0.17$) и $[\text{SO}_2(\text{газ})] = 0.7 \text{ мкг/м}^3$ прирост содержания сульфатов в частицах по этим

данным составит: $\Delta[\text{SO}_{4(\text{aer})_карб}^{2-}] = \omega_{\text{SO}_{4(\text{aer})_карб}} \cdot [\text{SO}_{2(\text{газ})}] \cdot \Sigma \text{met}_i = 0.76 \cdot 0.7 \cdot 1.22 \approx 0.65 \text{ мкг/м}^3$, т.е. более половины, наблюдаемой по данным мониторинга массовой концентрации сульфатов в пробе аэрозоля (0.91 мкг/м^3). Оставшуюся их часть ($0.91 - 0.65 = 0.26 \text{ мкг/м}^3$) следует отнести очевидно на аммиачные частицы ($[\text{SO}_{4(\text{aer})_амм}^{2-}]$). Для их содержания из диаграммы «состав—свойство» находим 0.31 мкг/м^3 , что неплохо согласуется с рассчитанным по «кинетическим» данным.

Абсолютная скорость наработки сульфатов в частицах по данным эпизода 19.05.03 составит $\omega_{\text{SO}_{4(\text{aer})_карб}} \sim 8 \cdot 10^{-15} \text{ г-ЭКВ}\cdot\text{м}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$ или $\sim 5 \cdot 10^3 \text{ см}^{-3}\cdot\text{с}^{-1}$. Используя выражение для скорости ГХР [15] получим: $\omega_{\text{SO}_{4(\text{aer})_карб}} = \gamma_{\text{SO}_2} \cdot v_{\text{SO}_2} \cdot n_{\text{SO}_2} \cdot S_{карб} / 4$, где $v_{\text{SO}_2} \sim 2 \cdot 10^4 \text{ см/с}$ — средняя скорость молекул $\text{SO}_{2(\text{газ})}$, $n_{\text{SO}_2} \sim 7 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}$ их концентрация в воздухе в данном эпизоде и $S_{карб} \sim 1.7 \cdot 10^{-8} \text{ см}^2/\text{см}^3$ — удельная поверхность карбонатных частиц радиусом $r \leq 0.7 \text{ мкм}$, на долю которых приходится $\sim 70\%$ растворимой фракции аэрозоля [9]. Отсюда $\gamma_{\text{SO}_2} \sim 4 \cdot w_{\text{SO}_{4(\text{aer})}} / v_{\text{SO}_2} \cdot n_{\text{SO}_2} \cdot S_{карб} \sim 8 \cdot 10^{-3}$. Здесь $S_{карб} \sim 3 \cdot (\Sigma \text{met}_{i(\text{aer})_карб} + \Sigma \text{an}_{i(\text{aer})_карб})_{(\text{aer})_карб} / \rho_{карб} \cdot \Gamma_{карб}$. В расчетах $S_{карб}$ принято, что частицы имеют сферическую форму и $(\Sigma \text{met}_{i(\text{aer})_карб} + \Sigma \text{an}_{i(\text{aer})_карб}) = 0.7 \cdot (\Sigma \text{met}_i + [\text{HCO}_3(\text{aer})_карб]_{\text{мет}} + [\text{SO}_{4(\text{aer})_карб}^{2-}]_{карб} + [\text{NO}_3(\text{aer})_карб]_{карб} + [\text{Cl}(\text{aer})_карб]_{карб}) \sim 1.2 \cdot 10^{-6} \text{ г/м}^3$, $r_{карб} \sim 0.7 \text{ мкм}$ и $\rho_{карб} \sim \rho_{\text{CaCO}_3} \approx 3 \text{ г/см}^3$. К близким цифрам приходим по результатам рассмотрения данных других эпизодов. С учетом принятых допущений выполненная оценка γ_{SO_2} оказывается приблизительно на порядок выше сообщаемых значений по данным других натурных измерений [3], а также по результатам лабораторных опытов [15]. Причина видится в том, что, найденное нами γ_{SO_2} в большей степени отвечает контролируемости условий «натурного эксперимента». Им отвечают выборки, сочетающие не только заданную влажность воздуха, но также заданный уровень конверсии гидрокарбонатов в реакциях с парами азотной кислоты и хлористого водорода ($\epsilon_{\text{HCO}_3} = 0.24$) и содержания диоксида серы в воздухе $\leq 1 \text{ мкг/м}^3$. Все это вместе взятое и обеспечивает линейность в расходовании/накоплении гидрокарбонатов/сульфатов в карбонатных частицах в ГХР с участием захватываемого из воздуха диоксида серы. Авторы настоящей публикации отдадут предпочтение найденному ими значению γ_{SO_2} в сухой атмосфере и при сопоставлении с результатами ($\gamma_{\text{SO}_2} \sim 7 \cdot 10^{-4}$) лабораторных опытов ($T = 298 \text{ К}$ и $\text{RH} = 0.4$) [15]. Приводимая здесь величина γ_{SO_2} отвечает условиям протекания этого процесса в реальной

