

ОПТИКА КЛАСТЕРОВ, АЭРОЗОЛЕЙ И ГИДРОЗОЛЕЙ

УДК 551.511.32+551.516.6

О новом источнике сульфатов в атмосфере

А.Н. Ермаков¹, А.Е. Алоян², В.О. Арутюнян², Г.Б. Прончев^{1*}

¹Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе
ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН
119334, г. Москва, Ленинский пр., 38, корп. 2

²Институт вычислительной математики им. Г.И. Марчука РАН
119333, г. Москва, ул. Губкина, 8

Поступила в редакцию 19.07.2023 г.;
после доработки 18.08.2023 г.;
принята к печати 1.09.2023 г.

Рассматриваются данные мониторинга сульфатов в частицах атмосферной дымки над Пекином зимой 2016 г. Установлено, что источником сульфатов в увлажненных частицах дымки служит каталитическое окисление диоксида серы молекулярным кислородом с участием ионов переходных металлов, $\text{SO}_{2(\text{газ})} \xrightarrow{\text{Mn/Fe, O}_2} \text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$, которое осуществляется в разветвленном режиме. Обсуждаются концентрационные условия этого процесса и особенности его динамики в атмосфере. Выявленное в работе согласие результатов расчетов содержания $\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$ в частицах с данными мониторинга указывает на существование разветвленного режима каталитической конверсии $\text{SO}_{2(\text{газ})}$ в атмосфере – нового источника сульфатов. Этот быстрый нефотохимический канал следует учитывать при инвентаризации источников сульфатов в глобальной атмосфере.

Ключевые слова: аэрозольная дымка, диоксид серы, катализ, ионы переходных металлов Fe/Mn, разветвленный режим; aerosol haze, sulfur dioxide, catalysis, Fe/Mn ions, branched mode.

Введение

Мелкодисперсные сульфатные частицы ($\text{PM}_{2.5}$) в атмосферной дымке, прямо и косвенно воздействуя на радиационный режим атмосферы, влияют также на концентрации газовых примесей и здоровье людей [1–4]. О появлении дымки в промышленных и фоновых регионах сообщалось в работах [4–9]. В последние годы эпизоды плотной дымки участились над Пекином и в ряде других городов юго-восточной части Китая [10–12]. При этом в качестве источников сульфатов в частицах дымки рассматриваются нефотохимические (темновые) процессы окисления $\text{SO}_{2(\text{газ})}$ [13–15], в том числе каталитические с участием ионов переходных металлов (ПМ) [16–19].

Подчеркнем, что имеющиеся данные о химических и каталитических превращениях $\text{SO}_{2(\text{газ})}$ в атмосфере не объясняют ни наблюдаемых скоростей образования сульфатов в частицах (w_{aq} , моль $\cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$), ни уровня их содержания (десятки-сотни мкг/м³). Выявленный дефицит сульфатов в высоких широтах в трехмерных расчетах [20], хотя и связывается авторами с неучетом их наработки в каталитических процессах, не подтверждается результатами

экстраполяции к атмосферным условиям [10–12] результатов лабораторных опытов [16–19].

Прямые расчеты образования сульфатов (GEOS-Chem) в глобальной атмосфере [21] с участием наиболее активных в ряду ПМ ионов $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ и $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ [19] указывают на завышенное, в сравнении с данными мониторинга, содержание сульфатов [22]. Причина – использование в расчетах выражения для w_{aq} , встречающих серьезные возражения [23, 24].

Недавно мы сообщали о новом разветвленном режиме генерации сульфатов в малообводненных аэрозольных частицах с участием пары ионов $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ [25, 26]. Учет этого быстрого канала генерации сульфатов позволил получить результаты, согласующиеся с данными опытов в смоговых камерах [8–10], и непротиворечиво обосновать наблюдаемые скорости образования $\text{SO}_{4(\text{aq})}^{2-}$ в атмосферной дымке [25].

Цель настоящей работы – найти свидетельства разветвленного режима наработки сульфатов в мало обводненных частицах дымки в атмосфере.

Материалы и методы исследования

О преобладании гетерофазных каналов над газофазными маршрутами окисления $\text{SO}_{2(\text{газ})}$ в атмосфере свидетельствуют результаты трехмерного моделирования глобального распределения диоксида

* Александр Николаевич Ермаков (polclouds@yandex.ru); Арташ Еремович Алоян (aloyan@inm.ras.ru); Вардан Оганесович Арутюнян (vardan.arutyunyan@gmail.com); Геннадий Борисович Прончев (pronchev@rambler.ru).

серы и сульфатов [22]. На причастность ионов ПМ к образованию сульфатов в атмосфере указывают данные контроля изотопного состава кислорода ($\Delta^{17}\text{O}$) в частицах аэрозоля [27] и серы ($\Delta^{34}\text{S}$) [22] в сульфатах, атомарного кислорода ($\Delta^{17}\text{O}$) в частицах аэрозоля в облачных каплях. В [10] сообщалось также о совпадении по времени пиковых концентраций $\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ и ионов марганца в аэрозоле. Ранее в [28–30] изменчивость концентраций $\text{Fe}_{(\text{aq})}^{2+}/\text{Fe}_{(\text{aq})}^{3+}$ в облачных каплях из-за колебаний состава воздуха и инсоляции связывалась с участием этих ионов в превращениях SO_2 в атмосфере.

В [31] контроль массового содержания и ионного состава частиц дымки над Пекином в декабре 2016 г. осуществлялся на станции мониторинга окружающей среды Пекинского университета, расположенной на восьмом этаже (39,99° с.ш.; 116,3° в.д.). Наряду с этим ежедневно проводился мониторинг газов-предшественников частиц — $\text{SO}_2(\text{газ})$, $\text{NH}_3(\text{газ})$, $\text{HCl}(\text{газ})$ и $\text{HNO}_3(\text{газ})$. Особенностью рассматриваемого в работе эпизода 19–21 декабря 2016 г. является температурная инверсия, длившаяся почти все время наблюдений. Инверсионные слои при этом достигали высот 500–1000 м, а скорость ветра не превышала ~ 3 м/с. Дымка в этих застойных условиях сопровождалась помутнением атмосферы и высокими концентрациями частиц в воздухе ($\sim 0,1 \div \sim 10$ мкм). На пике их массовое содержание превысило 250 мкг/м^3 ($\sim 2,5 \text{ мкмоль/м}^3$)! Усредненное же по эпизоду общее содержание сульфатов и нитратов в частицах близко к 50% масс., а общее содержание ионов $\text{Na}_{(\text{aq})}^+ - \text{K}_{(\text{aq})}^+ - \text{Ca}_{(\text{aq})}^{2+} - \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ не превышало при этом $\sim 1\%$.

