

К.Я. Кондратьев

Атмосферный аэрозоль как климатообразующий компонент атмосферы.

1. Свойства аэрозоля различных типов

*Центр экологической безопасности РАН / Нансеновский фонд окружающей среды
и дистанционного зондирования, г. Санкт-Петербург*

Поступила в редакцию 9.09.2003 г.

Сделан обзор новейших разработок с целью изучения физических и химических свойств различных типов атмосферного аэрозоля (сульфатный, пылевой, органический, морской, биогенный, городской и др.), а также пространственно-временной изменчивости содержания аэрозоля в атмосфере. Кратко обсуждены процессы образования аэрозоля и его воздействие на гетерогенные химические реакции в атмосфере.

Введение

Тот факт, что атмосфера является коллоидальной средой, т.е. содержит взвешенные в атмосфере частицы аэрозоля, имеет важное значение, оказывая существенное влияние на формирование качества воздуха, дальность видимости, разнообразные гетерогенные химические реакции, происходящие на поверхности частиц аэрозоля, и др. Пожалуй, наиболее важную роль играет все еще крайне недостаточно изученное воздействие аэрозоля на климат. Несмотря на очевидную преувеличенность выводов относительно климатообразующего вклада антропогенно обусловленного усиления парникового эффекта атмосферы, все более ясной становится необходимость корректного учета влияния аэрозоля на климат [4–9].

Анализ эволюции численного моделирования климата с точки зрения учета климатообразующего вклада атмосферного аэрозоля демонстрирует весьма противоречивую картину, связанную с весьма условными оценками «глобального потепления» (повышения среднегодовой среднеглобальной температуры воздуха (ПТВ) за счет роста концентрации в атмосфере «парниковых газов»). Первоначальные оценки векового хода ПТВ дали, на первый взгляд, очень обнадеживающие результаты: если, кроме «парникового» повышения ПТВ (за счет роста концентрации углекислого газа), которое оказывается преувеличенным, учесть похолодание, обусловленное чисто рассеивающим сульфатным аэрозолем, то расчетный ход ПТВ вполне удовлетворительно воспроизводит наблюдавшиеся изменения ПТВ. С самого начала было ясно, однако, что этот результат — не более чем подгонка. Уже весьма скоро те же специалисты в области численного моделирования климата (Д. Хансен и его сотрудники из Годдардовского института космических исследований [27, 28]) пришли к выводу, что вклады

«парникового» потепления и «сульфатного» похолодания практически компенсируют друг друга. Решающее значение как фактор «глобального потепления» должен иметь поэтому рост концентрации метана в атмосфере. Не вызывает сомнений, что и этот вывод является преждевременным.

Сложность процессов формирования поля концентрации аэрозоля в атмосфере, разнообразие его типов и сильная пространственно-временная изменчивость концентрации, микроструктуры и свойств аэрозоля диктуют необходимость дополнения существующих численных моделей климата «аэрозольным блоком», способным воспроизводить реальную динамику трансформации свойств аэрозоля различных типов в режиме интерактивного функционирования подобного блока. Только такой подход в рамках «интегральных» моделей [23] способен обеспечить реалистический учет влияния аэрозоля на формирование климата.

В. Спиридонов и М. Чурич [60] предложили модель переноса и химической трансформации атмосферного сульфата, которая может быть использована для интерактивного решения проблемы «аэрозоль — климат». С другой стороны, необходимость проверки адекватности моделей путем сравнения с данными наблюдений требует обоснования оптимальной глобальной системы наблюдений, основанной на комбинированном применении спутниковых и наземных средств дистанционного зондирования, а также наземных прямых (in situ) наблюдений свойств аэрозоля и других параметров. Для решения подобных задач важно прежде всего проанализировать адекватность современных представлений об атмосферном аэрозоле и его свойствах. Отчасти это было сделано в недавнем обзоре [8]. Цель настоящей статьи состоит в том, чтобы дополнить рассмотренные ранее результаты новейшей информацией.

1. Разнообразие источников, процессов формирования и типов атмосферного аэрозоля

Даже региональные исследования атмосферного аэрозоля свидетельствуют о большом его разнообразии, что убедительно отображают, например, результаты осуществления программы «Аэрозоли Сибири», опубликованные в тематическом выпуске журнала «Оптика атмосферы и океана» [10, 11], и многие другие разработки [1–3]. Естественно, что глобальный аэрозоль очень разнообразен, включая такие его типы, как сульфатный аэрозоль (особенно связанный с пылевыми бурями в пустынях и претерпевающий дальний перенос в атмосфере); органический (в том числе биогенный) аэрозоль, специфической особенностью которого является значительная поглощательная способность; вулканический аэрозоль; аэрозоль, генерируемый при сжигании биомассы, и др.

1.1. Сульфатный аэрозоль

Наибольшее внимание привлекает по-прежнему сульфатный аэрозоль, тем более, что, пожалуй, в этом случае возможно осуществление первого опыта интерактивного учета аэрозоля как климатообразующего фактора при численном моделировании глобального климата путем учета глобального биогеохимического круговорота серы. В этом контексте О. Бушер и М. Фам [15а] обсудили эволюцию глобального круговорота серы с использованием данных о выбросах SO_2 за 1990 г. и опубликованных ранее данных о трендах выбросов в различных странах. Полученные результаты позволили оценить изменение обусловленного сульфатным аэрозолем радиационного возмущающего воздействия (РВВ), которое постепенно усиливалось (за счет прямого и косвенного воздействия аэрозоля) за период 1950–1990 гг. от значений, близких к нулевым (от 0 до $-0,17 \text{ Вт/м}^2$), до $-0,4 \div -1 \text{ Вт/м}^2$. Интенсивность РВВ (определяемая как отношение РВВ к содержанию антропогенного сульфатного аэрозоля) оставалась за весь указанный период довольно постоянной во времени в случае прямого воздействия, составляя -150 Вт/г сульфата, но значительно уменьшалась для косвенного воздействия даже в условиях возрастания содержания сульфата.

С использованием разработанной в Лаборатории динамической метеорологии (Франция) модели глобального круговорота серы в работе [15а] выполнены относящиеся к регионам США и Западной Европы в период 1980–1998 гг. расчеты эволюции содержания сульфатного аэрозоля в атмосфере и соответствующих изменений РВВ. Результаты расчетов сопоставлены с данными наблюдений и отображают сравнительное постоянство РВВ в течение указанного периода времени. Была справедливо подчеркнута при этом необходимость численного моделирования и наблюдений для других типов атмосферного аэрозоля.

Продолжая разработки по проблематике сульфатного аэрозоля, Б. Хикс и др. [36] проанализировали информацию о качестве приземного воздуха по данным долговременных наблюдений на сети комплексного исследовательского мониторинга атмосферы, контролируемой Национальным Управлением США по проблемам океана и атмосферы, в сочетании с данными о химическом составе осадков, полученными в рамках Национальной Программы по изучению осадений из атмосферы. Главная цель этой разработки, опирающейся на данные 7 станций, расположенных к востоку от р. Миссисипи, за период наблюдений с 1983–1986 гг. по 1997 г., – обоснование количественных индикаторов происходящих в нижних слоях атмосферы химических процессов.

Анализ полученных результатов показал, что уровень содержания соединений серы в атмосфере достиг максимума в конце 1980 гг. и с тех пор постепенно снижался со скоростью около 2,8% в год, но в течение некоторого периода 1990-х гг. повышался со скоростью около 5% в год. Данные наблюдений не выявляют какого-либо ступенчатого изменения, которое можно было бы приписать началу мер по торговле выбросами и связанному с этим снижению выбросов SO_2 примерно в 1995 г. Согласно данным наблюдений, эти меры способствовали лишь продолжению начавшегося ранее долговременного тренда улучшения качества воздуха. Результаты наблюдений в отдельных пунктах свидетельствуют о том, что положительные последствия общего снижения выбросов не обязательно проявляются во всех пунктах, поскольку в отдельных случаях может доминировать влияние местных условий. Однако, в целом, данные о качестве воздуха хорошо коррелируют с данными о выбросах серы, полученными Агентством США по защите окружающей среды. Относительный спад концентрации серы в планетарном пограничном слое к востоку от р. Миссисипи полностью соответствует относительному уменьшению выбросов электростанциями. Региональное качество воздуха определяется главным образом вкладами выбросов крупными источниками, но не совокупным воздействием всех мелких источников.

Важное значение для понимания той роли, которую играет аэрозоль как компонент тропосферы, имеет информация о фазовом состоянии аэрозоля. Оценки содержания NO_x в верхней тропосфере показали, например, что от 20 до 60% скорости потери NO_x обусловлено гетерогенным гидролизом N_2O_5 , причем эффективность этого процесса зависит от фазового состояния аэрозоля. Жидкий аэрозоль порождает более интенсивный гидролиз, чем твердый аэрозоль.

Первоначальная фаза тропосферного аэрозоля оказывает существенное влияние на развитие механизма нуклеации ледяных частиц, от которого зависят свойства перистых облаков. Первоначально предполагалось, что доминирующим компонентом тропосферного сульфатного аэрозоля является H_2SO_4 , но данные наблюдений выявили наличие

также существенного количества ионов аммония. На этом основании можно сделать вывод, что важными компонентами аэрозоля могут быть сульфат и бисульфат аммония, а также летицит. В этой связи Т. Фортин и др. [24] выполнили лабораторные исследования фазового состояния сульфата аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ при низкой температуре с использованием данных Фурье-спектроскопии.

Если усвоение водяного пара («деликвесценция») аэрозолем из сульфата аммония при температуре выше эвтектической точки льда и ангидридного сульфата аммония при 254 К исследовано сравнительно полно, то гораздо меньше изучены фазовые свойства при более низкой температуре. Поэтому обсуждаемые эксперименты выполнены при температуре в интервале 166–235 К. Полученные при низкой относительной влажности (RH) результаты подтверждают присутствие ферроэлектрической фазы сульфата аммония при температуре ниже (216 ± 8) К. Данные о зависимости от возрастающей RH указывают на то, что при температуре ниже эвтектической происходит фазовый переход от кристаллического $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ к метастабильному водному раствору (подобный процесс получил наименование деликвесценции). При температуре больше 203 К деликвесценция имела место при $RH = (88 \pm 8)\%$, что находится в хорошем согласии с результатами экстраполяции данных измерений при температуре выше эвтектической, а также с выводами теоретических разработок.

В экспериментах, сделанных при температуре в интервале 166–203 К, иногда наблюдалась деликвесценция, а в других случаях прямое образование льда из газообразной фазы, что, возможно, свидетельствует о функционировании селективной гетерогенной нуклеации. Образование ледяных частиц предотвращает повышение относительной влажности до уровня, необходимого для деликвесценции, что позволяет объяснить изменчивость результатов экспериментов, сделанных при низкой температуре. В работе [24] обсуждены возможные последствия для образования перистых облаков.

Проблематика сульфатного аэрозоля обсуждалась главным образом в контексте его роли как фактора похолодания климата. Как уже отмечалось ранее, связанное с этим определение РВВ важно осуществлять с учетом как прямого, так и косвенного влияния аэрозоля на климат. Во втором случае имеется в виду воздействие, осуществляемое через изменение микрофизических и оптических характеристик облаков в результате функционирования частиц аэрозоля как ядер конденсации. В этой сложной проблеме существуют различные аспекты, один из которых связан с тем, что химическая активность и эффективность частиц аэрозоля как облачных ядер конденсации зависят от их фазового состояния. Если растворимость (усвоение воды при образовании раствора) и эфлоресценция (потеря воды при возникновении кристаллов) в случае чистого сульфата аммония известны достаточно хорошо, то совсем иная ситуация существует по отношению к органическим компонентам, доля

которых в составе аэрозоля может достигать 50% и более. Органические компоненты, подобные дикарбоксильным кислотам, часто оказываются воднорастворимыми.

Переход чистого сульфата аммония (СА) из твердого состояния в жидкое происходит в условиях комнатной температуры при характерной для процесса растворения относительной влажности (DRH), равной 80%, причем значение DRH в случае наличия смеси СА с другим электролитом всегда меньше, чем DRH для чистого СА. Подобная более низкая, относительная влажность получила название эвтонической DRH . С. Брукс и др. [17] обсудили результаты лабораторных измерений эвтонической DRH для смеси дикарбоксильных кислот (от С-2 до С-6) и сульфата аммония в диапазоне температуры от 24 до -10 °С. Эти эксперименты подтвердили сделанный ранее вывод о снижении уровня DRH в случае смеси по сравнению с чистым сульфатом аммония и обнаружили существование температурной зависимости DRH . Таким образом, в подобном случае частицы аэрозоля могут стать жидкими при более низких значениях относительной влажности.

Значительным источником многих малых газовых компонентов (МГК) и аэрозоля для атмосферы являются вулканические извержения [39], причем механизмы образования аэрозоля как вторичного продукта газозольных и других реакций весьма разнообразны. Выполненные Ф. Сансоне и др. [59] наблюдения вблизи береговой линии, около вулкана Килауэа (Гавайские о-ва), обнаружили в вулканическом аэрозольном шлейфе МГК, образующиеся при взаимодействии воды и поступающей в океан вулканической лавы. Анализ нормированных по отношению к составу гавайского базальта значений концентрации МГК шлейфа выявил наличие линейной «лог-лог» (в двойной логарифмической шкале) связи концентрации и коэффициентов выбросов (как индикаторов летучести).

Нормированные значения концентрации аэрозоля коррелируют с соответствующими значениями для растворенного фумарольного газа от вулкана Килауэа, а также для фумарольных конденсатов, поступающих от вулканов Кудрявый и Мерапи (несмотря на различие механизмов трансформации элементов в газовую фазу). Приближенные оценки региональной скорости осаждения на поверхности океана Cu, Cd, Ni, Pb, Mn, Zn, Fe и P привели к значениям, превосходящим фоновые скорости более, чем в 50 раз. Таким образом, вулканы могут быть важными источниками как токсикантов, так и биогенов для окружающего их океана. Маловероятно, однако, что это может породить существенные воздействия на глобальную экосистему даже при большом поступлении лавы в океан.

