

МЕХАНИЗМЫ ОБРАЗОВАНИЯ И РАСПАДА АТМОСФЕРНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ И ОБЛАЧНОСТИ И ИХ ЭКОЛОГИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Л.С. Ивлев

Санкт-Петербургский государственный университет, Санкт-Петербург, Россия

Эл. почта: ivlev.lev@mail.ru

Статья получена редакцией 04.12.2012; принята к печати 08.05.2013

Для понимания изменений погоды и климата необходимо учитывать природные и антропогенные механизмы генерации и распада атмосферных аэрозолей, от которых зависят состав и размеры их частиц, влияющие на взаимодействие солнечной радиации с облачностью и сказывающиеся на термодинамике и кинетике атмосферных процессов. За счет гетерогенных каталитических химических реакций на поверхности частиц аэрозолей в основном осуществляется выведение газовых примесей из атмосферы. При выбросах глинистых частиц, содержащих окислы алюминия, в стратосферу происходит прямой развал молекул озона на этих частицах. Разрушение озона наблюдается на аэрозолях почвенного происхождения и на ледяных частицах в атмосфере полярных районов. Антропогенно обусловленное возрастание содержания аэрозолей может воздействовать на климат через изменения радиационного баланса Земли и влияние на гидрологический цикл.

Ключевые слова: морские аэрозоли, почвенные аэрозоли, антропогенные аэрозоли, вулканические аэрозоли, биогенные аэрозоли, полярные аэрозоли, фракталы, ядра конденсации и сублимации, нуклеация; стратосферные облака, серебристые облака, сернокислотные облака, погода, климат, радиационный фактор.

MECHANISMS OF GENERATION AND DECAY OF ATMOSPHERIC AEROSOLS AND CLOUDS AND THEIR ECOLOGICAL SIGNIFICANCE

L.S. Ivlev

Saint-Petersburg University, Saint-Petersburg, Russia

E-mail: ivlev.lev@mail.ru

To understand meteorological and climatic changes, it is essential to consider the natural and anthropogenic mechanisms of generation and decay of atmospheric aerosols, which determine the composition and sizes of aerosol particles and thus modify interactions between solar radiation and clouds and influence the thermodynamics and kinetics of atmospheric processes. Heterogeneous catalysis at the surfaces of aerosol particles is instrumental in the elimination of gaseous contaminants from the atmosphere. Upon discharges of aluminium oxide-containing clay particles into the stratosphere, the direct decomposition of ozone molecules at their surfaces takes place. Ozone decomposition is observed at aerosol particles originating from soil and at ice particles in the atmosphere over polar regions. Anthropogenic increases in aerosol levels may have an impact on climate by altering the radiation balance of the Earth and influencing the hydrological cycle.

Keywords: marine aerosols, soil aerosols, anthropogenic aerosols, volcanic aerosols, biogenic aerosols, polar aerosols, fractals, condensation and sublimation nuclei, stratospheric clouds, noctilucent clouds, sulfuric clouds, weather, climate, radiation factor

1. Введение

Существование и развитие открытой системы Земля-климат зависит как от свойств ее собственных компонентов, в частности биосферы, так и от солнечно-земных связей [66, 83]. Земля подвергается непрерывному энергетическому воздействию солнечного и космического излучения, гравитационных сил Солнца, Луны и других космических объектов. При этом устанавливается динамическое равновесие между планетой Земля и космосом.

От солнечной радиации зависят физические условия в тонком поверхностном слое Земли и над ним. Они могут обуславливать как постепенные или периодические изменения климатических и экологических условий, так и флуктуационные катастрофические явления [82]. Длительные эволюционные изменения физических характеристик окружающей среды могут сменяться их резкими флуктуациями, предсказать которые весьма сложно или же можно только с момента их начала. Релаксационные процес-

сы не всегда возвращают значения физических величин к тем, которые были до флуктуации. При превышении некоторого порога интенсивности воздействия окружающая среда может необратимо меняться с переходом в новое состояние (фазовый переход) или эволюционировать, смещаясь, в основном, в сторону уменьшения упорядоченности (рост энтропии) [72].

В формировании и изменчивости климата Земли в их зависимости от солнечной радиации немаловажную роль играют аэрозоли и облачность. Их можно рассматривать как разные проявления аэродисперсных систем, где важнейшей компонентой является вода, содержание и структурное состояние которой во многом определяет длительность действия и последствия (инерционность) этого фактора изменчивости погоды и климата [32]. Причины того, что на Марсе, Земле и Венере различия по этим условиям более значительны, чем можно ожидать при относительно близких величинах потока солнечной радиации на эти планеты, могут включать существование

на Земле огромного количества поверхностной воды и биосферы, совместно регулирующих и стабилизирующих физические условия в узком диапазоне условий, делающих в течение почти четырех миллиардов лет возможным существование жизни, осуществляющей антиэнтропийный процесс благодаря постоянному притоку на Землю внешней энергии [20, 31, 52, 97].

2. Изменчивость климата и погоды

2.1. Общие положения

Флуктуации физических параметров земной среды обнаруживают заметные горизонтальные различия, указывающие на доминирующую роль перераспределения тепла, осадков и атмосферного давления в результате изменений в системе циркуляции атмосферы. Решать фундаментальные уравнения движения в природных средах, позволяющие адекватно рассматривать влияние на циркуляцию движений разных масштабов, чрезвычайно сложно, так как существует проблема связи суммарного эффекта движений очень малого масштаба с условиями протекания процессов значительно большего масштаба. Нелинейные динамические взаимодействия между атмосферными течениями малых масштабов могут уже через 2 недели приводить к непредсказуемым метеорологическим изменениям характеристик среды, к так называемому климатическому шуму. Значительно устойчивее крупномасштабные атмосферные движения, что объясняется относительно медленными изменениями граничных условий [40].

Определение характеристик климата в какой-либо точке на земной поверхности предполагает усреднение по времени для величин, ответственных за процессы формирования погоды. Средние значения характеристик для одного временного интервала может отличаться от среднего для другого временного интервала, что является следствием либо колебаний выборочных средних, затрудняющих практические наблюдения за климатом, либо изменения самих математических ожиданий, которые предпочтительно иметь в качестве идеальных (эталонных) элементов климата [41, 43].

Так как процессы превращения энергии в атмосфере разнообразны и замкнуты, то не сразу очевидно, к чему может привести введение небольшого количества энергии или дополнительного компонента в нее: сделает ли оно состояние системы более устойчивым, либо наоборот неустойчивым. Суть долгосрочных изменений погоды и климата определяют нелинейные процессы. В то же время краткосрочные прогнозы погоды можно получать, используя уравнения классической физики с соответствующими линейными приближениями. При этом достоверность краткосрочного прогноза состояния среды определяется полнотой и точностью учета начального состояния внешней среды и описания конкретного воздействия [73].

Для атмосферы характерны процессы, возникающие при относительно малых энергетических затратах и ведущие к изменениям энергетических состояний, которые на 7–8 порядков превышают эти внешние воздействия. В природе множество процессов имеют нелинейный характер: малое возмущение приводит к сильнейшим изменениям в среде обитания. В качестве одного из спусковых механизмов такого рода выступают аэрозольные частицы, в частности, в процессах облако- и осадкообразования [20, 21].

Влияние аэрозолей на краткосрочную изменчивость климата и погоды, определяющих условия существования биосферы, проявляется как непосредственно через увеличение альбедо Земли, так и косвенно посредством воздействия на динамику и микроструктуру облаков. Например, увеличение альбедо происходит из-за возрастания количества мелких капель при росте концентрации сульфатных ядер конденсации [104].

Известный российский метеоролог Л.Т. Матвеев утверждал, что быстрые успехи в количественном прогнозе таких погодных характеристик, как количество и водность облаков, толщина и водность туманов, интенсивность осадков, вряд ли возможны даже в течение всего XXI века [41]. Уж очень чувствительны эти характеристики к влияющим на них факторам. Чтобы оценить водность облака или тумана, равно как предсказать факт их образования, температура воздуха должна быть измерена и предсказана с погрешностью не более 0,2–0,3 °С. Кроме того, помимо адвективных, турбулентных и радиационных потоков тепла и влаги в самой атмосфере велика роль притока их из почвы.

2.2. Атмосферные ядра конденсации и сублимации

Атмосферные аэрозоли, представляющие собой взвешенные в газовой среде дисперсные частицы, играют важнейшую роль в большинстве физических и физико-химических процессов в атмосфере, включая: 1) фазовые переходы воды (образование и диссипацию облаков и туманов); 2) радиационный баланс (нагревание и охлаждение атмосферных слоев и поверхности Земли, метеорологическая дальность видимости, парниковый эффект) и связанное с этим движение воздушных масс; 3) массоперенос твердого вещества и воды (вулканические извержения, пылевые бури, осадки, различного рода промышленные и радиоактивные загрязнения); 4) гетерогенные каталитические химические и фотохимические реакции [21, 83].

Первые три фактора являются определяющими в возникновении движений воздушных масс разных масштабов, в первую очередь конвективных, в том числе смерчей, торнадо, конвективных облаков, тайфунов, циклонов и т. п.

Промышленные и аварийные выбросы вредных веществ (аэрозолей и примесных газов) в атмосферу представляют собой серьезную опасность для окружающей среды и населения. Загрязняются приземный слой воздуха и подстилающая поверхность, что приводит к непосредственному воздействию на окружающую среду и угрожает последующим поступлением вредных веществ в организм человека, животных и растений. Процессы переноса примесей в атмосфере настолько динамичны, что последствия выбросов сказываются практически сразу [44].

Мощные или регулярные выбросы в атмосферу окислов серы, азота, углерода и хлора приводят к образованию содержащих кислоту водных капель, выпадению кислотных осадков, сказывающихся на теплообмене в нижних слоях атмосферы и могут иметь глобальные последствия, способствуя изменчивости погоды и климата. Воздушные ядерные взрывы, проведенные в 1940–1960-х гг., изменили баланс радиоактивных веществ в атмосфере и вызвали выпадения радиоактивных осадков. Состав и структура

тропосферных аэрозолей и озонового слоя изменяются из-за применения хлор(бром)содержащих фреонов, а также выбросов в атмосферу соединений азота. Экологическая опасность газообразных и аэрозольных выбросов в атмосферу не только состоит в непосредственном влиянии вредных выбрасываемых веществ на здоровье человека, но и имеет глобальный аспект, связанный с долговременными процессами изменения химического и дисперсного состава загрязнений, переносом веществ в тропосфере и стратосфере, влиянием загрязнений на массовые балансы веществ и температурные режимы в атмосфере.

Важнейшим свойством дисперсных образований, объединяющим и определяющим протекание физических и химических процессов и явлений в атмосфере, является высокая удельная поверхность дисперсной фазы, достигающая сотен квадратных метров на грамм диспергированного вещества [13].

Своеобразная газодинамика аэрозолей обусловлена различным движением среды-носителя и частиц дисперсной фазы. Необычные оптические свойства вызваны сравнимостью размеров частиц с длинами волн света, влиянием формы частиц и показателем преломления вещества частиц.

Фазовые переходы воды в реальной атмосфере, сопровождающиеся выделением или поглощением тепла и изменением оптических свойств атмосферы, происходят на аэрозольных частицах. Аэрозольные частицы играют важнейшую роль в нуклеационных процессах конденсации и кристаллизации водяного пара и тем самым в формировании осадков. Поэтому в метеорологии их называют ядрами конденсации, независимо от физических и химических свойств.

Существуют три типа частиц, называемых ядрами конденсации [6, 13]: 1) гигроскопические частицы, растворяющиеся в воде (гидрофильные); 2) смачиваемые, но не растворяющиеся частицы; 3) не вполне смачиваемые частицы (гидрофобные) [32]. Образование капель на гигроскопических ядрах хорошо изучено экспериментально и теоретически. Рост капли раствора гигроскопического вещества благодаря эффекту Рауля может идти при довольно низких значениях относительной влажности (S), меньших влажности насыщения над чистой водой, например, для раствора NaCl величина $S \geq 75\%$. При адсорбции водяного пара на поверхности смачиваемых частиц образуется тонкая пленка воды, и частицы становятся зародышевыми каплями. Частицы-капли могут расти в условиях сравнительно небольшого пересыщения, так как уже при $r \geq 0,5$ мкм величина влажности насыщения над выпуклой поверхностью ($E(r)$) почти не отличается от влажности насыщения над плоской поверхностью ($E(\infty)$). Частицы с дефектами поверхности покрываются пленкой воды на вогнутых участках, в которых конденсируется влага при относительных влажностях, меньших 100%.

К гигроскопическим ядрам относятся солевые частицы континентального и местного происхождения, к нерастворимым смачиваемым ядрам – частицы почвы и горных пород, дыма, органических веществ, микроорганизмы. Они в основном имеют континентальное происхождение. Массовая концентрация их значительно больше, чем гигроскопических ядер. Содержание ядер третьего типа в атмосфере также велико. В частности, к плохо (не вполне) смачиваемым относятся частицы сажи и кремнезема.

В реальной атмосфере аэрозольные частицы весьма часто не могут быть четко отнесены ни к одному из указанных типов. Это так называемые смешанные ядра, представляющие собой конгломерат мелких ядер различных типов. Такие частицы по своей способности расти и образовывать водные капли похожи на гигроскопические ядра.

В атмосфере, содержащей аэрозольные частицы, суммарным результатом двух противоположно направленных процессов облако- и осадкообразования (конденсации и испарения) при росте концентрации частиц от 100 до 1000 см⁻³ может наблюдаться реальное уменьшение осадков. Причем количество осадков, выпадающих на подстилающую поверхность, критически зависит от формы кристаллов. Если предположить присутствие агрегатов кристаллов, то десятикратное увеличение концентрации аэрозольных частиц приводит к возрастанию количества накопленного снега на 40% после 7 часов численного моделирования процесса, тогда как в случае плоских кристаллов возникает уменьшение количества снега на 30%. Подобный контраст объясняется более высокой эффективностью аккреции кристаллов снега с облачными каплями при наличии агрегатов [88].

Основная классификация атмосферных аэрозолей базируется на их различии по способам создания, характерным размерам и веществу диспергированных частиц [6, 13, 105].

Пыли состоят из твердых частиц, диспергированных как в результате механического измельчения твердых тел (взрывы, горные работы и т. д.), так и при высыхании капелек с растворенными веществами или частицами (солевые частицы). Часто пылью называют осадок твердых частиц с размерами от субмикронных (~0,01 мкм) до микроскопических (~100 мкм) на различных поверхностях, который легко переходит во взвешенное состояние.

Дымы образуются при горении или возгонке летучих веществ, а также в результате химических и фотохимических реакций. Размеры дымовых частиц – от субмикронных до 5 мкм.

Туманы состоят из капелек жидкости, образующихся при конденсации пара или распылении жидкости. В этот класс дисперсных образований также включаются капли с растворенными веществами или содержащимися в них частицами. Природные туманы обычно состоят из капелек с диаметром до 10 мкм и более. Смог образуется в результате взаимодействия природного тумана с газообразными загрязнителями и частицами дыма.

Капельки, а также частицы различных атмосферных загрязнений и пыли с размерами по диаметру меньше 5 мкм часто называют дымкой, которая представляет собой комбинацию из трех названных выше основных классов аэрозолей.

Аэрозольные частицы в атмосфере имеют широкий диапазон размеров – от частиц, состоящих из нескольких молекул (кластеры), диаметром порядка 1 нм, до витающих в воздухе крупных пылинки и микрокапель воды, имеющих диаметр до нескольких десятков микрон (10⁴ нм). Точно определить границу наибольших размеров аэрозольных частиц сложно, так как в разных условиях частицы одного и того же размера могут выпадать из атмосферы, а могут и довольно длительное время находиться взвешенными

ми в воздухе. Х. Юнге для атмосферных аэрозолей полагают верхнюю границу размеров равной 10 мкм [52]. Для частиц вулканической пыли, пылевых и пылепесчаных бурь эту границу следует отодвинуть, по крайней мере, до 100 мкм [13].

Классификация по характерным размерам определяет три класса аэрозольных частиц: мелкодисперсные ($r \leq 0,1$ мкм), среднелдисперсные ($0,1 \text{ мкм} < r < 1 \text{ мкм}$) и грубодисперсные ($r \geq 1 \text{ мкм}$). Среднелдисперсные аэрозоли называются также большими частицами, а грубодисперсные – гигантскими. Мелкодисперсная фракция, которая обладает гигроскопическими свойствами и регистрируется с помощью счетчиков Айткена (представляющих собой модификацию камеры Вильсона), называется также ядрами конденсации. По характеру образования и трансформации аэрозольных частиц мелко- и среднелдисперсная фракции были названы К. Уитби транзитивной и аккумулятивной [108]. Для частиц меньше 1 мкм в литературе употребляются термины субмикронная или тонкодисперсная фракция.

По форме различают три основных типа частиц: изометрические (с приблизительно одинаковыми размерами в трех направлениях), пластинки (с одним размером, гораздо меньшим, чем два других), волокна или цепочки (протяженные в одном направлении). Форму пластинок чаще наблюдают у частиц пыли, а цепочечные агрегаты образуются при горении. Твердые аэрозольные частицы в основном имеют несферическую форму, и им приписывается некий средний размер, например, по объему или по проекционной площади. Полезным является понятие эквивалентного аэродинамического диаметра, за который принимается диаметр сферической частицы плотностью 1 г/см³, имеющей такую же скорость осаждения, как и данная частица. Применение этой величины удобно для расчетов выпадения частиц в поле тяжести, например, применительно к переносу аэрозолей в атмосфере. Средняя плотность частиц может сильно отличаться от плотности исходного вещества [16].

Особый интерес представляют так называемые фрактальные агрегаты, которые образуются, например, при нуклеации и коагуляции дымовых частиц или ледяных кристаллов в облаках и представляют собой рыхлые структуры с необычной связью между линейными размерами и плотностью (хлопья, снежинки). При этом приходится вводить дополнительную переменную, называемую фрактальной размерностью частиц.

Набор частиц в единице объема характеризуется функцией распределения по размерам $n(r, x, t)$, которую называют также спектром частиц [44]. Для удобства описания этой характеристики все частицы считают сферическими. Вместо радиуса частиц r можно использовать их массу (объем) m и спектр $C(m, x, t)$, который связан с $n(r, x, t)$ соотношением $n(r) dr = C(m) dm$, то есть $n(r) = 4\pi\rho_p r^2 C(m)$, где ρ_p – плотность частиц. Интегральные по спектру величины $N(\bar{x}, t)$ и $M(\bar{x}, t)$ называются счетной и массовой концентрациями:

$$N(\bar{x}, t) = \int_0^{\infty} C(g, \bar{x}, t) dg; M(\bar{x}, t) = \int_0^{\infty} gC(g, \bar{x}, t) dg. (1)$$

Для практики удобно представление спектров в виде кумулятивных функций распределения, кото-

рые являются интегралами характеристик частиц от 0 до данного значения m :

$$J(m, p) = \int_0^g s^p C(s) ds.$$

Например, $J(m, 0)$ – счетная концентрация частиц, имеющих массу меньше m , $J(m, 1)$ – массовая концентрация таких частиц и т. д. Величины $N(\bar{x}, t)$ и $M(\bar{x}, t)$ используются для нормировки кумулятивных распределений.

При описании спектров композитных частиц используется информация о содержании определенных примесей в спектре.

На практике спектр частиц получают в виде гистограмм. Применяются различные виды аппроксимации результатов измерений в виде непрерывных зависимостей $n(r)$, $C(m)$.

Спектр частиц определяет макроскопическое поведение ансамбля частиц: от него зависят газодинамическое движение, оптические и диффузионные свойства аэрозольного облака (перенос облака в атмосфере ветром, диффузия в атмосферных турбулентных пульсациях, осаждение в поле тяжести, оптическая видимость облака и т. д.).