Данные измерений дополнялись в [31] расчетами содержания влаги и ее кислотности с использованием термодинамических моделей ISORROPIA-II и E-AIM [32, 33]. Это позволило судить о равновесном увлажнении и кислотности влаги (pH) в частицах, а также проследить за их влиянием на содержание сульфатов по ходу мониторинга. При этом обнаруживались выраженные изменения содержания влаги в частицах (L , м^3 влаги/ м^3 воздуха) и ее кислотности (pH 3,2 ÷ 4,9), вызванные колебаниями относительной влажности (RH) воздуха. Например, при $RH \rightarrow 90\%$ ($T \approx 275 \div 280 \text{ К}$) прирост L достигал порядка величины и более, а pH $\rightarrow 5$. Массовое содержание сульфатов ($[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]$, мкмоль/м^3) при этом увеличивалось на $\approx 80\%$, указывая на более благоприятные условия их образования при более высоких L (RH).

Результаты и обсуждение

Результаты анализа данных мониторинга

Полученная нами по данным мониторинга взаимосвязь между $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]_{\text{изм}}$ и L показана на рис. 1. Несмотря на разброс, прослеживается монотонный рост $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]_{\text{изм}}$ с увеличением $L \cdot 10^3$ (10^3 — пере-

счетный размерный коэффициент), л/м^3 , вплоть до $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] \approx 0,9 \text{ мкмоль/м}^3$. Уровень корреляции $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]_{\text{изм}}$ и L близок к $\sim 70\%$ (см. прямую линию на рис. 1). При этом увеличение $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]_{\text{изм}}$ с ростом L начинается не с нулевой отметки, а с некоторого большего значения $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]_0$. Экстраполяция прямой линии к $L \cdot 10^3 \rightarrow 0$ приводит к $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]_0 = 0,5 \text{ мкмоль/м}^3$ (48 мкг/м^3). Общее содержание сульфатов в частицах $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})] = [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]_0 + \delta\Delta$ при $RH \geq RH_{\text{deliq}}$, где $RH_{\text{deliq}} \sim 0,6$ — относительная влажность, отвечающая deliquesced point [34]. При $RH < RH_{\text{deliq}}$ солевой состав частиц аэрозоля утрачивает гигроскопические свойства и самопроизвольно теряет влагу.

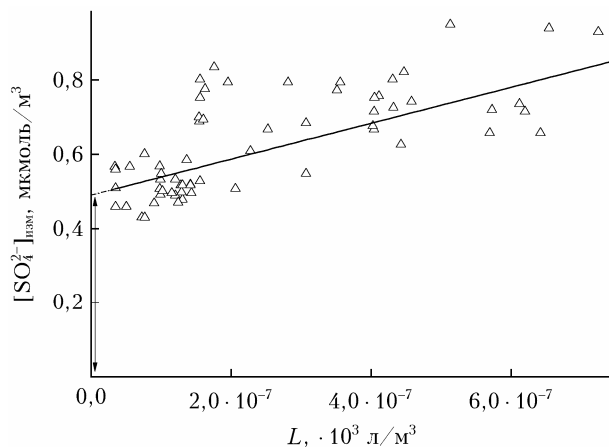


Рис. 1. Зависимость концентрации сульфатов в частицах дымки над Пекином (19–21 декабря 2016 г.) от содержания влаги в частицах ($T = 275 \text{ К}$, $\text{pH} 3,2 \div 4,93$, $RH = 0,67 \pm 0,15$ [31]). Пунктир и стрелка на рисунке показывают содержание сульфатов в «сухой» атмосфере $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]_0$.

На рис. 2 показано, как изменяется вычисленная по этим данным конверсия диоксида серы в сульфаты $\chi = \Delta/[\text{SO}_2]$ (χ — кратность потребления

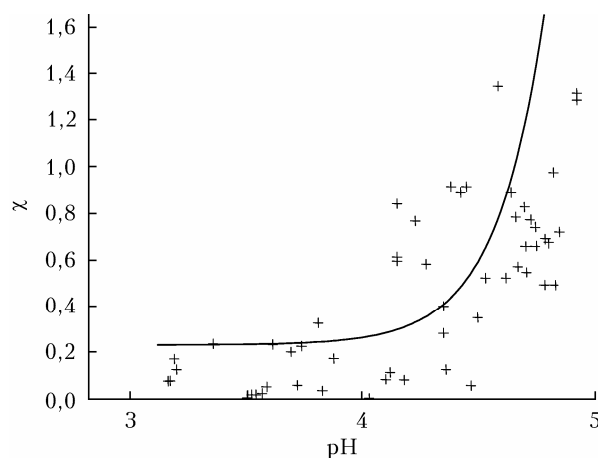


Рис. 2. Зависимость глубины конверсии $\text{O}_2(\text{газ}) \rightarrow \frac{\text{Mn}/\text{Fe} \cdot \text{O}_2}{\text{SO}_2(\text{газ})} \rightarrow \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ ($\chi = [\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]/[\text{SO}_2(\text{газ})]$) от кислотности влаги в частицах. Пекин, 19–21 декабря 2016 г., $T = 275 \text{ К}$, $RH = 0,67 \pm 0,15$ [31]

в реакции окисления содержащейся в воздухе примеси $\text{SO}_2(\text{газ})$ по мере роста pH. При этом снижение кислотности влаги в частицах обусловлено как увеличением L (RH), так и поглощением аммиака из воздуха. Видно, что уменьшение кислотности влаги благоприятствует углублению конверсии SO_2 , а при $\text{pH} > 4$ наблюдается близкий к экспоненциальному рост χ , т.е. быстрый рост w_{aq} . И это вопреки не слишком выраженному изменению $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]$ по результатам мониторинга. С похожим откликом на изменения pH мы встречаемся, когда рассматриваем данные опытов по динамике конверсии $\text{SO}_2(\text{газ}) \xrightarrow{\text{Mn/Fe, O}_2} \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ в смоговых камерах [10–12].