Большой вклад в формирование глобального аэрозоля вносят выбросы в атмосферу морских солей Мировым океаном. Согласно современным оценкам подобные глобальные выбросы превосходят все другие природные и антропогенные выбросы, вместе взятые, достигнув 3,300 Тг/год в 2000 г.,

что определяет существенную роль морского солевого аэрозоля как оптически активного компонента атмосферы, влияющего на формирование климата. Приближенные расчеты привели к выводу, что к 2100 г. глобальные выбросы морских солей могут достичь 5,880 Тг/год и внести вклад в радиационное возмущающее воздействие, равный $-0,8 \text{ Вт/м}^2$. Одним из остающихся неясными аспектов исследований морского солевого аэрозоля (МСА) является образование на поверхности частиц МСА органических пленок (состоящих, по-видимому, главным образом из биогенных жирных кислот), наличие которых может существенно изменять химические, физические и оптические свойства МСА.

Х. Тервахатту и др. [64] выполнили масс-спектрометрические (по методике TOF-SIMS) исследования частиц МСА, результаты которых указывают на то, что доминирующим компонентом органических пленок является палмитиновая кислота, тогда как остальные жирные кислоты играют незначительную роль. Анализ полученных в лабораторных условиях по методике TOF-SIMS изображений показал, что поверхностное покрытие палмитиновой кислотой типично для малых частиц, сходных с МСА. Таким образом, обсуждаемые результаты подтверждают наличие биогенных жирных кислот как важного ингредиента поверхностной органической пленки, покрывающей частицы морского солевого аэрозоля. Подобный аэрозоль оказывает существенное влияние на химический состав приземного слоя атмосферы.

Существующий в морском воздухе газообразный хлорид водорода (HCl) играет важную роль в химических реакциях, происходящих в морском пограничном слое атмосферы (МПСА), о чем свидетельствуют результаты прямых измерений концентрации в МПСА таких компонентов, как молекулярный хлор и гипохлористая кислота (Cl_2 , HOCl). Подобные компоненты являются фотолabile и при наличии инсоляции обуславливают образование свободного хлора (Cl), который быстро реагирует с любым имеющимся летучим органическим соединением (VOC). Источником химически активного хлора могут быть и частицы морского аэрозоля.

Как показали лабораторные исследования, данные о захвате газообразной гипоиодистой кислоты (HOI) на поверхности частиц NaCl, NaBr и морских солей могут быть использованы для оценки ожидаемого высвобождения атомов хлора частицами морского аэрозоля, возникающими в МПСА в результате реакций с участием соединений йода.

Г. Макфиганс и др. [47] обосновали теоретическую модель соответствующих процессов с учетом реакций, в которых участвует химически активный хлор, и двух механизмов активации. В качестве ограничителей результатов численного моделирования использованы результаты полевых измерений концентрации радикалов окиси йода (IO) и нитрата (NO_3) с целью проанализировать значимость механизмов реакций, регулируемых йодом и азотом.

Расчеты показали, что в результате происходящего в МПСА усвоения HOI и N_2O_5 может происходить значительное высвобождение атомов Cl частицами морского солевого аэрозоля. Доказательством функционирования подобного «управляемого» йодом механизма могут служить «вспышки» образования Cl при концентрации атомов хлора порядка нескольких тысяч в 1 см^3 , происходящие после восхода Солнца. Численное моделирование предсказывает устойчивое образование Cl в дневное время при концентрации от сотен до тысяч в 1 см^3 над обширными акваториями океанов. При определенных условиях доминирующую роль в образовании свободного хлора могут играть химические реакции с участием выбросов брома свежими морскими солями.

В частицах аэрозоля, которые состоят главным образом из концентрированных (в водном растворе) смесей H_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ и NH_4HSO_4 , могут происходить однородная нуклеация льда, если в жидких частицах отсутствует нерастворимое вещество, или гетерогенная нуклеация — в таких условиях, когда нуклеация происходит на поверхности нерастворимых ядер, находящихся внутри частиц аэрозоля, или в кристаллизованных ядрах солей. С использованием методики оптической микроскопии Б. Зубери и др. [66] осуществили лабораторное исследование гетерогенной нуклеации льда на жидких частицах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$, содержащих включения минеральной пыли двух типов — каолинита и монтмориллонита, уровни эффективности которых в нуклеации льда близки. Результаты измерений указывают на то, что различия температуры замерзания по сравнению с условиями однородной нуклеации варьируют в пределах 8–20 К, возрастают в случае частиц с весовой концентрацией примесей, превосходящей 27%. При температуре в интервале 198–239 К гетерогенная нуклеация происходит в частицах $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, содержащих включения из минеральной пыли, лишь при уровне пересыщения (по отношению ко льду) от 1,35 до 1,51. На основе полученных в работе [66] результатов можно сделать вывод, что частицы минеральной пыли служат эффективными ядрами нуклеации для льда в аэрозоле из $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4\text{—H}_2\text{O}$ и, таким образом, благоприятствуют образованию ледяных облаков в верхней тропосфере при более высокой температуре и при более низком уровне пересыщения, чем в условиях однородной нуклеации.

Мощными источниками сульфатного аэрозоля являются вулканические извержения. Так, например, в результате происшедшего 14–16 июня 1991 г. самого мощного в XX в. взрывного извержения вулкана Пинатубо на Филиппинах ($15,1^\circ \text{ с.ш.}$, $120,4^\circ \text{ в.д.}$) в стратосферу (на высоту до 30 км) было выброшено 14–26 Мт газообразного SO_2 . При постоянной времени около 35 сут произошло быстрое превращение SO_2 в сернокислотный аэрозоль $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$, масса которого достигла примерно 30 Мт. Основная часть вулканического облака быстро перемещалась на запад и через 3 нед после извержения полностью опоясала земной шар. В те-

чение примерно 2 нед существенная часть облака пересекла экватор и достигла $\sim 10^\circ$ ю.ш.

В период первых 1–2 мес основная масса аэрозольного облака была сосредоточена в полосе широт 20° ю.ш. – 30° с.ш., и, таким образом, сформировался тропический резервуар аэрозольного вещества, оказавшийся под сильным воздействием квазидвухлетних колебаний (КДК). Этот резервуар оказывается устойчивым или нестабильным в зависимости от фазы (восточной или западной) КДК (извержение произошло во время восточной фазы и поэтому тропический максимум слоя эруптивного аэрозоля был устойчивым; только через 3–4 мес аэрозоль стал распространяться в средние широты южного полушария). На высотах менее 20 км происходило сравнительно быстрое перемещение аэрозоля в средние и высокие широты северного полушария. Через разрывы в тропопаузе и посредством гравитационного осаднения осуществлялось поступление аэрозоля из стратосферы в тропосферу. Глобальная масса сульфатного вулканического аэрозоля достигла максимума в октябре 1991 г., а затем уменьшалась в e раз примерно за 1 год.

Х. Лиу и Д. Пеннер [43] выполнили численное моделирование трансформации эруптивного аэрозоля в глобальных масштабах с помощью разработанной в Ливерморской лаборатории (США) модели LLNL/IMPACT, в которой учтены как химические процессы, так и перенос при воспроизведении метеорологических условий с использованием 46-слойной модели общей циркуляции атмосферы (пространственное разрешение 2° широты \times $2,5^\circ$ долготы), разработанной в Годдардовском центре космических полетов.

Анализ результатов численного моделирования показал, что они достоверно воспроизводят формирование тропического резервуара аэрозоля в полосе широт 20° ю.ш. – 30° с.ш. через несколько месяцев после извержения и согласуются с характеристиками распространения аэрозоля, полученными по данным спутника SAGE-II. По данным о глобальном распределении эруптивного сульфатного аэрозоля были рассчитаны скорость однородной нуклеации ледяных частиц из аэрозоля $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ [число замерзающих частиц аэрозоля/($\text{см}^3 \cdot \text{с}$)] в нижней стратосфере и верхней тропосфере. Полученные результаты сопоставлены с аналогичными данными для выбросов природного и антропогенного сульфатного аэрозоля вблизи земной поверхности.

Большие значения скорости нуклеации характерны (в случае вулканического аэрозоля) для слоя вблизи экваториальной тропопаузы и вообще вдоль тропопаузы (на «дне» главного вулканического аэрозольного слоя) в течение первого года после извержения. В случае эруптивного аэрозоля скорость нуклеации гораздо больше, чем для сульфатного аэрозоля от наземных источников, но в течение второго года после извержения скорости нуклеации становятся сравнимыми. Из обсуждаемых результатов следует, что вулканический аэрозоль может оказывать существенное воздействие (посредством однородной нуклеации) на условия образования

перистых облаков и их глобальную эволюцию. Для получения надежных оценок необходимо, однако, осуществить численное моделирование с учетом микрофизики и динамики перистых облаков.

1.2. Пылевой аэрозоль

Как уже отмечалось, наиболее существенным компонентом пылевого аэрозоля являются минеральные частицы, поступающие в атмосферу над пустынями в процессе сальтации [4]. Предполагается, что ответственный за поступление пылевого минерального аэрозоля в атмосферу процесс сальтации связан (на его первоначальной стадии) с «взрыванием» частиц почвы, продуктом которого являются частицы аэрозоля. Интенсивность этого процесса определяется в первую очередь сдвигом скорости ветра у поверхности почвы, причем ранее считалось, что этот процесс оказывается осциллирующим. А. Грини и др. [32] предложили новую теоретическую модель сальтации, из которой следует, что в действительности выбросы аэрозоля характеризуются монотонной зависимостью от сдвига скорости ветра. Хотя осцилляции выбросов аэрозоля наблюдаются, их природа связана со спецификой микроструктуры частиц грунта.

Важнейшая особенность пылевого аэрозоля состоит в том, что он подвергается дальнему переносу на очень большие расстояния. Именно поэтому в периоды пылевых бурь в пустынях пылевой аэрозоль оказывается существенным компонентом тропосферного аэрозоля над океаном.

На основе совместного применения модели факторного анализа, получившей название положительной матричной факторизации (PMF), и кластерного анализа «обратных» траекторий дальнего переноса аэрозоля в дни интенсивного или слабого переноса Д. Ли и др. [41] осуществили распознавание типов аэрозоля, которые наблюдались на ст. Бригантина в национальном заповеднике Wildlife Refuge (штат Нью Джерси, США). Рассматриваемый пункт наблюдений характеризуется удачным расположением с точки зрения возможности изучения свойств аэрозоля, поступающего из центрального региона Атлантического океана.

Наиболее существенным компонентом химического состава аэрозоля являются сульфаты (характеризуемые концентрацией сульфата аммония), доля которых в составе мелкодисперсного аэрозоля ($\text{PM}_{2,5}$) в среднем за год составляет 49%. Вклад органических соединений равен 22% (этот вклад оценен как увеличенная в 1,4 раза концентрация органического углерода), а нитрата аммония – 10%. По-видимому, в летнее время существенную роль может играть также вторичный органический аэрозоль.

Полученные в работе [41] результаты позволяют сделать вывод, что массовая концентрация мелкодисперсного аэрозоля определяется следующими девятью компонентами: продукты сжигания каменного угля (66% летом и зимой), морские соли (9%, свежие и «старые»), выбросы двигателей

внутреннего сгорания (8%), дизельные (Zn–Pb) выбросы (6%); сжигание мусора (5%), сжигание нефти (4%) и почвы. Концентрация «старых» морских солей максимальной была весной, когда наиболее интенсивна бризовая циркуляция. Сравнение обратных траекторий для дней с интенсивным и слабым переносом аэрозоля привело к выводу, что рассматриваемый пункт наблюдений окружен источниками сжигания нефти, мусора, выбросами от двигателей внутреннего сгорания, суммарный вклад которых в массовую концентрацию $PM_{2.5}$ равен 17%. В дополнение к SO_2^{2-} (43–49%) вклад органического углерода составляет 22–33%, а NO_3^- – 10%.

Пустыни северо-западного Китая охватывают территорию площадью $1,3 \cdot 10^6$ км², которая в три раза превосходит размеры лёссового плато ($0,4 \cdot 10^6$ км²) и располагается на больших высотах в зоне западно-восточного переноса. Этот регион пустынь характеризуется сухим климатом и благоприятными условиями образования и поступления в атмосферу почвенного (пылевого) аэрозоля (ПА), особенно при достаточно частом возникновении пылевых бурь. Выполненные за последние десятилетия исследования показали, что рассматриваемый регион служит основным источником поступления ПА на акваторию Тихого океана в северном полушарии весной и ранним летом. Именно в это время в 1995–1996 гг. Ч. Лиу и др. [45] получили около 180–190 проб аэрозоля на трех обсерваториях, находящихся в регионе пустынь северо-запада Китая (Минкин), прибрежном пригородном пункте (г. Циндао) и на острове в Желтом море (Кинлянь).

Анализ проб на содержание в них малых примесей металлов (Al, Fe, Mn, Na, Cr, Zn, Cu, Co, Ni, Pb, V, Sr и Cd) выявил наличие сильной пространственно-временной изменчивости и отчетливого годового хода (в Циндао и Кинляне) концентрации различных металлов при значениях концентрации, которые в 2–3 раза больше весной, чем летом. Однако суточные вариации содержания металлов оказываются наиболее значительными в Минкине. Фактор обогащения EF_{crust} , характеризующий долю почвенных источников аэрозоля, относительно мал в Минкине по сравнению с данными для Циндао и Кинляня.