атмосфере. В то же время используемые в опытах [15] концентрации SO_2 и O_3 на три-четыре порядка превосходят их типичные значения в атмосфере. При отвечающих им потоках газовых молекул ($\sim 10^{18} \text{ см}^{-2}\cdot\text{с}^{-1}$), следует ожидать быстрого истощения поверхности рабочих образцов, а вместе с этим и замедления ГХР с участием диоксида серы. На это указывает наблюдаемое в данных опытах истощение гидрокарбонатов в объеме частиц уже при $[\text{SO}_{2(\text{газ})}]^3 \geq 1 \div 1.5 \text{ мкг/м}^3$, см. рис. 2. В указанных условиях $(\alpha_{\text{NO}_3(\text{aer})_карб} + \alpha_{\text{Cl}(\text{aer})_карб} + \alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб}) \rightarrow 1$. На подобное замедление ГХР с участием диоксида серы и частиц минеральной пыли указывалось и в [6].

Заканчивая, подчеркнем значимость полученного значения γ_{SO_2} . Численное значение γ_{SO_2} характеризует динамику замещения в карбонатных частицах анионов HCO_3^- на сульфаты в ГХР при захвате диоксида серы из воздуха. Для иллюстрации универсальности найденного нами γ_{SO_2} в иных географических условиях обратимся к данным отбора пробы аэрозоля в эпизоде 01.04.03 на фоновой станции Монды ($t = 11$ суток, $[\text{SO}_{2(\text{газ})}] = 0 \div 0.3 \text{ мкг/м}^3$). Оцененное нами содержание сульфатных анионов в карбонатных частицах составило $[\text{SO}_{4(\text{aer})_карб}^{2-}]_{карб} = 0.05 \text{ мкг/м}^3$. Расчет же их содержания по данным рис. 2 приводит: $[\text{SO}_{4(\text{aer})_карб}^{2-}]_{карб} = 0.76 \cdot 0.15 \cdot 0.16 \cdot 1.5 \approx 0.04 \text{ мкг/м}^3$, что не слишком отклоняется от приводимой выше величины и демонстрирует пригодность «кинетического» подхода к расчетам ионного состава карбонатных частиц и оценкам их возраста в атмосфере.

«Влажная» атмосфера

Можно ли считать SO_2 источником сульфатов в карбонатных частицах и во влажной атмосфере? В [3] указывалось, например, что γ_{SO_2} в таких условиях гораздо выше (~ 0.1), что говорит об ускорении декарбонизации частиц и накопления в них сульфатов. Подтверждение находим и в наших данных, сравнивая близкие по метеоусловиям эпизоды 15.09.03 ($T = 280 \text{ К}$, $\text{RH} = 0.89$) и 22.09.03 ($T = 286 \text{ К}$, $\text{RH} \sim 0.82$). Во втором из них ϵ_{HCO_3} оказывается примерно в полтора раза больше. При близком исходном содержании $\text{HCO}_3(\text{aer})^-$ и в условиях спада $[\text{HNO}_3(\text{газ})]$ (от $\sim 7 \cdot 10^9$ до $\sim 6 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3}$) такой прирост ϵ_{HCO_3} в условиях ~ 3 -кратного роста $[\text{SO}_{2(\text{газ})}]$ от $\sim 1.7 \cdot 10^{10}$ до $\sim 6 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3}$ однозначно, казалось, свидетельствует об увеличении γ_{SO_2} во влажной атмосфере.