Типичный спектр частиц для аэрозольной составляющей земной атмосферы приведен на рис. 1. Характерно степенное поведение спектров в диапазоне 0,1–1,0 мкм. В приземном слое воздуха концентрации N в этом диапазоне размеров изменяются в пределах от 10^1 част./см³ (над океаном) до 10^3 част./см³ (над сушей). Наиболее часто наблюдаемые размеры частиц Айткена $r_a \approx 0,03$ мкм, концентрация N_a колеблется от 10^4 част./см³ (в сельской местности) до 10^5 част./см³ (в промышленных регионах).

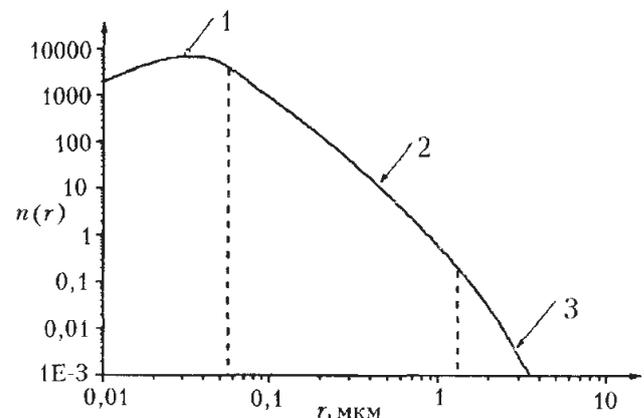


Рис. 1. Спектр аэрозольных частиц в атмосфере ($N \approx 3 \cdot 10^4$ част./см³): 1 – частицы Айткена; 2 – спектры Юнге; 3 – гигантские частицы [83]

Спектры атмосферных аэрозолей очень разнообразны и подвержены сильным изменениям, особенно в процессе обмена вещества частиц с паром (испарения и конденсации) и процессов слияния частиц в результате парных столкновений (коагуляция).

Процессы конденсации и испарения зависят от концентрации паров данного вещества в среде-носителе и определяются разностью между приходом и уходом молекул с поверхности капли. Процесс коагуляции отражает общую термодинамическую неустойчивость дисперсной фазы, обладающей избыточной

свободной энергией за счет развитой поверхности. Спектр частиц меняется при их дроблении в среденосителе (под действием скоростного напора в среде и флуктуаций поля скоростей), а также при дроблении в результате парных столкновений. Процессы дробления, сопровождающиеся увеличением внутренней энергии диспергированных частиц, должны подпитываться энергией от среды-носителя или от силового поля.

Огромный массив данных по пространственно-временным вариациям аэрозольных характеристик получен за 30 лет экспериментальных наблюдений в лаборатории физики Научно-исследовательского физического института Ленинградского (Санкт-Петербургского) государственного университета [10, 16]. Эти данные не описываются простыми аналитическими выражениями: наблюдаются очень большие величины дисперсий как по интегральным характеристикам (счетная и массовая концентрации, коэффициенты рассеяния и ослабления радиации), так и по дифференциальным характеристикам (плотности распределения, спектральные коэффициенты рассеяния и обратного рассеяния). Вертикальные структуры аэрозольных характеристик имеют слоистый характер. Характерный масштаб неоднородности по вертикали порядка 600 м. По горизонтали он не настолько однозначен и сильно зависит от структуры и свойств подстилающей поверхности. Масштаб 600 м вероятно определяется структурой вихревых потоков и был обнаружен еще в 1960-х годах сотрудниками Института физики атмосферы РАН [5]. На 7-й конференции «Естественные и антропогенные аэрозоли» (2010 г.) было предложено зафиксировать российский приоритет по этому открытию в названии «масштаб Монины-Голицына».

2.3. Влияние аэрозолей на перенос радиации

Влияние аэрозолей на перенос радиации в атмосфере и, следовательно, на изменение климата Земли представляется достаточно очевидным: пылевые облака сильнейшим образом преобразуют температурный режим атмосферы и поверхности Земли. В отсутствие сажевых частиц аэрозоли выхолаживают нижние слои атмосферы, как минимум, на несколько градусов на период в несколько месяцев и способствуют возникновению дополнительных горизонтальных воздушных течений.

Фундаментальный подход к моделированию оптических характеристик через данные об их микроструктурных свойствах, предложенный Л.С. Ивлевым и С.И. Поповой в 1973 г., дал возможность достаточно надежно моделировать и интерпретировать спектральные характеристики атмосферных аэрозолей практически во всем энергетически важном радиационном диапазоне от УФ- до ИК-диапазона. Особенно важно, что предложенный метод позволяет оценивать величину аэрозольного поглощения как видимой, так и инфракрасной радиации, и вклады аэрозолей различного происхождения в климатические процессы, в частности, аэрозолей морского, терригенного и антропогенного происхождения [27].

Разработки методов расчета переноса солнечной и тепловой радиации в облачных системах и проведение этих расчетов, позволяющих более надежно оценить роль облаков в радиационном режиме земной атмосферы, выполнены в работах сотрудников Ин-

ститута оптики атмосферы Томского филиала Сибирского отделения РАН [2, 8].

Увеличение концентрации сажевых частиц в высоких широтах, а также выпадение на снежную поверхность и лед приводит к потеплению нижней атмосферы и поверхности Земли. При этом локальные эффекты потепления достигают нескольких градусов Цельсия. Нарастающая в последние годы урбанизация ведет к общему глобальному потеплению и не в последнюю очередь именно за счет увеличения поглощающих свойств аэрозолей. В настоящее время достаточно полно исследовано влияние атмосферных аэрозолей на радиационные характеристики атмосферы и связанное с этим изменение ее энергетического режима методами численного моделирования. Простые оценки по одномерной радиационно-конвективной модели при аэрозольной оптической толщине в видимой области спектра $\tau_a(0,55) = 0,125$ для аэрозольной модели Туна и Поллака 1976 г. показывают изменение поверхностной температуры, вызванное присутствием аэрозолей [103]. Наблюдаются эффекты нагрева до $\Delta T_g \cong 1,5^\circ\text{C}$ при $\tau_a = 0$ и охлаждения до $\Delta T_g \cong 2,3^\circ\text{C}$ при $\tau_a = 0,40$ [103]. В присутствии поглощающих аэрозолей из-за уменьшения альbedo однократного рассеяния происходит дополнительный нагрев: в случае непоглощающей в видимой области спектра серной кислоты $\Delta T_g \cong 0$, а при замене ее на сажу $\Delta T_g \cong 4^\circ\text{C}$. Численные расчеты влияния высоты аэрозольного слоя на эффект дополнительного нагрева поверхности показывают, что эта зависимость для $\Delta T_g(h)$ достаточно сложна. Вполне очевидна и относительно слаба зависимость ΔT_g от аэрозольной оптической толщины в инфракрасной области спектра: для $\tau(\lambda = 10 \text{ мкм}) = 0,12 - \Delta T_g \cong +0,5^\circ\text{C}$, а для $\tau(\lambda = 10 \text{ мкм}) = 0 - \Delta T_g \cong -0,3^\circ\text{C}$. Этими же авторами были выполнены расчеты изменения условий существования на Земле после проведения ядерной войны, ведущей к длительной ядерной зиме [104].

Существенные трудности возникают при оценках воздействия на климат и в связи с неодинаковой чувствительностью системы к радиационным возмущающим воздействием за счет парникового эффекта, которые составляют около $1,7^\circ\text{C}/(\text{Вт}/\text{м}^2)$, и аэрозолей $-1,0^\circ\text{C}/(\text{Вт}/\text{м}^2)$ [34]. Это определяет и некорректность использования простых энергетических моделей для оценок изменений глобального климата. Так как аэрозольно обусловленное радиационное возмущающее воздействие (radiation factor, RF) сравнимо с воздействием противоположного знака за счет роста концентрации парниковых газов, необходима надежная оценка соотношений вкладов этих факторов в изменение климата [17–19]. Так, самолетные эксперименты по измерению потоков и притоков коротковолновой солнечной радиации выявили неучитываемое ранее сильное поглощение в «грязных» облаках на $\lambda = 0,5 \text{ мкм}$ (до 0,15) по сравнению с «чистыми» ($\sim 0,03$) [32].

2.4. Косвенное влияние аэрозолей на климат

Учет косвенного влияния аэрозолей на климат представляет очень сложную и до конца нерешенную задачу. Достаточно сложны оценки «аэрозольного» RF, в частности, его «косвенного» компонента, отбражающего воздействие атмосферного аэрозоля на свойства облачного покрова [81]. Значения «коротковолнового» RF за период с 1850 г. варьируют в пределах от 0,1 до $-0,5 \text{ Вт}/\text{м}^2$ (уровень «парникового» воз-

действия за тот же срок составил $2,4 \text{ Вт/м}^2$, и, таким образом, влияние ПГ преобладает). Оценки вкладов различных факторов в изменения климата (сезонные, межгодовые, десятилетние, столетние) в содержание озона, интенсивность УФ радиации, химический состав атмосферы, по данным системы EOS, свидетельствует о существенной роли аэрозолей в этих процессах. Безусловно важны оценки климатообразующих вкладов аэрозолей разных типов, их косвенного воздействия на климат через посредство влияния на образование, микроструктуру и оптические свойства облаков [32, 93, 106].

Поверхность частицы может играть роль катализатора и фотокатализатора химических реакций, которые не идут в газовой среде. Необходимо отметить, что аэрозольные частицы являются носителями электрических зарядов [48], возникающих при диспергировании материала земной коры, в частности, во время вулканических извержений. Время рекомбинации таких ионов может быть весьма значительным. Возникающие при этом большие объемные заряды создают сильные электрические поля, и происходят разряды, при которых возможны реакции молекул на поверхности аэрозольных частиц с образующимися при электрических разрядах окислами азота. Электрические поля способствуют образованию линейных агрегатных структур из молекулярных кластеров. Присутствие в аэрозолях фрактальных структур с размерностью $\sim 1,2$ предполагает развитие на их поверхности структур с фрактальной размерностью ~ 1 (нитчатая структура) при всех детальном физических параметрах, влияющих на параметры взаимодействия системы молекул в пространстве поликристаллов льда.

Механизм образования аэрозольных частиц из малых газовых компонент и их рост на ядрах конденсации, а также в результате химических и фотохимических реакций на частицах с последующим образованием облачных элементов исследовался в работах [68, 79, 87, 106]. С нашей точки зрения аэрозоли, водяной пар и облачные образования в атмосфере представляют единый постоянно трансформирующийся физический объект или процесс по определению Г.В. Розенберга [47].

Следует отметить, что существуют определенные разногласия в оценке важности вклада в изменения климата, обусловленные углекислым газом и водой [81]. С точки зрения влияния на быстрые глобальные изменения климата Земли наибольший интерес представляют озон, водяной пар и аэрозоли, так как они в значительной степени формируют энергетический баланс различных слоев атмосферы и взаимодействие последней с подстилающей поверхностью Земли, и в то же время их содержание в атмосфере весьма изменчиво и подвержено воздействиям как естественного, так и антропогенного характера. Более того – оно взаимосвязано.

Чрезвычайно важные результаты по возникновению при определенных условиях взрывной генерации ультрамелких частиц в приземном слое атмосферы получены А.А. Лушниковым [39]. Механизм их образования аналогичен процессу образования аэрозолей в высоких слоях атмосферы при солнечных вспышках. Здесь большое значение имеет наличие в атмосфере электрического заряда, тесно связанного с присутствием в атмосфере молекул водяного пара и

облачных капель. Очевидно, исследование процессов возникновения и разделения электрических зарядов, а также их участия в фазовых переходах воды необходимо для решения ряда климатических и экологических задач, в частности, задач активного воздействия на динамические процессы в атмосфере.

Энергия, выделяемая или поглощаемая при процессах фазового перехода воды, очень велика и сравнима с энергией падающего на земную поверхность солнечного излучения [16]. В свою очередь, облачные системы активно влияют на перенос солнечного и теплового излучения в системе Солнце–атмосфера–Земля–космос: поглощая и рассеивая солнечное излучение, облака уменьшают радиационное нагревание подоблачного слоя, а поглощая и рассеивая тепловое излучение земной поверхности, уменьшают его радиационное выхолаживание [6]. Этот фактор влияния аэрозолей на среду обитания даже более важен, чем их непосредственное влияние на радиационный режим атмосферы. Причем по воздействию на термический режим нижней атмосферы он противоположен прямому воздействию аэрозолей из-за рассеяния солнечного излучения. Уменьшение ночного выхолаживания земной поверхности и нижних слоев атмосферы из-за наличия облачности значительно превосходит эффект дневного выхолаживания. За счет этого температурные условия на поверхности Земли и в приповерхностном слое в ночное и дневное время становятся менее контрастными.

В реальных условиях земной атмосферы фазовые переходы водяного пара в водные капли и льдинки возможны только в присутствии ядер конденсации и кристаллизации. Можно считать установленным фактом хорошую корреляционную связь между интенсивностью эмиссии аэрозольных частиц в атмосферу и облачностью как с земной поверхности, так и из верхних слоев и ближнего космоса [57]. Особенно отчетливо эта связь проявляется в локальных наблюдениях, например вблизи городов и вулканов.

3. Атмосферные аэрозоли разной природы

Основными источниками аэрозолей являются поверхности суши, морей и океанов, метеоритные потоки, лесные пожары, химические и фотохимические реакции в атмосфере и растительном покрове, хозяйственная деятельность человека [60]. Эти источники принято делить на естественные и антропогенные. К естественным относятся: вулканические извержения, конденсация водяного пара в атмосфере на ядрах и кластерах, выветривание пород, разбрызгивание капелек воды над океаном, космическая пыль. При пылевых бурях концентрация пыли в пустынных районах может достигать 300 мкг/м^3 и более, а за счет разбрызгивания капелек воды при ветре со скоростью 12 м/с над океаном – до 500 мкг/м^3 солевых частиц. За счет космической пыли на Землю поступает в год $(1,4-2,0) \cdot 10^7 \text{ т}$ вещества при общей массе атмосферы $5 \cdot 10^{15} \text{ т}$ [78, 107].

3.1. Почвенные аэрозоли

Наиболее мощный источник аэрозольных частиц – почвы, включая поверхности степей, пустынь, гор. Они практически полностью обуславливают химический состав аэрозольных частиц в нижних слоях атмосферы. По массе почва дает около 50% всех аэро-

зольных частиц в атмосфере, что составляет не менее 500 млн т в год. Почвенная пыль поднимается и переносится ветрами со скоростью порядка нескольких километров в час. Даже легкий ветерок над вспаханым полем поднимает облака пыли. Частицы сальтируют, выбивая при падении новые частицы [66]. Особенно легко переносятся лессовые почвы, представляющие собой отложенную ветром уплотненную пыль, что свидетельствует о мощных ветрах в прошлом. Пыльные бури степных и пустынных областей Северной Америки служат примером такого подъема и переноса. Образования из песчаника, созданные водой и ветром в южной части штата Юта, свидетельствуют об интенсивности процессов выветривания. В качестве еще одного примера можно привести существующие на острове Барбадос скопления пыли, заносимые пассатами из Сахары [32].

Анализ телевизионных и инфракрасных изображений с искусственных спутников Земли показывает, что огромные пылевые выносы зарождаются в Западной Сахаре в зонах пустыни, опустыненных саванн и частично саванн в пределах гигантского «амфитеатра», который окружен с севера, востока и юга возвышенностями и горами, формирующими и ориентирующими пыленесущие воздушные потоки в направлении выхода из этого естественного амфитеатра с северо-востока на юго-запад и с востока на запад.

Гигантское пылевое облако – результат пылевых бурь, разразившихся в апреле 1976 г. в районе азиатских пустынь Такла-Макан и Гоби, – потоками воздушных течений было перенесено в Арктику и наблюдалось на Аляске. Скорость перемещения пылевого облака была порядка 80 км/ч, и оно переносило около 4000 т пыли в час, а за пять дней, в течение которых оно перемещалось над Аляской, – около полумиллиона тонн азиатской пыли. Их химический состав не идентичен составу подстилающих почв ввиду того, что не все минералы и другие почвенные продукты одинаково диспергируются. Для аэрозолей почвенного происхождения характерно присутствие кварца и других соединений кремния, глиноземов, карбонатов и кальцитов, окислов железа. Органических веществ в аэрозолях почвенного происхождения не больше 10% [83].

Пыль очень обогащена окислами железа и марганца по сравнению с грунтом, который является ее источником. Вероятно, при образовании мелкой пыли процессы физического и химического разделения действуют селективно. Примерно одинаковый состав пыли обнаружен над разными местами с открытой земной поверхностью в горах, пустынях, полупустынях, степях, над пахотой. В относительно больших количествах в аэрозолях наблюдаются соединения магния, натрия и калия [60].

Максимум распределения частиц почвенного происхождения по размерам, как правило, находится в субмикронной области, но весьма вероятны максимумы в области размеров $1 \text{ мкм} \leq r \leq 5 \text{ мкм}$. Частицы почвенного происхождения с радиусами меньше 0,1 мкм могут образовываться при кристаллизации на поверхности почвы солей, растворенных в грунтовых водах. С. Тумей оценил мощность генерации таких частиц, как $10^4 \div 10^5$ частиц/см² · с. Интенсивное выделение мелких частиц в атмосферу происходит на солончаковых почвах. По измерениям, проведенным в пустыне Каракумы, вклад солончаков в общее содержание аэрозолей составляет примерно 20÷30% [105].

Существенным компонентом пылевых аэрозолей являются минеральные частицы, поступающие в атмосферу над пустынями в процессе сальтации. Процесс сальтации на первоначальной стадии связан с «взрыванием» частиц почвы, продуктом которого являются частицы аэрозолей. Интенсивность процесса определяется в основном сдвигом скорости ветра у поверхности почвы, причем ранее считалось, что этот процесс осциллирующий. По последней модели сальтации выбросы аэрозолей характеризуются монотонной зависимостью от сдвига скорости ветра. Осцилляции выбросов аэрозолей связаны со специфической микроструктурой частиц грунта [66].

Важнейшая особенность пылевых аэрозолей состоит в том, что они подвергаются дальнейшему переносу на очень большие расстояния. При этом на частицах адсорбируются атмосферные газы и происходит окисление серы и азота [79]. А.С. Векслер и С.Л. Клетт промоделировали процессы образования аэрозолей в системах [108]. В периоды пылевых бурь в пустынях пылевые аэрозоли оказываются существенным компонентом тропосферных аэрозолей над океаном. На основе применения факторного и кластерного анализов «обратных» траекторий дальнего переноса аэрозолей в дни интенсивного или слабого переноса можно распознавать источники и типы аэрозолей [2].

Пустыни северо-западного Китая охватывают территорию площадью $1,3 \cdot 10^6 \text{ км}^2$, которая в три раза превосходит размеры лессового плато ($0,4 \cdot 10^6 \text{ км}^2$) и располагается на больших высотах в зоне западно-восточного переноса. Этот регион пустынь характеризуется сухим климатом и благоприятными условиями образования и поступления в атмосферу почвенных (пылевых) аэрозолей (ПА), особенно при возникновении пылевых бурь. Регион служит основным источником поступления ПА на акваторию Тихого океана в северном полушарии весной и ранним летом.

Наблюдаемая максимальная концентрация аэрозолей превосходит 260 мкг/м^3 , причем около 82% приходится на долю пылевого компонента, содержащего Al, Ca, Fe, K, Mn, Si и Ti при относительной весовой концентрации, соответственно равной 7, 6, 4, 2, 0,1, 32 и 1%. При этом локальные или фоновые аэрозоли составляют только 11%, тогда как доля дальнего переноса достигает 89% [32].

Электронно-микроскопический анализ проб аэрозолей, собранных в пустыне Негев (Израиль) летом и зимой 1996–1997 гг., показал (методом кластерного анализа) наличие 11 классов частиц. Если летние пробы характеризуются преобладанием сульфатов и минеральной пыли, то преобладающие компоненты состава аэрозолей зимой – частицы морских солей и промышленных аэрозолей. Субмикронная фракция обогащена частицами вторичного происхождения, которые (в случае сульфатного компонента) возникают, по-видимому, за счет дальнего переноса [81].