Обнаружен относительно высокий вклад таких металлов, как Pb, Zn и Cd, в антропогенных источниках аэрозоля (R_p), причем более 98% аэрозоля в Циндао и Кинляне имеет значения EF_{crust} на 1–2 порядка более высокие, чем в Минкине. Источниками магния в аэрозоле являются продукты выветривания, а в Циндао и Кинляне доля почвенного аэрозоля превосходит 70%. В прибрежной атмосфере Минкина эпизодические повышения концентрации аэрозоля и увеличения доли почвенного компонента возникают во время пылевых бурь. Относительная доля вкладов почвенных источников (R_c) таких металлов, как Pb, Cd и Zn, возрастала над Желтым морем до 5–10 раз при прохождении холодных фронтов по сравнению с условиями хорошей погоды.

К. Жанг и др. [65a] получили пробы аэрозоля в Женбентан ($38^{\circ}17'$ с.ш., $109^{\circ}42'$ в.д.) с целью определения его массовой концентрации во время 9 эпизодов пылевых бурь весной 2001 г., продолжившихся (в общей сложности) 26 сут. Максимальная концентрация аэрозоля превосходила 260 мкг/м³, причем около 82% приходилось на долю пылевого компонента, содержавшего Al, Ca, Fe, K, Mn, Si и Ti при относительной весовой концентрации, соответственно равной 7, 6, 4, 2; 0,1, 32 и 1%. Сухое осаждение пылевого аэрозоля весной 2001 г. составляло в среднем 189 г/м² (85% осаждения происходило во время пылевых бурь). Только 11% составлял при этом локальный или фоновый аэрозоль, тогда как доля дальнего переноса достигала 89%.

Выполнив электронно-микроскопический анализ проб аэрозоля, собранных в пустыне Нечев (Израиль) летом и зимой 1996–1997 гг., С. Собанска и др. [62a] обнаружили (путем кластерного анализа) наличие 11 классов (групп) частиц. Если летние пробы характеризовались преобладанием сульфатов и минеральной пыли, то преобладающими компонентами состава аэрозоля зимой были частицы морских солей и промышленного аэрозоля. Субмикронная фракция была обогащена частицами вторичного происхождения, которые (в случае сульфатного компонента) возникали, по-видимому, за счет дальнего переноса.

П. Коларко и др. [21] разработали трехмерную численную модель, предназначенную для воспроизведения дальнего переноса возникающего в Сахаре пылевого аэрозоля над тропическим поясом Атлантического океана в северном полушарии. Для контроля адекватности результатов численного моделирования использованы данные наблюдений, осуществленных в рамках программы полевого наблюдательного эксперимента ACE-2 по изучению свойств атмосферного аэрозоля. Источником информации для восстановления мнимой части комплексного показателя преломления частиц аэрозоля (k) служат данные наблюдений при помощи установленного на спутнике Earth Probe (EP) спектрометра EP-TOMS для картирования общего содержания озона. Значения k определяются по наблюдаемому (по данным спектрометра) соотношению между аэрозольным индексом AI и аэрозольной оптической толщиной (АОТ), путем сравнения наблюдаемых значений с расчетными.

В работе [21] приведены примеры решения обсуждаемой задачи по данным наблюдений, относящимся к трем пунктам: Дакар, Сал и Тенерифе. В последних двух случаях $k = 0,0048$ (при изменениях в пределах $0,024$ – $0,0060$) на длине волны 331 нм и $0,004$ ($0,002$ – $0,005$) на длине волны 360 нм. Приближенные значения k для Дакара составляют $0,006$ ($0,024$ – $0,0207$) и $0,005$ ($0,0020$ – $0,0175$) на длинах волн 331 и 360 нм соответственно. Эти значения существенно меньше используемых при восстановлении АОТ и альбедо однократного рассеяния (АОР) по данным TOMS. С учетом результатов восстановления показателя преломле-

ния найдены значения АОР путем интегрирования по спектру размеров частиц. Значения АОР на длине волны 331 нм для Дакара, Сала и Тенерифе оказались равными 0,81 (0,65–0,90); 0,84 (0,82–0,91) и 0,86 (0,83–0,89) соответственно.

Наличие в атмосфере пылевого аэрозоля оказывает существенные воздействия на различные происходящие в атмосфере и даже в океане процессы. Примером воздействия на океан являются обусловленные пылевым аэрозолем изменения концентрации морского фитопланктона.

Для биомассы морского фитопланктона характерно наличие весьма интенсивной изменчивости: ее замещение происходит, в среднем, через каждые 1–2 нед. Образующиеся в процессе фотосинтеза соединения углерода, включая органический (РОС) и неорганический (РiС) углерод в форме частиц, а также растворенный органический углерод, претерпевают перенос на глубинах более 100 м (в глобальных масштабах) со скоростью порядка 10 ПгС/год. Этот процесс, получивший название «биологического насоса», играет важную роль в формировании глобального круговорота углерода.

Слабая изученность «биологического насоса» определяет необходимость получения значительно более полной информации о динамике фитопланктона. С этой целью с 10 апреля 2001 г. в субарктических широтах Тихого океана (поблизости от точки 50° с.ш., 145° в.д.) были установлены два буя с аппаратурой, позволяющей осуществлять автоматизированные регулярные измерения изменчивости биомассы в слое от поверхности океана до глубины 1000 м. Сделанный Д. Бишопом и др. [14] анализ результатов измерений, выполненных в течение первых 8 мес, позволил изучить воздействие на динамику фитопланктона таких явлений, как гидрографические изменения, многочисленные морские штормы и пылевая буря, случившаяся в апреле 2001 г. Данные измерений РОС отображают примерное удвоение биомассы в перемешанном слое, происшедшее на протяжении 2 нед после прохождения пылевого облака, поступившего из пустыни Гоби. Этот факт можно с уверенностью интерпретировать как обусловленную содержащимся в частицах пыли железом «фертилизацию» океана, стимулировавшую образование соединений органического углерода в форме частиц.

1.3. Углеродный аэрозоль

Озабоченность проблемой антропогенных изменений газового и аэрозольного состава атмосферы и их воздействиями на климат связана, в частности, с выбросами в атмосферу углеродного аэрозоля, происходящими при сжигании ископаемых топлив. Подобный аэрозоль состоит из двух фракций: органического углерода (ОС) и химически неактивного «черного» углерода (ВС), оптические свойства которых совершенно различны. Оптические свойства ОС характеризуются преобладанием рассеяния в видимой области спектра, тогда как ВС обладает сильным поглощением в диапазоне длин

волн коротковолновой солнечной радиации и представляет собой единственный повсеместно распространенный вид поглощающего аэрозоля. В зависимости от специфики топлив и процессов сгорания соотношение ВС:ОС может изменяться в широких пределах, причем такая важная величина, как радиационное возмущающее воздействие, существенно зависит от соотношения ВС:ОС.

На основе разработанной в Лаборатории геофизической гидродинамики (GFDL) Принстонского университета (США) модели SKYHI общей циркуляции атмосферы (пространственное разрешение модели составляет ~3° широты × 3,6° долготы) В. Кук и др. [22] осуществили численное моделирование глобального распределения СА с целью детального анализа чувствительности содержания СА в атмосфере к различным определяющим его распределение параметрам (в этой связи подробно проанализированы закономерности годового хода и межгодовой изменчивости содержания СА). Выполнено сравнение рассчитанного распределения СА с наблюдаемым в различных условиях (главное внимание уделено данным, полученным на четырех станциях: Мэйс Хэд, Мауна Лоа, о-в Сэйбл и Бондвиль).

Сопоставление средних месячных значений приземной концентрации углеродного аэрозоля по данным за несколько лет выявило черты сходства и различия. Как правило, наблюдаемые значения концентрации СА в условиях удаленной (фоновой) атмосферы превосходят вычисленные. В целом, в большинстве случаев наблюдаемые и вычисленные значения концентрации ОС и ВС согласуются в пределах коэффициента, примерно равного 2. Разумеется, важное значение (в контексте подобных расхождений) имеет несовершенство методик как численного моделирования, так и наблюдений. Сопоставление данных о межгодовой изменчивости углеродного аэрозоля отчетливо продемонстрировало необходимость осуществления в будущем сравнений данных наблюдений и расчетов за длительные (многолетние) промежутки времени. Ограниченные возможности сравнения данных о вертикальных профилях концентрации аэрозоля позволили лишь сделать вывод о том, что расчеты завышают значения концентрации аэрозоля в свободной тропосфере.

Полученные в результате численного моделирования «стандартные» среднеглобальные значения общего содержания органического и «черного» аэрозоля в атмосфере следует рассматривать как нижний предел возможных значений, поскольку они оказались систематически заниженными по сравнению с найденными ранее. Наиболее важным фактором, влияющим на общее содержание «черного» аэрозоля, являются интенсивность и частота выпадения осадков. Существенную роль играют также такие процессы, как влажное осаждение, переход из гидрофобного в гидрофильное состояние, распределение выбросов аэрозоля между этими состояниями. Аэрозоль в удаленных регионах характеризуется сравнительно универсальной

чувствительностью к изменчивости различных определяющих его содержание факторов. Наиболее важными задачами последующих разработок являются: 1) совершенствование системы наблюдений с целью получения более полных и репрезентативных данных; 2) исследование физических характеристик и процессов трансформации аэрозоля, а также вторичного ОС; 3) более полные наблюдения интенсивности и частоты выпадения осадков; 4) адекватное численное моделирование метеорологии тропосферы, включая поля ветра и осадков.

Органический углерод составляет значительную долю массы атмосферного аэрозоля и поэтому может играть важную роль как один из климатообразующих факторов. Первичный углеродный аэрозоль выбрасывается в атмосферу главным образом за счет двигателей внутреннего сгорания и сжигания биомассы, тогда как вторичный органический аэрозоль является продуктом газофазных реакций с участием газообразных органических соединений как антропогенного, так и природного происхождения. В последнем случае такими соединениями оказываются преимущественно изопрен и терпены, продуктами окисления которых в атмосфере (с участием озона O_3 и радикала гидроксила OH днем и радикала нитрата NO_3 ночью) являются одна или более таких функциональных групп, как $COOH$, $CONH$, $C=O$, $CONO_2$ и др. Специфика подобных продуктов окисления состоит в том, что они обладают насыщающей упругостью паров, которая гораздо ниже, чем у исходных соединений, что благоприятствует конденсационному формированию и росту частиц аэрозоля.

Важной особенностью органического аэрозоля являются его гигроскопические свойства: около 20–70% органического вещества в составе аэрозоля растворимо в воде и может поглощать воду до установления равновесия с упругостью водяного пара в атмосфере. На основе использования модели NONO-32 динамики монодисперсного аэрозоля Л. Пирьола и др. [53] изучили процесс конденсационного роста частиц атмосферного аэрозоля, образующихся из нерастворимых в воде паров органических соединений, с учетом сопровождающего процесс конденсационного роста химических реакций. Особое внимание уделено при этом учету изменчивой мощности источника паров и их насыщающей упругости на поверхности частиц. Первоначальная микроструктура частиц задана как бимодальная. Принято, что аэрозоль представляет собой первоначально внутреннюю смесь частиц, состоящих из серной кислоты и нерастворимого органического вещества в соотношении 1:1.

Расчеты показали, что если отношение мощности источника пара и конденсационного стока (Q/CS) превышает 10^8 см^{-3} , а пар является нелетучим или слабо летучим, то ядра размером 10 нм вырастают со скоростью 2,5–3 нм/ч и могут функционировать как облачные ядра конденсации при пересыщении 1,6% или ниже через 24 ч после начала численного моделирования. При этом уровень насыщающей упругости паров должен повышаться

по мере роста отношения Q/CS . Если же пары оказываются сильно летучими (и, следовательно, насыщающая упругость паров достаточно высока), то вместо роста частиц нуклеационной моды происходит их коагуляция с более крупными частицами и поэтому воздействие на климат оказывается несущественным.

1.4. Городской аэрозоль

Особое место этот тип аэрозоля занимает ввиду сложности процессов его образования в условиях загрязненной атмосферы. Функционирующие в атмосфере городов в региональных масштабах газофазные химические реакции определяют образование таких оксидантов, как тропосферный озон (O_3), радикалы гидроксила (OH) и нитрата (NO_3), а также ответственны за потребление химически активных органических соединений и реакции между радикалами перекисей и такими МГК, как окислы азота ($NO_x = NO + NO_2$).

Существенным продуктом обсуждаемых реакций является вторичный органический аэрозоль (SOA), образование которого осуществляется через посредство двух шагов. Первым из них является окисление достаточно значительного по содержанию исходного («родительского») органического соединения, следствием которого оказывается возникновение МГК, упругость паров которого ниже, чем у исходного соединения. Подобный МГК с малой упругостью паров может становиться источником образования аэрозольной фазы (путем конденсации) и посредством однородной нуклеации. Как правило, молекулы исходных соединений, из которых могут образовываться МГК с малой упругостью паров, а затем SOA, должны содержать шесть или более атомов углерода.

Существующие представления о газофазных реакциях в атмосфере пока не позволяли детально описать механизм образования SOA. Одна из причин такого рода ситуации состоит в том, что остаются неизвестными и неизученными химические процессы с участием больших органических молекул, которые приводят к образованию полунелетучих продуктов. В связи с этим Р. Гриффин и др. [29] предложили новый химический механизм, названный SACM (механизм химических процессов в атмосфере, разработанный в Калифорнийском технологическом институте), обеспечивающий достижение двух целей: 1) достаточно полный учет химических реакций, определяющих образование тропосферного озона; 2) предвычисление концентрации вторичных и третичных полунелетучих продуктов окисления, которые могут быть составными частями SOA.

Предлагаемый в работе [29] механизм основан на учете существенно более детальных химических процессов с участием органических соединений, что позволяет предвычислить образование многофункциональных МГК, характеризующихся низким уровнем упругости паров, которые оказываются источниками органического аэрозоля в атмосфере. В модели SACM принят во внимание 191 МГК, вклю-

чая: 1) 120 всесторонне учитываемых компонентов (в этих случаях концентрация каждого МГК, в том числе 15 неорганических, 71 химически активных органических и 34 химически неактивных органических соединений, вычисляется по данным о кинетике, выбросах и осаждениях); 2) 67 псевдоустойчивых МГК (2 органических и 65 неорганических) и 3) МГК с неизменными значениями концентрации.