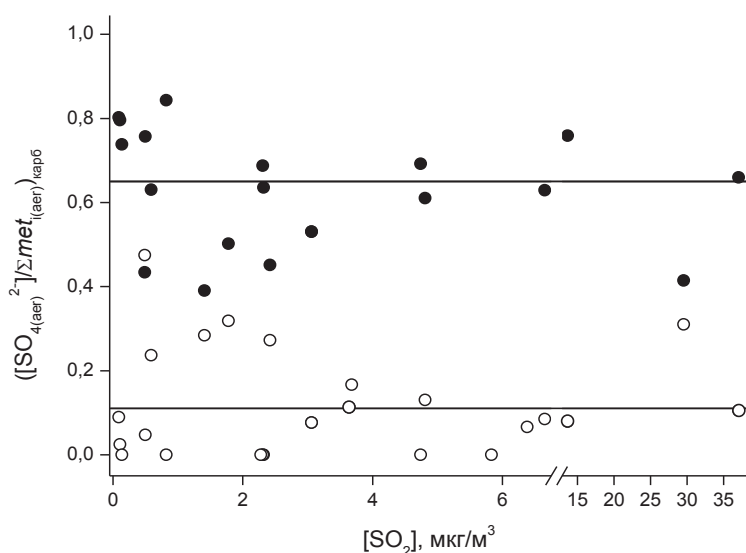
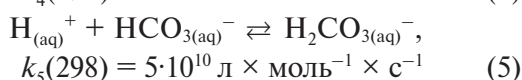
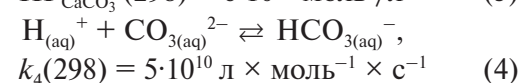
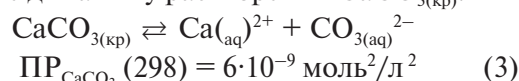


Рис. 3. Влияние содержания диоксида серы, $\mu\text{кг}/\text{м}^3$, на удельное содержание гидрокарбонатных (светлые кружки) и сульфатных (темные кружки) анионов в карбонатных аэрозолях. Влажная атмосфера ($RH > 0.8$), $\alpha_{\text{NO}_3(\text{aer})_карб} + \alpha_{\text{Cl}(\text{aer})_карб} = 0.24 \pm 0.1$.

С этим не согласуются, однако, полученные нами данные о влиянии $[\text{SO}_{2(\text{газ})}]$ на $\alpha_{\text{HCO}_3(\text{aer})_карб}$ и $\alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб}$ в выборках ($\alpha_{\text{NO}_3(\text{aer})_карб} + \alpha_{\text{Cl}(\text{aer})_карб} = 0.24$, см. рис. 3. Какой либо тренд в изменении содержания в частицах гидрокарбонатов ($\alpha_{\text{HCO}_3(\text{aer})_карб} = 0.13 \pm 0.07$) и сульфатов ($\alpha_{\text{SO}_4(\text{aer})_карб} = 0.63 \pm 0.13$) при вариациях $[\text{SO}_{2(\text{газ})}]$ от 0 до 40 $\mu\text{кг}/\text{м}^3$ выявить по этим данным не удастся. Из них следует, что близкий к постоянству уровень $\alpha_{\text{HCO}_3(\text{aer})_карб}$ в частицах достигается уже при $[\text{SO}_{2(\text{газ})}] = 0.09 \mu\text{кг}/\text{м}^3$ ($\sim 0.03 \text{ ppb}$). Рассматривая данные этого эпизода (26.01.04), находим по аналогии с приводимым выше: $\gamma_{\text{SO}_2} \sim 0.05$. Это значит, что, если во влажной, как и в сухой атмосфере, лимитирующим реагентом в накоплении сульфатов оказывается диоксид серы, то пропорциональность между $\alpha_{\text{HCO}_3(\text{aer})_карб}$ и $[\text{SO}_{2(\text{газ})}]$ следует ожидать при еще более низких его концентрациях. С этим не согласуется, однако, обнаружение в частицах, не прореагировавших гидрокарбонатов ($\alpha_{\text{HCO}_3(\text{aer})_карб} = 0.13 \pm 0.07$) и при максимальных $[\text{SO}_{2(\text{газ})}]$. Их регистрация в частицах свидетельствуют поэтому об ограничении скорости ГХР с участием карбонатных частиц во влажной атмосфере, а не об их ускорении.

Их причина видится в увлажнении карбонатных частиц во влажной атмосфере. Оно вызвано адсорбцией влаги из атмосферы и присутствием в частицах гигроскопичных солей (хлориды ПЩЗМ, а в эпизоде, рассматриваемом ниже — хлорида кальция [10]). Так, в эпизоде 18.07.03 ($T = 295 \text{ K}$, $RH = 0.8$) для объема водной фазы ($v_{\text{карб}}$, $\text{л}/\text{м}^3$) в [10] нами было найдено $\sim 5 \cdot 10^{-9} \text{ л}/\text{м}^3$. Поскольку активность воды в насыщенном растворе хлорида кальция

$a_w \approx 0.3$ [17] оказывается ниже влажности воздуха ($RH > a_w$) в этом эпизоде, то это влечет за собой дальнейший рост $v_{\text{карб}}$ еще приблизительно втрое (до $\sim 1.5 \cdot 10^{-8} \text{ л}/\text{м}^3$). Ограничения окисления SO_2 в капельной влаге облаков обсуждались и в [18]. При их рассмотрении в увлажненных карбонатных частиц необходимо принимать во внимание динамику растворения $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$:



Об устойчивости $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ к растворению в атмосфере будем судить, опираясь на данные лабораторных опытов. Здесь $\text{ПР}_{\text{CaCO}_3}(298)$ — константа равновесия растворения $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ при $T = 298.15 \text{ K}$ [19], а $k_4(298)$ и $k_5(298)$ — константы скорости жидкофазных процессов, протекание которых ведет к сдвигу равновесия (3) вправо, т.е. к растворению карбоната кальция [20]. В [19] по данным обобщения известных результатов сообщалось, что при $T = 298 \text{ K}$ скорость растворения карбоната кальция: $W_{\text{CaCO}_3} = (1 \div 10) \cdot 10^{-9} \text{ моль} \times \text{см}^{-2} \times \text{с}^{-1}$. Разброс обусловлен различиями условий опытов (T , pH раствора), структуры образцов карбонатов (кальцит, арагонит), содержащимися в них примесями и др.

Сопоставим данные [19] с результатами по динамике замещения гидрокарбонатов в атмосфере Иркутска. По данным эпизода 22.09.03 ($RH = 0.82$, $T = 286 \text{ K}$), например, $\epsilon_{\text{CaCO}_3} = 0.75$.

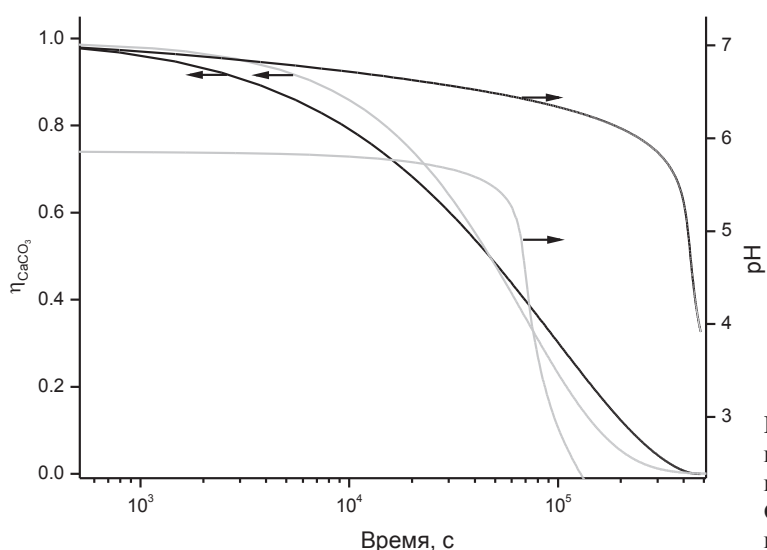
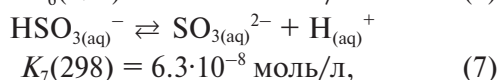
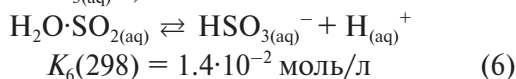


Рис. 4. Расчетные кинетические кривые растворения карбоната кальция и изменения pH водяной пленки карбонатных частиц. Модель Chem WG. Серый и черный цвета, соответственно $T = 286$ и $T = 295$ K.

С учетом времени забора пробы (7 суток) находим $w_{\text{CaCO}_3} \approx 7 \cdot 10^{-14}$ моль \cdot м $^{-3} \cdot$ с $^{-1}$. Для скорости замещения гидрокарбонатов в природных условиях, т.е. динамики растворения $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ в атмосфере будем иметь отсюда $W_{\text{CaCO}_3} = w_{\text{CaCO}_3}/S_{\text{карб}} = 3.5 \cdot 10^{-12}$ моль \cdot см $^{-2} \cdot$ с $^{-1}$, что, по крайней мере, в 300 раз меньше, чем измеренное на опыте W_{CaCO_3} . Здесь $S_{\text{карб}} = 10^6 \cdot S_{\text{карб}} \sim 2 \cdot 10^{-2}$ см 2 /м 3 , а 10^6 — размерный коэффициент см 3 /м 3 . Ключевым фактором в замещении гидрокарбонатов на сульфаты во влажной атмосфере оказывается динамика растворения $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ зависящая не только от температуры, но и кислотности влаги в частицах [19]. При этом pH влаги зависит также и от динамики наработки протонов ($\text{H}_{(\text{aq})}^+$), участие которых в реакциях (4), (5) и ведет к растворению $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$. Их главный источник — окисление растворенных форм диоксида серы ($\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_{2(\text{aq})}$, $\text{HSO}_{3(\text{aq})}^-$ и $\text{SO}_{3(\text{aq})}^{2-}$):