Наличие в атмосфере пылевых аэрозолей оказывает существенные воздействия на происходящие в атмосфере и даже в океане процессы. Гетерогенные процессы на пылевых частицах могут существенно влиять на содержание малых газовых составляющих (МГС) в тропосфере. В таблице 1 приведены изменения 8 МГС в различных регионах Земли в результате воздействия пылевых частиц. Отметим, что это в основном окислы азота, озон и гидроокислы.

Среднегодовые изменения (%) концентрации восьми МГК под воздействием пылевых аэрозолей [83]

Вещество	Фотолиз				Гетерогенные реакции			
	СП	ЮП	Земной шар	САТА*	СП	ЮП	Земной шар	САТА*
O ₃	0,2	0,3	0,2	0,9	-1,5	-0,3	-0,9	-5,0
ОН	-4,0	0,8	-2,4	-15	-16,4	-2,9	-9,6	-64,0
HNO ₃	0,4	0,3	0,3	0,8	-6,1	-1,5	-3,8	-28,3
HO ₂	-1,0	0,2	-0,4	-6,0	-9,1	-1,1	-5,1	-43,5
NO ₃	1,9	0,8	1,3	5,4	-10,2	-1,5	-5,9	-47,2
NO ₂	2,1	0,7	1,4	9,8	-0,5	-0,2	-0,3	-6,9
N ₂ O ₅	3,3	0,2	2,2	12,0	-3,4	-0,8	-2,1	-19,6
H ₂ O ₂	0,3	0,7	0,5	-0,6	-0,4	0,1	-0,2	-2,2
Интерактивный учет								
Вещество	СП	ЮП	Земной шар	САТА*			Земной шар	САТА*
O ₃	-1,3	0,0	-0,7	-3,8			1,00	0,93
ОН	-18,5	3,6	-11,1	-66,8			0,93	0,85
HNO ₃	-5,8	1,2	-3,5	-27,7			1,00	1,01
HO ₂	-9,6	0,9	-5,2	-45,3			0,95	0,92
NO ₃	-8,7	0,8	-4,7	-44,2			1,02	1,06
NO ₂	1,6	0,5	1,1	3,1			1,00	1,07
N ₂ O ₅	-0,3	0,4	0,0	-9,4			–	1,24
H ₂ O ₂	-0,2	0,8	0,3	-3,0			1,00	1,07

* САТА – северная Африка и тропическая Атлантика.

Примером воздействия на океан являются обусловленные пылевыми аэрозолями изменения концентрации морского фитопланктона, для которого характерно наличие весьма интенсивной изменчивости: замещение происходит, в среднем, через каждые 1–2 недели. Соединения углерода, образующиеся в процессе фотосинтеза, включаются в находящийся в форме частиц органический (particulate organic carbon, POC) и неорганический (particulate inorganic carbon, PIC) углерод, а также в растворенный органический углерод и претерпевают перенос на глубинах более 100 м (в глобальных масштабах) со скоростью порядка 10 ПгС/год. Этот процесс получил название «биологического насоса» и играет важную роль в формировании глобального круговорота углерода.

Данные измерений показывают примерное удвоение биомассы в перемешанном слое, происходящее на протяжении двух недель после прохождения пылевого облака, поступившего из пустыни Гоби. Этот факт можно интерпретировать как «фертилизацию» океана, обусловленную содержащимся в частицах пыли железом и стимулирующую образование соединений органического углерода в форме частиц.

В аридной зоне при высоких концентрациях первичных аэрозолей минерального происхождения в присутствии антропогенных загрязнений высокодисперсные частицы (включая элементарный углерод ЭУ) осаждаются на глинистых частицах, так как время межмодовой коагуляции много короче, чем время их седиментации или время внутримодовой коагуляции. Процесс характерен для пылевых бурь. Конечный продукт – минеральное ядро с осажденными на нем органикой и сажой.

В комплексном эксперименте в Таджикистане, проведенном в августе-сентябре 1981 г., параллельно с

проведением химического анализа и контролем метеопараметров измерялись оптические и микрофизические характеристики (рассеяние при $\lambda = 0,55$ мкм, поглощение в ультрафиолетовой и видимой областях спектра), а также проводился электронно-микроскопический анализ [83].

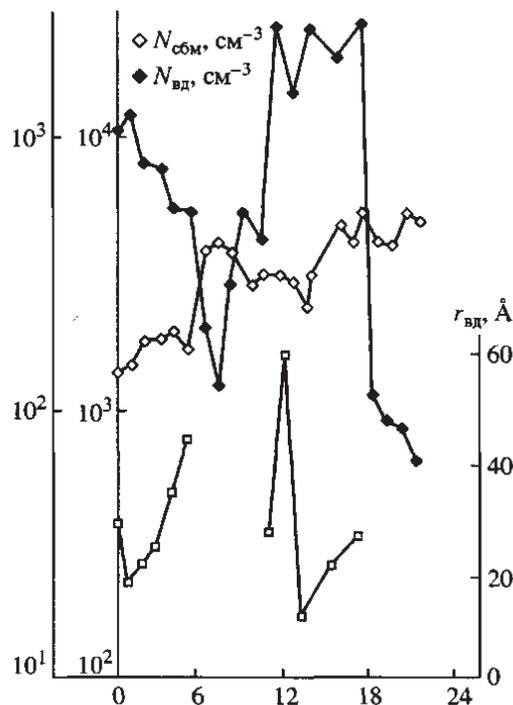


Рис. 2. Изменение счетной концентрации высокодисперсного $N_{вд}$ и субмикронного $N_{сбм}$ аэрозолей (левая шкала) и модального радиуса высокодисперсных частиц $r_{вд}$ во время пылевого шторма. 23.09.1981 г., г. Душанбе [83]

При пылевом шторме величина коэффициента рассеяния $\sigma(\lambda = 0,55 \text{ мкм})$ возрастала на порядок. Термооптический анализ показал, что во время шторма доля летучего компонента в субмикронных (СБМ) частицах возросла. Начало пылевого шторма сопровождалось резким увеличением концентрации субмикронных частиц с $a > 0,4 \text{ мкм}$ (рис. 1) и уменьшением концентрации и среднего размера частиц высокодисперсной фракции вследствие их осаждения на субмикронную фракцию. Производительность источника высокодисперсных (ВД) частиц $\approx 10^{-3} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, и практически все они осаждаются на СБМ-аэрозолях. Увеличение объемной концентрации частиц во время «афганца» происходит за счет роста концентрации частиц с $a > 0,4 \text{ мкм}$. Доля частиц с $a < 0,1 \text{ мкм}$ в общем балансе составляет 1–10%. Из анализа ИК-спектров проб следует, что основными компонентами субмикронных аэрозолей являются глинистые минералы, сажа и органика.

Резко возрастающая во время пылевого шторма концентрация минеральных частиц приводит к интенсивному оседанию органики и сажи на этих ядрах, что изменяет морфологию частиц, резко увеличивает поглощение и меняет спектральный ход $\alpha(\lambda)$.

Неожиданным фактором региональных изменений экологического состояния окружающей среды является наблюдающееся изменение циркуляции воздушных масс в тропосфере в Средней Азии, обусловившее отсутствие сильных пылевых бурь с начала 90-х годов в аридной зоне Таджикистана [1].

Данные исследований переноса сахарских пылевых аэрозолей через Атлантический океан показывают наличие высокой корреляции между концентрациями несолевых сульфатных аэрозолей (nssSO_4^{2-}) и пыли ($r^2 = 0,93$). Массовая концентрация аэрозолей варьирует, соответственно, в пределах 0,5–4,2 мкг/м^3 и 0,9–257 мкг/м^3 . Межсуточные вариации микроструктуры аэрозолей обоих типов незначительны. Однако доля концентрации крупных частиц (с аэродинамическим диаметром $d > 1 \text{ мкм}$) несолевых сульфатных аэрозолей (КЧНСА) варьирует существенно (от 21 до 73%).

Максимальные значения КЧНСА- SO_4^{2-} связаны с поступлением сахарской пыли (об этом свидетельствуют данные спутниковых наблюдений), а минимальные – с приходом воздушных масс из центрального региона Северной Атлантики, где концентрация пыли меньше 0,9 мкг/м^3 . Предполагается, что высокие значения КЧНСА- SO_4^{2-} являются следствием гетерогенных реакций, которые происходят в атмосфере над Северной Африкой между SO_2 , содержащимся в загрязненном воздухе из Западной Европы, и сахарской пылью.

Взаимодействие между загрязнениями и пылью не всегда проявляется в возникновении высокой концентрации КЧНСА. Низкая концентрация может указывать на наличие процесса окисления SO_2 до SO_4^{2-} , происходящего до поступления запыленного воздуха. В такие дни доминирующим источником nssSO_4^{2-} служит, по-видимому, океанский диметилсульфид, и доля КЧНСА остается близкой к 20%. Эпизоды выбросов сахарской пыли порождают сильные изменения микроструктуры nssSO_4^{2-} . Удаление SO_2 пылью из атмосферы может проявляться далеко от источников пылевых выбросов, например, при переносе сахарской пыли через Атлантический океан или через Средиземное море [34].

3.2. Морские аэрозоли

Значительная часть земной поверхности покрыта водой, и это в сильной степени определяет структуру и свойства аэрозольных образований в нижних слоях атмосферы. Основным источником диспергированного вещества является морская вода, в окружающем воздухе находится большое количество водяного пара, который конденсируется и испаряется с аэрозольных частиц в зависимости от внешних условий. Формирование и изменчивость температурного профиля океанической воздушной массы, то есть вертикальная структура аэрозолей, определяется взаимодействием солнечного излучения с поверхностным слоем морской акватории.

Физические состояния аэрозольных частиц могут быть следующими: твердая основа из морских солей с адсорбированными или даже абсорбированными молекулами воды при низких значениях относительной влажности окружающего воздуха, твердые частицы с покрытием из водно-солевого раствора (при начальной стадии обводнения), микрокапли водно-солевого раствора различной концентрации (при разных значениях относительной влажности, превышающих критическую для разных размеров микрокапли) [2, 16].

Морская поверхность – второй мощный источник аэрозольных частиц, дающий по массе приблизительно 20–30% вещества диспергированной фазы. Глобальные выбросы веществ морского происхождения по современным оценкам превосходят все другие природные и антропогенные выбросы, вместе взятые, достигнув 3,300 Тг/год в 2000 г. Приближенные расчеты приводят к выводу, что к 2100 г. глобальные выбросы морских солей могут достичь 5,880 Тг/год и внести вклад в радиационное возмущающее воздействие, равный $-0,8 \text{ Вт/м}^2$. Однако следует учитывать, что время жизни солевых частиц в среднем ниже, чем частиц другого происхождения.

Химический состав минеральной составляющей частиц примерно соответствует химическому составу сухого остатка морской воды: $\text{NaCl} - 78\%$, $\text{MgCl}_2 - 11\%$, CaSO_4 , Na_2SO_4 , $\text{K}_2\text{SO}_4 - 11\%$. Концентрация солевых частиц над океаном может достигать 100 см^{-3} , но в среднем составляет $\sim 1 \text{ см}^{-3}$. Максимум в распределении по размерам приходится на солевые частицы диаметром около $0,3 \div 0,4 \text{ мкм}$. Частицы морского происхождения могут проникать далеко в глубь суши.

Основными процессами генерации морских аэрозолей являются: 1) ветровая генерация, в частности, пузырьковый механизм образования мелких частиц водного раствора морских солей, 2) испарение молекул и ионов, а также водных кластеров с морской поверхности, 3) образование частиц при механизме межфазового обмена электрическими зарядами морская поверхность – приводный слой атмосферы [16].

На поверхности океана в тонком слое (порядка одного микрона) концентрируются органические поверхностно-активные вещества и масла. Образование и разрыв мелких пузырьков на морской поверхности приводит к тому, что кроме морских солей в воздух поступает органическое аэрозольное вещество. Оно может играть важную роль в оптических явлениях в приводном слое атмосферы. Концентрации морских аэрозолей над открытой поверхностью воды зависят от температуры и солености воды, температуры и влажности воздуха. Однако главным фактором, влияющим на концентрацию морских аэрозолей, является ветер.

яющим на образование и перенос аэрозолей, является скорость ветра. Интенсивность генерации морских аэрозольных частиц определяется скоростью ветра, наличием прибойных зон и температурным режимом приповерхностного слоя воды. Генерация частиц при разбрызгивании капель происходит при скорости ветра больше 7 м/с и максимальна при $U = 15$ м/с. Концентрация морской соли в воздухе имеет четкую зависимость от скорости ветра и находится в диапазоне 2–50 мкг/м³. Образующиеся при этом частицы имеют размеры $d > 2$ мкм, а счетную концентрацию не выше $5 \cdot 10$ см⁻³. Солевое содержание частиц при таком механизме генерации лежит в пределах 10^{-15} – 10^{-14} г, что соответствует размерам капель $d = 0,2$ – $0,5$ мкм. Результаты экспериментов свидетельствуют, что в концентрацию образующихся частиц существенный вклад вносят частицы с солевым содержанием 10^{-16} – 10^{-15} г, то есть с $d = 0,1$ – $0,2$ мкм.

Значительная доля вещества морских аэрозолей возникает в результате испарения капель морской воды и содержит, в основном, легко растворимые гигроскопичные морские соли. Процессы генерации диспергированного вещества наблюдаются в результате разбрызгивания и высыхания капель, а также при схлопывании всплывающих на поверхность пузырьков газа. Часть аэрозольных частиц 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 аэрозолей 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. Образование ПК слабее зависит от скорости ветра, чем в случае 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, создавая большую часть как массы, так и счетной концентрации частиц аэрозолей. Мода СК состоит преимущественно из морских солей и вносит значительный вклад в суммарную массу частиц аэрозолей уже при скорости ветра > 5 м/с. Однако мелкодисперсные «струйные» аэрозоли содержат значительное (и изменчивое) количество органических соединений. В условиях обычного интервала скорости ветра (5–12 м/с) доминирующими в популяции ОЯК являются частицы, состоящие из соединений серы.

Механизм разрыва пузырьков зависит от величины относительной влажности, температуры воздушной среды и концентрации поверхностно-активных веществ (ПАВ) в пленке. Количество образующихся из пузырька частиц пропорционально величине перенасыщения и увеличивается с температурой окружающей среды. Присутствие ПАВ влияет на размер

пузырей, увеличивает интенсивность генерации частиц примерно в 3 раза, препятствует коалесценции образующихся частиц.

После генерации капель и их последующего высыхания возможно разбивание солевых кристаллов. В экспериментах по изучению устойчивости искусственных аэродисперсных систем наблюдалось раскалывание частиц хлористого натрия на более мелкие частицы при облучении ультрафиолетовым светом ртутной лампы, создании напряженности электростатического поля больше 500 В/см и нагреве частиц на 10–15 °С относительно воздуха (до 30–40 °С). Эффект отчетливо выявлялся при относительных влажностях меньше 30–35%, то есть в природных условиях реализуются условия, способствующие раскалыванию крупных ($d > 1,0$ – $2,0$ мкм) частиц.

Измеренные значения счетной концентрации облачных ядер конденсации (ОЯК) были меньше, чем можно было ожидать в случаях сульфатного или морского солевого состава и наблюдаемой микроstructures аэрозолей из-за подавления нуклеационной способности частиц органическими компонентами. Однако днем в условиях ясной погоды счетная концентрация ОЯК в большинстве случаев превосходит предсказанную [62].

Хотя химический состав образующихся частиц должен соответствовать составу растворенных в морской воде солей, в натурных экспериментах наблюдается обогащение содержания некоторых элементов. Очевидно, поднимающийся на морскую поверхность пузырек газа захватывает вещество поверхностного микрослоя, где коэффициент обогащения для ряда элементов больше 1. На поверхности частиц морских солевых аэрозолей (МСА) наблюдается образование органических пленок (состоящих главным образом из биогенных жирных кислот), наличие которых может существенно изменять химические, физические и оптические свойства МСА.

Масс-спектрометрические исследования частиц МСА показывают, что доминирующим компонентом органических пленок является пальмитиновая кислота, тогда как остальные жирные кислоты играют незначительную роль. Эти аэрозоли оказывают существенное влияние на химический состав приподнятого слоя атмосферы. Часть морских аэрозольных частиц образуется из органических веществ. В случае загрязнения морской поверхности нефтяной пленкой концентрация органических аэрозолей резко возрастает и может превалировать над концентрацией аэрозолей другого происхождения.

Морфологическая структура частиц соответствует структуре сульфатных частиц. Значительная доля более крупных частиц ($d > 0,2$ мкм) также имеет морфологическую структуру сульфатных частиц. Следовательно, в воздухе над морской поверхностью происходит интенсивная генерация аэрозольного вещества из газообразных сернистых соединений: SO_2 , H_2S , $(CH_3)_2S$. Однако газофазный процесс окисления этих соединений до SO_3 не объясняет имеющиеся экспериментальные данные по дисперсности сернокислотных и сульфатных морских аэрозолей, по крайней мере, не может объяснить наличие сульфатных частиц $d > 0,2$ мкм с $N > 2$ – 5 см⁻³. Наличие солнечного света может ускорить процессы конверсии сернистых соединений в сернистый ангидрид, но этого фактора недостаточно для объяснения наблюдающихся

функций распределения частиц по размерам. При газофазном образовании серного ангидрида, а в дальнейшем серной кислоты и сульфатов, концентрация частиц с $d < 0,1$ мкм должна быть значительно выше. Послойное определение химического состава таких частиц методом электронной спектроскопии показало, что ядра частиц часто содержат NaCl. Можно считать доказанным, что гетерофазное окисление сернистых соединений происходит в основном в каплях растворов морских солей. Например, реакция образования сульфата аммония в водной капле, содержащей абсорбированный аммиак, сернистый газ и ионы переходного металла, идет на два порядка быстрее реакции фотохимического окисления SO_2 и достигает значений 10% в час ($3 \cdot 10^{-5} \text{ с}^{-1}$).

Продуктам гетерофазных реакций соответствуют сульфатные частицы в диапазоне размеров $d = 0,3\text{--}2$ мкм, а сульфатные частицы с $d < 0,1$ мкм являются продуктами газофазных реакций окисления. Возможен вариант окисления на кластерах, содержащих ион Na^+ или ионы других металлов. Прямое испарение от поверхностного слоя толщиной 150–200 мкм, нагреваемого солнечным излучением, ответственно за наличие в приповерхностном слое элементов с коэффициентами обогащения относительно морской воды порядка 10–100 и более. Среди этих элементов много тяжелых металлов, являющихся хорошими катализаторами и фотокатализаторами реакций окисления сернистых соединений. При насыщении воздуха парами воды с поверхности жидкости помимо одиночных молекул испаряются неравновесные нейтральные кластеры. Распадаясь до равновесного состояния: $(\text{H}_2\text{O})_{c+d+1} = \text{H} + (\text{H}_2\text{O})_c + \text{OH}(\text{H}_2\text{O})_d$, они образуют ионы. Влажный воздух над поверхностью воды содержит кластеры типа $(\text{H}_2\text{O})_n$ с размером $n = 10\text{--}30$ молекул.

Эксперименты по определению концентрации водных кластеров акустическим методом при относительных влажностях $S = 0,1\text{--}1,0$ и температуре 300 К показали для диапазона $S = 0,8\text{--}1,0$ относительное содержание молекул воды в кластерах 0,11–0,05. При среднеэффективном размере кластера $n = 15$ их концентрация достигает значений порядка 10^{12} см^{-3} . Следовательно, справедлива высказанная С. Фридлендером гипотеза роста аэрозольных частиц за счет осаждения на них молекулярных кластеров [62].