В [25, 26] отмечалось, что наблюдаемая в этих опытах высокая скорость образования сульфатов ($\geq 0,1$ мкмоль \cdot м $^{-3}$ \cdot ч $^{-1}$ (≥ 10 мкг/м 3)) достигалась лишь при избытке ионов металла, т.е. при концентрации ионов металла большей, чем концентрация растворенного диоксида серы: $\alpha = [\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}] / [\text{S(IV)}] \gg 1$. Здесь $[\text{S(IV)}] \approx [\text{SO}_2(\text{aq})] + [\text{HSO}_3^-(\text{aq})]$ — концентрация растворенного диоксида серы в увлажненных частицах дымки. При этом чем ниже pH, тем большими оказываются избыток ионов металла и абсолютная величина α . Сказанное следует из данных рис. 3, на котором показаны концентрационные условия опытов [35, 36] (темные треугольники).

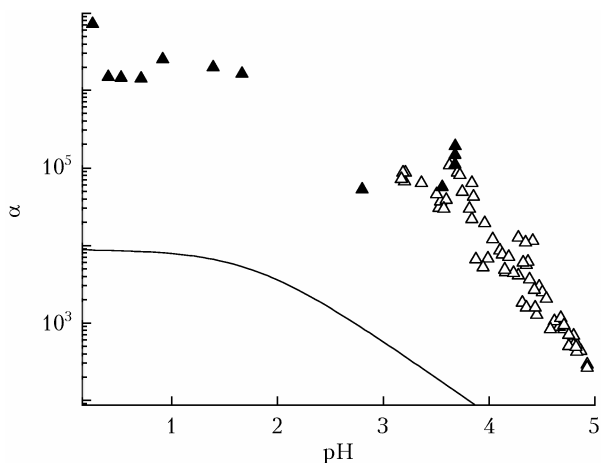
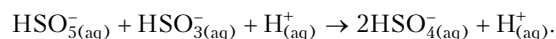
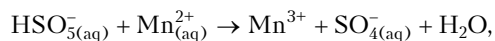


Рис. 3. Зависимость $\alpha = [\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}] / [\text{S(IV)}]$ от кислотности влаги в частицах; светлые треугольники — концентрационные условия данных мониторинга [31], темные треугольники — лабораторные опыты в «пробирках» [16] и в аэрозольных частицах [10–12, 35–36]

Подобное соотношение $[\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}]$ и $[\text{S(IV)}]$ и их изменения при вариациях pH обнаруживаются и по нашим расчетам состава частиц дымки [10, 31] над Пекином (светлые треугольники на рис. 3). Необходимые данные о содержании Mn в частицах дымки в работе [31] не контролировались, поэтому мы заимствовали данные экспериментов [10], проводившихся в Пекине в тот же период.

Отмеченные выше особенности расположения темных и светлых треугольников над кривой $\alpha = 1$, разделяющей условия дефицита и избытка ионов металла [25], отражают преобладание первой из приводимых ниже реакций расходования $\text{HSO}_5^-(\text{aq})$, что является признаком разветвленного режима каталитической конверсии $\text{SO}_2(\text{газ})$ в частицах дымки над Пекином:



Напротив, при низких $\alpha \leq 1$ и невысоких pH реакция $\text{HSO}_5^-(\text{aq}) + \text{HSO}_3^-(\text{aq})$ подавляет разветвление цепей $\text{HSO}_5^-(\text{aq}) + \text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$, а конверсия $\text{SO}_2(\text{газ})$ развивается не по *разветвленному*, а по цепному механизму. Динамику конверсии $\text{SO}_2(\text{газ})$ при этом характеризуют гораздо более низкие w_{aq} и колоколообразный вид зависимости $w_{\text{aq}} = f(\text{pH})$ с максимумом при $\text{pH} \approx 3$ [19].

Скорость накопления сульфатов в частицах в разветвленном режиме определяется по формуле [25]:

$$w_{\text{aq}} = k_{\text{набл}}[\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}]H_{\text{SO}_2}P_{\text{SO}_2}, \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1},$$

где $k_{\text{набл}} = k^*(1 + 3K/10^{-\text{pH}})^2/K$ — наблюдаемая константа скорости жидкофазной реакции (л \cdot моль $^{-1}$ \cdot с $^{-1}$), $k^* = 1,4$ с $^{-1}$ — комбинация констант скоростей ряда жидкофазных реакций, входящих в цикл превращений S(IV) [25]. Значение k^* мало чувствительно к $T = 295 \div 325$ К и не зависит ни от кислотности ($\text{pH} \approx 0,3 \div 3,6$), ни от ионной силы растворов ($\mu \approx 2 \div 11$ моль/л). Коэффициент 3 в скобках отражает рассчитанное в [25] соотношение констант скорости реакций $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+} + \text{SO}_2(\text{aq})$ и $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{3+} + \text{HSO}_3^-(\text{aq})$ при наработке сульфатов, а $K = 5 \cdot 10^{-3}$ моль/л — численное значение константы равновесия ионизации $\text{SO}_2(\text{aq}) \rightleftharpoons \text{HSO}_3^-(\text{aq}) + \text{H}^+(\text{aq})$ ($\mu \approx 6$ моль/л [37]); $[\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}]$ — концентрация растворенного марганца в частицах, моль/л; H_{SO_2} — коэффициент Генри (1,23 моль \cdot л $^{-1}$ \cdot атм $^{-1}$ [38]), показывающий физическую растворимость $\text{SO}_2(\text{газ})$ при $T = 298$ К; P_{SO_2} — парциальное давление $\text{SO}_2(\text{газ})$, атм. Отсутствие в уравнении для w_{aq} концентрации ионов Fe (инициатора цепей [39]) не означает, что они не принимают участия в образовании SO_4^{2-} . Их роль в разветвленном режиме значима лишь на стадии генерации *первичных* переносчиков цепи. Последующий быстрый их прирост в разветвлении цепей маскирует участие ионов Fe в генерации переносчиков цепи [25].