где K_6 и K_7 — константы диссоциации $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_2$ и HSO_3^- при $T = 298.15$ [20]. Напомним, что pH насыщенного раствора $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ в равновесии с атмосферным CO_2 близок к 8.3 [21]. Косвенным свидетельством невысокой кислотности влаги в частицах в атмосфере и в условиях одновременного растворения $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ и окисления растворенных форм SO_2 служит регистрация в них $\text{HCO}_{3(\text{аер})}^-$, в том числе и при высоких $[\text{SO}_{2(\text{газ})}]$, см. рис. 3. На это указали и результаты наших численных экспериментов, вы-

полненные с применением боксовой модели (ChemWG [22]). Данная модель суммы фотохимических процессов в атмосфере («газ—капли»), описанная в [22], представляет собой компромисс между степенью детализации и количеством химических реакций; в химическом блоке ChemWG учитывались лишь наиболее значимые процессы (51 химических и фотохимических реакций в газе и 46 жидкофазных процессов). Рассчитанная в дневное время концентрация радикалов (для полудня равноденствия на широте 60° с. ш. и высоты 1 км), например, составила $[\text{OH}_{(\text{газ})}] \approx 4 \cdot 10^6$ см $^{-3}$, что лишь на $\approx 30\%$ меньше, приводимой в более «полной» модели [20].

При адаптации модели ChemWG к задаче накопления сульфатов в карбонатных частицах необходимы данные о характерном времени растворения карбоната кальция: τ_{CaCO_3} , с. Расчет τ_{CaCO_3} производили, сочетая результаты данных мониторинга W_{CaCO_3} и $S_{\text{карб}}$: $\tau_{\text{CaCO}_3} = w_{\text{CaCO}_3}/\alpha_{\text{HCO}_3(\text{аер})_карб} \cdot S_{\text{мет}i}$. В численных экспериментах ($T = 286$ и 295 K) принимали, что $v_{\text{карб}} = 10^{-8}$ л/м 3 , содержание карбоната кальция: 0.9 мкг/м 3 , а диоксида серы, озона и пероксида водорода, соответственно, 1.7, 30 и 1 ppb. При этом концентрации последних по ходу расчетов поддерживались постоянными. Для энергии активации растворения $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ в расчетах принимали 25 ккал/моль [19], а размер частиц в соответствии с [9] полагали неизменным и равным 0.7 мкм.

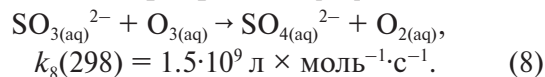
На рис. 4 приводятся рассчитанные кинетические кривые изменения pH в увлажненных карбонатных частицах и содержания в них $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ ($h_{\text{CaCO}_3} = [\text{CaCO}_3]_t / [\text{CaCO}_3]_{t=0}$). Как и ожидалось, окисление $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{SO}_{2(\text{aq})}$,

$\text{HSO}_{3(\text{aq})}^-$ и $\text{SO}_{3(\text{aq})}^{2-}$ сопровождается рост кислотности влаги в частицах, несмотря на растворение $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$. Видно, однако, что $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ в существенной мере сдерживает рост кислотности влаги, что и обуславливает регистрацию в них гидрокарбонатов [10]. При $T = 295 \text{ K}$ рост кислотности влаги по ходу окисления растворенных форм SO_2 составил чуть более 2 единиц pH. Протекающий при этом в основном при близком к постоянству pH (pH 6.9 → 6.1) переход в раствор $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ при $T = 295 \text{ K}$ практически завершается за время $\sim 2 \cdot 10^5 \text{ с}$. ($\eta_{\text{CaCO}_3} < 0.05$). Отметим попутно, что это время не слишком отклоняется от времени забора проб аэрозоля в натурных экспериментах, свидетельствуя о близости используемых в расчетах параметров к их реальным значениям.

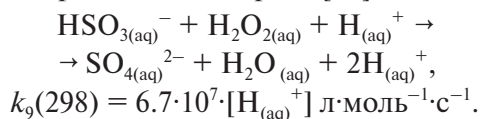
Внимание в расчетах привлекает относительно небольшое снижение pH ($\Delta \text{pH} \approx 0.8$) с ростом времени экспозиции (6.9 → 6.1) при растворении основной (~ 0.95) массы $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$. Оно указывает на смещение баланса скоростей растворения $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ (3) и скорости нейтрализации $\text{H}_{(\text{aq})}^+$ (4), (5) по ходу декарбонизации и свидетельствует о нарастании скорости окисления поглощенного SO_2 по мере усиления кислотности влаги в частицах. Рост скорости (4), (5) становится особенно сильным при длительных экспозициях, т.е. в условиях практически полного перехода в раствор $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ и лавинообразного нарастания кислотности пленки (вплоть до 4). Все эти особенности растворения и закисления водяной пленки в карбонатных частицах наблюдаются и при $T = 286 \text{ K}$. При этом в условиях близкого к постоянству pH (5.9 → 5.4, $\Delta \text{pH} \approx 0.5$) в раствор переходит лишь около половины $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ ($\eta_{\text{CaCO}_3} \sim 0.5$). Другая его половина переходит в раствор уже в условиях лавинообразного роста кислотности пленки (вплоть до pH 3 и ниже).