Главная задача рассматриваемого численного моделирования была двоякой: 1) описать определяющие механизм SACM химические реакции с участием неорганических и органических МГК; 2) проанализировать функционирование этого механизма с точки зрения воспроизведения газофазных реакций и полей концентрации МГК применительно к условиям выбранного в качестве иллюстрации случая загрязненной атмосферы в районе южного побережья Калифорнии (SoCAR) в период 27–29 августа 1987 г. Рассчитанные значения концентрации газообразных соединений, оказывающихся компонентами SOA, сопоставлены с данными измерений характеристик SOA в рассматриваемый период. Подобное сравнение продемонстрировало, что определяемые моделью SACM поля концентрации МГК позволяют сравнительно адекватно объяснить наблюдаемые уровни концентрации SOA. Главным источником неопределенностей результатов численного моделирования является неполнота данных о выбросах многочисленных МГК и таких их свойствах, как скорости реакций и временная динамика их продуктов. Важное значение имеют неопределенности химического механизма, определяющего непосредственное превращение альдегидов в МГК кислотной группы.

Б. Пун и др. [54] разработали модель для расчетов образования вторичного органического аэрозоля, основанную на рассмотрении термодинамически равновесного распределения молекулярных компонентов между газовой фазой и частицами SOA. Предполагается, что распределение вторичных гидрофобных продуктов химических реакций между поглощающим органическим аэрозолем, состоящим из первичного органического аэрозоля (POA), и другими вторичными органическими соединениями определяется коэффициентом равновесного распределения, итерационно рассчитанным для каждого учитываемого вторичного соединения. Анализ модуля гидрофобных соединений опирается на результаты исследований разделения октадеканойчной кислоты на суррогатные компоненты POA.

Как и предполагалось, предвычисленное количество октадеканойчной кислоты в аэрозольной фазе увеличивается по мере роста количества поглощающего вещества или общего количества кислотных компонентов. Вторичные гидрофильные соединения разделяются на водную фазу в соответствии с законом Генри: часть массы каждого компонента, претерпевающая разделение, определяется значением соответствующей ей постоянной закона Генри, а также постоянной диссоциации кислот. Содержание жидкой воды (LWC) в аэрозоле рассчитывается итерационно как промежуточная величина между данными, соответствующими модулю

неорганического аэрозоля и гидрофильному модулю (с учетом разделения на глиоксаличную и маличную кислоты). Если глиоксаличная кислота характеризуется тенденцией оставаться в газовой фазе, то маличная кислота полностью трансформируется в водную фазу, доминирующей формой которой являются ионы.

Как можно было предположить, рост относительной влажности приводит к увеличению количества воды, связанной с органическими соединениями (ΔLWC), а более низкий уровень pH для аэрозоля благоприятствует образованию молекулярных растворов по сравнению с ионизированными формами. Следствием роста pH является возрастание значений эффективной постоянной закона Генри для кислот, что ведет к повышению концентрации органического аэрозоля. Увеличение ΔLWC обуславливает дополнительное превращение неорганических соединений в водную фазу.

На основе использования трехмерной региональной модели, позволяющей воспроизвести изменения газового и аэрозольного состава городской атмосферы, Р. Гриффин и др. [30] рассмотрели результаты соответствующего численного моделирования для условий образования смога на южном побережье Калифорнии (поблизости от Лос-Анджелеса) 8 сентября 1993 г. Главное внимание при анализе результатов вычислений было уделено проблеме формирования вторичного органического аэрозоля. Полученные результаты указывают на то, что в рассматриваемом случае доминирующее воздействие на образование SOA оказывают вторичные гидрофобные продукты окисления антропогенных органических соединений. Ближе к сельским районам исследуемого региона постепенно возрастают вклады природных биогенных компонентов в образование SOA, а также фракции гидрофильного SOA (последнее отображает повышение степени окисления SOA, происходящее с увеличением времени жизни частиц SOA в атмосфере). В последующих разработках планировалось предпринять детальное сравнение результатов численного моделирования с данными наблюдений.

В рамках проекта TROICA по изучению содержания малых газовых компонентов в приземном слое атмосферы в период июня–июля 1999 г. Э. Оберландер и др. [52] выполнили измерения концентрации O_3 , NO , NO_2 , CO , CH_4 , ^{222}Rn , $J(NO_2)$ (скорость фотодиссоциации NO_2) и черного углеродного аэрозоля вдоль трассы Транссибирской железной дороги на протяжении более 16 тыс. км, от Кирова ($\sim 58^\circ$ с.ш., 49° в.д.) до Хабаровска ($\sim 48^\circ$ с.ш., 135° в.д.). Были получены оценки суточного хода концентрации перечисленных МГК, а также зависимости концентрации от типов почвы и растительного покрова с целью определения потоков CO_2 и CH_4 для различных экосистем.

Максимальные значения потока CH_4 от почвы достигали (70 ± 35) мкмоль/ $(m^2 \cdot ч)$ и были зарегистрированы в засушливых районах Восточной Сибири. Хотя выбросы, обусловленные влажной тундрой в полосе широт 67° – 77° с.ш., сходны с

наблюдаемыми в значительно более низких широтах, бореальные ветланды Сибири в полосе широт 50°–60° с.ш. вносят очень важный вклад в формирование глобального бюджета метана. Для потока CO₂ характерны тенденции изменчивости, противоположные наблюдаемым в случае CH₄. Значения отношения смеси приземного озона изменялись в диапазоне от нескольких нмоль/моль при наличии инверсий ночью до более 60 нмоль/моль в дневное время. Эти значения оказались выше, чем полученные в ходе экспедиции TROICA-2 летом 1996 г. Уровень концентрации CH₄ и CO был близок к наблюдавшемуся в период TROICA-2. Повышенные значения концентрации CH₄ при среднем отношении смеси, равном (1,97 ± 0,009) мкмоль/моль, обнаружены над западносибирскими низинами, уменьшаясь до (1,88 ± 0,13) мкмоль/моль при перемещении в сторону Восточной Сибири. В противоположность этому фоновый уровень концентрации CO над низинами Западной Сибири был, как правило, ниже 140 нмоль/моль, тогда как к востоку от Читы (–52° с.ш., 113° в.д.) имели место высокие значения концентрации CO, которые однажды превышали 2 мкмоль/моль, что было обусловлено влиянием лесных пожаров, которые порождают значительные изменения химического состава атмосферы в некоторых регионах России.

1.5. Биогенный аэрозоль

Как уже отмечалось выше, полученные за последние годы результаты численного моделирования свидетельствуют о существенном прямом и косвенном воздействии несолевого сульфатного аэрозоля (nssSO₄²⁻) на климат. Это определяется спецификой микроструктуры аэрозоля nssSO₄²⁻, обуславливающей интенсивное рассеяние коротковолновой солнечной радиации. С другой стороны, частицы сульфатного аэрозоля, функционируя как облачные ядра конденсации, изменяют микроструктуру и оптические свойства (прежде всего альбедо) облаков. Оценки показали, что совокупное прямое и косвенное воздействие СА может приводить к снижению суммарной радиации на 1–2 Вт/м² и более, что сравнимо с антропогенно обусловленным усилением парникового эффекта атмосферы, т.е. СА обуславливает существенную компенсацию «парникового» потепления климата.

Образование аэрозоля nssSO₄²⁻ над океаном определяется вкладами двух источников: 1) биогенными источниками газообразных соединений серы (главным образом диметилсульфида – DMS); 2) антропогенными источниками (преимущественно SO₂). Оба эти источника характеризуются сильной пространственно-временной изменчивостью.

Биогенный вклад обычно оценивают по концентрации метаносульфата, который является одним из устойчивых продуктов осуществляемого гидроксидом OH окисления DMS. Процесс подобного окисления остается, однако, плохо изученным, что затрудняет оценки отношения концентраций SO₄²⁻/MSA. С целью получения данных о биоген-

ных и антропогенных источниках СА в рамках полевого наблюдательного эксперимента AEROCE изучения химических процессов в атмосфере и океане Д. Савуайе и др. [59а] осуществили ежедневный забор проб аэрозоля в морском пограничном слое атмосферы на Барбадосе (13,17° с.ш., 59,43° з.д.), Бермудах (32,27° с.ш.; 64,87° з.д.) и в Мэйс Хэд (53,32° с.ш.; 9,85° з.д.), а также в свободной тропосфере в Изанье на Канарских островах (28,30° с.ш., 16,48° з.д., 2360 м над уровнем моря).

Был выполнен множественный регрессионный анализ соотношений между наблюдаемыми концентрациями метаносульфата и Sb и (или) NO₃⁻ как независимыми переменными, характеризующими антропогенные источники аэрозоля, для оценки относительных вкладов морского биогенного и антропогенного источников в формирование аэрозоля nssSO₄²⁻. По данным двухлетних наблюдений на Бермудах и Барбадосе «морские» значения SO₄²⁻/MSA (соответственно 19,6 ± 2,1 и 18,8 ± 2,2) устойчивы в течение года и согласуются с наблюдавшимися в Американском Самоа в тропиках Тихого океана (18,1 ± 0,9). По данным для Мэйс Хэд, где наблюдения продолжались в течение одного года, рассматриваемое отношение составило лишь 3,01 ± 0,53 (по-видимому, это значение репрезентативно для всего года, хотя не исключена возможность его повышения зимой). По данным четырехлетних наблюдений в Мэйс Хэд значения отношения биогенного SO₄²⁻/MSA определить не удалось ввиду его низкого уровня. «Континентальные» значения SO₄²⁻/Sb характеризуются сильной пространственной изменчивостью. На Бермудах, где доминируют северо-американские источники, это отношение достигает 29000, что в два раза больше, чем в Мэйс Хэд (13500), где преобладают европейские источники. Промежуточные значения зарегистрированы на Барбадосе (18000) и в Изанье (24000), где существенны вклады как американских, так и североафриканских источников. В среднем за год относительные вклады антропогенных источников составляют: около 50% (Барбадос), 70% (Бермуды), 75–90% (Мэйс Хэд) и 90% (Изанья). Если принять такие же, как для аэрозоля, значения биогенного SO₄²⁻/MSA для дождевой воды, то оказывается, что относительные биогенные и антропогенные вклады в осадках на Барбадосе и Бермудах примерно такие же, что и для аэрозоля.

Органические вещества являются неизменными компонентами атмосферного аэрозоля, который попадает в атмосферу, образуясь на земной поверхности в ходе процессов сгорания, или возникает в атмосфере *in situ* за счет газозафазных реакций окисления летучих органических соединений (ЛОС). Образование органического аэрозоля (ОА) в результате газозафазных реакций происходит в результате того, что уменьшается упругость паров и (или) возрастает растворимость вещества по сравнению с существовавшей у органических соединений-предшественников.

Наличие значительного вклада вторичного органического аэрозоля в концентрацию ОА стимулировало разработку методики оценок распределения органических соединений между аэрозольной и газовой фазами. В этой связи суррогатные продукты окисления органических соединений разделялись ранее на две группы гидрофобных и гидрофильных соединений, в зависимости от того, в какой мере эти продукты имели тенденцию растворяться в органической или водной фазе соответственно. Предполагалось, что вслед за этим распределение суррогатов по фазам происходит только через посредство одного доминирующего механизма, определяемого молекулярными свойствами молекул-суррогатов. Классификация на гидрофобные и гидрофильные вещества основана на учете структурных и физических характеристик соединений. Как правило, для вторичных продуктов окисления, ввиду характерной для них низкой упругости паров и высокой полярности, типично существование родства по отношению как органической, так и водной фаз аэрозоля.

Р. Гриффин и др. [29] разработали новую полностью интерактивную модель гидрофобно-гидрофильного распределения органических компонентов между аэрозолем и газовой фазой, в которой обеспечивается сохранение массы, а также равновесия между: а) органической аэрозольной и газовой фазами; б) водной аэрозольной и газовой фазами; в) молекулярной и ионной формами перераспределяющихся компонентов в водной фазе. На основе использования новой модели в ее нульмерном варианте и разработанной в Калифорнийском технологическом институте (США) трехмерной модели с учетом химических процессов и переноса осуществлено численное моделирование процесса распределения компонентов между аэрозольной и газовой фазами. Главный результат расчетов состоит в обнаружении смещения распределения в сторону преобладания фазы органического аэрозоля и увеличения количества вторичного органического аэрозоля по сравнению с ранее полученными результатами.

2. Комплексные исследования аэрозоля

Разумеется, наибольший интерес вызывают комплексные исследования реальной совокупности различных типов аэрозоля. Подобные разработки становятся все более многочисленными и разнообразными.

П. Куинн и др. [55] обсудили результаты уникальной трехлетней серии одновременных измерений химических и оптических (поглощения и рассеяния) свойств аэрозоля, выполненных в Барроу (Аляска). Все эти результаты получены при относительной влажности воздуха $\leq 40\%$ и позволили детально проанализировать закономерности годового хода массовой концентрации аэрозоля, а также таких его компонентов, как морские соли, несолевые сульфаты (nss), метаносульфат или

MSA⁻, NH₄⁺ и nssK⁺, Mg⁺² и Ca⁺² для диапазонов субмикронных и супермикронных размеров.

Максимумы концентрации субмикронных фракций nssSO₄²⁻, NH₄⁺, nssK⁺, Mg⁺² и Ca⁺² имеют место зимой и ранней весной, что соответствует времени поступления устойчивой арктической дымки. Такой же годовой ход типичен для субмикронной фракции морского солевого аэрозоля, что обусловлено, по-видимому, влиянием дальнего переноса с Тихого океана. Максимум концентрации супермикронного морского солевого аэрозоля наблюдался летом и был связан с уменьшением протяженности морского ледяного покрова. Максимумы концентрации субмикронной и супермикронной фракций MSA⁻, зарегистрированные летом, можно объяснить сезонным возрастанием потока биогенного диметилсульфида из океана в атмосферу.