О том, что сульфаты в атмосфере в декабрьском эпизоде 2016 г. над Пекином действительно образуются в разветвленном режиме, свидетельствует найденный нами по данным натуральных экспериментов порядок каталитической реакции по ионам марганца (см. выше). Из уравнения ее скорости следует $w_{\text{aq}} \sim [\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}]P_{\text{SO}_2}$, что говорит о первом порядке реакции по ионам металла. Учитывая почти постоянное содержание в воздухе $\text{SO}_2(\text{газ})$

($P_{\text{SO}_2} \approx 8 \text{ ppb}$) в ходе мониторинга (т.е. в приведенном выше уравнении для w_{aq} можно не считаться с изменениями P_{SO_2}), а также Mn^* ($\approx 80 \text{ нг/м}^3$), имеем $w_{\text{aq}} \sim [\text{Mn}]^*/L \cdot 10^3$, где $[\text{Mn}]^*$ — концентрация марганца в атмосфере, нг/м^3 .

На рис. 4 приведена рассчитанная нами по данным мониторинга и термодинамических вычислений [31] зависимость $[\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}]$ от $L \cdot 10^3$.

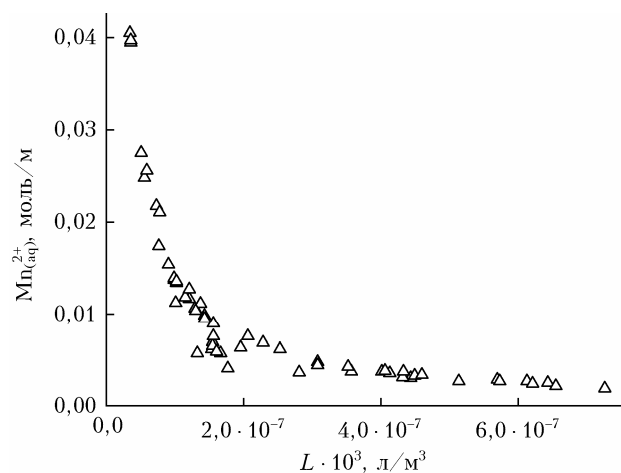


Рис. 4. Зависимость концентрации ионов $\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}$ от содержания жидкой влаги в частицах дымки над Пекином 19–21.12.2016 г.

Видно, что концентрация ионов Mn^{2+} в частицах обратно пропорциональна содержанию влаги, что говорит о первом порядке каталитической реакции по ионам металла ($w_{\text{aq}} \sim [\text{Mn}_{(\text{aq})}^{2+}]$) в атмосфере. Это значит, что причиной рассматривавшегося выше прироста $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]$ с увеличением L (RH) является зависимость w_{aq} от pH. Поскольку скорость образования сульфатов в расчете на газовую фазу $W_{\text{SIV}} \sim w_{\text{aq}}L$, то $W_{\text{SIV}} \sim \text{Mn}^* L/L$ и $W_{\text{SIV}} \neq f(L)$.

Расчеты содержания сульфатов в частицах атмосферной дымки

Экспоненциальный подъем χ с увеличением pH (см. рис. 1), избыток ионов марганца над $[\text{S(IV)}]$ в частицах (см. рис. 2) и первый порядок реакции по ионам металла (см. рис. 1) свидетельствуют о разветвленном режиме образования сульфатов в частицах дымки в атмосфере. Подтверждают этот режим и приводимые ниже результаты наших расчетов, которые воспроизводят наблюдаемые массовые концентрации сульфатов в частицах дымки.

Для вычисления массовых концентраций сульфатов в частицах дымки необходимы данные о времени экспозиции частиц дымки в атмосфере над Пекином. Отметим в этой связи, что в [40, 41] применительно к каплям облаков ($L \sim 10^{-6}$) указывалось, что лимитирующим звеном окисления $\text{SO}_2(\text{газ})$ с участием кислорода воздуха служит химическая реакция в каплях. Окисление же $\text{SO}_2(\text{газ})$ в части-

цах дымки осуществляется при экстремально низком содержании влаги (десятки-сотни мкг/м^3 [10], т.е. при $L \sim 10^{-11} \div 10^{-10}$). Конверсия $\text{SO}_2(\text{газ})$ в этих условиях требует многократного насыщения реагентами влаги в частицах, что заставляет считаться с возможными транспортными ограничениями w_{aq} [42]. Например, при pH 4,7 и $L = 10^{-10}$, а также при $[\text{SO}_2(\text{газ})] = 0,34 \text{ мкмоль/м}^3$ для наработки в частицах $[\text{SO}_4^{2-}] \approx 0,78 \text{ мкмоль/м}^3$, как в рассматриваемом нами эпизоде (см. рис. 1), число циклов равновесного насыщения $\text{SO}_2(\text{газ})$ составит $\nu = 0,78 / (H_{\text{SO}_2, \text{эфф}} R T L) \approx 2 \cdot 10^6$. Здесь $H_{\text{SO}_2, \text{эфф}} = H_{\text{SO}_2} (1 + K/10^{-\text{pH}}) \approx 450 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ — эффективный коэффициент Генри ($T = 275 \text{ К}$) диоксида серы, а $R = 8,2 \cdot 10^{-2} \text{ л} \cdot \text{атм} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{К}^{-1}$ — универсальная газовая постоянная. В оценках принималось, что в застойной атмосфере транспорт примеси осуществляется благодаря молекулярной диффузии, а парциальные давления захватываемых из воздуха компонентов над частицами дымки близки к нулю.