Повышенное содержание вторичных аэрозолей в экваториальных районах Атлантического океана согласуется с фотохимической газофазной версией их образования. Участие иона Na^+ в процессах окисления сернистого газа приводит к изменению отношения $[\text{Cl}]/[\text{Na}]$ в аэрозольных частицах: обеднению содержания $[\text{Cl}]$ в аэрозолях. Ион Cl^- идет на образование соляной кислоты в приводном слое атмосферы, а также нитрозила (NOCl). Изменение отношения $[\text{Cl}]/[\text{Na}]$ наблюдается лишь в частицах с $d < 2$ мкм: от 1,4–1,5 для $d = 2\text{--}0,4$ мкм до 1,2–1,3 для $d < 0,4$ мкм.

Сравнения измерений концентрации $[\text{Na}]$ и органического углерода в разных фракциях морских аэрозолей свидетельствует о том, что последний содержится в основном в частицах с $d \ll 0,5$ мкм, то есть органическое аэрозольное вещество образуется в результате газофазных реакций. Максимум содержания Na приходится на область размеров $d = 1,5\text{--}10$ мкм.

Средняя концентрация морских аэрозолей равна 30 мкг/м^3 , причем доля частиц с $d > 3,5$ мкм всего

12 мкг/м^3 , а $[\text{NaCl}] > 3,5 \text{ мкг/м}^3$ порядка 11% от всей массы морских аэрозолей. Больше 60% аэрозольной массы для $d > 2$ мкм приходится на сернистые соединения, 30% – на соединения, содержащие элементы H, C, N, O, и лишь 10% – на морскую соль (Cl, Na, Ca, K). Содержание сульфатов в морских аэрозолях существенно падает в высоких широтах, тогда как содержание Na наоборот возрастает. Для частиц с $d > 0,1$ мкм при $N = 50 \text{ см}^{-3}$ на долю солевых частиц приходится 10 см^{-3} .

Важную роль в химических реакциях, происходящих в морском пограничном слое атмосферы (МПСА), играет газообразный хлорид водорода (HCl), существующий в морском воздухе, о чем свидетельствуют результаты прямых измерений концентрации молекулярного хлора и гипохлористой кислоты (Cl_2 , HOCl). Эти компоненты являются фототабильными и при наличии инсоляции обуславливают образование свободного хлора (Cl), который быстро реагирует с любым летучим органическим соединением (VOC). Источником химически активного хлора могут быть и частицы морских аэрозолей. Лабораторные исследования и данные о захвате газообразной гипохлористой кислоты (HOI) на поверхности частиц NaCl, NaBr и морских солей могут быть использованы для оценок ожидаемого высвобождения атомов хлора частицами морских аэрозолей, возникающими в МПСА в результате реакций с участием соединений йода.

Существует теоретическая модель соответствующих процессов с учетом реакций, в которых участвует химически активный хлор, и двух механизмов активации. В качестве ограничителей результатов численного моделирования используются результаты полевых измерений концентрации радикалов окиси йода (IO) и нитрата (NO_3), позволяющие анализировать значимость механизмов реакций, регулируемых йодом и азотом. Расчеты показывают, что в результате происходящего в МПСА усвоения HOI и N_2O_5 может происходить значительное высвобождение атомов Cl частицами морских солевых аэрозолей. Доказательством функционирования подобного «управляемого» йодом механизма могут служить «вспышки» образования Cl при концентрации атомов хлора порядка нескольких тысяч в см^3 , происходящие после восхода Солнца. Численное моделирование [34, 39] предсказывает устойчивое образование Cl в дневное время при концентрации от сотен до тысяч в 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.

Наличие тяжелых металлов в аэрозольных частицах определяется в первую очередь переносом над океанами пылевых частиц континентального происхождения. Концентрации последних могут варьировать до 10^2 мкг/м^3 и более.

Образование сульфатных аэрозолей (nssSO_4^{2-}) над океаном определяется вкладами двух источников: 1) биогенными источниками газообразных соединений серы (главным образом диметилсульфида (DMCO); 2) антропогенными источниками (преимущественно SO_2). Оба источника характеризуются сильной пространственно-временной изменчивостью. Биогенный вклад обычно оценивают по

концентрации метансульфоната (МС), который является одним из устойчивых продуктов осуществляемого гидроксидом ОН окисления ДМСО [61].

Наиболее существенным источником соединений серы в удаленной морской атмосфере является ДМСО, образующийся в океане под воздействием биологических процессов и выбрасываемый океаном в атмосферу, где происходит его газофазная трансформация в частицы облачных ядер конденсации (ОЯК). Численное моделирование свидетельствует о том, что около 30–50% ДМСО преобразуется в SO_2 , причем главным стоком для сернистого газа служит его обусловленное озоном окисление в «аэрозольной» воде. Несолевые сульфаты содержались, главным образом, в супермикронных солевых частицах, составляя $35 \pm 10\%$ летом и $58 \pm 22\%$ зимой.

Анализ проб, взятых в Мэйс Хэд, на западном побережье Ирландии, показал, что 30% несолевого сульфата летом возникает за счет газофазной трансформации выбрасываемого океаном диметилсульфида. Изотопный состав сульфатных аэрозолей, осаждаемых в трех удаленных (фоновых) районах Уэльса и в Мэйс Хэд, отображает наличие максимальных значений ДМСО для несолевых сульфатов, достигающих в летние месяцы 11,9‰ (аэрозоли) и 9,7‰ (осадки).

Летний максимум концентрации аэрозольного метансульфоната составляет 3–4 нмоль/м³. В предположении, что пробы содержали серу, образовавшуюся за счет антропогенных (на суше) источников, морских солей и морских биогенных источников (окисление ДМСО), получены оценки вклада аэрозолей ДМСО в суммарные сульфатные аэрозоли: биогенный вклад оказался меньше 10%, а в пробах из морских воздушных масс он достигал 40%.

Множественный регрессионный анализ соотношений между концентрациями метансульфоната (МС) и, с другой стороны, $(\text{SO}_4)^{2-}$ и (или) $(\text{NO}_3)^-$, характеризующими антропогенные источники аэрозолей, по данным двухлетних наблюдений на Бермудах и Барбадосе, показал устойчивые «морские» значения $\text{SO}_4^{2-}/\text{МС}$ (соответственно, $19,6 \pm 2,1$ и $18,8 \pm 2,2$). Они согласуются с наблюдавшимися в Американском Самоа в тропиках Тихого океана ($18,1 \pm 0,9$). Для Мэйс Хэд рассматриваемое отношение равняется $3,01 \pm 0,53$ (по-видимому, не исключена возможность его повышения зимой).

Полевые эксперименты по изучению физических, химических и нуклеационных свойств атмосферных аэрозолей (АСЕ) над юго-западным сектором Тихого океана (к югу от Австралии) проводились с осени 1995 г. [83].

Доминирующим компонентом аэрозолей в рассматриваемом регионе являются морские солевые аэрозоли (это относится к 90% частиц диаметром более 130 нм и до 70% частиц диаметром более 80 нм). В 50% частиц аэрозолей диаметром более 160 нм обнаружены связанные с морской солью органические компоненты.

Самолетные измерения (самолет-лаборатория DC-8) концентрации в атмосфере растворимых в воде ионов, входящих в состав атмосферных аэрозолей, над Тихим океаном в южном полушарии дали неожиданно низкие значения всех ионных компонентов в свободной тропосфере (2–12 км) несмотря на воздействие шлейфов продуктов сжигания биомассы, поступающих с запада.

Уменьшение отношения массовой концентрации NH_4^+ к плотности воздуха с ростом высоты свидетельствует о том, что выбросы NH_3 океаном представляют собой значительный источник NH_3 , расположенный далеко от континентов. В работе [69] рассмотрены процессы начальной нуклеации NH_3 , H_2SO_4 , H_2O . А.С. Векслер и С.Л. Клетт численно промоделировали образование аэрозолей в газовой системе, содержащей H^+ , NH_4^+ , Na^+ , $(\text{SO}_4)^{2-}$, $(\text{NO}_3)^-$, Cl^- , Br^- и H_2O [108]. Экспериментально обнаружено, что включения в пылевые частицы гематита и кварца способствуют повышению влажности и образованию азотной и серной кислот [68].

Результаты наблюдений на высотах меньше 2 км подтверждают наземные и судовые данные о широтном распределении молярного отношения метилсульфонат/сульфаты $\text{МС}/\text{nss}(\text{SO}_4)^{2-}$, не являющегося продуктом морских солей, которое возрастает от значений меньше 0,05 в тропиках до почти 0,6 вблизи 70° ю. ш. Большие значения этого отношения (0,2–0,5) обнаружены и на высоте около 10 км над внутритропической зоной конвергенции, располагающейся вблизи 10° с. ш. По-видимому, высокие значения отношения $\text{МС}/\text{nss}(\text{SO}_4)^{2-}$ в тропической верхней тропосфере обусловлены влажно-конвективной «накачкой» диметилсульфида из морского пограничного слоя. Это осложняет интерпретацию найденных значений этого отношения с целью локализации района выбросов биогенных соединений серы, претерпевших дальний перенос.

Антропогенные воздействия на атмосферу и свойства аэрозолей заметно проявляются даже в удаленном океанском регионе. На высотах более 3 км регистрировались слои, которые содержали продукты сжигания биомассы. Около 11–46% частиц сульфатных аэрозолей диаметром более 100 нм содержали сажу, источником которой было сжигание биомассы в Южной Африке. Наблюдалось фотохимическое образование новых частиц из серной кислоты на участках «выбросов» из облаков.

Анализ импакторных проб атмосферных аэрозолей на мысе Грим острова Тасмания показал, что если морской солевой компонент аэрозолей характеризуется лишь слабым годовым ходом, то для несолевых (nss) ионов типично наличие отчетливого максимума концентрации летом. Существует значительная межгодовая изменчивость. Как мелко-, так и крупнодисперсная фракции аэрозолей характеризуются присутствием nss-сульфата и ионов MS^{-1} . Зимой содержание nss-сульфата в крупнодисперсной фракции более значительно, чем в мелкодисперсной фракции, из-за процессов окисления в жидких каплях облаков и дымки при образовании nss-сульфатных аэрозолей.

Летом доминирует роль окисления ДМСО, тогда как в течение остальной части года значительный вклад в образование nss-сульфатных аэрозолей вносят небактериальные источники серы. Корреляционные связи между концентрациями ядер конденсации (condensation nuclei, CN) и облачных ядер конденсации (cloud condensation nuclei, CCN) с концентрациями nss-сульфата, MS^{-1} и со скоростью ветра свидетельствуют, что обусловленные ДМСО процессы окисления и образование морских брызг вносят существенные вклады в формирование CN и CCN (соответственно значения счетной концентрации равны 100–500 и 30–50 см⁻³). Роль биогенных выбросов

ДМСО как предшественника CCN в то время года, когда существует интенсивная биопродуктивность океана, – ключевая. Глобальные выбросы ДМСО фитопланктоном океана достигают 12–54 Тг/год, составляя 10–40% суммарных выбросов газообразной серы в атмосферу [83].

Все происходящее с учетом радикалов OH и окисления NO_3 приводит к образованию серосодержащих компонентов: сернистого газа и метаносульфоновой и серной кислот. Температурные зависимости взаимодействий между химическими реакциями в газообразной и жидкой фазах могут быть объяснены влиянием температурной зависимости отношения $MC/(nssSO_4^{2-})$. Объяснение наблюдаемого широтного хода возможно лишь при учете многофазных реакций в тропосфере, причем следует учесть сток SO_2 , захват частицами солевых аэрозолей и их последующее осаждение, что приводит к повышению скорости превращения SO_2 в сульфатные аэрозоли.

Счетная концентрация облачных ядер конденсации (ОЯК) в удаленных морских районах очень стабильна и требует, чтобы частицы имели диаметр не менее 60 нм. По-видимому, лишь небольшое число частиц газофазного происхождения может достичь таких размеров за время их жизни в пограничном слое атмосферы. Частицы сульфатных аэрозолей (СА), функционируя как облачные ядра конденсации, изменяют микроструктуру и оптические свойства (прежде всего альбедо) облаков. Совокупное прямое и косвенное воздействие СА приводит к снижению суммарной радиации на 1–2 Вт/м² и более, что частично компенсирует «парниковый» эффект.

3.3. Вулканические аэрозоли

Аэрозоли и газы тектонического происхождения, возникающие в результате напряжений в земной коре, наиболее быстро и заметно меняющие условия существования земной биосферы (вулканические извержения, эмиссия через кору). В частности, в последние годы развиваются идеи о значительно более важной роли, чем общепринято, процессов дегазации ядра Земли в ряде геофизических и метеорологических явлений [53]: наличие на Земле постоянных бароцентров, аномальные атмосферные явления, корреляционно связанные с геофизическими [32, 43].

Особый интерес для человечества представляют глобальные катастрофические явления, связанные с солнечным влиянием на Землю, физические механизмы которых далеко не всегда ясны. В частности, недостаточно исследованы процессы гравитационного и, возможно, электрического взаимодействия Солнца и Луны с внутренней частью Земли. По массе, а следовательно, по энергетике их важность очевидна. Источники напряжений в земной коре разделяют на: 1) эндогенные, то есть внутренние процессы, происходящие не только в земной коре, но также и в мантии Земли, генерирующие глобальное поле напряжений Земли и тектонические движения в земной коре; 2) экзогенные факторы формирования глобального поля напряжений и 3) космические, например, ротационные силы Земли или силы, возникающие при быстром, практически скачкообразном изменении скорости вращения планеты, а также приливные воздействия Луны и Солнца, которые имеют регулярный характер и управляются гравитационными силами. Эти возмущения индуцируют дополнитель-

ный гравитационный потенциал, возникающий от соответствующих деформаций. Например, для возникновения землетрясений существенным моментом является иерархия трещин (трещины формируются из слияния более мелких).

Внутрисуточные вариации в скорости вращения Земли, проявляющиеся в торможении или ускорении вращения, приводят к появлению дополнительных напряжений на границах плит, которые стимулируют собственные колебания с амплитудами, не равными нулю в месте приложения напряжения. Периоды этих собственных колебаний зависят от граничных условий [100]. Если граничное напряжение приводит к аккумуляции энергии, собственные частоты колебаний увеличиваются в соответствии с фундаментальным вариационным принципом для собственных чисел упругого тела. Упругая плита не изолирована: ее твердый край контактирует с соседней плитой (или плитами) на зонах, малых в сравнении с размерами плиты. Смещение плит, возникающее в результате конвекции в мантии и из-за изменения скорости вращения Земли [9, 15, 49], создает локальное напряжение, которое может привести к аккумуляции упругой энергии. Далее возможны два сценария развития событий. Эволюционный, когда дополнительная энергия рассеивается через механизм трещинообразования, что отражается в составе и структуре аэрозолей, наблюдаемых в ближней зоне, а также в характеристиках акустической эмиссии. Катастрофический, когда разрядка напряжения происходит скачком при достижении определенного уровня напряжения, либо под влиянием каких-либо «спусковых механизмов», в частности при воздействиях космической природы [36]. Важную роль в тектонических процессах в земной коре играет наличие пустот, заполняемых водой [49, 59], и разломов [7], которые способствуют периодическим извержениям на поверхность внутрикорового и более глубинного материала Земли [50].

Вулканы выбрасывают в атмосферу колоссальное количество дыма и вулканического пепла и являются мощными источниками пылевой материи. Их вулканическая деятельность поддерживается за счет внутренней энергии Земли. Поток тепла наружу составляет в среднем 0,06 Вт · см⁻², что соответствует мощности тепловыделения по всей Земле, равной $3,2 \cdot 10^{10}$ кВт. 3% энергии, идущей из недр Земли, выделяется при извержениях вулканов. Примерно 800–900 вулканов считаются активными. Примерно 20–30 вулканов ежегодно извергается, эмитируя в атмосферу, по разным оценкам, от 10^7 до $3 \cdot 10^9$ тонн пепла. В результате наиболее мощных извержений в атмосферу Земли выбрасывалось: Тамбора, Индонезия, 1815 г., – 175 км³ пепла; Кракатау, Зондский пролив, 1883 г., – 20 км³ пепла; Санта-Мария, Гватемала, 1902 г., – 10 км³ твердого вещества; Катмаи, 1912 г., – 21 км³, Сьерра-Асуль, Чили, 1932 г., – 20 км³; Эль-Чичон, Мексика, 1982 г., – 0,5 км³ пепла.

Причиной вулканических извержений является высокое давление растворенных в магме газов, вызывающее их резкое расширение в зонах пониженного давления в земной коре: местах раздела отдельных плит, плавающих на магме, трещинах в земной коре, местах пониженной толщины твердого поверхностного слоя коры. Движение газа носит взрывной характер и увлекает за собой магму и твердый мате-

риал земной коры, выбрасывая все это в виде пепла, пыли и камней. После извержения магма под действием внутреннего давления вытекает наружу через образовавшееся отверстие в земной коре и при увеличении вязкости замедляет свое движение. Вулкан будет бездействовать до тех пор, пока не появится возможность выхода наружу для газов, скопившихся в магме [38, 40, 46].

Определенной цикличности в извержениях вулканов не наблюдается. Обнаружено запаздывание извержений после мощных цунами на 3–4 года и их связь с изменениями скорости вращения Земли. Наблюдаются цепочки последовательных извержений с временными промежутками, характерными для каскадных процессов (4 : 2 : 1). Главным фактором этих процессов очевидно является вода, возможно, попадающая при цунами в слой Мохоровичича. Можно предполагать, что существуют определенные каналы передачи возмущений, по которым движется фактор будущего извержения [26].

Мощные вулканические извержения эруптивного типа вносят существенный вклад в изменчивость оптических характеристик атмосферы [82]. Выброшенный в стратосферу вулканический материал по актинометрическим наблюдениям существует в ней более года. Примечательно, что газо-пепловое облако поднимается на огромную высоту (Кракатау – до 60 км, Эль-Чичон – до 37 км) и оседает через очень продолжительное время. Облако вулкана Кракатау осело через три года, а облако Эль-Чичона наблюдалось в Италии и Японии через полгода и вызвало понижение температуры в северном полушарии на $0,5^\circ$ в течение трех лет. Для климатически значимых извержений эруптивного типа можно полагать в среднем, что вулканические частицы вместе с газами вулканического происхождения поднимаются в атмосферу на высоту более 20 км и самые мелкие частицы могут существовать в стратосфере на протяжении нескольких лет [94]. Первичные пылевые частицы опускаются до тропосферы за несколько месяцев в зависимости от размеров частиц и высоты их выброса. Практически наблюдается более длительная замутненность стратосферы, которая обусловлена длительными процессами образования аэрозольных частиц очень малых размеров из газовой фазы вулканического материала (сернистый газ, карбонилсульфид, водяной пар, хлориды, окислы азота). Сернистый газ и карбонилсульфид, выбрасываемые в стратосферу ($\sim 10^7$ т/год), вступают в химические и фотохимические реакции с газовыми и аэрозольными компонентами атмосферы, в результате чего образуются сернокислотные и сульфатные аэрозольные частицы [9, 12].

Другой причиной длительного существования аэрозольного материала в высоких слоях атмосферы являются последовательные извержения одного или нескольких вулканов после первого извержения. Наиболее сильными извержениями современности были извержения вулканов Эль-Чичон (03.1982) и Пинатубо (06.1991) с разницей во времени 9 лет. Лидарные измерения в Западной Европе коэффициентов обратного рассеяния ($\text{м}^{-1} \cdot \text{стерадиан}^{-1}$) на длине волны 694 нм показали резкое увеличение аэрозольной компоненты в периоды этих извержений длительностью по три года (рис. 3) [26]. Детальный анализ вариаций значений интегрального коэффициента обратного

аэрозольного рассеяния во время этих извержений показывает, что при этом наблюдалась высокая всплывающая и геомагнитная активность (геомагнитный индекс $\text{Dst} > 100$), а главное – первому извержению предшествовало сильное извержение вулкана Сент-Хеленс (05.1980), а второе сопровождалось мощным извержением вулкана Худсон (08.1991) (рис. 3).