Анализ данных наблюдений массы аэрозоля и его различных компонентов показал, что в период с ноября по май до 80–90% массы аэрозоля составляли субмикронные ионизированные частицы и связанная с ними вода, причем доминирующими компонентами были морские соли и nssSO₄²⁻. Остальная часть массы эквивалентна доле ионизированной массы, наблюдавшейся в период июня–октября. В случае супермикронной фракции ионизированная масса аэрозоля и связанная с ней вода составляли до 60–80% общей массы аэрозоля в течение всего года при доминировании морского солевого аэрозоля.

Данные измерений рассеяния и поглощения радиации субмикронным аэрозолем на длине волны 550 нм, коэффициента Ангстрема на длинах волн 450 и 700 нм и альbedo однократного рассеяния на длине волны 550 нм выявили наличие годового хода всех этих величин. Обнаружение линейной корреляции между концентрацией морского солевого аэрозоля, nssSO₄²⁻ и коэффициентом рассеяния света позволяет сделать вывод о том, что ключевым фактором рассеяния служит зимой морской солевой аэрозоль, тогда как весной доминирует nssSO₄²⁻, а летом — оба эти типа аэрозоля. На основе вычислений множественной линейной регрессии между интенсивностью рассеяния света и концентрацией различных компонентов субмикронной фракции аэрозоля найдена эффективность рассеяния за счет различных компонентов (морской солевой аэрозоль, nssSO₄²⁻, остаточный компонент). В случае SO₄²⁻ эффективность рассеяния относительно неизменна в течение всего года при среднесезонных значениях, варьирующих от $(4,1 \pm 2,9)$ до $(5,8 \pm 1,0)$ м²/г, но для субмикронного морского солевого аэрозоля годового ход значителен: от $(1,8 \pm 0,37)$ до $(5,1 \pm 0,97)$ м²/г, а для остаточного аэрозоля — от $(0,21 \pm 0,31)$ до $(1,5 \pm 1,0)$ м²/г.

Измеренные значения концентрации неморского сульфатного аэрозоля nssSO₄²⁻ были сопоставлены с данными наблюдений в других точках Аляски: Покер Флэт (ракетный полигон), Национальный Парк Денали и Гомер за 1997–1998 гг. и 1998–1999 гг. в периоды, когда возникали явления

арктической дымки. Максимальные значения концентрации имели место в Барроу и уменьшались с широтой в последовательности Покер Флэт–Денали–Гомер, выявляя тем самым наличие меридионального градиента плотности арктической дымки.

Одним из наиболее трудных аспектов учета разнообразия оптических свойств аэрозоля является проблема свойств аэрозоля, имеющего смешанный состав. На основе комбинированного применения дифференциального анализатора подвижности (DMA) и оптического счетчика частиц (OPC) И. Хайнтценберг и др. [35] изучили оптические свойства аэрозоля смешанного состава по данным наблюдений в Цукубе (Япония). В среднем около 50% всех исследованных частиц были классифицированы как принадлежащие к категории оптически внешних смесей. Для определения интегральных свойств рассеяния субмикронным аэрозолем использованы совместные данные об оптических свойствах и микроструктуре аэрозоля. Полученные результаты показали, что на 71% значения коэффициента рассеяния аэрозоля обусловлены вкладом сульфата аммония. Однако в течение отдельных периодов времени эта доля уменьшалась до 41%. Важное значение имеет учет наличия несферических частиц, доля которых иногда достигает 50%.

Несмотря на острую актуальность получения информации об оптических свойствах аэрозоля, имеющиеся данные не более чем фрагментарны. Особенно это относится к комплексному показателю преломления (КПП) частиц аэрозоля и его зависимости от длины волны. Например, почти отсутствуют данные о КПП для типов частиц аэрозоля, состоящих из серной кислоты, тригидрата азотной кислоты, окиси алюминия, хлористого калия, сульфата аммония, а также для различных видов пылевого аэрозоля. На основе использования методики Фурье-спектроскопии при высоком спектральном разрешении М. Яржемски и др. [37] исследовали спектры поглощения и эмиссии в среднем ИК-диапазоне (длины волн 2000–20000 нм) для сульфата аммония (AMS: $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$), карбоната кальция (CAC: CaCO_3) и нитрата аммония (AMN: NH_4NO_3). Эти данные использованы с целью восстановления комплексного показателя преломления, причем главное внимание уделено определению мнимой части КПП для AMN. С учетом полученных результатов сделаны расчеты спектрального распределения радиации, рассеянной назад, имея в виду перспективы совершенствования методик аэрозольного лидарного зондирования.

Влияние атмосферного аэрозоля как загрязняющего атмосферу и климатообразующего компонента существенно зависит от фазового состояния частиц (жидких или твердых), их водосодержания, а также от распределения летучих компонентов между аэрозолем и газообразной фазой. Необходимы поэтому модели аэрозоля, пригодные для предвычислений состава и состояния аэрозоля в широком диапазоне изменений температуры и влажности воздуха. Хотя вполне допустимо предположение о наличии термодинамического равновесия, даже

в этом случае фазовое состояние частиц аэрозоля может быть достаточно сложным, поскольку: 1) существуют различные возможности формирования твердой фазы; 2) поведение жидкой фазы аэрозоля является, по-видимому, в сильной степени неидеальным при высокой концентрации раствора в условиях низкой температуры. Значительная часть массы аэрозоля состоит во многих случаях из неорганических электролитных соединений, которые претерпевают диссоциацию в воде, что приводит к образованию ионов.

На основе комбинированного рассмотрения уравнений для газообразной фазы (с учетом констант равновесного образования газообразной и твердой фазы) и алгоритма Гиббса минимизации свободной энергии А. Векслер и С. Клефт [65] разработали модель равновесного распределения фаз для неорганического атмосферного аэрозоля. Эта модель позволяет предвычислить водосодержание, фазовое состояние и распределение компонентов между аэрозольной и газообразной фазами при заданных ионном составе, температуре и относительной влажности. Функционирование модели характеризуется следующими диапазонами ее адекватности: температура от <200 до 328 К для подсистем ($\text{H}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NH}_3 - \text{Cl}^- - \text{Br}^- - \text{H}_2\text{O}$) и ($\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NH}_3 - \text{H}_2\text{O}$); 298,15 К в случае ($\text{H}^+ - \text{NH}_4^+ - \text{Na}^+ - \text{SO}_4^{2-} - \text{NH}_3 - \text{Cl}^- - \text{H}_2\text{O}$). Рассматриваемая модель не содержит каких-либо упрощающих предположений, позволяя учесть все возможные виды твердой фазы, в том числе различные формы гидратированных и двойных солей, которые принимались во внимание ранее. Получены значения постоянной закона Генри для H_2SO_4 в зависимости от температуры, и уточнен процесс растворимости HBr в водном растворе H_2SO_4 . Рассчитаны фазовые диаграммы для системы $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ в широком диапазоне температуры (до 210 К). Получены оценки вклада двойных солей в формирование городского неорганического аэрозоля. По-видимому, наиболее существенную роль играют двойные соли сульфата калия.

В период 4–14 апреля 2000 г. на научной станции Мельпитц, близ Лейпцига (Германия), был осуществлен полевой наблюдательный эксперимент INTERCOMP-2000 в рамках программы EUROTRAC-2 AEROSOL. Одна из целей этого эксперимента, осуществленного W. Маенхаут и др. [46], состояла в получении данных наблюдений для оценки возможности замыкания данных о покомпонентном химическом составе аэрозоля. Для этого производился забор проб аэрозоля одновременно на четыре фильтра: тонкий и грубый нуклепоровые поликарбонатные фильтры Gent PM10 и два кварцевых фибровых фильтра Ватмана QM-A.

Полученные пробы были подвергнуты анализу для определения распределения по массе 42 элементов с комбинированным применением методик индуцированной рентгеновской эмиссионной спектроскопии, нейтронного активационного анализа и ионной хроматографии. Анализ проб на кварцевых фильтрах сделан с целью определения содер-

жания органического и элементного углерода с помощью термическо-оптической трансмиссионной методики. Расчеты покомпонентного замыкания баланса массы различных компонентов аэрозоля сделаны отдельно для тонкодисперсной (PM₂, < 2 мкм) и грубой дисперсной (2–10 мкм) фракций аэрозоля. При этом учитывались 9 типов аэрозоля. В число главных компонентов грубодисперсной фракции входило вещество грунта, органический аэрозоль и нитраты. Доминирующими компонентами мелкодисперсной фракции являются органический аэрозоль, нитраты и сульфаты. Учетные компоненты позволяют объяснить 116 и 86% массы грубо- и тонкодисперсной фракций аэрозоля соответственно. Данные таблицы характеризуют детальное распределение различных компонентов аэрозоля по массе.

Средняя относительная весовая доля (%) и значения дисперсии массы различных компонентов аэрозоля для тонкодисперсной и грубодисперсной фракций

Тип аэрозоля	Весовая доля	
	< 2 мкм	2–10 мкм
Органический аэрозоль	26 ± 7	32 ± 11
Элементный углерод	3,2 ± 1,2	3,5 ± 1,7
Сульфаты	17 ± 4	10 ± 7
Аммоний	10 ± 2	5,7 ± 3,8
Нитраты	25 ± 6	18 ± 9
Морская соль	1,5 ± 1,3	11 ± 11
Почвенный компонент	3,2 ± 1,8	36 ± 12
Малые элементы	0,3 ± 0,1	0,3 ± 0,1
Дым	0,4 ± 0,2	0,1 ± 0,3
<i>Сумма</i>	86 ± 4	116 ± 19

Важное место в комплексных исследованиях атмосферного аэрозоля занимают разработки, посвященные изучению продуктов выбросов в атмосферу, обусловленных самолетами.

В период 1994–1999 гг. была осуществлена серия полевых наблюдательных экспериментов SULFUR 1–7 с целью исследований образования шлейфов продуктов выбросов, обусловленных самолетами, и последующего формирования инверсионных следов (ИС) и частиц аэрозоля при различном содержании серы в авиационном топливе (FSC) в пределах от 2 до 5500 мкг/г, а также для различных летных условий и типов самолетов (ATTAS, A310, AA340, B707, B747, B737, DC8, DC10). У. Шуманн и др. [596] обсудили полученные результаты, включая седьмой этап программы SULFUR-7.

Измерения доли топливной серы ϵ , превращающейся в серную кислоту, дали значения в пределах 0,34–4,5% (в случае более старых двигателей MK501) и (3,3±1,8)% (более новые двигатели CFM56-3B1). При низком уровне FSC величина ϵ оказывается значительно меньше, чем это определяется объемом летучих частиц в продуктах выбросов. Если FSC ≥ 100 мкг/г, а для ϵ используются измеренные значения, то пары серной кислоты оказываются наиболее существенным предшественником летучих аэрозолей, возникающих в самолетном шлейфе загрязнений, обусловленных современными авиационными двигателями.

Согласно данным измерений характеристик аэрозоля в различных условиях, значения ϵ варьируют в пределах 0,5–10% в зависимости от типа двигателя и условий полетов. Число частиц в шлейфах различных дозвуковых самолетов может изменяться от $2 \cdot 10^{14}$ до $3 \cdot 10^5 \text{ кг}^{-1}$ в случае нелетучих частиц (это главным образом частицы черного углерода или сажи) и возрастает до $2 \cdot 10^{17} \text{ кг}^{-1}$ для летучих частиц размером более 1,5 нм при возрасте шлейфа порядка нескольких секунд. Значительную долю массы продуктов выбросов составляют частицы кемийонов (CI), образующиеся при сгорании керосина. CI включают вещества, содержащие серу и органические компоненты. Концентрация частиц кемийонов у выхода из сопла двигателей достигает почти 10^9 см^{-3} .

Измерения обнаружили положительные и отрицательные ионы CI с массой, превышающей иногда 8500 а. е. массы. Измеренное число летучих частиц невозможно объяснить на основе теории бинарной однородной нуклеации, но несомненно, что оно тесно связано с числом кемийонов. Число ледяных частиц в молодых ИС близко к числу сажевых частиц при низком уровне FSC и увеличивается по мере роста FSC. Изменение числа сажевых частиц и уровня FSC оказывает лишь слабое влияние на пороговую температуру образования инверсионных следов, которая изменяется меньше, чем на 0,4 К. Хотя воздействие сажи и конденсируемого вещества на образование частиц ИС изучено относительно хорошо, остается далеким от понимания воздействие частиц ИС на облака и химические процессы в атмосфере. Именно эта проблематика должна занять главное место в дальнейших исследованиях. Такого рода целям служит осуществляемый при поддержке Европейского Союза проект INCAA по изучению межполушарных различий свойств перистых облаков, обусловленных влиянием выбросов от самолетов.

Как уже отмечалось, атмосферный аэрозоль представляет собой смесь многих компонентов, которыми являются, в частности, неорганические кислоты (например, H_2SO_4 , HNO_3), их соли (в том числе $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4NO_3) и вода. Поскольку значительная часть компонентов является в высшей степени гигроскопичной, масса содержащейся в частицах аэрозоля воды часто превосходит их сухую массу, особенно в условиях влажной нижней тропосферы. Многокомпонентность состава атмосферного аэрозоля до сих пор не учитывается в глобальных моделях химических процессов в атмосфере и в моделях климата, поскольку это требует сложных расчетов, связанных с большими затратами машинного времени.

С. Метцгер и др. [48] предложили эффективную модель для расчета распределения между аэрозольной и газообразной фазами для полетучих компонентов неорганического аэрозоля, которая может быть использована как блок, описывающий химические процессы в глобальной атмосфере в моделях климата. Главную роль в новой аэрозольной модели играет новая методика учета

равновесного распределения газ/аэрозоль в рамках приближенной аэрозольной модели EQSAM.