Сравнение полученных расчетных данных указывают на торможение декарбонизации частиц при понижении температуры. Ее падение оборачивается уменьшением скорости реакций (4), (5) и ростом кислотности влаги в частицах. При этом «включение» растворения $\text{CaCO}_{3(\text{кр})}$ в условиях лавинообразного роста кислотности влаги сдвигается к началу процесса и начинается уже при $(5 \div 6) \cdot 10^4 \text{ с}$, см. рис. 4. Вместе с наблюдаемыми при этом ΔpH (0.8 и 0.5) при $T = 295$ и 286 K это свидетельствует о том, что в окислении растворенных форм SO_2 принимает участие процесс, скорость которого чувствительна к кислотности увлажненной частицы.

Анализ результатов модельных расчетов показывают, что при $T = 295 \text{ K}$ и $\text{pH} \geq 6.1$ основным окислителем растворенных форм SO_2 при $t \leq 10^5 \text{ с}$ оказывается растворенный озон. Доминирующий вклад ($4.3 \cdot 10^{-5} \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$) вносит при этом быстрая реакция [20]:



Лимитирующим реагентом в (8) в условиях близкого к постоянству pH по ходу растворения оказывается не диоксид серы, как в сухой атмосфере, а озон(!), что обусловлено его низкой растворимостью [20]. Оценки реакционного коэффициента захвата озона (накопления сульфатов) во влажной атмосфере по данным эпизода 22.09.03 ($T = 295 \text{ K}$) приводят к $\gamma_{\text{O}_3} = \gamma_{\text{SO}_4} = W_{\text{CaCO}_3} / \Psi_{\text{O}_3} \sim 10^{-4}$, где Ψ_{O_3} — поток озона на частицы, $\text{см}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$. С этим и связана регистрация в частицах гидрокарбонатов в летний период в отдельных эпизодах, несмотря на высокую влажность воздуха [10]. Наряду с $\text{SO}_{3(\text{aq})}^{2-}$ окислению озоном подвергаются $\text{HSO}_{3(\text{aq})}^-$ и $\text{SO}_{2(\text{aq})}$, но в силу различия констант скорости их реакций с озоном [20], эти процессы протекают гораздо более медленно ($\leq 3 \cdot 10^{-8} \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$). Причиной же выявленных по результатам расчетов ΔpH по ходу декарбонизации сменяющихся драматическим ростом кислотности влаги является окисление $\text{HSO}_{3(\text{aq})}^-$ захватываемым из воздуха пероксидом водорода [20]:



При $T = 286 \text{ K}$ этот процесс эффективно конкурирует с (8) уже при $t \leq (5 \div 6) \cdot 10^4 \text{ с}$. Причина — активированный характер реакции (8) [20], также замедляющейся по мере снижения температуры. Т.к. принятое в расчетах содержание в воздухе пероксида водорода и диоксида серы близки, то лимитирующим реагентом в (9) оказывается при этом диоксид серы, что связано с большей растворимостью H_2O_2 [20]. Оценка по данным проведенных расчетов ($\eta_{\text{CaCO}_3} \sim 0.5$, $S_{\text{карб}} \sim 4 \cdot 10^{-3} \text{ см}^2/\text{м}^3$), см. рис. 4, приводит к $\gamma_{\text{SO}_2} \sim 0.06$, что практически не расходится с данными натурных измерений [3] и свидетельствует в пользу корректности рассматриваемой картины накопления сульфатов в карбонатных частицах во влажной атмосфере, связанным в основном с участием пероксида водорода. Это рассмотрение показывает, что в оценках γ_{SO_2} по данным натурных экспериментов в условиях высокой влажности возду-

ха следует учитывать и различия температуры. Приводимая в [3] оценка $\gamma_{\text{SO}_2} \sim 0.1$ отвечает, по видимому, низким температурам и преимущественному участию в формировании сульфатов пероксида водорода. На это указывают и собственные данные по мониторингу содержания гидрокарбонатов в аэрозоле в приземной атмосфере [10]. Минимум их содержания в частицах приходится именно на холодное время.