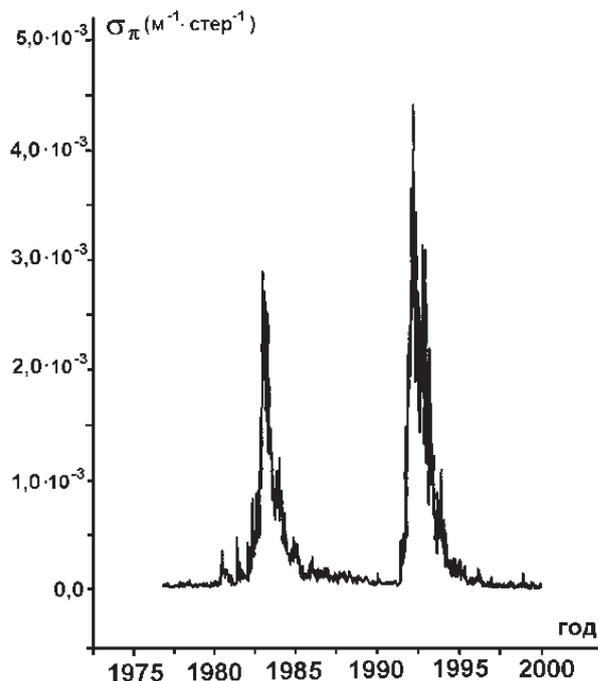


Рис. 3. Коэффициенты интегрального обратного аэрозольного рассеяния ($\text{м}^{-1} \cdot \text{стерадиан}^{-1}$) во время вулканических извержений Эль-Чичон и Пинатубо [26]

Анализ химического состава дыма и пылевой материи вулканов показывает преимущественное содержание в них соединений кремния $60 \div 80\%$, сульфатов $10 \div 30\%$, кальцитов $3 \div 10\%$, соединений алюминия $0 \div 20\%$, железа $1 \div 10\%$.

Вулканические извержения являются значительным источником многих малых газовых компонентов (МГК) и аэрозолей, причем механизмы образования аэрозолей как вторичного продукта газофазных и гетерогенных реакций весьма разнообразны [69].

Наблюдения вблизи береговой линии, около вулкана Килауэа (Гавайские о-ва), обнаружили в вулканическом аэрозольном шлейфе малые газовые компоненты (МГК), образующиеся при взаимодействии воды и поступающей в океан вулканической лавы [97]. Анализ нормированных по отношению к составу гавайского базальта значений концентрации МГК шлейфа выявил наличие линейной связи в двойной логарифмической шкале между концентрацией и коэффициентом выбросов (как индикаторов летучести). Нормированные значения концентрации аэрозолей 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, аэрозоли из вулканов могут быть важными источниками как токсикантов, так и биогенов для окружающего их океана.

Длительное и сильное загрязнение атмосферы наблюдается в результате выброса газовых серосодержащих соединений (сернистого газа, карбонилсульфида), которые трансформируются в серную кислоту и сульфаты в нижней стратосфере. Например, в результате происшедшего 14–16 июня 1991 г. взрывного извержения вулкана Пинатубо на Филиппинах в стратосферу (на высоту до 30 км) было выброшено 14–26 мегатонн газообразного SO_2 [69, 85]. При постоянной времени около 35 суток произошло 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 перемещалась на запад и через 3 недели после извержения полностью опоясала земной шар. В течение примерно двух недель облако пересекло экватор и достигло $\sim 10^\circ$ ю. ш. В период первых 1–2 месяцев основная масса аэрозольного облака была сосредоточена в полосе широт 20° ю. ш.– 30° с. ш. и, таким образом, сформировала 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 эруптивных аэрозолей был устойчивым; только через 3–4 месяца аэрозоли стали распространяться в средние широты южного полушария). На высотах менее 20 км происходило сравнительно быстрое перемещение аэрозолей в средние и высокие широты северного полушария. Через разрывы в тропопаузе и посредством гравитационного осаждения осуществлялось поступление аэрозолей из стратосферы в тропосферу. Глобальная масса сульфатных вулканических аэрозолей достигла максимума в октябре 1991 г., а затем уменьшалась в e -раз примерно за 1 год [94].

Численное моделирование достоверно воспроизводит формирование тропического резервуара аэрозолей в полосе широт 20° ю. ш.– 30° с. ш. через несколько месяцев после извержения и согласуется с характеристиками распространения аэрозолей, полученными по данным спутника SAGE-II. Результаты расчетов скорости однородной нуклеации ледяных частиц из аэрозолей $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$ (число замерзающих частиц аэрозолей/ $\text{cm}^3 \cdot \text{c}$) в нижней стратосфере и верхней тропосфере сопоставимы с данными для выбросов природных и антропогенных сульфатных аэрозолей вблизи земной поверхности [88, 89].

Высокая скорость нуклеации характерна (в случае вулканических аэрозолей) для слоя вблизи экваториальной тропопаузы и вообще вдоль тропопаузы (на «дне» главного вулканического аэрозольного слоя) в течение первого года после извержения. В случае эруптивных аэрозолей скорость нуклеации гораздо больше, чем для сульфатных аэрозолей от наземных источников, но в течение второго года после извержения скорости нуклеации становятся сравнимыми. Эти вулканические аэрозоли могут оказывать заметное воздействие (посредством однородной нуклеации) на условия образования перистых облаков и их глобальную эволюцию. Наблюдается статистически значимая связь между вулканической активностью и климатическими характеристиками.

Измерения аэрозолей приземного слоя атмосферы проводились в 1974–1981 гг. аэрозольной лабораторией НИИФ СПбГУ вблизи действующих вулканов Камчатки (Толбачик, Ключевской, Горелый, Карымский, Мутновский), а в 1994–1995 гг. – в Мексике. Распределение частиц по размерам с $r \geq 0,2$ мкм определялось с помощью фотоэлектрического счетчика АЗ-5М, а для $r \leq 0,5$ мкм – с помощью электронно-микроскопического анализа импакторных и фильтровых аэрозольных проб [18, 19, 21].

Эти измерения химического и элементного состава аэрозолей вулканического происхождения свидетельствуют о сходных процессах их образования и дальнейшей эволюции: эмиссия продуктов истирания стенок кратера и частиц измельченной лавы, а также паров водяного пара, сернистого газа, соляной кислоты, легко испаряющихся металлов, которые в дальнейшем вступают в различные химические реакции и конденсируются. Состав дыма и пылевой материи для различных вулканов показывает преимущественное содержание соединений кремния (60–80%), сульфатов (30–10%), кальцитов (3–10%), соединений алюминия (0–20%), железа (1–10%). Более детальное рассмотрение результатов химического и элементного анализа свидетельствует о существенных различиях в составе вулканического материала.

Для мощных вулканических извержений характерно изменение химического состава аэрозольных частиц с ростом высоты. Наблюдается сильное обогащение умеренно летучих элементов типа: мышьяк, селен, свинец, кадмий, цинк в мелких частицах, и элементов, характерных для магмы: кремний, кальций, скандий, титан, железо, цинк, торий, содержащихся в более крупных частицах. Это объясняется тем, что источником вещества верхней границы шлейфа являются не частицы разрушенной вершины вулкана, а горячие выбросы магмы. Отмечаются изменения химического и элементного состава вулканического вещества в разные периоды извержения. При анализе изменчивости элементного состава аэрозолей используется нормировка содержания элементов в нем по эталонному материалу – элементному составу магмы, изверженной лавы, пеплу различных пород. Наибольшим постоянством содержания в продуктах извержения отличается двуокись кремния. Характерны следующие данные по содержанию двуокиси кремния в лавах вулканов разного типа: базальто-толеитовые (вулкан Килауэа) 47–52%, андезитные (вулкан Фуэго) 48–54%, фонолитово-тефритовые 50–55%, дацитовые (вулкан Сент-Хеленс) 65–70%, риолитовые (вулкан Аския) 68%.

Значительно выше кларковых значений содержание Al, особенно в лавах дунитовой породы, а Ca и Mg – в сиенитах, в которых наблюдаются заметные потери Fe, Na, K, Ti, Mn, Ni и P. Еще более значительны вариации содержания элементов в пеплах. Например, элементный анализ пепла при извержении вулкана Попокатепетль (21.12.94–28.01.95) показал, что пепел сильно обогащен по сравнению с земной корой такими легко возгоняемыми элементами, как S, Br, Pb, Hg, Zn, Cu, фактор обогащения $FE(x) = [x]_a/[x]$ которых превосходит 10 и изменяется в зависимости от времени выброса пепла.

Принято нормировку содержания элементов проводить по элементному составу земной коры с использованием кремния в качестве референтного элемента

[33]. Ошибка для большинства элементов не превышает 20–30%. Единая методика для выявления пространственно-временной изменчивости элементного

состава вулканических аэрозолей (значения факторов обогащения) была применена для извержений вулканов Августин и Попокатепетль (табл. 2) [37, 75].

Табл. 2

Коэффициенты обогащения $FE(x)$ по Si для различных элементов в аэрозольных пробах при извержении вулкана Попокатепетль [75]

Элемент	Дата						
	29.12.94	06.01.95	14.01.95	21.01.95	27.01.95	27–28.01.95	28.01.95
Fe	0,24	0,228	0,72	0,36	0,40	0,40	0,32
Al	1,04	1,20	1,64	1,36	1,12	1,24	1,60
Ca	0,48	0,52	0,84	0,68	0,68	0,72	0,72
S	1,92	340	432	364	180	92	436
P	≤ 4,0	≤ 7,0	21,0	≤ 7,0	≤ 4,0	≤ 6,0	6,8
Cl	28,8	44	144	100	26,4	52	68
K	0,16	0,20	0,20	0,12	0,32	0,28	0,28
Ti	0,36	0,24	0,48	0,52	0,48	0,48	0,44
Cr	0,72	0,44	3,00	2,16	0,60	1,24	0,76
Mn	0,12	0,22	0,60	0,15	0,27	0,32	0,24
Ni	0,37	0,33	2,24	0,80	0,56	0,92	0,80
Cu	8,4	2,08	18,0	3,16	0,96	1,36	2,40
Zn	1,12	0,64	7,2	2,32	1,56	2,64	2,44
Ga	0,23	0,19	2,44	1,56	0,52	≤ 0,44	1,20
S	13,6	18,0	104	28	6,4	1,8	44
Br	10,4	12,4	48	19,8	22,4	12,8	9,2
Rb	0,18	0,22	2,16	1,32	0,48	0,64	1,08
Sr	0,40	0,40	0,44	0,92	0,56	0,68	0,44
Y	≤ 0,54	1,08	≤ 296	3,44	≤ 0,72	≤ 1,20	3,52
Zn	≤ 0,34	0,27	1,52	0,72	0,72	0,72	0,52
Hg	≤ 180	≤ 260	≤ 740	≤ 360	≤ 180	≤ 240	≤ 330
Pb	5,2	7,6	36	13,6	7,2	12,8	11,6

Наблюдается изменение отношения концентраций элементов в зависимости от высоты. Для Na, K, Mn, Ba, S, V, Sc, Hf, Yb, As, Eu, W, Se, Au – увеличение фактора обогащения с ростом высоты, а для Cl, Pb, Br, Cd – уменьшение. Это свидетельствует о более быстром аэрозолеобразовании и конденсационном росте частиц из соединений, содержащих Cl, Pb, Br и Cd, чем из соединений, содержащих другие элементы. Для временной изменчивости факторов обогащения обнаружено относительное постоянство для Al, K, Ba, Cl, Th, Sm.

Для элементов Fe, Ca, Mg, V, Cr, La, Co, Sc заметно превышение фактора обогащения только в первый день, а для элементов Ti, Mn, W, Cd, Zn, Cu, Pb, Au – регулярное уменьшение фактора обогащения, причем у Zn, Cu, Cd, Pb это уменьшение более чем на порядок величины. Сходно поведение также элементов As, Sb, Se, Br, у которых наиболее высокое значение фактора обогащения в первый день, резкое уменьшение (на порядок) во второй день, а затем регулярное уменьшение, причем у Br на третий день FE уменьшается еще в 15 раз. Самая высокая интенсивность эмиссии вулканического вещества у вулкана Августин в атмосферу наблюдалась 2 февраля 1976 г. При этом факторы обогащения увеличились

у элементов Na, Pb, Hg, Ca, их заметное уменьшение наблюдалось у S, Mg, Cs, Rb, Cr, Co, имеющих $FE < 1$, и Cu, Ba, Sr, V, имеющих $FE > 1$. Особый случай представляет элемент S, у которого со 2 по 4 февраля $FE < 1$ и возрастает к 21 февраля до 49.

В данных, полученных при извержении Попокатепетля, для значительной части террогенных элементов (Fe, Al, Ca, K, Ti, Cr, Mn, Ga, Zr) наблюдаются очень низкие значения FE . Для большинства элементов отмечается увеличение фактора обогащения вплоть до 14 января 1995 г. с последующим уменьшением FE , соответствующим сильному ослаблению интенсивности извержения. Для серы фактор обогащения с начала измерений был достаточно высоким $FE = 200$, а к 28 января достиг значений 440–600. Наблюдалась сильная зависимость факторов обогащения для отдельных элементов от метеорологических условий: для S увеличение FE отмечалось в ночные и утренние часы, а для Cu, Br, Se – в дневные.

Большие массивы данных по счетной концентрации частиц ΔN ($r \geq 0,2$), подтверждающие вышеприведенные выводы, были получены при различных метеорологических условиях и интенсивностях эмиссии вулканического вещества вблизи вулканов Колима, Парикутин и Попокатепетль [23–25]. Во время

извержения вулкана Попокатепетль (21 декабря 1994–28 января 1995) выполнялись измерения аэрозолей с борта самолета с помощью фотоэлектрического счетчика АЗ-5М и исследовались пепловые выпадения [63].

3.4. Аэрозоли in situ – вторичные аэрозоли

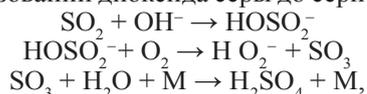
Фотохимические и химические реакции в атмосфере ответственны за появление мелкодисперсной фракции наночастиц, так называемых вторичных аэрозолей [87]. Они образуются не только из продуктов органических соединений, но также из сернистого газа, сероводорода, карбонилсульфида, диметилсульфида, аммиака, окислов азота и некоторых других газов с окислителями типа озона и различных радикалов, а также с водяным паром и аэрозольными частицами, играющими в основном роль катализаторов.

Источниками сернистого газа являются также промышленные предприятия – 10^8 т/год, анаэробные бактерии, источником сероводорода – в основном растительность и продукты разложения организмов в почве и воде. Количество выделяемого в атмосферу сероводорода порядка 10^8 т/год. В пересчете на все источники получим для $(\text{SO}_4)^{-2}$ приблизительно $4 \cdot 10^8$ т/год. Мощности источников других сернистых соединений на порядок ниже.

Оценки мощности источников окислов азота и аммиака дают величину порядка $4 \cdot 10^7$ т/год. При этом лишь часть этих газов ($\sim 10 \pm 25\%$) образует аэрозольные частицы. В связи с переходом на сжигание газов вместо угля промышленное производство сернистого газа и окислов азота заметно увеличилось. Большая часть этих газов окисляется до ангидридов кислот и растворяется в облачных каплях. Предложено три основных механизма образования аэрозольных частиц из газов в атмосфере [83].

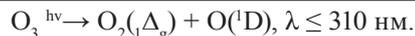
1. Фотохимическое окисление, гетерогенные реакции. Процесс происходит в засушливых районах и в высоких слоях тропосферы. Скорость конверсии составляет 0,03% SO_2 , окисляемого за 1 час в чистом воздухе фотохимическим путем. Методология расчета концентрации предшественников аэрозолей, таких как OH^- , H_2SO_4 и HNO_3 , основанная на данных прямых измерений газов, метеорологических величин и УФ-радиации, дает результаты, сравнимые с наблюдаемыми концентрациями наночастиц, что позволяет оценить вклад тернарной (трехкомпонентной) нуклеации системы $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ в общий баланс образующихся из газовой фазы частиц, который не превышает 50%.

В результате анализа реакций с участием SO_2 наиболее оптимальной представляется следующая цепочка преобразований диоксида серы до серной кислоты:



то есть газофазное преобразование диоксида серы происходит в основном в ходе реакций с различными радикалами.

Именно концентрация радикалов, в частности низкая концентрация гидроксильного радикала, ограничивает интенсивность процесса образования летучих аэрозолеобразующих соединений (ПАОС). Основным путем образования радикалов OH является реакция молекул воды с метастабильным кислородом $\text{O}(^1\text{D})$, главный источник которого в тропосфере – продукты фотолиза озона:



Стационарные концентрации метастабильного кислорода и гидроксильного радикала рассчитываются по формулам, предложенным В.А. Исидоровым [35]. Рассчитанные таким образом концентрации $\text{O}(^1\text{D})$, OH^- , H_2SO_4 и HNO_3 находятся в пределах концентраций наблюдаемых в атмосфере и сопоставимы с данными, полученными экспериментальным путем в натуральных экспериментах.

Скорость образования наночастиц с $d_p \leq 10$ нм при гетеромолекулярной гомогенной нуклеации в атмосфере дает величину порядка $J_{10 \text{ нм}} \sim 0,4\text{--}0,5 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Бинарная нуклеация H_2O и H_2SO_4 не может обеспечить образование наночастиц в том количестве, которое реально наблюдается, по крайней мере, в приземном слое атмосферы [2].

Что касается азотной кислоты, то она скорее участвует в процессах гетерогенной конденсации наряду с некоторыми летучими органическими соединениями, чем в гомогенной нуклеации. Для достижения значимых скоростей нуклеации при различных вариантах бинарной и тернарной гомогенной нуклеации с участием азотной кислоты ее концентрации должны быть не менее $\sim 10^{16}\text{--}10^{18} \text{ см}^{-3}$. В условиях реальной земной атмосферы это невозможно.

Анализ скоростей тернарной нуклеации системы $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-NH}_3\text{-H}_2\text{O}$ на основании экспериментальных данных концентраций газов-предшественников позволяет восстановить суточную динамику стационарной концентрации стабильных зародышей с учетом стока образовавшихся кластеров на аэрозольные частицы. При этом используются критерии безразмерного потока критических зародышей (кластеров) и безразмерной поверхности аэрозольных частиц, присутствующих в атмосфере.

Интегрирование по времени концентрации тернарных кластеров и наночастиц $d_p < 10$ нм дает возможность получить количество частиц и стабильных зародышей, образующихся в течение дня, и вклад тернарной нуклеации неорганических ПАОС в образование аэрозолей in situ.

Образование аэрозольных частиц при коротковолновом облучении происходит в присутствии NO_2 . Оценки содержания NO_x в верхней тропосфере показали, что от 20 до 60% потерь NO_x обусловлено гетерогенным гидролизом N_2O_5 , причем эффективность этого процесса зависит от фазового состояния аэрозолей. Жидкие аэрозольные частицы порождают более интенсивный гидролиз, чем твердые.

2. Каталитическое окисление в присутствии тяжелых металлов. Скорость реакции в большой степени зависит от присутствия подходящих катализаторов (ионов тяжелых металлов) и может быть в загрязненном воздухе достаточно высокой. При определенных значениях pH этот процесс прекращается. Реакция проходит как в сухом воздухе, так и в облачных каплях.

3. Реакция аммония с двуокисью серы в присутствии жидкой воды (реакция облачных капель). Скорость образования сульфатных частиц в реакции между SO_2 и NH_3 зависит от поступления NH_3 . Если значение pH поддерживается высоким вследствие поступления NH_3 , то реакция может продолжаться. Механизм образования сульфата аммония эффективен только в присутствии жидкой воды, то есть в районах, где существуют облака и туманы. Расчеты по моделям показывают, что скорость окисления в

облачных каплях равна 12% в 1 час. Измерения частиц $[(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4]$ с самолетов показывают, что максимальная концентрация сульфатных частиц часто наблюдается под нижней границей облака. Частицы сульфата аммония могут оставаться взвешенными в воздухе после испарения капель облаков и туманов. Начальные ядра сульфата аммония имеют радиусы порядка 30 нм и переходят в капли размером 1 мкм.