На основе совместного использования моделей EQSAM (распределение газовой и аэрозольной фаз) и ТМЗ (глобальная модель химических процессов в атмосфере с учетом переноса) С. Метцгер и др. [48] осуществили численное моделирование с целью анализа закономерностей распределения вещества между многокомпонентным аэрозолем и соответствующими газовыми компонентами (прежде всего это относится к водяному пару). Расчеты показали, что соотношение между аэрозольной и газообразной фазами оказывает сильное влияние на газофазные концентрации при относительно низкой температуре. В течение всего года ночью, а также круглосуточно зимой рассчитанная концентрация аэрозоля (включая содержащуюся в его частицах воду) оказывается значительно более высокой, если учесть распределение фаз газ/аэрозоль. Это происходит потому, что газообразная азотная кислота вблизи подстилающей поверхности часто нейтрализуется аммонием и, таким образом, становится практически полностью сконцентрированной в аэрозольной фазе в виде нитрата аммония NH_4NO_3 . Подобный аэрозоль имеет более продолжительное время жизни в атмосфере, чем его газы-предшественники NH_3 и HNO_3 и поэтому может претерпевать перенос на большие расстояния (например, из Индии в Африку и Европу).

Такого рода выводы на основе результатов численного моделирования требуют, однако, проверки путем сравнения с данными наблюдений. Сопоставление с данными наземных наблюдений ограниченного объема подтвердили реалистичность рассматриваемой модели в случае аммоний – сульфат – нитрат – водного аэрозоля в условиях относительно загрязненной атмосферы, когда важную роль играет нитрат аммония. В удаленных (фоновых) регионах, где расчеты занижают суммарную концентрацию аэрозоля, необходимо принимать во внимание такие другие его разновидности, как морской солевой аэрозоль, минеральная пыль и органические соединения. В работе [48] показано, что принятые в модели предположения относительно турбулентного перемешивания и выбор пространственного разрешения оказывают более существенное воздействие на результаты численного моделирования характеристик аэрозоля, чем упрощения, связанные с использованием модели EQSAM.

Одним из наиболее стабильных источников образования частиц аэрозоля в атмосфере является механизм газофазных процессов трансформации малых газовых компонентов в частицы с участием паров серной кислоты (целый ряд фактов указывает на существование высокой корреляции между H_2SO_4 и вновь образовавшимися частицами). Возможным ключевым участником подобной трансформации является также аммиак. Д. Хансон и Ф. Эйзеле [34] выполнили лабораторные измерения в проточной кювете концентрации ионно-молекулярных кластеров HSO_4^- (H_2SO_4) $_{n-1}$ (NH_3) $_m$, соответствующих нейтральным компонентам

(H_2SO_4) $_n$ (NH_3) $_m$, для значений n от 2 до 6 и m от 0 до $n - 1$ при температуре до 285 К. Внутри кюветы происходило образование кластеров в смеси паров воды, серной кислоты и аммиака (при отсутствии аммиака кластеры не возникали). Типичные значения концентрации NH_3 и H_2SO_4 составляли $2 \cdot 10^6 \text{ см}^{-3}$, что соответствует отношению смеси около 100 трил $^{-1}$ (по объему) при нормальном атмосферном давлении. Оценки концентрации кластеров, образующихся в этих условиях, дали значения порядка 10^6 см^{-3} . По-видимому, каждый кластер, который способен участвовать в образовании частицы аэрозоля, содержит две молекулы H_2SO_4 при температуре 275 К. Полученные результаты согласуются с известным фактом образования новых частиц аэрозоля из кластеров $(\text{H}_2\text{SO}_4)_2\text{NH}_3$.

Последние годы отмечены возрастающим интересом к наночастицам в атмосфере (НЧ), который определяется двумя обстоятельствами: 1) НЧ предшествуют образованию в атмосфере более крупных частиц аэрозоля, оказывающих существенное воздействие на климат; 2) загрязняющие атмосферу НЧ очень важны как фактор влияния на здоровье человека. Кроме того, НЧ участвуют в гетерогенных химических реакциях, обуславливающих изменения химического состава атмосферы. В химии, физике и материаловедении НЧ определяются как частицы таких размеров, свойства которых отличаются от свойств составляющего их вещества. Однако в исследованиях атмосферного аэрозоля НЧ определяются как частицы диаметром меньше 50 нм. Крупные частицы аэрозоля нередко обладают наноструктурой, которая проявляется в виде агломератов минеральных зерен, сажевых сферул поверхностных пленок и оказывают влияние на различные свойства аэрозоля. Так, например, специфика наноструктур влияет, по-видимому, на усвоение воды частицами посредством капиллярной конденсации, а жидкие поверхностные пленки воздействуют на ход гетерогенных химических процессов. К. Анастасио и С. Мартин [12] сделали подробный обзор имеющейся информации о наночастицах в атмосфере, особенно с точки зрения процессов их образования и роста, химических, физических и механических свойств.

В контексте оценок воздействия аэрозоля на климат особое внимание привлекают исследования влияния аэрозоля на процессы образования облаков.

По данным наблюдений летом (15 июля – 24 августа 1996 г.) К. Лек и др. [40] изучили химический состав и источники, а также механизмы образования облачных ядер конденсации (ОЯК) над паковыми льдами в Арктике. (Наблюдения сделаны на борту ледокола «Одэн», в основном севернее 85° с.ш.). Показано, что спустя примерно 2 сут перемещения воздуха над ледяным покровом выявляется наличие двух локальных источников ОЯК: 1) частиц, возникающих при «взрывании» пузырьков воздуха над открытой взволнованной поверхностью воды между ледяными полями; 2) частиц, достигающих размеров ОЯК путем усвоения продуктов окисления диметилсульфида (DMS).

Согласно ряду исследований наиболее существенным источником соединений серы в удаленной морской атмосфере является DMS, образующийся в океане под воздействием биологических процессов и выбрасываемый океаном в атмосферу, где происходит его газофазная трансформация в частицы ОЯК. Необычная стабильность счетной концентрации ОЯК в удаленных морских районах определяет необходимость поиска также другого источника, поддерживающего подобную стабильность, поскольку для функционирования как ОЯК частицы должны иметь диаметр не менее 60 нм, но, по видимому, лишь небольшое число частиц газофазного происхождения может достичь таких размеров за время их жизни в пограничном слое атмосферы.

Следует поэтому думать, что значительная часть аэрозоля образуется в результате «взрывания» пузырьков воздуха, в процессе образования которых происходил захват морских солей растворимых органически поверхностно активных соединений и других примесей. Два механизма определяют образование частиц аэрозоля при упомянутых «взрывах»: 1) возникновение частиц как фрагментов покрывающей пузырьки пленки («пленочные капли» — ПК); 2) образование частиц при испарении капель, возникших при выбросах капель в атмосферу («струйные капли» — СК).

Частицы первой из упомянутых категорий характеризуются экспоненциальной зависимостью от преобладающей скорости ветра. При этом образование ПК слабее зависит от скорости ветра, чем образование СК. Наличие повышенной концентрации ПК при скорости ветра меньше 5 м/с свидетельствует о возможности существования иного механизма образования пузырьков воздуха, кроме ветрового, который функционирует наиболее интенсивно в условиях ясной погоды днем и при таянии льдов.

СК состоят главным образом из органических компонентов, но содержание их морского солевого компонента увеличивается при скорости ветра более 12 м/с, составляя большую часть как массы, так и счетной концентрации частиц аэрозоля. Мода СК состоит преимущественно из морских солей и вносит значительный вклад в суммарную массу частиц аэрозоля уже при скорости ветра >5 м/с. Однако мелкодисперсный «струйный» аэрозоль содержит значительное (и изменчивое) количество органических соединений. В условиях наиболее обычного интервала скорости ветра (5–12 м/с) доминирующими в популяции ОЯК являются частицы, состоящие из соединений серы.

Измеренные значения счетной концентрации ОЯК были, в среднем, меньше, чем можно было бы ожидать в случаях сульфатного или морского солевого состава и наблюдаемой микроструктуры аэрозоля. Можно поэтому считать, что другие (вероятно, органические) компоненты подавляют нуклеационную способность частиц. Однако в условиях ясной погоды днем в большинстве случаев счетная концентрация ОЯК превосходила предсказанную с учетом сульфатного состава аэрозоля и его на-

блюдаемой микроструктуры. Важными задачами последующих разработок должны стать оценка роли органического компонента аэрозоля и исследования его взаимодействия с неорганическим компонентом.

Важный аспект многокомпонентности аэрозоля связан с его ролью в гетерогенных химических реакциях на поверхности частиц аэрозоля, которые оказывают существенное воздействие на концентрацию в атмосфере различных малых газовых компонентов.

В условиях арктического морского пограничного слоя атмосферы часто возникают события спада (низкого уровня отношения смеси) содержания озона во время полярного восхода Солнца. Предполагалось, что спад озона обусловлен совокупностью газофазных реакций с участием атома брома. Газообразные Br₂ и BrCl образуются в результате реакции NOBr с морской солью или ледяными частицами, а затем претерпевают фотолиз с последующим образованием атома галогена. В настоящее время гетерогенные реакции на поверхности частиц морских солей с участием галогенов рассматриваются как важный механизм разрушения озона в МПСА весной. В процессах разрушения озона участвуют также органические соединения и галогены. Было замечено, что события спада содержания озона сопровождаются уменьшением концентрации неметановых углеводородных соединений и изменением их состава.

Исследования химического состава арктического аэрозоля показали, что концентрация дикарбоксильных кислот с короткими цепями возрастает в 5–20 раз в марте–апреле по сравнению с предшествующими месяцами полярной зимы. Подобные результаты свидетельствуют о том, что низкомолекулярные карбоксильные кислоты образуются посредством интенсивного фотохимического окисления летучих органических соединений, которые претерпевают дальний перенос и накапливаются в арктической атмосфере в период полярной зимы. Между концентрациями карбоксильных кислот и аэрозольного брома в арктическом аэрозоле была обнаружена высокая положительная корреляция. Это означает, что образование подобных кислот связано с химией галогенов. Такого рода вывод подтверждается обнаружением содержащих бром и хлор янтарных (succinic) кислот в морском аэрозоле над Тихим океаном в северном полушарии.

С целью лучшего понимания связи между химическими процессами с участием дикарбоксильных кислот и галогенов М. Нарукава и др. [50] выполнили химические анализы проб аэрозоля, полученных в рамках полевого наблюдательного эксперимента ALERT-2000 в условиях полярной ночи и во время полярного восхода Солнца. Были впервые сделаны измерения концентрации таких галогенированных дикарбоксильных кислот, как бромомалоничная (Br-C₃), хлоросаккиническая (Cl-C₄) и бромосаккиническая (Br-C₄) зимой (в феврале) и в марте–апреле 2000 г. в Алерте (Канада: 82°27' с.ш., 62°32' з.д.).

Наблюденные значения концентрации различных кислот весной составили (в $\text{нг}/\text{м}^3$): 0,11–0,68 ($\text{Br}-\text{C}_3$); 0,04–0,10 ($\text{Cl}-\text{C}_4$); 0,12–0,20 ($\text{Br}-\text{C}_4$). Концентрация $\text{Br}-\text{C}_3$ возрастала в период с конца апреля до начала мая, тогда как концентрация $\text{Cl}-\text{C}_4$ в это время уменьшалась. Концентрация $\text{Br}-\text{C}_4$ достигла максимального уровня в средней части периода наблюдений. Обнаружена сильная отрицательная корреляция ($R = -0,98$) между значениями концентрации $\text{Br}-\text{C}_3$ и $\text{Cl}-\text{C}_4$. В течение рассматриваемого промежутка времени происходило возрастание концентрации метаносульфоничной кислоты (MSA), но уменьшение концентрации иона Cl^- . Сильной положительной корреляцией характеризуются значения концентрации $\text{Cl}-\text{C}_4$ и Cl^- ($R = 0,99$), а также $\text{Br}-\text{C}_3$ и MSA ($R = 0,96$). Подобные результаты указывают на то, что $\text{Br}-\text{C}_3$ имеет главным образом биогенное происхождение, тогда как $\text{Cl}-\text{C}_4$ является вторичным продуктом гетерогенных реакций на поверхности частиц морских солей. Анализ спутниковых изображений, характеризующих сплоченность морского ледяного покрова, и результатов вычислений «обратных» траекторий воздушных масс показал, что имел место дальний перенос содержащего галогенированные дикарбоксильные кислоты аэрозоля над точкой, в которой производился забор проб аэрозоля, из региона покрытого льдами (при наличии полыней и разводий) Арктического океана.

Химический состав и физическое состояние (например, жидкое или кристаллическое) частиц атмосферного аэрозоля оказывают существенное влияние на их оптические свойства, химическую активность и время жизни в атмосфере. Поэтому учет фазового состояния частиц имеет очень важное значение для численного моделирования воздействия аэрозоля на процессы в атмосфере. Хотя для решения соответствующих задач были созданы различные термодинамические модели, их использование серьезно осложняется при понижении относительной влажности, когда трудно моделировать динамику фазы частиц ввиду преобладания метастабильности фазового состояния, обусловленной медленностью кинетики нуклеации.

Результаты исследований отдельных частиц аэрозоля (особенно с применением масс-спектрометрии) выявили сложность состава частиц. Частицы одного из характерных типов представляют собой нерастворимые компоненты земной коры, покрытые растворимыми электролитами. Примером нерастворимых компонентов служат частицы минеральной пыли в пустынях Гоби и Сахара. Отмеченные обстоятельства стимулировали лабораторные исследования влияния включений из минеральной пыли на фазу частиц (например, путем гетерогенной нуклеации). В частности, была выполнена серия разработок, посвященных процессам образования частиц аэрозоля, представляющих собой нерастворимые включения из минеральной пыли, покрытые жидким сульфатом аммония. Было показано, в частности, что присутствие нерастворимого компонента обеспечивает наличие поверхно-

сти, которое ведет к значительному уменьшению критического пересыщения, необходимого для кристаллизации сульфата аммония.