Сравнивая характерное время диффузионного транспорта $\text{SO}_2(\text{газ})$ и $\text{O}_2(\text{газ})$ в газовой ($\tau_{\text{диф, газ } i} = r^2/3D_{\text{газ } i}L$ [42]) и в жидкой фазах ($\tau_{\text{диф, аq } i} = r_i^2/(\pi^2 D_{\text{aq } i} H_i R T L)$) [42], находим, что диффузия в жидкости лимитирует переход компонента из газовой в жидкую фазу только для малорастворимых соединений:

$$H_i \leq D_{\text{газ } i} / (D_{\text{aq } i} R T) \approx 10^2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1} \\ (\gg H_{\text{O}_2} = 1,3 \cdot 10^{-3} \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1} [38]).$$

Растворимость $\text{SO}_2(\text{газ})$ с ростом pH увеличивается; например, при pH = 3,8 $H_{\text{SO}_2, \text{эфф}} \approx 10^2 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$, что указывает на возможность торможения генерации сульфатов транспортом в воздухе именно $\text{SO}_2(\text{газ})$. В таких условиях концентрация S(IV) в жидкой фазе в частицах снижается, а динамика наработки сульфатов определяется динамикой поступления SO_2 в частицы. При pH < 3,8 ($H_{\text{SO}_2, \text{эфф}} < D_{\text{газ } \text{SO}_2} / (D_{\text{aq } \text{SO}_2} R T)$) динамику их наработки ограничивает транспорт $\text{SO}_2(\text{газ})$, а не малорастворимого кислорода. Обусловлено это тем, что концентрация $\text{SO}_2(\text{газ})$ над Пекином ($\approx 8 \text{ ppb}$) на несколько порядков ниже массовой концентрации $\text{O}_2(\text{газ})$, начиная с которой лимитирующей была бы стадия диффузии $\text{O}_2(\text{газ})$ в жидкой фазе:

$$[\text{SO}_2(\text{газ})] / [\text{O}_2(\text{газ})] \ll 2H_{\text{O}_2} / H_{\text{SO}_2} \approx 5,5 \cdot 10^{-5} \\ (\approx 10 \text{ ppm } (\gg 8 \text{ ppb})),$$

где коэффициент 2 отражает стехиометрию окисления $\text{SO}_2(\text{газ})$; r — радиус частиц; $D_{\text{газ } i}$ и $D_{\text{aq } i}$ — коэффициенты диффузии SO_2 и O_2 в воздухе и в капельной фазе, равные 0,13, 0,19 $\text{см}^2/\text{с}$ и $\approx 2 \cdot 10^{-5} \text{ см}^2/\text{с}$ соответственно [36, 42].

На рис. 5 показано, как меняется характерное время транспорта $\text{SO}_2(\text{газ})$ ($\tau_{\text{диф, SO}_2}$) в зависимости от pH с учетом диффузионных ограничений в газовой и жидкой фазах. При вычислениях принимали,

что $1/\tau_{\text{диф_SO}_2} = 1/\tau_{\text{диф_aq_SO}_2} + 1/\tau_{\text{диф_газ_SO}_2}$ [43]. Для сравнения приводится вычисленная нами зависимость от pH характерного времени каталитической реакции в разветвленном режиме в расчете на газ: $\tau_{\text{хим}} = [\text{SO}_2(\text{газ})]/w_{\text{aq}}L \cdot 10^3$, рассматриваемого далее в качестве времени наработки сульфатов в частицах в условиях торможения динамики окисления $\text{SO}_2(\text{газ})$ химической реакцией. Рассчитанные таким образом $\tau_{\text{диф_SO}_2}$ рассматривались ниже в качестве времени наработки сульфатов в частицах в условиях диффузионного торможения динамики окисления $\text{SO}_2(\text{газ})$ в атмосфере. В расчетах принимали также $r \approx 1,5$ мкм, так как в соответствии с [10] в декабре 2016 г. в частицах обнаруживались сульфаты именно таких размеров. Тонкая сплошная линия на рис. 5 показывает длительность промежуток времени ($\tau_0 = 3600$ с), в основном разделяющего отбор проб частиц для анализа.

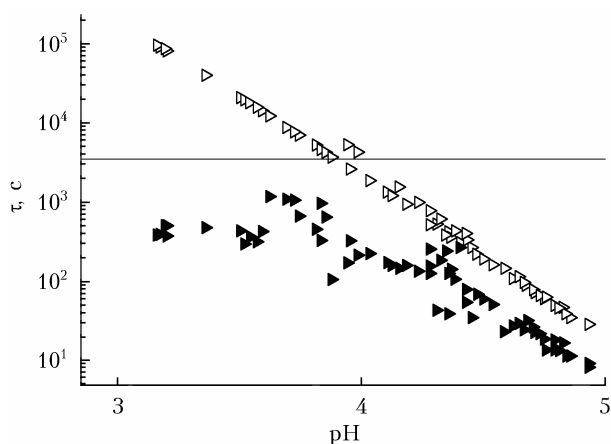


Рис. 5. Зависимости $\tau_{\text{диф_SO}_2}$ (черные треугольники) и $\tau_{\text{хим}}$ (белые треугольники) от pH

Сравнивая поведение кривых $\tau_{\text{диф_SO}_2}$ и $\tau_{\text{хим}}$ можно увидеть, что гетерофазное окисление диоксида серы в крупных частицах дымки в соответствии с [40, 41] ограничивается динамикой химической реакции в условиях экстремально низкого содержания в них влаги. Как отмечалось, наблюдаемые превращения $\text{SO}_2(\text{газ})$ в рассматриваемом эпизоде нельзя связывать с захватом из воздуха пероксида водорода, озона или радикалов $\text{OH}(\text{газ})$. В занимаемой дымкой части атмосферы над Пекином концентрации этих окислителей $\text{SO}_2(\text{газ})$ в рассматриваемом эпизоде экстремально низкие, что делает реакции с их участием малозначимыми [10, 11]. Например, содержание озона не превышает 1 ppb [44].

Не следует увязывать конверсию $\text{SO}_2(\text{газ}) \xrightarrow{\text{Mn/Fe, O}_2} \text{SO}_4^{2-}(\text{aq})$ и с захватом из воздуха диоксида азота [44]. Вследствие низкой растворимости $\text{NO}_2(\text{газ})$ динамика окисления растворенного $\text{SO}_2(\text{газ})$ с участием растворенного NO_2 оказывается сопоставимой с приводившимися выше оценками ($\approx 0,1$ мкмоль \cdot м⁻³ \cdot ч⁻¹) лишь при pH ≥ 6 , что более чем на единицу выше максимальной величины, рас-

считанной в данном эпизоде с применением ISORROPIA-II.