Кроме серной и азотной кислот и их солей в атмосфере может образовываться также соляная кислота и ее соли. Их образование происходит в результате освобождения хлора с поверхности моря в газообразной фазе.

Для суточного хода общей счетной концентрации микродисперсных аэрозолей характерным является наличие явно выраженного ночного минимума. При этом дневной максимум размыт, что может быть результатом либо усиления вертикального перемешивания воздуха в дневное время суток, либо примерным равновесием интенсивности процессов генерации и стока микродисперсной фракции аэрозолей в этот период. Переход от ночного минимума к дневному максимуму в утренние часы происходит весьма быстро.

Среднемесячный суточный ход концентрации частиц Айткена ($0,01 < d < 0,08$ мкм) подобен поведению общей концентрации микродисперсной фракции, так как они составляют основную часть в счетном распределении размеров от 0,003 до 0,2 мкм. Главным источником поступления аэрозолей в диапазоне размеров частиц Айткена являются частицы нуклеационной моды, интенсивно растущие после образования, в первую очередь, за счет гетерогенной конденсации паров аэрозолеобразующих соединений.

Максимум в суточном ходе концентрации аэрозолей фракции $0,08 < d < 0,2$ мкм приходится на темное время суток, когда нуклеационные (конденсационные) механизмы не играют заметной роли, а главными становятся коагуляционные процессы. Скорость роста концентрации частиц этой фракции, а следовательно, и уменьшение концентрации частиц моды Айткена, составляют величины порядка $5,5 \cdot 10^{-3} \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$. Такого рода оценки проводились по изменению концентрации за промежуток времени между минимумом и максимумом в суточном ходе. Для суточного хода концентрации аэрозолей нуклеационной моды ($d < 0,01$ мкм) характерно наличие дневного максимума: колоколообразная форма, обусловленная фотохимическим и фотоиндуцированным образованием веществ-предшественников аэрозолей, коррелирующая с максимумом интенсивности приходящей солнечной радиации и отражающая природу происхождения этих частиц. Фотохимические процессы, приводящие к формированию сульфатного и нитратного аэрозолей из газовой фазы, в приземном слое атмосферы инициируются УФ-излучением в интервале длин волн 305–310 нм.

Это позволяет оценить скорость генерации аэрозолей через прирост концентрации с учетом одновременно действующего стока частиц. Результаты оценки скорости генерации показывают, что скорость генерации нуклеационных аэрозолей изменяется от 6,5 до 15 частиц в см^3 за 100 с и от 4,5 до 14 частиц в моде частиц Айткена [2].

Из анализа суточного хода разных фракций, оценки скорости генерации и стока микродисперсных

аэрозолей следует, что скорость генерации первичных частиц достаточно высокая по сравнению со скоростью стока, а наличие постоянно присутствующей моды частиц Айткена есть результат конкуренции процессов образования и трансформации аэрозолей микродисперсной фракции; скорость поступления частиц в диапазон размеров переходной фракции на 2 порядка ниже, чем в моды Айткена. Мода частиц Айткена отчетливо проявляется в распределении частиц по спектру размеров в течение всех суток. Характер ее поведения в разные сезоны года существенно различен. В январе меняется только амплитуда концентрации, а положение максимума моды в течение суток почти неизменно. В июне модальный диаметр в течение дня заметно сдвигается: днем – в сторону меньших размеров, а ночью – в сторону больших.

В предположении монодисперсности аэрозолевых частиц растворенного сульфата аммония была проверена зависимость положения моды Айткена от относительной влажности. При этом для более корректного расчета влияния эффекта Кельвина на капельку учитывалось изменение плотности и поверхностного натяжения раствора с помощью аппроксимационных формул, предложенных Тангом, Сайнфельдом и Пандисом [99].

Рассчитанные таким образом диаметры сухой основы частиц показали, что изменения d_0 в течение суток незначительны по сравнению с изменениями модального диаметра и составляют ~2 нм независимо от сезона, что позволяет рассмотреть зависимость поведения моды Айткена от относительной влажности применительно к реальным атмосферным условиям.

В самолетных исследованиях сотрудников ИОА СО РАН в Сибири наблюдались вертикальные профили концентрации наночастиц двух типов. Первый тип удовлетворительно описывается эмпирической формулой Янике [78]:

$$N(z) = N(0) \left(\exp\left(\frac{-z}{\left|H_p^1\right|}\right) + \left[\frac{N_B}{N(0)}\right]^n \right)^n,$$

где:

$$n = \frac{H_p^1}{\left|H_p^1\right|};$$

H_p^1 – высота полутолщины слоя, на которой концентрация меняется в e раз;

N_B – равновесная фоновая концентрация аэрозолей в свободной тропосфере.

Выше 2000 м концентрация наночастиц принимает фоновые значения и претерпевает незначительные изменения с высотой, колеблясь вблизи значения 100 см^{-3} . Этот профиль соответствует континентальной арктической массе, что объясняет относительно низкую фоновую счетную концентрацию аэрозолевых частиц в свободной тропосфере. Второй тип профилей имел z -образную структуру в распределении концентрации частиц нанометрового диапазона размеров с высотой. Наблюдается характерное для континентальных районов Европы уменьшение концентрации аэрозолевых частиц с высотой в нижней

тропосфере и явно выраженные вторичные максимумы концентрации наночастиц в средней тропосфере. Структура профилей говорит о том, что верхняя тропосфера эффективно отделена от поверхности, так как имеется минимум над верхней границей слоя перемешивания. В свободной тропосфере идет формирование собственных аэрозольных слоев наночастиц, и эти слои являются результатом процессов образования новых частиц *in situ*. Структура профиля второго типа проявляется и в осредненном распределении счетной концентрации наночастиц размером менее 70 нм, а значит, процесс образования новых частиц *in situ* в верхней тропосфере – явление достаточно регулярное и, по всей видимости, носит глобальный характер.

Иногда в вертикальном распределении аэрозольных частиц в свободной тропосфере наблюдаются два максимума. Причем мощность одного из слоев составляла несколько километров. То есть континентальная умеренная воздушная масса была обогащена веществами-предшественниками аэрозолей, и в свободной тропосфере происходили интенсивные процессы образования новых аэрозольных частиц из газовой фазы. Данные вертикального распределения наночастиц позволяют оценить максимальную скорость образования аэрозольных частиц *in situ* в свободной тропосфере в пределах 10^{-3} – 10^{-2} $\text{см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$.

Слоистая вертикальная структура распределения концентрации наночастиц в свободной тропосфере в значительной степени определяется вертикальным распределением водяного пара и термодинамическими параметрами воздуха, в первую очередь концентрацией водяного пара. В полетах, когда фиксировались слои наночастиц, наблюдались неоднородности и в вертикальной структуре удельной влажности q . При монотонном убывании q с высотой не наблюдалось и значительных изменений концентрации наночастиц. Большая часть профилей их концентрации и удельной влажности имеет устойчивую связь (68%), и лишь 13% – слабую.

Наблюдается отчетливо выраженная сезонная динамика вертикального распределения концентрации наночастиц. Так на высоте 500 м, как и в случае с приземным слоем, один из минимумов концентрации приходится на летние месяцы. Отличительной особенностью вертикальных аэрозольных структур является резкое падение концентраций зимой, причиной которых является запирающий слой, возникающий из-за температурных инверсий, вследствие чего образующиеся у земли аэрозоли не могут достичь высоты 500 м.

Концентрации аэрозольных частиц как $d_p < 10$ нм, так и $d_p > 70$ нм на высоте 3 км отражают динамику пограничного слоя – возможность проникновения аэрозолей из нижних слоев за счет вертикального перемешивания.

В более высоких слоях атмосферы также наблюдается слоистость структуры аэрозольных частиц, обусловленная термической структурой атмосферы и влиянием эмиссии частиц с подстилающей поверхности, в частности континентальной и океанической [4]. Другой причиной слоистости аэрозолей является действие гравитофоретического эффекта [51], сепарирующего частицы по физико-химическим свойствам и размерам. Лидарное зондирование показывает устойчивое наличие слоев до мезопаузы (~80 км).

3.5. Биогенные малые газовые компоненты и аэрозоли

3.5.1. Биогенные компоненты

Органические вещества, которые попадают в атмосферу с земной поверхности в ходе процессов сгорания и диспергирования или возникают в атмосфере *in situ* в результате газозольных реакций окисления летучих органических соединений (volatile organic compounds, VOC), являются существенными компонентами атмосферных аэрозолей.

Источник мелкодисперсных фракций органических аэрозолей и газовых компонент, частично трансформирующихся в аэрозольные частицы, – растительность, по оценке Ф. Вента [107], ежегодно выделяет в атмосферу 10^8 тонн терпеноподобных и слабо окисленных углеводородов, что дает естественный фон примерно в $3 \div 6$ $\text{мкг}/\text{м}^3$. В аэрозольное состояние переходит часть органических соединений, главным образом в результате фотохимических реакций, в которых принимают участие малые газовые компоненты (minor gaseous compounds, MGC). В атмосфере с высоким содержанием окислов азота NO_x быстрые реакции VOC с озоном и радикалами HO и NO_3 могут вносить значительный вклад в образование не только оксидантов, но и органических аэрозолей, которые существенно влияют на перенос излучения в атмосфере. Появление органических аэрозолей (ОА) в газозольных реакциях происходит в результате того, что уменьшается упругость паров и (или) возрастает растворимость вещества по сравнению с существовавшей у органических соединений-предшественников.

На первых стадиях окисления в тропосфере высокомолекулярных ЛОС происходит образование слаболетучих продуктов, конденсация которых приводит к вторичным органическим аэрозолям (secondary organic aerosols, SOA). Главными предшественниками SOA служат, вероятно, моно- и сесквитерпены, а также ароматические соединения. Чаще всего в открытой атмосфере наблюдаются монотерпеновые углеводороды: α - и β -терпены, лимонен и сабинен. Вклад этих биогенных VOC в образование тропосферных аэрозолей сильно зависит от климата, вида растительности, места произрастания и других факторов. Экспериментально обнаружено влияние обезлесивания подстилающей поверхности на химические процессы в тропосфере [80].

Для получения информации о потенциале образования аэрозолей из 14 VOC Гриффин и др. провели эксперименты в открытых «смоговых» камерах [64]. Поскольку продукты окисления входят в состав как конденсированной, так и газовой фазы, большое значение имеет определение выхода аэрозолей в зависимости от концентрации уже существующих частиц, которые могут абсорбировать продукты окисления ЛОС. При массовой концентрации органики в пределах 5 – 40 $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ доля аэрозольной составляющей продуктов фотоокисления ЛОС изменялась в таких пределах: 17–67% – для сесквитерпенов, 2–23 – для циклических диенов, 2–15 – для бициклических алкенов и 2–6% – в случае ациклического триена оцимена. С бициклическими алкенами (α -пинен, β -пинен, Δ^3 -карен и сабинен) проводились эксперименты в темноте. Окисление инициировалось озоном или только радикалами NO_3 . Для экспериментов с радикалами NO_3

было характерно исключительно интенсивное образование аэрозолей из β -пинена, сабинена и Δ^3 -карена.

Темновые реакции терпенов с озоном приводят к более значительному образованию аэрозолей, чем фотохимические процессы в присутствии NO_x . Реакции β -пинена с озоном в газовой фазе показали следующие молярные соотношения между продуктами реакций: НСНО $0,65 \pm 0,04$, нопинон $0,16 \pm 0,04$, 3-гидроксинопинон $0,15 \pm 0,05$, CO_2 $0,20 \pm 0,04$, CO $0,030 \pm 0,002$, НСООН $0,020 \pm 0,002$, вторичный озонид β -пинена $0,16 \pm 0,05$ и $\text{циспиновая кислота}$ $0,02 \pm 0,01$.

На первой стадии процесса образуются озониды, которые самопроизвольно распадаются с образованием возбужденных бирадикалов Криги (Criegee), содержащих девять атомов углерода, и формальдегида ($0,84 \pm 0,04$). Меньший выход ($0,10 \pm 0,04$) характерен для второй пары продуктов – бирадикалов CH_2OO и нопинона . Около 40% возбужденных бирадикалов C_9 стабилизируется и вступает в реакции с НСНО , НСООН и H_2O . Обращает на себя внимание усиление образования из стабилизированных бирадикалов Криги и H_2O нопинона ($0,35 \pm 0,05$), а также H_2O_2 ($0,24 \pm 0,03$). Причем в атмосфере пероксид водорода распадается фотолитически с образованием гидроксильных радикалов.

Исследование продуктов окисления озоном β -пинена и сабинена в «смоговой» камере объемом 60 м^3 выявило образование также ряда ранее не регистрировавшихся малых компонентов. В результате реакций сабинена и Δ^3 -карена с O_3 образуется более 10 окисленных соединений, содержащих карбонильные, гидроксильные и карбоксильные группы, доля которых равна примерно 34–50, 57, 29–67 и 24% в расчете на углерод, вступивших в реакцию β -пинена, сабинена, α -пинена и Δ^3 -карена соответственно. Относительное содержание аэрозольных продуктов составляло более 83%, примерно 100%, более 90% и 61% соответственно (погрешности этих оценок могут достигать $\pm 50\%$). Одним из продуктов окисления α -пинена является пиновая кислота. Ряд продуктов – пиновая, пиноновая, нопиноновая и гидроксипиноновая кислоты, а также $\text{гидроксипинональдегиды}$ – могут служить молекулярными маркерами вторичных биогенных аэрозолей.

Наличие значительного вклада вторичных органических аэрозолей в концентрацию ОА стимулировало разработку методики оценок распределения органических соединений между аэрозольной и газовой фазами. Суррогатные продукты окисления органических соединений разделялись на гидрофобные и гидрофильные соединения. Предполагалось, что распределение суррогатов по фазам происходит только посредством одного доминирующего механизма, определяемого молекулярными свойствами молекул суррогатов, ее структурных и физических характеристик. Однако Р. Гриффин и соавт. [65] разработали для вторичных продуктов окисления с характерной для них низкой упругостью паров и высокой полярностью интерактивную модель гидрофобно-гидрофильного распределения органических компонентов между аэрозолями 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 перераспределя-

ющихся компонентов в водной фазе. Использование этой трехмерной модели с учетом химических процессов и переноса показало смещение распределения в сторону преобладания фазы органических аэрозолей и увеличения количества вторичных органических аэрозолей по сравнению с полученными ранее результатами.

Частицы субмикронных аэрозолей, образующиеся в результате газовой трансформации МГС при окислении некоторых VOC , являются ядрами конденсации облачности и воздействуют на облакообразование, гидрологический режим атмосферы и климат.

Содержащиеся в полярной атмосфере органические соединения играют важную роль как трассеры дальнего переноса, определяют химический состав атмосферы и снежного покрова.

Низкомолекулярные дикарбоксильные кислоты $\text{C}_2\text{--C}_{11}$ и, в меньшей степени, кетокрбоксильные кислоты $\text{C}_2\text{--C}_9$ являются доминирующими воднорастворимыми соединениями. Соотношение между двусновными кислотами такое: 44% щавелевой кислоты C_2 , 17% малеиновой кислоты C_3 , 15% янтарной кислоты C_4 , 5% винной кислоты C_5 и 19% остальных компонентов. Суммарная концентрация двусновных кислот (изменяющаяся в интервале $10\text{--}100 \text{ нг/м}^3$) обладает отчетливым годовым ходом с максимумом ранней весной.

Доля органических соединений в водорастворимых аэрозолях составляет меньше 20%. Концентрация аэрозольных двусновных кислот коррелирует с концентрацией аэрозольных разрушителей озона Br и I . В арктических аэрозолях обнаружены органические соединения, в том числе n -алканы ($\text{C}_{18}\text{--C}_{32}$), полиядерные ароматические углеводородные соединения, n -спирты ($\text{C}_{13}\text{--C}_{30}$), жирные кислоты ($\text{C}_7\text{--C}_3$) и α -, ω -дикарбоксильные кислоты с длинными цепями ($\text{C}_6\text{--C}_{26}$). Эти данные несут информацию о соотношении природных и антропогенных источников аэрозольного органического вещества.

Химический анализ проб снега показал, что главными природными источниками легких карбоксильных кислот служат биогенные выбросы растительности и окисление различных углеводородных соединений в атмосфере. Сильное влияние на химический состав снега оказывают вулканические извержения и лесные пожары. Данные наблюдений свидетельствуют о широкой распространенности ОА в атмосфере над океаном и над сушей. Подобные аэрозоли имеют как природное (выбросы диметилсульфида океаном), так и антропогенное происхождение (за счет сжигания биомассы и др.). Около 10–20% органических аэрозолей (по массе) содержат облачные ядра конденсации.

Исследования роли сульфатов, морских солей и органических компонентов в составе аэрозолей морского пограничного слоя показывают, что преобладают чисто сульфатные аэрозоли и значительную часть морских солевых аэрозолей (около 10%) составляют органические вещества.

Модель химического состава ОА и их изменений («переработки») в атмосфере предполагает, что частицы ОА – жидкие ядра, покрытые гидрофобным органическим монослоем вещества биогенного происхождения. Изменение органического поверхностного слоя обусловлено взаимодействием с атмосферными радикалами, превращающим инертную гидро-

фобную пленку в химически и оптически активный гидрофильный слой. Благодаря этому происходит рост трансформированных частиц органических аэрозолей путем аккреции воды и образования облачных ядер конденсации. Непосредственное воздействие на перенос излучения могут оказывать хромофоры, оставшиеся на поверхности частиц аэрозолей после химической трансформации. «Переработка» частиц органических аэрозолей в атмосфере приводит к выбросам мелких органических фрагментов в тропосферу, играющих существенную роль в гомогенной химии атмосферы. ОА переносят в атмосферу органические и другие нерастворимые в воде соединения. Следствием сжигания биомассы может быть образование на поверхности частиц покрытий из веществ, поступающих с земной поверхности. За счет трансформации поверхностного слоя частиц аэрозолей из гидрофобного в гидрофильный может осуществляться дополнительный механизм воздействия биосферы (через посредство химических процессов) на перенос излучения, радиационный баланс и климат.

3.5.2. Продукты сжигания биомассы

Образующиеся при сжигании биомассы частицы аэрозолей состоят из конденсированных органических компонентов: суммарных углеродных аэрозолей (total carbon, TC), включающих элементный или черный углерод (black carbon, BC), органический углерод (particulate organic carbon, POC) или аэрозольное органическое вещество (particulate organic matter, POM), и содержат нитраты, сульфаты и другие компоненты. С учетом кислорода и водорода, принято массовое соотношение $POM = 1,3 \cdot POC$. Компоненты TC характеризуются различными оптическими и химическими свойствами. Наличие поглощения солнечной радиации черным углеродом определяет нагрев атмосферного слоя (в пределах нескольких десятых Вт/м²) и влияет на процесс конвекции. В случае POM главным является рассеяние.

В глобальных масштабах выбросы BC и POC и аэрозолей за счет сжигания ископаемых топлив сравнимы по величине, причем главным компонентом выбросов является POC, что требует особого внимания к оценкам выбросов в атмосферу за счет лесных пожаров в средних и высоких широтах.

Наблюдение больших пожаров проводится с космических спутников [56]. Карты распределения месячных выбросов в атмосферу углеродных частиц, обусловленных пожарами в лесах, кустарниках и травяном покрове, и статистические данные о площадях выгоревших территорий, массе сгоревшей органики, характеристиках пожаров и коэффициентов выбросов за период 1960–2005 гг. свидетельствует о значительной межгодовой изменчивости этих процессов [35].