Д.-Х. Хан и др. [33] обсудили дальнейшие результаты исследований образования частиц из минеральной пыли, покрытой нитратом аммония, который представляет собой типичный компонент состава частиц атмосферного аэрозоля и имеет главным образом антропогенное происхождение. С этой целью выполнены лабораторные эксперименты в проточной кювете для изучения влияния относительной влажности и включений минеральной пыли на физическое состояние частиц из $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$. Показано, что в случае чисто жидких частиц эфлоресценция отсутствует, но возникает при наличии минеральных включений диаметром 150–400 нм, если RH составляет 3–10% при температуре 298 К. Покрытие слоем $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{H}_2\text{O}$ осуществлялось при выборе в качестве включений гематита ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$), корунда ($\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$), муллита ($\text{Al}_6\text{Si}_2\text{O}_{13}$) и аморфного кремния (am-SiO_2) с применением методики испарения-конденсации с последующей нейтрализацией с помощью NH_3 . Степень внутренней перемешанности изменяется в пределах 7–27% в зависимости от диаметра частиц минеральной пыли.

Анализ хода выполненных экспериментов показал, что функционирует механизм гетерогенной нуклеации с последующими хемосорбцией нитрата на поверхности окисленных минералов и образованием кристаллического NH_4NO_3 . В реальных атмосферных условиях содержащие нитрат частицы можно разделить на две подгруппы соответственно их гигроскопическим свойствам. Поскольку гетерогенная химия и радиационные свойства сложных частиц сильно зависят от их физического состояния, свойства воздушных масс, содержащих нитратные частицы, сильно изменяются при наличии минеральной пыли.

В. Рикард и др. [56] обсудили результаты наблюдений микроструктуры и состава атмосферного аэрозоля (главные ионы, некоторые органические кислоты и минеральные компоненты), выполненных при помощи 12-ступенчатых импакторов на севере Финляндии (Севеттиярви: $69^\circ 35'$ с.ш., $28^\circ 50'$ в.д., 130 м над уровнем моря) летом 1997 и 1998 гг., а также зимой 1997/98 г. Анализ полученных проб сделан с учетом их морского или континентального происхождения. Модельные параметры (аэродинамический диаметр и дисперсия) найдены по данным о микроструктуре каждого из компонентов аэрозоля. В основном исследованный аэрозоль характеризуется наличием двух субмикронных мод (конденсационная ($0,30 \pm 0,05$) мкм и капельная ($0,65 \pm 0,15$) мкм мода) и одной или двух супермикронных мод (первая из них (3,5–4,5 мкм) связана с морскими компонентами аэрозоля, а вторая (5–6 мкм) — с минеральными компонентами). Состав аэрозоля определяется как внешняя смесь nss (неморского) сульфата, аммония и органических кислот в субмикронных модах. Аэрозоль супермикронных мод представляет собой

смесь nss-сульфата, аммония, нитрата и органических кислот с компонентами морского и континентального происхождения. Летом и зимой доля массы супермикронной фракции, как правило, уменьшается при переходе от морских к континентальным воздушным массам.

Анализ данных о глобальном распределении аэрозольной оптической толщины, полученных путем спутникового дистанционного зондирования, выявил наличие крупномасштабных сезонных шлейфов аэрозольных загрязнений, протянувшихся в сторону океана от различных континентов. Так, например, с марта по май подобный шлейф распространяется на восток от континента Азии в сторону Тихого океана. В период зимнего муссона (декабрь—апрель) формируется шлейф, расположенный над Индийским океаном, распространяющийся от юго-западного побережья Индии. В летние месяцы (июнь—август) возникает аэрозольный шлейф, начинающийся в восточной части территории США и пересекающий Атлантический океан. Весной и летом возникает и противоположно направленный шлейф из Европы на акваторию Северной Атлантики.

Поскольку спутниковые данные не содержат информации о микроструктуре, химическом составе и оптических свойствах аэрозоля, возникает необходимость прямых (*in situ*) измерений соответствующих характеристик, что отчасти было осуществлено путем полевых наблюдательных экспериментов в рамках программ ACE-1 и 2 (шлейф европейского происхождения), INDOEX (поступление аэрозоля с индийского субконтинента), ACE-Asia («азиатский» шлейф), TARFOX (аэрозольно обусловленное радиационное возмущающее воздействие за счет североамериканского шлейфа) и NEAQS (исследования качества воздуха в Новой Англии).

П. Куинн и Т. Бейтс [57] предприняли анализ части полученных результатов с их классификацией на категории «морских» (данные судовых измерений в условиях воздушных масс, которые находились вне контакта с континентами на протяжении не менее 5 сут), а также «континентальных», «загрязненных» и «загрязненных пылью» (в последних трех случаях имеются в виду воздушные массы, которые подвергались воздействию континентальных источников загрязнений в течение периода меньше 3 сут по отношению к моменту наблюдений). Полученные результаты свидетельствуют о том, что в условиях удаленной морской атмосферы доминирующий вклад в массу аэрозоля и ослабление света вносит суб- и супермикронный морской солевой аэрозоль. Оказалось, что аэрозоль, связанный с выбросами океаном диметилсульфида — DMS (nssSO_4^{2-}), не вносит существенного вклада, а DMS не играет существенной роли в образовании новых частиц аэрозоля в морском пограничном слое атмосферы, но способствует росту уже существующих частиц и нуклеации новых частиц в свободной тропосфере.

Обсуждаемые результаты отображают значительное разнообразие типов аэрозоля. Существенная и изменчивая часть субмикронного аэрозоля не является сульфатной, включая значительное количество $\text{nssSO}_4^{2-} + \text{NH}_4^+$, а также элементного (ЕС) и органического углерода, что имеет важное значение для корректного определения оптических свойств аэрозоля. В воздушных массах, поступающих с Индийского субконтинента, наиболее высокой концентрацией субмикронного аэрозоля и долей массы характеризовался ЕС, который является поглощающим в видимой области спектра. ЕС обуславливает усиление ослабления поступающей к подстилающей поверхности солнечной радиации, но, с другой стороны, может приводить к испарению облаков в МПСА, что затрудняет оценки влияния ЕС на РВВ.

Аэрозольный шлейф, образующийся под воздействием выбросов в восточном регионе США, сходен по своим свойствам (масса аэрозоля, АОТ, экстинкция) с индийским и азиатским шлейфами. По данным TARFOX и NEAQS, концентрация ОС в случае североамериканского шлейфа оказалась более высокой, чем в условиях азиатского шлейфа, а значения АОТ для этих шлейфов сравнимы. Аэрозоль азиатского шлейфа является (в отличие от ожиданий) слабо поглощающим. Среднее значение альбедо однократного рассеяния составило $0,94 \pm 0,03$.

Заключение

Не вызывает сомнений, что главная проблема дальнейших исследований состоит в осуществлении полевых наблюдательных программ и теоретических исследований с целью достижения адекватного понимания свойств различных типов аэрозоля и их вкладов в протекание разнообразных процессов в атмосфере (формирование химического состава, влияние на климат и др.). В контексте климатической проблематики исключительно важное значение имеет разработка методики интерактивной параметризации глобальной динамики аэрозоля в моделях климата. Очевидно, что достижение этой цели не является делом ближайшего будущего.

1. Бородулин А.И., Сафатов А.С., Марченко В.В., Шабанов А.Н., Белан Б.Д., Панченко М.В. Высота и сезонная изменчивость концентрации биогенной компоненты тропосферного аэрозоля юга Западной Сибири // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 5–6. С. 422–425.
2. Бородулин А.И., Сафатов А.С., Белан Б.Д., Панченко М.В. О статистике концентрации тропосферного биоаэрозоля юга Западной Сибири // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 5–6. С. 519–522.
3. Горчаков Г.И., Шукуров К.А. Флуктуации концентрации субмикронного аэрозоля в конвективных условиях // Изв. РАН. Физ. атмосф. и океана. 2003. Т. 39. № 1. С. 85–97.
4. Кондратьев К.Я. (ред.) Аэрозоль и климат. Л.: Гидрометеопиздат, 1991. 542 с.
5. Кондратьев К.Я. Арктическая окружающая среда. 1. Концептуальные аспекты // Изв. Рус. геогр. о-ва. 2002. Т. 134. Вып. 5. С. 1–10.

6. Кондратьев К.Я. Арктическая окружающая среда. 2. Перспективы исследований // Изв. Рус. геогр. о-ва. 2002. Т. 135. Вып. 6.
7. Кондратьев К.Я. Биогенный аэрозоль в атмосфере // Оптика атмосф. и океана. 2001. Т. 14. № 3. С. 171–179.
8. Кондратьев К.Я. Аэрозоль как климатообразующий компонент атмосферы. 1. Физические свойства и химический состав // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 2. С. 123–146.
9. Крапивин В.Ф., Кондратьев К.Я. Глобальные изменения окружающей среды: эконоинформатика. СПб.: НИХИ СПбГУ, 2002. 721 с.
10. Сафатов А.С., Андреева И.С., Анкилов А.Н., Бакланов А.М., Белан Б.Д., Бородулин А.И., Буряк Г.А., Иванова Н.А., Куценогий К.П., Макаров В.И., Марченко В.В., Марченко Ю.В., Ольхин С.Е., Панченко М.В., Петроценко В.А., Пьянков О.В., Резникова И.К., Сергеев А.Н. Доля биогенной компоненты в атмосферном аэрозоле на юге Западной Сибири // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 5–6. С. 532–536.
11. Тематический выпуск «Аэрозоли Сибири» / Под ред. д.ф.м.н. М.В. Панченко // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 5–6. С. 405–559.
12. Anastasio C., Martin S.T. Atmospheric nanoparticles // Rev. Miner. and Geochem. 2001. V. 44. P. 293–349.
13. Ansmann A., Wagner F., Müller D., Althausen D., Herber A., von Hoyningen-Huene W., Wandinger U. European pollution outbreaks during ACE-2: Optical particle properties inferred from multiwavelength lidar and star-Sunphotometry // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 15. P. AAC8/1–AAC8/14.
14. Bishop J.K.B., Davis R.E., Sherman J.T. Robotic observations of dust storm enhancement of carbon biomass in the North Pacific // Science. 2002. V. 298. N 5594. P. 817–821.
15. Bokoye A.I., Royer A., O'Neill N.T., McArthur L.J.B. A North American Arctic aerosol climatology using ground-based sunphotometry // Arctic. 2002. V. 55. N 3. P. 215–228.
- 15a. Boucher O., Pham M. History of sulfate aerosol radiative forcings // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29. N 9. P. 2211–2214.
16. ten Brink H.M., Puxbaum H., Maenhaut W., Putaud J.-P., Baltensperger U., Maller K. Challenges in sampling and analysis of aerosol carbon – a central research topic in the EUROTRAC-2 AEROSOL Subproject // Eurotrac Newslett. Winter 2002/2003. N 24. P. 26–30.
17. Brooks S.D., Wise M.E., Cushing M., Talbart M.A. Deliquescence behavior of organic/ammonium sulfate aerosol // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29. N 19. P. 23/5–23/4.
18. Chameides W.L., Luo C., Saylor R., Streets D., Huang Y., Bergin M., Giorgi F. Correlation between model-calculated anthropogenic aerosols and satellite-derived cloud optical depths: Indication of indirect effect? // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 10. P. AAC2/1–AAC2/17.
19. Chameides W.L., Bergin M. Soot takes center stage // Science. 2002. V. 297. P. 2214–2215.
20. Climate Change 2001: The Scientific Basis. Contribution of WG 1 to the Third Assessment Report of the IPCC / Ed. by Houghton J.T., Ding Y., Griggs D.J., Noguera M., van der Uden P.J., Dai X., Maskell K., Johnson C.A. Cambridge University Press, 2001. 892 p.
21. Colarco P.R., Toon O.B., Torres O., Rasch P.J. Determining the UV imaginary index of refraction of Saharan dust particles from Total Ozone Mapping Spectrometer data using a three-dimensional model of dust transport // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 16. P. AAC4/1–AAC4/18.
22. Cooke W.F., Ramaswamy V., Kasibhatla P. A general circulation model study of the global carbonaceous aerosol distribution // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 16. P. ACH2/1–ACH2/32.
- 22a. Dibb J.E., Talbot R.W., Seid G., Jordan C., Scheuer E., Atlas E., Blake N.J., Blake D.R. Airborne sampling of aerosol particles: Comparison between surface sampling at Christmas Island and P-3 sampling during PEM-Tropics B // J. Geophys. Res. D. 2003. V. 108. N 2. P. PEM2/1–PEM2/17.
23. Dubovik O., Holben B.N., Lapyonok T., Sinyuk A., Mishchenko M.I., Yang P., Slutsker I. Non-spherical aerosol retrieval method employing light scattering by spheroids // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29. N 10. P. 54/1–54/4.
24. Fortin T.J., Shilling J.E., Tolbert M.A. Infrared spectroscopic study of the low-temperature phase behavior of ammonium sulfate // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 10. P. AAC4/1–AAC4/10.
- 24a. Franke K., Ansmann A., Müller D., Althausen D., Ventkataraman C., Reddy M.S., Wagner F., Scheele R. Optical properties of the Indo-Asian haze layer over the tropical Indian Ocean // J. Geophys. Res. D. 2003. V. 108. N 2. P. AAC6/1–AAC6/17.
- 24b. Ginoux P. Effects of nonsphericity on mineral dust modeling // J. Geophys. Res. D. 2003. V. 108. N 2. P. AAC3/1–AAC3/10.
25. Glantz P., Noone K.J., Osborne S.R. Scavenging efficiencies of aerosol particles in marine stratocumulus and cumulus clouds // Quart. J. Roy. Meteorol. Soc. 2003. V. 129. Part A. N 590. P. 1329–1350.
26. Ginoux P., Chin M., Tegen I., Prospero J.M., Holben B., Dubovik O., Lin S.-J. Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART Model // J. Geophys. Res. D. 2001. V. 106. N 17. P. 20255–20274.
27. Hansen J., Ruedy R., Sato M., Imhoff M., Lawrence W., Easterling D., Peterson T., Karl T. A closer look at United States and global surface temperature change // J. Geophys. Res. D. 2001. V. 106. N 20. P. 23947–34961.
28. Hansen J., Sato M., Nazarenko L. et al. Climate forcings in Goddard Institute for Space Studies SI2000 simulations // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 18. P. Acl 2–1–2–37.
29. Griffin R.J., Dabdub D., Seinfeld J.H. Secondary organic aerosol. 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 17. P. AAC3/1–AAC3/26.
30. Griffin R.J., Nguyen K., Dabdub D., Seinfeld J.H. A coupled hydrophobic-hydrophilic model for predicting secondary organic aerosol formation // J. Atmos. Chem. 2003. V. 44. N 2. P. 171–190.
31. Griffin R.J., Dabdub D., Kleeman M.J., Fraser M.P., Cass G.R., Seinfeld J.H. Secondary organic aerosol. 3. Urban/regional scale model of size and composition-resolved aerosol // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 17. P. AAC5/1–AAC5/14.
32. Grini A., Zender C.S., Colarco P.R. Saltation Sandblasting behavior during mineral dust aerosol production // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29. N 18. P. 15/1–15/4.