Вопреки высоким концентрациям ионов марганца в аэрозоле (≈ 80 нг/м³) быструю конверсию $\text{SO}_2(\text{газ})$ над Пекином при pH > 4 (см. рис. 1) не стоит отождествлять и с цепно-каталитическим режимом окисления с участием ионов ПМ. При pH ≥ 3 динамику этой реакции ограничивают экстремально низкие концентрации ионов Fe^{3+} в каплях, что вызвано образованием труднорастворимого соединения $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и приводит к существенному спаду w_{aq} с ростом pH [9]. Так, при pH = 3,5 содержание $\text{Fe}^{3+}_{(\text{aq})}$ в растворах не превышает 1 мкмоль/л, а при pH = 4,5 — 1 нмоль/л, а скорость наработки сульфатов не превышает 10^{-4} мкмоль \cdot м⁻³ \cdot ч⁻¹ (0,01 мкг \cdot м⁻³ \cdot ч⁻¹). И это при содержании SO_2 в атмосфере примерно в 5 раз большем и в более мелких частицах (0,15 мкм), чем в рассматриваемом эпизоде.

Наблюдаемые по мере роста pH влаги в частицах изменения $\tau_{\text{хим}}$ раскрывают причины регистрации в период дымки над Пекином частиц с содержанием сульфатов $[\text{SO}_4^{2-}]_0 = 0,5$ мкмоль/м³ и низкой RH. Такое их содержание характерно для частиц дымки в «сухой» атмосфере при RH, близких к RH_{deliq} . В сухой атмосфере в данных условиях наработка сульфатов в частицах при pH $\leq 3,7$, т.е. на протяжении всего времени наблюдений 19.12.2016 г., определяется динамикой химической реакции и занимает длительное время: например, при pH = 3,2 до ~ 30 ч ($\gg \tau_0$) (см. рис. 5). При повышении RH и $[\text{NH}_3]$ (20.12.2016 г.) происходят активация частиц и ускорение наработки сульфатов вследствие поглощения из воздуха влаги и аммиака, что сопровождается ростом $[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]$ (см. рис. 1).

На рис. 6 представлено сравнение рассчитанных нами концентраций сульфатов в частицах дымки ($[\text{S(VI)}]_{\text{расч}}$) и по данным мониторинга ($[\text{SO}_4^{2-}(\text{aq})]_{\text{изм}}$) [31].

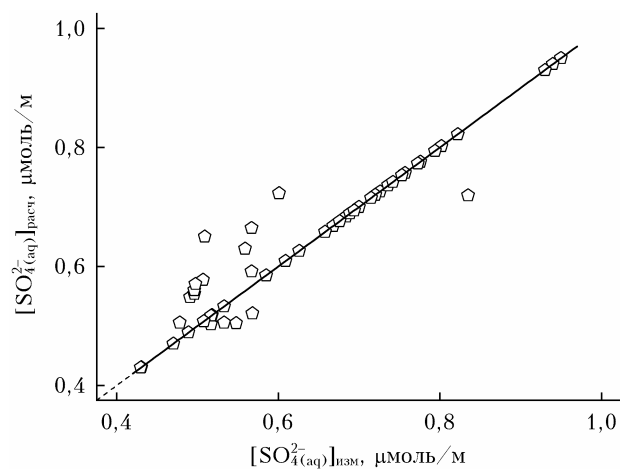


Рис. 6. Соответствие рассчитанных и измеренных концентраций сульфатов в частицах атмосферной дымки над Пекином 19–21.12.2016 г. [31]; прямая — корреляция этих данных с коэффициентом, равным единице

В сухой атмосфере при дефиците аммиака ($\text{pH} \leq 4$) содержание сульфатов в аэрозольных частицах

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{расч}} = [\text{SO}_4^{2-}]_0 + [\text{SO}_2(\text{газ})] \frac{\tau_0}{\tau_{\text{хим}}} \text{ мкмоль/м}^3.$$

Во влажной атмосфере и при количестве NH_3 , достаточном для стабилизации pH влаги, несмотря на продолжающееся окисление $\text{SO}_2(\text{газ})$, реакция образования сульфатов протекает быстро. С учетом $\tau_0/\tau_{\text{хим}} \gg 1$

$$[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{расч}} = [\text{SO}_4^{2-}]_0 + \chi[\text{SO}_2(\text{газ})].$$

Несмотря на различия α , pH и L в процессе окисления $\text{SO}_2(\text{газ})$ по ходу мониторинга (см. рис. 1–4), рис. 6 указывает на согласованность в целом результатов расчетов $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{расч}}$ и данных мониторинга $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{изм}}$, подтверждая существование разветвленного механизма наработки сульфатов в атмосфере. Расхождение рассчитанных и измеренных величин $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{расч}}$ не превышает $\sim 50\%$, что близко к колебаниям содержания диоксида серы в воздухе. Сплошной линией показана взаимосвязь между $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{расч}}$ и $[\text{SO}_4^{2-}]_{\text{изм}}$, отвечающая коэффициенту корреляции, равному единице.

Заключение

В работе приводятся результаты наших расчетов массового содержания сульфатов в частицах атмосферной дымки над Пекином зимой 2016 г. и их сравнение с данными мониторинга. Показано, что образование сульфатов в частицах дымки осуществляется в разветвленном режиме каталитической реакции с участием пары ионов Mn^{2+} и Fe^{3+} . При этом динамике накопления сульфатов в частицах ограничивает кинетика химической реакции, а не диффузионные процессы в газовой и конденсированной фазе. Данные расчетов содержания сульфатов в частицах согласуются с результатами мониторинга. Все вышесказанное доказывает существование разветвленного режима образования сульфатов в глобальной атмосфере. Этот новый источник сульфатов может играть важную роль не только в тропосфере (аэрозоль, облачные капли), но и в нижней стратосфере (в частицах слоя Юнге). Его необходимо учитывать при решении климатических задач и инвентаризации источников сульфатов в глобальной атмосфере.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке госзадания ИНЭПХФ РАН им. В.Л. Тальрозе (тема 1.1-2).