Самолетные наблюдения аэрозолей: черного и органического углерода, растворимого в воде угле-

рода (water-soluble organic carbon, WSOC), полициклических углеводородов, растворимых ионов, их морфологии и элементного состава в нижней части тропосферы (на высотах до 4 км) над центральной Африкой, выполненные в ноябре 1996 г. в рамках эксперимента EXPRESSO, показали, что на всех высотах счетная концентрация частиц (их диаметр варьировал в пределах 10–14000 нм) была высокой ($3100 \pm 2060 \text{ см}^{-3}$). Относительно мала доля частиц почвенного происхождения (массовая концентрация составила $20 + 18 \text{ мкг/м}^3$). Очень высоким было содержание пирогенных частиц и черного углерода. Концентрация BC составила $3,8 \pm 2,3 \text{ мкг/м}^3$ (пограничный слой атмосферы над лесом); $9,8 \pm 3,9 \text{ мкг/м}^3$ (саванна) и $8,7 \pm 1,6 \text{ мкг/м}^3$ (слой пыльного пассата, харматана).

Доля WSOC в исследованных пробах составляла $46 \pm 9\%$ от содержания общего органического углерода. Более значительной ($85 \pm 18\%$) оказалась эта доля в слое харматана, что указывает на возможную существенную роль образующихся при сжигании биомассы частиц как облачных ядер конденсации. Для оценки старения подобных частиц было определено отношение концентрации WSOC/OC, которое возрастало с высотой в 2–3 раза при входе в слой харматана. Данные о других малых компонентах (оксالات, пероксиацетилнитрат и др.) демонстрируют наличие сильного влияния пожаров в саванне на их содержание в тропосфере региона. Полученные результаты свидетельствуют также о существовании вертикального и горизонтального обмена между различными слоями тропосферы и через внутритропическую зону конвергенции (ВЗК). Забор проб аэрозолей осуществлялся над тропическими лесами или саваннами вблизи ВЗК.

В пределах пограничного слоя атмосферы над лесом зарегистрирована высокая концентрация органических кислот (формиата, ацетата и оксалата), имеющие биогенное происхождение. Эти результаты получены в начале сухого сезона, когда преобладало влияние на атмосферу пожаров в саванне, а поток пылевых аэрозолей за счет харматана был еще слабым. В этих условиях нитраты сохранялись преимущественно в газообразном состоянии.

Доля поступления в атмосферу продуктов сгорания растительности в средних и высоких широтах составляет около 4%, возрастая в отдельные годы до 12% при вкладах BC и POM, составляющих 9 и 20% соответственно. Абсолютные уровни выбросов органики за счет пожаров в бореальных лесах варьируют в пределах 20–598 Гг/год (BC) и 0,37–11,8 Тг/год (POM). Значительны масштабы выбросов органики от травяных пожаров в Монголии: 62 Гг/год (BC) и 0,4 Тг/год (POM).

Исследовались физико-химические свойства аэрозолей при горении различных веществ (нефти и

Табл. 3

Выбросы углеродных частиц за счет сгорания растительности (по [83])

Тип пожаров	Сгоревшая биомасса, Тг	Черный углерод, Тг	Органический углерод, Тг
Леса в высоких и средних широтах	66–700	0,07–0,54	1,01–10,70
Саванны, тропические леса, сельскохозяйственные и домашние пожары	5375	5,63	44,50
Глобальное сгорание биомассы	5441–6075	5,70–6,17	45,51–55,20
Вклад лесов в средних и высоких широтах	1,2–11,5%	1,3–8,8%	2,2–19,4%

нефтепродуктов, газа, древесины, угля и т. п.) в начальной фрактальной стадии образования и последующей эволюции, с оценками выхода различных компонентов продуктов сгорания и их оптическими характеристиками (табл. 3).

В реальной атмосфере практически всегда происходит неполное сгорание как из-за недостатка поступающего в зону горения кислорода, так и из-за выбрасывания отдельных объемов реагирующих веществ в более холодные области, что приводит к резкому замедлению реакции горения или даже к ее полному прекращению (явление «закалки»).

Существенный оптически активный компонент атмосферы при формировании парникового эффекта атмосферы – биогенная пыль. Относительно недавно установлено наличие в атмосфере газообразных металлоорганических соединений, являющихся продуктом биоалкилирования – трансформации неорганических форм элементов в процессе жизнедеятельности некоторых микроорганизмов и, возможно, синтеза в листьях растений. Растения осуществляют естественную миграцию элементов из литосферы в атмосферу, аккумулируя их из почвы в клеточных тканях и выделяя в окружающую среду в виде летучих газообразных соединений.

Элементы, выполняющие физиологическую функцию в питании и обмене веществ растений, как правило, поглощаются в большей степени, чем остальные. Такие элементы, как В, Са, С, N, Р, К, S, Cl, Cu, H, Fe, Mn, Mg, Mo, O, Zn, называются биогенными. Они являются универсальными питательными веществами. Существуют и другие, которые выполняют физиологическую функцию лишь в некоторых видах растений, например Se, Co, Si, V.

Некоторые растительные виды-гипераккумуляторы способны концентрировать ионы какого-либо металла в количествах, значительно превышающих его содержание в почве. В этом случае механизм регуляции не в состоянии предотвратить прикорневую диффузию и работает иначе: растение удаляет избыток токсичного элемента эмиссией его с листьев в окружающую среду в виде летучих металлоорганических соединений. В атмосферу из растений поступают терпены, такие как изопрен, пинен, мирцен. Экспериментальные данные свидетельствуют, что в пепле материала, собранного под деревьями, содержатся высокие концентрации Na, Li, Mo, Ni, Sn, Cd, Cu, Zn, Bi, Cr, Ag, Mg, Sr. Элементы Pb, Sb, As, Mn, Ga, Ba в наибольших концентрациях находились в золе растительности, а в почвах – Fe, Ti, Co, Be, La, V, Y, Zr.

Начиная с 1995 г. над обширной территорией Евразии в рамках проекта TROICA проводились экспериментальные исследования содержания органических, малых газовых компонентов и аэрозолей в приземном слое атмосферы вдоль трассы транссибирской железной дороги с ее ответвлениями на протяжении более 16 тыс. км. Получены оценки суточного хода концентрации ряда МГК, а также зависимости концентрации от типов почвы и растительного покрова, оценены потоки CO и CH₄ для различных экосистем [92].

Максимальные значения потока CH₄ от почвы в засушливых районах восточной Сибири достигали 70 ± 35 мкмоль/м² · ч). Хотя выбросы, обусловленные влажной тундрой в полосе широт 67–77° с. ш., сходны с наблюдаемыми в значительно более низких широтах, бореальные ветланды Сибири в поло-

се широт 50–60° с. ш. вносят очень важный вклад в формирование глобального бюджета метана. Для потока CO характерны тенденции, 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. Фоновый уровень концентрации CO над низинами Западной Сибири был ниже 140 нмоль/моль, тогда как к востоку от Читы под влиянием лесных пожаров иногда превышал 2 мкмоль/моль.

3.6. Антропогенные аэрозоли

Наличие антропогенных тропосферных аэрозолей сказывается на возрастании замутненности атмосферы и образовании аэрозольной дымки в высоких широтах северного полушария [90, 91]. Большое значение имеет механизм газофазного образования аэрозолей (для вулканических стратосферных аэрозолей он является доминирующим), что определяет взаимодействие между биогеохимическими круговоротами серы и азота и процессами формирования атмосферных аэрозолей. Серьезного внимания заслуживает проблема воздействия аэрозолей на процессы образования и разрушения облачного покрова, а также сильно поглощающих радиацию дымовых аэрозолей, возникающих в результате пожаров, в частности, порожденных ядерными взрывами [104].

Особо следует отметить проблему антропогенных воздействий на круговорот серы. Имеющиеся оценки свидетельствуют о том, что выбросы газообразной серы в атмосферу за счет сжигания топлива достигли того же порядка величины, что и вклад природных факторов. В первую очередь интерес представляют оценки биологически обусловленных газообразных соединений восстановленной серы, исследования определяющих их процессов и антропогенных воздействий; изучение трансформации антропогенных выбросов сернистого газа и преобразования газообразных соединений серы в атмосфере, включая газофазные реакции образования сульфатного аэрозоля [17, 28, 58, 61, 87].

Результаты воздействия аэрозолей на различные процессы, например на перенос излучения и фазовые переходы воды, зависят, как правило, от совокупности химических и физических процессов, причем существенную роль играет зависимость состава от размера частиц аэрозолей. Круговороты аэрозолей тесно связаны с гидрологическими процессами в атмосфере вследствие существенного взаимодействия между аэрозолями и облаками: облака и осадки играют важную роль в образовании, трансформации и удалении аэрозолей из атмосферы, но, с другой стороны, аэрозоли существенно влияют на микрофизические процессы в облаках, а следовательно, и на процессы тепломассообмена в атмосфере. Связь между облаками и аэрозолями свидетельствует о невозможности достаточно полного понимания процессов образования и трансформации аэрозолей без надежных представлений о физике и химии облаков, в частности, механизмов нуклеации.

Вполне обоснованы опасения относительно возможного антропогенно обусловленного возрастания содержания аэрозолей, которое может оказывать воздействие на климат как посредством изменения радиационного баланса Земли, так и путем влияния на

гидрологический цикл. Сильная пространственно-временная изменчивость характеристик аэрозолей затрудняет выделение антропогенного компонента, возможное лишь при условии понимания причин подобной изменчивости атмосферных аэрозолей. Роль аэрозолей в глобальных изменениях климата Земли разнообразна и не ограничивается эффектом охлаждения, хотя этот эффект наиболее очевиден для аэрозолей высоких слоев атмосферы. Особенно существенный фактор воздействия природных аэрозолей на радиацию и глобальный климат – вулканические стратосферные аэрозоли, вызывающие сильные и продолжительные возмущения радиационного режима и сопутствующие им изменения климата.

Следует отметить, что космические исследования привели к постепенному накоплению техногенного материала в ближнем космосе, увеличили поток пылегазовых частиц в высокие слои атмосферы и существенно изменили ее оптические и электрические свойства, которые аналогичны изменениям при вхождении в атмосферу Земли метеорных потоков [57].

В работах [22, 29, 30, 57] рассмотрены явления, связанные с воздействием потоков высокоэнергетических частиц на образование облачности в верхней тропосфере и нижней стратосфере, а в [76] исследовалось влияние знака заряда ионов на интенсивность нуклеации и температуру кристаллизации облачных частиц.

3.7. Роль воды в процессах трансформации дисперсий

Вода играет важнейшую и разнообразную роль в образовании аэрозолей и в дальнейшей трансформации аэрозольных частиц [56, 59, 72]. Громадные перепады содержания воды в стратосфере в зависимости от вулканических извержений меняют радиационный режим атмосферы, а наличие воды внутри коры способствует ее расслоению и эмиссии водяного пара в атмосферу.

Обнаружено образование атмосферных H_2O -оболочек и глобулярных структур при одновременной электро- или/и фотодесорбции газа с поверхности субмелкодисперсных капель воды и их последующего слияния в рамках кулоновской кластер-кластерной агрегации. Подобный процесс осуществим при неоднородном поверхностном потенциале капель. Неоднородность поверхностного потенциала возбужденных жидкофазных частиц сопровождается понижением поверхностного натяжения до уровня в макроскопических объемах, гибкой геометрией капели и уменьшением их объема за счет испарения. Локальное повышение степени дисперсности капель воды и концентрации заряженных центров предполагает обратный процесс переконденсации, затрагивающий не только вещество из области возбуждения, но и прилегающей области. Массовость подобного процесса предполагает однотипную неоднородность поверхностного потенциала и как следствие – кулоновское размежевание однокомпонентных частиц.

На молекулярном уровне коллективная организация однотипных ионизованных или полярных молекул рассматривается как наиболее вероятный механизм образования кластеров. Известно образование оболочек из аморфизированных микрочастиц в рамках коллективной организации однотипных молекул. Подобная реорганизация вещества осуществля-

ется через квазижидкостную фазу при существенной роли межмолекулярного взаимодействия. На уровне макрообъектов коллективная организация элементов самоподобия паровой фазы в устойчивые оболочки также предполагает наличие конденсата однотипных возбужденных молекул или частиц с гибкой геометрией поверхности. Этим свойствам удовлетворяет конденсат ароматических $(H_2O)_n$ -кластеров. Клатратная модель $(H_2O)_n$ предполагает делокализацию 10 и более H-атомов по поверхности оболочки [73].

Генерация озона и окислов азота в электрическом поле допускает широкий спектр состава газо-водородных кластеров. Внешняя отрицательно заряженная поверхность водно-газовой оболочки – естественная область адсорбции паров воды. В условиях всестороннего лапласовского сжатия микрокапли содержат меньше растворенного газа в сравнении с большими объемами воды. Адсорбция микро- или нанокapели (в зависимости от относительной влажности воздуха) эквивалентна поглощению энергии в рамках kT за счет объемного перераспределения поверхностной энергии и повышения концентрации связующих H-атомов на внешней поверхности.

Приведенные соображения о структурных особенностях конденсированной воды дают основания предполагать, что в перспективе открывается возможность объяснить быструю релаксацию объемного заряда облака (порядка 1–2 минут) после молниевых разрядов величиной в несколько десятков кулон реструктуризацией надмолекулярных агрегатов воды в облаке, а также объяснить существование нитевидных структур и «струн» в атмосфере при низких температурах и отсутствии адвекции [7] наличием связей между напряженностью электрического поля, метеорологической дальностью видимости и влажностью воздуха, объяснить перенос зарядов в атмосфере без разрядов, горение облаков при эруптивных извержениях вулканов.

4. Некоторые выводы об аэрозольном влиянии на состояние биосферы

Вышеизложенное позволяет сделать некоторые выводы об аэрозольном влиянии на состояние биосферы и выделить ключевые проблемы его изучения. Главным здесь является вопрос интерактивного взаимодействия падающей солнечной радиации, аэрозолей, облачности и термодинамики и кинетики атмосферных процессов. При достаточно высоких концентрациях аэрозолей несомненна и роль гетерогенных процессов образования и разрушения газовых и новых аэрозольных составляющих атмосферы. В связи с аэрозольным воздействием на атмосферу Земли отметим в заключение следующее.

– Наблюдается рост содержания аэрозолей во всех атмосферных слоях: тонкодисперсной фракции в средней и верхней атмосфере, аэрозолей органического происхождения и вторичных в нижних слоях атмосферы. Суммарный эффект от присутствия аэрозолей разных типов заметно отличается от суммы эффектов от отдельных типов частиц. Большую неопределенность и трудности в оценке роли атмосферных аэрозолей в изменении экологического состояния окружающей среды создает отсутствие адекватной информации о глобальной пространственно-

временной изменчивости концентрации аэрозолей различных типов, физических (особенно оптических) свойствах аэрозолей, их влиянии на микрофизические процессы в облаках.

– В последние годы предприняты серьезные усилия для получения данных об аэрозолях на основе использования методов дистанционного зондирования (наземного, самолетного, спутникового) в ряде комплексных полевых наблюдательных экспериментов: ACE-1 (измерения главных характеристик аэрозолей), TARFOX (определение аэрозольного радиационного возмущающего воздействия), ACE-2 (исследования аэрозолей в регионе Тихого океана), INDOEX (исследования аэрозолей в регионе Индийского океана) и т. д. Помимо этого, функционирует глобальная сеть станций AERONET, оборудованная солнечными фотометрами для измерений аэрозольной оптической толщины (АОТ) атмосферы, а также осуществляются лидарные зондирования в отдельных точках для получения информации о вертикальных профилях концентрации аэрозолей [81].

– Спутниковое дистанционное зондирование в целях мониторинга природных и антропогенных катастроф позволяет наблюдать пылевые компоненты: вулканические извержения, лесные пожары, пылепесчаные бури, техногенные катастрофы в городах, землетрясения [13]. Так, над сейсмоактивными районами за несколько дней до подземных толчков образуются специфические облака (типа дымовых колец). Аналогичные явления, возможно, происходят и перед вулканическими извержениями. В частности, при наземных измерениях в Западной Мексике увеличение концентрации аэрозолей наблюдалось за несколько часов до извержения [12]. Космические наблюдения пылевых образований в результате катастрофических явлений дают определенные оценки интенсивности образования дисперсного вещества и масштабы катастроф [15].

– К концу XX века были созданы глобальные трехмерные модели климата, которые позволили, в частности, получить оценки возможного воздействия аэрозолей на климат в условиях сложившейся к этому времени конъюнктуры, состоявшей в попытках обоснования концепции «глобального потепления», обусловленного выбросами в атмосферу парниковых газов (прежде всего CO_2). Поскольку расчеты, сделанные при задании постепенного роста концентрации CO_2 в атмосфере (как правило, +1% в год), приводили к выводу о перегреве атмосферы при сравнении с наблюдаемыми величинами, был введен фактор похолодания за счет наличия в атмосфере рассеивающих сульфатных аэрозолей (или эквивалентного его воздействию уменьшения альbedo подстилающей поверхности).

– Наиболее существенным фактором воздействия природных аэрозолей на глобальный климат и экологические условия являются вулканические стратосферные аэрозоли, вызывающие сильные и продолжительные возмущения радиационного режима и сопутствующие им изменения климата. Наличие антропогенных тропосферных аэрозолей сказывается в таких явлениях, как тренд возрастания замутненности атмосферы и образования аэрозольной дымки в высоких широтах северного полушария [8]. При этом большое значение имеет механизм газофазного образования аэрозолей (в случае вулканических стратосферных аэрозолей он является доминирующим),

что определяет взаимодействие между биогеохимическими круговоротами серы и азота и процессами формирования атмосферных аэрозолей.

– Сами по себе, без радиационного нагрева, аэрозоли не могут вызывать восходящие и нисходящие конвективные движения, но они влияют на фазовые переходы воды, а выделяемая и поглощаемая при этом теплота существенно воздействует на вертикальные движения и общую циркуляцию атмосферы. Присутствие аэрозолей способствует уменьшению горизонтальных воздушных потоков, но усиливает адвективные потоки из-за радиационного нагрева, в общем, ослабляет крупномасштабную атмосферную циркуляцию.

– Наблюдаются сильные неоднородности химического состава и распределения частиц по размерам и морфологической структуре в зависимости от региона и локальных источников, которые могут существенно сказываться на локальных погодных условиях и циркуляции атмосферы. В высоких слоях атмосферы эффективны фотофоретические процессы движения аэрозольных частиц [51].

– Велика роль аэрозолей в крупномасштабных процессах массопереноса вещества, в том числе биогенного, на Земле и в перемешивании химических элементов и соединений у поверхности Земли [13, 32].

– Гетерогенные процессы на аэрозольных частицах и в каплях, в частности при вулканических извержениях, ведут к быстрому уменьшению концентрации озона и окислению серосодержащих компонентов атмосферы [14, 28].

– Моделирование структуры атмосферных аэрозолей и прогноза его изменчивости затруднено из-за недостаточно полных экспериментальных данных о динамических процессах с их участием. В частности, неудовлетворительны сведения о структуре и поведении аэрозолей над океанами, в пустынях, в полярных районах. Недостаточны ряды наблюдений за состоянием аэрозолей, например, для выводов о глобальных трендах в их состоянии. Требуют дальнейшего развития экспериментальные методы аэрозольного мониторинга. Проблемы заключаются в том, что не существует простых и эффективных методов получения всех характеристик, необходимых для моделирования аэрозольных процессов и структур. Общепринят следующий подход: постоянно измеряется небольшое количество параметров, чаще всего коэффициенты рассеяния и ослабления, а затем на базе этих данных и априорных модельных представлений рассчитываются требуемые для конкретной задачи характеристики. Такой подход требует постоянной сверки с данными имеющихся комплексных измерений. Однако в большинстве случаев ограничиваются априорными модельными представлениями. В настоящее время нарабатывается громадный массив данных в системе Aeronet. Этот материал бесспорно поможет решению многих задач проблемы климата, но несомненно требуются периодические комплексные исследования для верификации Aeronet-метода.

– В исследованиях сульфатных аэрозолей много неясного в вопросе о газофазной трансформации диметилсульфида, продуцируемого морским фитопланктоном, и возможной роли образующихся при этом облачных ядер конденсации как фактора изменения микроструктуры, количества и альbedo морских слоистых облаков.