Возвращаясь к обсуждению рис. 4 отметим, что при малых η_{CaCO_3} кислотность влаги в частицах определяется в основном реакциями (3) и (8). Протекание реакции (8) приводит к повышению ее уровня на 1.4 единицы pH ($T = 295 \text{ K}$). Скорость реакции (9) пропорциональная $[\text{H}_{(\text{aq})}^+]$ в условиях буферного действия CaCO_3 еще не слишком велика ($4 \cdot 10^{-7} \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, $T = 295 \text{ K}$), чтобы конкурировать с (8), однако результатом ее протекания является понижение pH влаги в частицах еще на $\delta \text{pH} \sim 0.8$. При этом каждый акт реакции (9), сопровождающийся расходом $\text{H}_{(\text{aq})}^+$, приводит к наработке двух новых протонов, что обуславливает автокаталитический характер этой реакции и связанное с ней в конечном итоге лавинообразное падение pH на завершающей стадии декарбонизации карбонатных частиц.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе рассматриваются источники сульфатов в карбонатных частицах аэрозоля в загрязненной атмосфере крупного города. По результатам анализа данных мониторинга найдено, что накопление SO_4^{2-} в карбонатном аэрозоле происходит в результате старения частиц в атмосфере, вызванного замещением сульфатов гидрокарбонатных анионов в гетерофазных химических реакций. В сухой атмосфере ($\text{RH} < 0.5$) окисление диоксида серы происходит в реакциях с захватываемым из воздуха озоном. Во влажной атмосфере ($\text{RH} > 0.8$) накопление в составе частиц сульфатных анионов связано с жидкофазным окислением растворенных форм SO_2 на поверхности карбонатных частиц. При этом наряду с озоном, в процессе принимает участие и пероксид водорода, вклад которого в формирование сульфатов нарастает по мере понижения температуры. При этом именно реакция пероксида водорода определяет наблюдаемую в натурных экспериментах динамику накопления сульфатов в карбонатных частицах: $\gamma_{\text{SO}_2} \sim 0.06$. Оценки же реакционного коэффициента захвата моле-

кул SO_2 в сухой атмосфере по данным мониторинга приводят к $\gamma_{\text{SO}_2} = 8 \cdot 10^{-3}$.

Источник финансирования. Работа выполнена при поддержке проекта РФФИ 18-05-00289, а также при финансировании Госзадания ИНЭП ХФ РАН им. В.Л. Тальрозе (тема АААА-0047-2018-0012).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Dentener F.J., Carmichael G.R., Zhang Y., Lelieveld J., Crutzen P.J.* Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere // *J. Geophys. Res.-Atmos.* 1996. V. 101. P. 22869–22889.
2. *Robbins L.L., Fabry V.J.* Carbon Dioxide Chemistry: Environmental Issues // *The Royal Society of Chemistry, Cambridge.* 1994.
3. *Usher C.R., Michel A.E., Grassian V.H.* Reactions on mineral dust // *Chem. Rev.* 2003. V. 103. P. 4883–4939.
4. *Mamane Y., Ganor E., Donagi A.E.* Aerosol composition of urban and desert origin in the eastern Mediterranean, I. Individual particle analysis // *Water Air Soil Pollut.* 1980. V. 14. P. 29–43.
5. *Savoie D.L., Prospero J.M., Saltzman E.S.* Non-sea-salt sulfate and nitrate in trade wind aerosols at Barbados: evidence for long-range transport // *J. Geophys. Res. – Atmos.* 1989. V. 99. P. 5069–5080.
6. *Zhuang H.C., Chan C.K., Fang M., Wexler A.S.* Formation of nitrate and non-sea-salt sulfate on coarse particles // *Atmos. Environ.* 1999. V. 33. P. 4223–4233.
7. *Zhang D.Z., Shi G.Y., Iwasaka Y., Hu M.* Mixture of sulfate and nitrate in coastal atmospheric aerosols: individual particle studies in Qingdao (36 degrees 040 N, 120 degrees 210 E), China. // *Atmos. Environ.* 2000. V. 34. P. 2669–2679.
8. *Голобокова Л.П., Филиппова У.Г., Маринайте И.И., Белозерова О.Ю., Горшков А.Г., Оболкин В.А., Потемкин В.Л., Ходжер Т.В.* Химический состав аэрозолей над акваторией оз. Байкал // *Оптика атмосферы и океана.* 2011. Т. 24. № 3. С. 236–241.
9. *Оболкин В.А., Нецветаева О.Г., Голобокова Л.П., Потемкин В.Л., Зимник Е.А., Филиппова У.Г., Ходжер Т.В.* Результаты многолетних исследований кислотных выпадений в районе Южного Байкала // *География и природ. ресурсы.* 2013. № 2. С. 66–73.
10. *Ермаков А.Н., Голобокова Л.П., Нецветаева О.Г., Алоян А.Е., Арутюнян В.О., Ходжер Т.В.* О природе частиц аэрозоля в атмосфере Иркутска. *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана.* 2018. Т. 54. № 2. С. 184–194.
11. *Ермаков А.Н., Алоян А.Е., Ходжер Т.В., Голобокова Л.П., Арутюнян В.О.* О влиянии атмосферных химических реакций на ионный состав аэрозольных частиц в Байкальском регионе //

- Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2007. Т. 43. № 2. С. 234–245.
12. Еремина И.Д., Алоян А.Е., Арутюнян В.О., Ларин И.К., Чубарова Н.Е., Ермаков А.Н. Гидрокарбонаты в атмосферных осадках Москвы. Данные мониторинга и их анализ // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2017. Т. 53. № 3. С. 379–388.
13. Mikkonen S., Romakkaniemi S., Smith J.N., Korhonen H., Petäjä T., Plass-Duelmer C., Boy M., McMurry P.H., Lehtinen K.E.J., Joutsensaari J., Hamed A., Mauldin R.L., Birmili W., Spindler G., Arnold F., Kulmala M., Laaksonen A. A statistical proxy for sulphuric acid concentration // Atmos. Chem. Phys. 2011. V. 11. P. 11319–11334.
14. Al-Hosney H.A., Grassian V.H. Carbonic acid: An important intermediate in the surface chemistry of calcium carbonate // J. Amer. Chem. Soc. 2004. V. 126. P. 8068–8069.
15. Li L., Chen Z.M., Zhang Y.H., Zhu T., Li J. L., Ding J. Kinetics and mechanism of heterogeneous oxidation of sulfur dioxide by ozone on surface of calcium carbonate // Atmos. Chem. Phys. 2006. V. 6. P. 2453–2464.
16. Santschi Ch., Rossi M.J. Uptake of CO₂, SO₂, HNO₃ and HCl on Calcite (CaCO₃) at 300 K: Mechanism and the Role of Adsorbed Water // J. Phys. Chem. A. 2006. V. 110. № 21. P. 6789–6802. DOI: 10.1021/jp056312b
17. Robinson R.A., Stokes R.H. Electrolyte Solutions, 3rd ed., Butterworths, London, 1970. 647 P.
18. Schwartz S.E. Mass transfer considerations pertinent to aqueous phase reaction of gases in liquid water clouds // Chemistry of Multiphase Atmospheric Systems. NATO. ASI Series. Ed. By W. Jaeschke. 1986. V. 6. Springer. Berlin. P. 415–471.
19. Latterman R.D. Calcium dissolution rate in limestone contactors, Syracuse Univ. Syracuse — New-York 13244. 1995. P. 1–112.
20. Herrmann H., Ervens B., Jacobi H.-W., Wolke R., Nowacki P., Zellner R. CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry // J. Atmos. Chem. 2000. V. 36. № 3. P. 231–284.
21. Garrels R.M., Christ C.L. Solutions, Minerals and Equilibria, Harper & Row, N-Y. 1965. 450 P.
22. Ермаков А.Н., Ларин И.К., Пурмаль А.П., Угаров А.А. О катализе ионами железа окисления SO₂ в атмосфере // Кинетика и катализ. 2003. Т. 44. № 4. С. 524–537.

Sulfate Sources in Carbonaceous Aerosol Particles in Urban Atmosphere (on the Example of Irkutsk)

A. N. Yermakov^{1*}, A. E. Aloyan^{2**}, V. O. Arutyunyan²

¹*Institute for Energy Problems of Chemical Physics, RAS
Leninsky prospect, 38, korp. 2, Moscow 119334, Russia
e-mail polclouds@yandex.ru*

²*Institute of Numerical Mathematics, RAS of the Russian Academy of Sciences
ul. Gubkina, 8, Moscow 119333, Russia
e-mail: aloyan@inm.ru*

Received: 10.04.2018

Accepted: 28.11.2018

According to the monitoring data, it was found that the main source of sulfates in carbonaceous particles in the atmosphere of Irkutsk is sulfur dioxide captured from the air. Their accumulation in the particles is caused by heterogeneous chemical reactions (GHR) and is accompanied by the replacement of hydrocarbonates (HCO₃[−]) with sulfate anions. In this case, sulfur dioxide is oxidized by ozone in the dry atmosphere, and hydrogen peroxide (H₂O₂) also participates in the humid, along with dissolved ozone, during the oxidation of sulfur dioxide. The details of the mechanisms of these GHR are discussed and estimates of the dynamics of the sulphate production in carbonaceous particles are given.

Keywords: carbonaceous aerosol particles, monitoring, heterogeneous chemical reactions, sulfates, nitrates and chlorides.