Список литературы

1. *Andreae M.O., Jones C.D., Cox P.M.* Strong present-day cooling implies a hot future // *Nature*. 2005. V. 435, N 7046. P. 1187–1190.

2. *Kulmala M., Pirjola U., Mäkelä U.* Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles // *Nature*. 2000. V. 404, N 6773. P. 66–69.
3. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2016. 1152 p.
4. *Firket J.* Fog along the Meuse valley // *Trans. Farad. Soc.* 1936. V. 32. P. 1192–1196.
5. *Bell M.L., Davis D.L.* Reassessment of the lethal London fog of 1952: Novel indicators of acute and chronic consequences of acute exposure to air pollution // *Environ. Health Perspect.* 2001. V. 109, N 3. P. 389–394.
6. *Ball R.J., Robinson G.D.* The origin of haze in the central United States and its effect on solar radiation // *J. Appl. Meteorol.* 1982. V. 21, N 2. P. 171–188.
7. *Kim H., Zhang Q., Sun Y.* Measurement report: Characterization of severe spring haze episodes and influences of long-range transport in the Seoul metropolitan area in March 2019 // *Atmos. Chem. Phys.* 2020. V. 20, N 19. P. 11527–11550.
8. *Sirois A., Barrie L.A.* Arctic lower tropospheric aerosol trends and composition at Alert, Canada: 1980–1995 // *J. Geophys. Res.* 1999. V. 104, N D9. P. 11599–11618.
9. *Barrie L.A., Hoff R.M.* The oxidation rate and residence time of sulphur dioxide in the Arctic atmosphere // *Atmos. Environ.* 1984. V. 18, N 12. P. 2711–2722.
10. *Wang G.H., Zhang R.Y., Gomes M.E., Song Y., Zhou L., Cao J., Hu J., Tang G., Chen Zh., Li Z., Hu Z., Peng C., Lian C., Chen Y., Pan Y., Zhang Y., Sun Y., Li W., Zhu T., Tian H., Ge M.* Persistent sulfate formation from London fog to Chinese haze // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2016. V. 113, N 48. P. 13630–13635.
11. *Liu T., Clegg S.L., Abbatt J.P.D.* Fast oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide in deliquesced aerosol particles // *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 2020. V. 117, N 3. P. 1354–1359.
12. *Zhang H., Xu Y., Jia L.* A chamber study of catalytic oxidation of SO_2 by $\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$ in aerosol water // *Atmos. Environ.* 2021. V. 245. P. 118019.
13. *Warneck P., Mirabel P., Salmon G.A., van Eldik R., Winckler C., Wonnawious K.J., Zetzsch C.* Review of the activities and achievements of the EUROTRAC subproject HALIPP // *Heterogeneous and Liquid Phase Processes*. Berlin, Heidelberg: Springer, 1996. P. 7–74.
14. *Liu P., Ye C., Xue Ch., Zhang Ch., Mu Yu., Sun X.* Formation mechanisms of atmospheric nitrate and sulfate during the winter haze pollution periods in Beijing: Gas-phase, heterogeneous and aqueous-phase chemistry // *Atmos. Chem. Phys.* 2020. V. 20, N 7. P. 4153–4165.
15. *Zheng G.J., Duan F.K., Su H., Ma J.L., Zheng Y., Zheng B., Czhang Q., Huang T., Kimoto T., Chang D., Pöschl U., Cheng Y.F., He K.B.* Exploring the severe winter haze in Beijing: The impact of synoptic weather, regional transport and heterogeneous reactions // *Atmos. Chem. Phys.* 2015. V. 15, N 6. P. 2969–2983.
16. *Berglund J., Fronaesus S., Elding L.I.* Kinetics and mechanism for manganese-catalyzed oxidation of sulfur(IV) by oxygen in aqueous solution // *Inorg. Chem.* 1993. V. 32, N 21. P. 4527–4537.
17. *Coughanower D.R., Krause F.E.* The reaction of SO_2 and O_2 in aqueous solutions of MnSO_4 // *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1965. V. 4, N 1. P. 61–66.
18. *Grgić I., Hudnik V., Bizjak M., Levec J.* Aqueous S(IV) oxidation – I. Catalytic effects of some metal ions // *Atmos. Environ.* 1991. V. 25A, N 8. P. 1591–1597.
19. *Ibusuki T., Takeuchi K.* Sulfur dioxide oxidation by oxygen catalyzed by mixtures of manganese (II) and