33. Han J.-H., Hung H.-M., Martin S.T. Size effect of hematite and corundum inclusions on the efflorescence relative humidities of aqueous ammonium nitrate particles // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 9–10. P. AAC3/1–AAC3/10.
34. Hanson D.R., Eisele F.L. Measurement of pre-nucleation molecular clusters in the NH₃, H₂SO₄, H₂O system // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 12. P. AAC10/1–AAC10/18.
35. Heintzenberg J., Okada K., Luo B.P. Distribution of optical properties among atmospheric submicrometer particles of given electrical mobilities // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 11. P. AAC2/1–AAC2/10.
36. Hicks B.B., Artz R.S., Meyers T.P., Hosker R.P., Jr. Trends in the eastern U.S. sulfur air quality from the Atmospheric Integrated Research Monitoring Network // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 12. P. ACH6/1–ACH6/12.
- 36a. Holben B.N., Tanrı D., Smirnov A., Eck T.F., Slutsker I., Abuhassan N., Newcomb W.W., Schafer J.S., Chatenet B., Lavenu F., Kaufman Y.J., Vande Castelle J., Setzer A., Markham B., Clark D., Frouin R., Halthore R., Karneli A., O'Neill N.T., Pietrac C., Pinker R.T., Voss K., Zibordi G. An emerging ground-based aerosol climatology: Aerosol optical depth from AERONET // *J. Geophys. Res. D.* 2001. V. 106. N 11. P. 12067–12097.
37. Jarzembski M. A., Norman M.L., Fuller K.A., Srivastava V., Cutten D.R. Complex refractive index of ammonium nitrate in the 2–20 μm spectral range // *Appl. Opt.* 2003. V. 42. N 6. P. 922–930.
38. Kerkweg A., Wurzler S., Reisin T., Bott A. On the cloud processing of aerosol particles: An entraining air-parcel model with two-dimensional spectral cloud microphysics and a new formulation of the collection kernel // *Quart. J. Roy. Meteorol. Soc.* 2003. V. 129 (in print).
39. Kondratyev K.Ya., Galindo I. Volcanic Activity and Climate. A. Deepak Publ. Co., Hampton, VA. 1997. 382 p.
- 39a. Laskin A., Caspar D.J., Wang W., Hunt S.W., Cowin J.P., Colson S.D., Finlayson-Pitts B.J. Reactions at interfaces as a source of sulfate formation in sea-salt particles // *Science.* 2003. V. 301. N 5631. P. 340–344.
40. Leck C., Norman M., Bigg E.K., Hillamo R. Chemical composition and sources of the high Arctic aerosol relevant to cloud formation // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 12. P. AAC1/1–AAC1–17.
41. Lee J.H., Yoshida Y., Turpin B.J., Hopke P.K., Poirrot R.L., Liou P.J., Oxley J.C. Identification of sources contributing to Mid-Atlantic regional aerosol // *J. Air and Waste Manag. Assoc.* 2002. V. 52. P. 1186–1205.
42. Lesins G., Chylek P., Lohmann U. A study of internal and external mixtures scenarios and its effect on aerosol optical properties and direct radiative forcing // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 9–10. P. AAC5/1–AAC5/14.
43. Liu X., Penner J.E. Effect of Mount Pinatubo H₂SO₄/H₂O aerosol on ice nucleation in the upper troposphere using a global chemistry and transport model // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 12. P. AAC2/1–AAC2/18.
44. Li F., Ramanathan V. Winter to summer monsoon variation of aerosol optical depth over the tropical Indian Ocean // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 16. P. AAC2/1–AAC2/13.
- 44a. Li Z., Fraser R., Jin J., Abuelgasim A.A., Criszar I., Gong P., Pu R., Hao W. Evaluation of algorithms for fire detection and mapping across North America from satellite // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 2. P. ACL20/1–ACL20/14.
45. Liu C.L., Zhang J., Shen Z.B. Spatial and temporal variability of trace metals in aerosol from desert region of China and the Yellow Sea // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 14. P. ACH17/1–ACH17/17.
- 45a. Lu R., Turko R.P., Stolzenbach K., Friedlander S.K., Xiong C., Schiff K., Tiefenhalter L., Wang G. Dry deposition of airborne trace metals on the Los Angeles Basin and adjacent coastal waters // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 2. P. AAC11/1–AAC11/24.
46. Maenhaut W., Schwarz J., Cafmeyer J., Chi X. Aerosol chemical mass closure during the EUROTRAC-2 AEROSOL Intercomparison 2000 // *Nucl. Instrum. and Meth. Phys. Res. B.* 2002. V. 189. P. 233–237.
47. McFiggans G., Cox R.A., Mössinger J.C., Allan B.J., Plane J.M.C. Active chlorine release from marine aerosols: Roles for reactive iodine and nitrogen species // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 15. P. ACH10/1–ACH10/13.
48. Metzger S., Dentener F., Pardis S., Lelieveld J. Gas/aerosol partitioning. 1. A computationally efficient model // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 16. P. ACH16/1–ACH16/24.
49. Metzger S., Dentener F., Krol M., Jenken A., Lelieveld J. Gas/aerosol partitioning. 2. Global modeling results // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 16. P. ACH17/1–ACH17/23.
- 49a. Midgley P., Builtjes P., Fowler D., Harrison R., Hewitt N., Moussiopoulus N., Noone K., Tørseth K., Vulz-Thomas A. (Eds.). Towards Cleaner Air for Europe-Science, Tools and Applications. Part 1. Results from the EUROTRAC-2 Synthesis and Integration Project. Margaret Publ., Germany. 2003. 246 p.
- 49b. Midgley P., Reuther M. Towards Cleaner Air for Europe-Science, Tools, and Applications. Part 2. Overviews from the Final Reports of the EUROTRAC-2 Subprojects. Margaret Publ., Germany. 2003. 321 p.
- 49B. Moore K.G., II, Clarke A.D., Kapustin V.N., Howell S.G. Long-range transport of continental plumes over the Pacific Basin: Aerosol photochemistry and optical properties during PEM-Tropics A and B // *J. Geophys. Res. D.* 2003. V. 108. N 2. P. PEM8/1–PEM8/27.
50. Narukawa M., Kawamura K., Hatsushika H., Yamazaki K., Li S.-M., Bottenheim J.W., Anlauf K.G. Measurement of halogenated dicarboxylic acids in the Arctic aerosols at polar sunrise // *J. Atmos. Chem.* 2003. V. 44. P. 323–335.
51. Novakov T., Ramanathan V., Hansen J.E., Kirchstetter T.W., Sato M., Sinton J.E., Sathaye J.A. Large historical changes of fossil-fuel black carbon aerosols // *Geophys. Res. Lett.* 2003. V. 30. N 6. P. 1324–1328.
52. Oberlander E.A., Breninkmeijer C.A.M., Crutzen P.J., Elansky N.F., Golitsyn G.S., Granberg I.G., Scharffe D.H., Hofmann R., Belikov I.B., Paretzke H.G., van Velthoven P.F.J. Trace gas measurements along the Trans-Siberian railroad: The TROICA 5 expedition // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 14. P. ACH13/1–ACH13/15.
53. Pirjola L., Korhonen H., Kulmala M. Condensation/evaporation of insoluble organic vapor as functions of source rate and saturation vapor pressure // *J. Geophys. Res. D.* 2002. V. 107. N 11. P. ACH1/1–ACH1/10.

54. Pun B.K., Griffin R.J., Seigneur C., Seinfeld H. Secondary organic aerosol. 2. Thermodynamic model for gas/particle partitioning of molecular constituents // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 17. P. AAC4/1–AAC4/15.
55. Quinn P.K., Miller T.L., Botes T.S., Ogren J.A., Andrews E., Shaw G.E. A 3-year record of simultaneously measured aerosol chemical and optical properties at Barrow, Alaska // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 11. P. AAC8/1–AAC8/15.
56. Ricard V., Jaffrezo J.-L., Kerminen V.-M., Hillamo R.E., Teinilä K., Maenhaut W. Size distributions and model parameters of aerosol constituents in northern Finland during the European Arctic Aerosol Study // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 14. P. AAC4/1–AAC4/18.
57. Quinn P., Bates T. Comparison of regional aerosol chemical and optical properties from the European, Asian, and North American plumes // IGActiv. Newslett. 2003. N 28. P. 24–30.
- 57a. Roberts G.C., Nenes A., Seinfeld J.H., Andreae M.O. Impact of biomass burning on cloud properties in the Amazon Basin // J. Geophys. Res. D. 2003. V. 108. N 2. P. AAC9/1–AAC9/19.
58. Rodhe H., Ayers G., Peng L.C., Bala M.R. Composition of Asian Deposition (CAD): A task within the IGAC DEBITS activity // IGActiv. Newslett. 2003. N 28. P. 12–13.
59. Sansone F.J., Benitez-Nelson C.R., Resing J.A., De Carlo E.H., Vink S.M., Heath J.A., Huebert B.J. Geochemistry of atmospheric aerosols generated from lava-seawater interactions // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29. N 9. P. 49/1–49/4.
- 59a. Savoie D.L., Arimoto R., Keene W.C., Prospero J.M., Duce R.A., Galloway J.N. Marine biogenic and anthropogenic contributions to non-sea-salt sulfate in the marine boundary layer over the North Atlantic Ocean // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 18. P. 3/1–3/21.
- 59b. Schumann U., Arnold F., Busen R., Curtius J., Kärcher B., Kiendler A., Petzold A., Schlager A., Schröder F., Wohlfrom K.-H. Influence of fuel sulfur on the composition of aircraft exhaust plumes: The experiments SULFUR 1-7 // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 15. P. AAC2/1–AAC2/27.
60. Shimota A., Kobayashi H., Wada K. Retrieval for physical parameters of aerosols in an urban area by ground-based FTIR measurement // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 14. P. AAC6/1–AAC6/10.
61. Spiridonov V., Čurič. Application of a cloud model in simulation of atmospheric sulfate transport and redistribution. Part I. Model description // Időjárás. 2003. V. 107. N 2. P. 1–84.
62. Schumann U., Arnold F., Busen R., Curtius J., Kärcher B., Kiendler A., Petzold A., Schlager H., Schröder F., Wohlfrom K.-H. Influence of fuel sulfur on the composition of aircraft exhaust plumes: The experiments SULFUR 1-7 // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 15. P. AAC2/1–AAC2/27.
- 62a. Sobanska S., Coeur C., Maenhaut W., Adams F. SEM-EDX characterisation of tropospheric aerosols in the Negev Desert (Israel) // J. Atmos. Chem. 2003. V. 44. P. 299–322.
63. Takemura T., Uno I., Nakajima T., Higurashi A., Sano I. Modeling study of long-range transport of Asian dust and anthropogenic aerosols from East Asia // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29. N 24. P. 11/1–11/4.
64. Tervahattu H., Juhanoja J., Kupiainen K. Identification of an organic coating on marine aerosol particles by TOF-SIMS // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 16. P. ACH18/1–ACH18/7.
65. Wexler A.S., Clegg S.L. Atmospheric aerosol models for systems including the ions H^+ , NH_4^+ , Na^+ , SO_4^{2-} , NO_3^- , Cl^- , Br^- and H_2O // J. Geophys. Res. D. 2002. V. 107. N 14. P. ACH14/1–ACH14/14.
- 65a. Zhang X.Y., Gong S.L., Arimoto R., Shen Z.X., Mei F.M., Wang D., Cheng Y. Characterization and temporal variation of Asian dust aerosol from a site in the Northern Chinese deserts // J. Atmos. Chem. 2003. V. 44. P. 241–257.
66. Zuberi B., Bertram A.K., Cassa C.A., Molina L.T., Molina R.J. Heterogeneous nucleation of ice in $(NH_4)_2SO_4-H_2O$ particles with mineral dust immersions // Geophys. Res. Lett. 2002. V. 29. N 10. P. 142/1–142/4.

K.Ya. Kondratyev. Atmospheric aerosol as a climate forming component of the atmosphere. 1. Properties of various types of aerosols.

A review has been made of new research into physical and chemical properties of various types of atmospheric aerosols (sulfate, dust, organic, marine, biogenic, urban, etc.) as well as spatiotemporal variability of aerosol content in the atmosphere. Processes of aerosol formation and its impact on heterogeneous chemical reactions in the atmosphere have been briefly discussed.