- iron(III) in aqueous solutions at environmental reaction conditions // *Atmos. Environ.* 1987. V. 21, N 7. P. 1555–1560.
20. Feichter J., Kjellstrom E., Rodhe H., Dentener F., Lelieveld J., Roelofs G.-J. Simulation of the tropospheric sulfur cycle in a global climate model // *Atmos. Environ.* 1996. V. 30, N 10–11. P. 1693–1707.
 21. Alexander B., Park R.J., Jacob D.J., Gong S. Transition metal-catalyzed oxidation of atmospheric sulfur: Global implications for the sulfur budget // *J. Geophys. Res.: Atmos.* 2009. V. 114. P. D02309.
 22. Harris E., Sinha B, van Pinxteren D., Tilgner A., Wadinga Fomba K., Schneider J., Roth A., Gnauk T., Fahlbusch B., Mertes S., Lee T., Collett J., Foley S., Borrmann S., Hoppe P., Herrmann H. Enhanced role of transition metal ion catalysis during in-cloud oxidation of SO₂ // *Science*. 2013. V. 340, N 6133. P. 727–730.
 23. Ermakov A.N., Purmal A.P. Catalysis of HSO₃⁻/SO₃²⁻ oxidation by manganese ions // *Kinetic. Catal.* 2002. V. 43, N 2. P. 249–260.
 24. Yermakov A.N. On the influence of ionic strength on the kinetics of sulfite oxidation in the presence of Mn(II) // *Kinetic. Catal.* 2022. V. 63, N 2. P. 157–165.
 25. Ермаков А.Н., Алоян А.Е., Арутюнян В.О. Динамика образования сульфатов в атмосферной дымке // *Оптика атмосф. и океана*. 2023. Т. 36, № 2. С. 148–153; Yermakov A.N., Aloyan A.E., Arutyunyan V.O. Dynamics of sulfate formation in atmospheric haze // *Atmos. Ocean. Opt.* 2023. V. 36, N 4. P. 394–399.
 26. Yermakov A.N. On a new mode of catalytic sulfite oxidation in the presence of Mn(II) and excess metal ions // *Kinetic. Catal.* 2023. V. 64, N 1. P. 74–84.
 27. Mc-Cabe J.R., Savarino J., Alexander B., Gong S., Thiemens M.H. Isotopic constraints on non-photochemical sulfate production in the Arctic winter // *Geophys. Res. Lett.* 2006. V. 33, N 5. P. L05810.
 28. Behra P., Sigg L. Evidence for redox cycling of iron in atmospheric water droplets // *Nature*. 1990. V. 344, N 6265. P. 419–421.
 29. Laj P., Fuzzi S., Facchini M.C., Lind J.A., Orsi G., Preiss M., Maser R., Jaeschke W., Seyffer E., Helas G., Acker K., Wierprecht W., Möller D., Arnds B.G., Möls J.J., Colville R.N., Gallagher M.W., Beswick K.M., Hargreaves K.J., Strorerton-West R.L., Sutton M.A. Cloud processing of soluble gases // *Atmos. Environ.* 1997. V. 31, N 16. P. 2589–2598.
 30. Sedlak D.L. Hoigne J., David M.M., Colville R.N., Seyffer E., Acker K., Wierprecht T.W., Lindii J.A., Fuzz S. The cloudwater chemistry of iron and copper at Great Dun Fell, U.K // *Atmos. Environ.* 1997. V. 31, N 16. P. 2515–2526.
 31. Liu M., Song Y., Zhou T., Xu Z., Caiqing Y., Zheng M., Wu Z., Hu M., Wu Y., Zhu T. Fine particle pH during severe haze episodes in northern China // *Geophys. Res. Lett.* 2017. V. 44, N 10. P. 5213–5221.
 32. Fountoukis C., Nenes A. ISORROPIA II: A computationally efficient thermodynamic equilibrium model for K⁺ – Ca²⁺ – Mg²⁺ – NH⁴⁺ – Na⁺ – SO₄²⁻ – NO₃ – Cl⁻ – H₂O aerosols // *Atmos. Chem. Phys.* 2007. V. 7, N 17. P. 4639–4659.
 33. Clegg S.L., Brimblecombe P., Wexler A.S. Thermodynamic model of the system H⁺ – NH⁴⁺ – SO₄²⁻ – NO₃⁻ – H₂O at tropospheric temperatures // *Chem. Eur. J.* 1998. V. 102, N 12. P. 2137–2154.
 34. Berresheim H., Jaeschke W. Study of metal aerosol systems as a sink for atmospheric SO₂ // *J. Atmos. Chem.* 1986. V. 4, N 3. P. 311.
 35. Barrie L.A., Georgii H.W. An experimental investigation of the absorption of sulphur dioxide by water drops containing heavy metal ions // *Atmos. Environ.* 1976. V. 10, N 9. P. 743–749.
 36. Kaplan D.J Himmelblau D.M., Kanaoka C. Oxidation of sulfur dioxide in aqueous ammonium sulfate aerosols containing manganese as a catalyst // *Atmos. Environ.* 1981. V. 15, N 5. P. 763–773.
 37. Millero F.J., Hershey J.B., Johnson G., Zhang J.-Z. The solubility of SO₂ and the 266 dissociation of H₂SO₃ in NaCl solutions // *J. Atmos. Chem.* 1989. V. 8, N 4. P. 377.
 38. Herrmann H., Ervens B., Jacobi H.-W., Wolke R., Nowacki P., Zellner R.J. CAPRAM 2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry // *J. Atmos. Chem.* 2000. V. 36, N 3. P. 231–284.
 39. Van Eldik R., Coichev N., Reddy K.B., Gerhard A. Metal ion catalyzed autoxidation of sulfur(IV)-Oxides: Redox cycling of metal ions induced by sulfite // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1992. V. 96, N 3. P. 478–481.
 40. Beilke S., Gravenhorst G. Heterogeneous SO₂ oxidation in the droplet phase // *Atmos. Environ.* 1978. V. 12, N 7. P. 231–240.
 41. Hegg D.A., Hobbs P.V. Oxidation of sulfur dioxide in aqueous systems with particular reference to the atmosphere // *Atmos. Environ.* 1978. V. 12. P. 241–253.
 42. Schwartz S.E., Freiberg J.E. Mass-transport limitations to the rate of reaction of gases in liquid droplets: Application to oxidation of SO₂ in aqueous solutions // *Atmos. Environ. A.* 1981. V. 15, N 7. P. 1129–1144.
 43. Jacob D.J. Chemistry of OH in remote clouds and its role in the production of formic acid and peroxy monosulfate // *J. Geophys. Res.* 1986. V. 91, N D9. P. 9807–9826.
 44. Cheng Y., Zheng G., Wei C., Mu Q., Zheng B., Wang Z., Gao M., Zhang Q., He K., Carmichael G., Puschl U., Su H. Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China // *Sci. Adv.* 2016. V. 2. P. e1601530.

A.N. Yermakov, A.E. Aloyan, V.O. Arutyunyan, G.B. Pronchev. A new source of sulfates in the atmosphere.

Monitoring data on sulfates in atmospheric haze particles over Beijing in winter 2016 are considered. It has been established that the source of sulfates in humidified haze particles is the catalytic oxidation of sulfur dioxide (SO₂ $\xrightarrow{\text{Mn}^{2+}/\text{Fe}^{2+}, \text{O}_2}$ SO₄²⁻) proceeding in a branched mode. Concentration conditions of this process and the features of its dynamics in the atmosphere are discussed. The agreement between the calculated content of SO₄²⁻ in particles and monitoring data indicates a branched mode of catalytic conversion of SO₂ in the atmosphere – a new source of sulfates. This fast non-photochemical channel should be taken into account in inventory system of sulfate sources in the global atmosphere.