– Особое значение имеет проблема антропогенных воздействий на круговорот серы. Косвенные оценки свидетельствуют о том, что выбросы газообразной серы в атмосферу за счет сжигания топлива достигли того же порядка величины, что и вклад природных факторов. Интерес в первую очередь представляют оценки биологически обусловленных газообразных соединений восстановленной серы, исследования определяющих их процессов и антропогенных воздействий; изучение трансформации антропогенных выбросов сернистого газа и преобразований газообразных соединений серы в атмосфере, включая газофазные реакции образования сульфатных аэрозолей.

– Более надежных оценок требует воздействие пылевых аэрозолей пустынь на региональную и глобальную экологию и климат.

– Неизвестен точный вклад выбрасываемых в атмосферу растительностью суши терпенов и других углеводородных соединений, в результате фотохимического окисления которых возникают субмикронные органические аэрозоли. Например, наблюдения в регионе восточного побережья США показали, что их вклад в радиационные характеристики атмосферы в этом промышленном регионе сравним с вкладом антропогенных сульфатных аэрозолей.

– Требуется серьезных исследований проблема воздействия аэрозолей на процессы образования и разрушения облачного покрова [32, 106]. Результаты воздействия аэрозолей на различные процессы, например на перенос излучения и фазовые переходы воды, зависят, как правило, от совокупности химических и физических процессов, причем существенную роль играет зависимость состава от размера частиц аэрозолей. Поэтому адекватное описание свойств реальных аэрозолей возможно лишь на основе использования результатов комплексного определения его характеристик.

– Исключительная сложность моделирования и, тем более, прогноза глобальных изменений состояния окружающей среды и климата определяет актуальность создания адекватной системы экологического и климатического мониторинга для получения достаточно полных необходимых данных. Разнообразие аэрозольных характеристик и их физико-химических свойств, их пространственно-временная неоднородность требуют создания комплексной системы мониторинга аэрозолей, сочетающей оперативные масштабные измерения их глобального распределения со спутников вместе с подспутниковыми измерениями микроструктуры и химического состава частиц, с одновременными численными экспериментами по моделированию физических и химических аэрозольных характеристик и процессов.

– Выведение газовых примесей из атмосферы осуществляется, в основном, за счет гетерогенных каталитических химических реакций, образующих либо безвредные газовые компоненты (типа CO_2 и H_2O), либо вещества, входящие в состав аэрозольных частиц (сульфаты, нитраты, хлориды и т. п.). В этом случае возможно нарушение установившегося баланса между интенсивностями эмиссии и стока этих газов в атмосфере, то есть наблюдается определенный тренд их содержания в воздухе, что в перспективе может существенно сказаться на условиях в среде обитания. Особенно существенна роль аэрозолей в выведении

из атмосферы органических веществ [10]. При сильных выбросах аэрозолей почвенного происхождения, в первую очередь глини, содержащих окислы алюминия, в стратосферу наблюдается прямой развал молекул озона на этих частицах [34]. Процессы разрушения озона наблюдаются также на ледяных частицах в атмосфере полярных районов.

– Круговороты аэрозолей тесно связаны с гидрологическими процессами в атмосфере вследствие существенного взаимодействия между аэрозолями и облаками: облака и осадки играют важную роль в образовании, трансформации и удалении аэрозолей из атмосферы, но, с другой стороны, аэрозоли существенно влияют на микрофизические процессы в облаках, а следовательно, и на процессы теплообмена в атмосфере. Неслучайно в большинстве регионов время жизни аэрозолей в нижней и верхней тропосфере составляет 1–2 недели, а водяного пара – 10 суток. Связь между облаками и аэрозолями свидетельствует о необходимости достаточно полного понимания гомогенных и гетерогенных, а также гетеромолекулярных процессов фазовых переходов воды и других соединений в образовании и трансформации аэрозольных частиц и облачных элементов; теоретическом и экспериментальном исследовании механизмов нуклеации.

– Численное моделирование глобального климата с учетом не только антропогенно обусловленного роста концентрации парниковых газов, но и возрастающего содержания в атмосфере антропогенных сульфатных аэрозолей (ежегодные выбросы сернистого газа, трансформирующегося в аэрозоли эквивалентны 70–80 Тт серы) выявило значительно более сложную картину формирования климата, чем ранее предполагалось: аэрозольно обусловленное похолодание климата в значительной степени компенсирует парниковое потепление, а пространственно-временная изменчивость содержания аэрозолей в атмосфере определяет формирование более изменчивого географического климата [16]. Роль аэрозолей в глобальных изменениях климата Земли достаточно разнообразна и не ограничивается эффектом охлаждения, хотя этот эффект наиболее очевиден, особенно для стратосферных аэрозолей.

– Особого внимания заслуживает проблема глобального круговорота углерода (CO_2 , минеральных карбонатов, углеводородов и других органических соединений, элементного углерода – сажи), в которой важную роль в формировании углеродсодержащего вещества играет биосфера. При этом до сих пор нет ясности в том, является ли глобальная биосфера источником или стоком тех или иных углеродных составляющих в атмосферу, почву и океан (см. раздел 3.5). Остаются трудно предсказуемыми изменения круговорота углерода в будущем [102].

– Самые щедрые оценки количества энергии, которое человек произведет в будущем, представляются незначительными искажениями на фоне теплового бюджета планеты в глобальном масштабе. При существующей ныне неопределенности знания о величине солнечной постоянной (от 1,95 до 2,00 кал/(мин · см²), или 1361–1396 Вт/м²) беспокойство по поводу такого пути человеческого воздействия на климат представляется преувеличенным. Однако обоснованы опасения относительно воздействия на климат антропогенного возрастания содержания

аэрозолей, которое может приводить к изменению радиационного баланса Земли и влиять на биогеохимический цикл (см. раздел 3.6.1).

– Возможно, что региональные и локальные изменения в составе и структуре атмосферы (в содержании аэрозолей и воды), являющиеся следствиями человеческой деятельности, могут вызвать изменения циркуляции атмосферы и, следовательно, климата и экологии среды, и это необходимо исследовать. Экологическое состояние окружающей среды, в частности климат, формируется в результате взаимодействия атмосферы с океаном, сушей, массами льда и биосферы. Значительная часть трудностей, встающих при по-

пытках оценить возможные воздействия человеческой деятельности на окружающую среду, возникают из-за того, что база имеющихся данных не позволяет адекватно описать все процессы, формирующие и регулирующие ее эволюцию, понять их динамику.

Сильная пространственно-временная изменчивость характеристик аэрозолей затрудняет выделение ее антропогенного компонента. Оно может стать возможным лишь при условии понимания причин подобной изменчивости, что требует осуществления широкой программы комплексных исследований атмосферных аэрозолей и их роли в фазовых процессах в окружающей среде.

Литература

1. *Абдуллаев С.Ф.* Влияние глобального климата и меры по адаптации к климатическим изменениям // *Природа и мы: вопросы экологически безопасного развития Таджикистана*. – Душанбе, 2009. – С. 155–184.
2. *Аришинов М.Ю.* Исследования атмосферных наночастиц и их роли в формировании дисперсного состава аэрозоля // Автореф. дисс. ... канд. физ.-мат. наук. – Томск, СО РАН, 2006. – 24 с.
3. *Аэрозоль и климат* / Ред. К.Я. Кондратьев – Л. : Гидрометеиздат, 1991. – 541 с.
4. *Веретененко С.В., Ивлев Л.С., Ульев В.А.* Исследование вариаций стратосферного аэрозоля во время солнечных протонных событий января 2005 г. по данным GOMOS/ENVISAT // *Проблемы Арктики и Антарктики*. – СПб. : ААНИИ, 2008. – С. 126–130.
5. *Голицын Г.С.* Состав атмосферы и климат // *Вестник РАН*. – 1997. – Т. 67. – № 2. – С. 105–116.
6. *Грин Х., Лейн В.* Аэрозоли – пыли, дымы и туманы. – Л. : Химия, 1969. – 429 с.
7. *Жабрив И.П., Каракин А.В., Лобковский Л.И.* Пульсирующее глубинное пустотное пространство и свободная циркуляция метеорных вод в земной коре // *Докл. РАН*. – 1995. – Т. 345. – № 2. – С. 231–233.
8. *Зуев В.Е., Титов Г.А.* Оптика атмосферы и климат. – Томск : Спектр, 1996. – 271 с.
9. *Ивлев Л.С.* Аэрозоли, возникающие в результате деформации земной коры // «Естественные и антропогенные аэрозоли». Материалы междунар. конференции. 29.09–04.10.1997. – СПб. : ВВМ, 1998. – С. 73–82.
10. *Ивлев Л.С.* Микроструктурные особенности аэрозолей вулканического происхождения // *Оптика атмосферы и океана*. – 1996. – Т. 9. – С. 1039–1057.
11. *Ивлев Л.С.* Влияние аэрозольных частиц на динамические и другие климатообразующие процессы в атмосфере // *Начала физики климата и погодообразования*. Ч. 1. Т. 2. – СПб. : ВВМ, 2008. – 284 с.
12. *Ивлев Л.С.* Структура стратосферных аэрозолей в атмосфере // *Параметризация не-*
13. *Ивлев Л.С.* Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. – Л. : Изд-во ЛГУ, 1982. – 368 с.
14. *Ивлев Л.С., Басов Л.Л., Сирота В.Г., Смышляев С.П.* Фотостимулированный аэрозольный сток атмосферных озона и метана // *Ж-л эколог. хим.* – 1992. – № 1. – С. 77–86.
15. *Ивлев Л.С., Давыдова-Мартинес В.И., Варгас О.А., Мартинес А.* Изменчивость характеристик аэрозолей, озона и сернистого газа в приземном слое при землетрясении в Западной Мексике // *Оптика атмосферы и океана*. – 1998. – Т. 11. – С. 490–494.
16. *Ивлев Л.С., Довгалюк Ю.А.* Физика атмосферных аэрозольных систем. – СПб. : НИИХ СПбГУ, 2000. – 256 с.
17. *Ивлев Л.С., Жуков В.М., Иванов В.А., Кудряшов В.И.* Изучение структуры и элементного состава стратосферных аэрозолей импакторным методом во время советско-американского эксперимента 1987 года // *Труды ГГО*. – 1990. – Вып. 534. – С. 137–145.
18. *Ивлев Л.С., Жуков В.М., Кудряшов В.И., Михайлов Е.Ф.* Прямые измерения вещества вулканического происхождения в нижней атмосфере // *Оптика атмосферы и океана*. – 1993. – Т. 6. – С. 1249–1267.
19. *Ивлев Л.С., Иванов В.А., Жуков В.М.* Эволюция морфологической структуры стратосферных аэрозолей // *Труды Главной геофизической обсерватории*. – 1990. – Вып. 534. – С. 146–153.
20. *Ивлев Л.С., Карпов Г.А., Кист А.А., Кулматов Р.Б., Абдуллаев Р., Семова А.Ю., Федченко М.А.* Исследование структуры и химического состава аэрозолей в приземном слое атмосферы районов вулканической активности Камчатки // *Вулканология и сейсмология*. – 1986. – № 1. – С. 32–42.
21. *Ивлев Л.С., Колосов А.С., Терехин С.Н.* Роль и механизмы эруптивных извержений в изменениях климата Земли // «Естественные и антропогенные аэрозоли». Сб. тр. между-

нар. конф. 21.05–24.05.2006. – СПб., 2008. – С. 145–159.

22. *Ивлев Л.С., Кондратьев К.Я., Хворостовский С.Н.* Влияние космического мусора на состав, оптические свойства и физические процессы в верхней и средней атмосфере // Оптический ж-л. – 2001. – Т. 68. – № 4. – С. 3–12.

23. *Ивлев Л.С., Кудряшов В.И., Ариас М.Е., Варгас А.О.* Комплексное исследование оптико-метеорологических параметров атмосферы в окрестности вулкана Колима (Мексика). Ч. 1. Сухой сезон // Оптика атмосферы и океана. – 1998. – Т. 11. – С. 748–767.

24. *Ивлев Л.С., Кудряшов В.И., Ариас М.Е., Варгас А.О.* Комплексное исследование оптико-метеорологических параметров атмосферы в окрестности вулкана Колима (Мексика). Ч. 2. Влажный сезон // Оптика атмосферы и океана. – 1998. – Т. 11. – № 8. – С. 884–898.

25. *Ивлев Л.С., Кудряшов В.И., Эдвардс А.* Исследование микроструктуры и элементного состава аэрозолей вблизи вулкана Парикутин (Мексика) в период дождей // Известия Русского географического общества. – 1998. – Т. 130. – Вып. 2. – С. 38–43.

26. *Ивлев Л.С., Миронова И.А.* Пространственно-временные характеристики мощных вулканических извержений // «Естественные и антропогенные аэрозоли». Сб. тр. IV международной конференции. 6.10–09.10.2003. – СПб. : ВВМ, 2005. – С. 182–185.

27. *Ивлев Л.С., Попова С.И.* Комплексный показатель преломления диспергированной фазы атмосферного аэрозоля // Изв. АН СССР, сер. Физика атмосферы и океана. – 1973. – Т. 9. – С. 1034–1043.

28. *Ивлев Л.С., Сирота В.Г., Хворостовский С.Н.* Влияние окисления вулканической двуокиси на содержание серноокислотных аэрозолей и озона в стратосфере // Оптика атмосферы и океана. – 1990. – Т. 3. – С. 37–43.

29. *Ивлев Л.С., Хворостовский С.Н.* Исследование воздействия космического излучения на микроструктурные параметры и оптические свойства нижней атмосферы в средних и высоких широтах // Оптика атмосферы и океана. – 2000. – Т. 13. – С. 1073–1086.

30. *Ивлев Л.С., Хворостовский С.Н.* Механизмы влияния выпадений высокоэнергетических частиц на процессы образования облачного покрова в средних и высоких широтах // Тр. междунар. конф. «Физика атмосферного аэрозоля». – М. : ИФА РАН, 1999. – С. 176–190.

31. *Кондратьев К.Я.* Комплексный мониторинг последствий извержения вулкана Пинатубо // Исследования Земли из космоса. – 1993. – № 1. – С. 111–122.

32. *Кондратьев К.Я., Ивлев Л.С.* Климатология аэрозолей и облачности. Т. 1. Природные и техногенные аэрозоли. – СПб. : ВВМ, 2008. – 555 с.

33. *Кондратьев К.Я., Ивлев Л.С., Галиндо И.* Применение понятия фактора обогащения при исследовании продуктов вулканических извержений // ДАН. – 1995. – Т. 394. – С. 581–583.

34. *Кондратьев К.Я., Ивлев Л.С., Крапивин В.Ф.* Свойства, процессы образования и по-

следствия воздействий атмосферного аэрозоля: от нано- до глобальных масштабов. – СПб. : ВВМ, 2007. – 858 с.

35. *Кондратьев К.Я., Исидоров В.А.* Воздействие сжигания биомассы на химический состав атмосферы // Оптика атмосферы и океана. – 2001. – Т. 14. – С. 107–114.

36. *Кропоткин П.Н.* Возможная роль космических факторов в геотектонике // Геотектоника. – 1970. – № 2. – С. 30–46.

37. *Кудряшов В.И., Ивлев Л.С.* Анализ элементного состава атмосферных аэрозолей в районе вулканов Колима и Попокатепетль (Мексика) в 1994–1995 гг. // «Естественные и антропогенные аэрозоли». Материалы междунар. конф. 29.09–04.10.1997. – СПб. : ВВМ, 1998. – С. 457–479.

38. *Кэйдл Р.* Твердые частицы в атмосфере. – М. : Мир, 1969. – 284 с.

39. *Лушников А.А., Загайнов В.А.* Кинетическая эффективность конденсации при произвольной вероятности прилипания молекул к частицам // Изв. РАН. – 2002. – Т. 387. – № 2. – С. 192–199.

40. *Мархинин Е.К.* Вулканы и жизнь (Проблемы биовулканологии). – М. : Мысль, 1980. – 196 с.

41. *Матвеев Л.Т.* Физика атмосферы. – СПб. : Гидрометеиздат, 2000. – 778 с.

42. *Матвеев Л.Т., Матвеев Ю.Л.* Облака и вихри – основа колебаний погоды и климата. – СПб. : РГГМУ, 2005. – 326 с.

43. *Монин А.С.* Введение в теорию климата. – Л. : Гидрометеиздат, 1986. – 512 с.

44. *Пискунов В.Н.* Теоретические модели кинетики формирования аэрозолей. – Саров : РФЯЦ-ВНИИЭФ, 2000. – 209 с.

45. *Райст П.* Аэрозоли. Введение в теорию. – М. : Мир, 1987. – 278 с.

46. *Раст Х.* Вулканы и вулканизм. – М. : Мир, 1982. – 344 с.

47. *Розенберг Г.В.* Свойства атмосферного аэрозоля по данным оптических исследований // Усп. физ. наук. – 1969. – Т. 95. – № 1. – С. 159–208.

48. *Смирнов В.В.* Ионизация в тропосфере. – СПб. : Гидрометеиздат, 1992. – 312 с.

49. *Федотов С.А.* Магматические питающие системы и механизм извержений вулканов. – М. : Наука, 2006. – 455 с.

50. *Хаин В.Е.* Цикличность и тектоника // Основные теоретические вопросы цикличности седиментогенеза. – М. : Наука, 1977. – С. 213–221.

51. *Черемисин А.А., Кушнаренко А.В.* Оценка фотофоретического взаимодействия аэрозольных частиц в стратосфере // Оптика атмосферы и океана. – 2010. – Т. 23. – С. 475–479.

52. *Юнге Х.* Химический состав и радиоактивность атмосферы. – М. : Мир, 1965. – 423 с.

53. *Anastasio C., Martin S.T.* Atmospheric nanoparticles // Rev. Miner. Geochem. – Vol. 44. – 2001. – P. 293–349.

54. *Andreae M.O.* Global distribution of fires seen from space // EOS Trans. – 1993. – Vol. 74. – P. 129–135.

55. *Arias Villanueva E.M., Ivlev L.S., Kudryashov V.I.* Variation of the aerosol concentration and chemical composition in

- lower layer of West States Mexico // Works of the Third International conference «Natural and anthropogeneous aerosols» / Ed. by L.S. Ivlev. – Saint Petersburg : CRI Phys. SPSU, 2003. – P. 54–71.
56. *Calfee R.F., Gates D.M.* Calculated slant-path absorption and distribution of atmospheric water vapor // *Applied Optics*. – 1966. – Vol. 5. – No 2. – P. 57–63.
57. *Chvorostovsky S.N., Ivlev L.S.* Space radiation influence on aeronomic processes in high-latitude atmosphere // Works of Third International Conference «Natural and anthropogeneous aerosols» / Ed. by L.S. Ivlev. – Saint-Petersburg : CRI Phys. SPSU, 2003. – P. 324–330.
58. *Crutzen P.J., Zimmerman P.H.* The changing photochemistry of the troposphere // *Tellus*. – 1991. – Vol. 43. – No 4. – P. 136–151.
59. *Frost B., Bucher K.* Is water responsible for geophysical anomalies in the deep continental crust? A petrological perspective // *Tectonophysics*. – Vol. 231. – 1994. – P. 293–309.
60. *Donchenko V.K., Ivlev L.S.* Identification of different origin aerosols // Works of the Third International Conference «Natural and anthropogeneous aerosols» / Ed. by L.S. Ivlev. – Saint-Petersburg : CRI Phys. SPSU, 2003. – P. 41–51.
61. *Ehhalt D.H., Dom H., Poppe O.* The chemistry of the hydroxyl radical in the troposphere // *Proc. Roy. Soc. Edinburgh*. – 1991. – Vol. 97. – P. 17–34.
62. *Friedlander S.K.* *Smoke, Dust and Haze: Fundamental of Aerosol Behavior*. – N. Y. : John Wiley & Sons, 1977. – 423 p.
63. *Galindo J., Ivlev L.S., Gonzalez A., Ayala R.* Airborne measurements of particle and gas emissions from the December 1994 – January 1995 eruption of Popocatepetl Volcano (Mexico) // *J. Volcanology Geotherm. Res.* – 1998. – Vol. 83. – P. 197–217.
64. *Griffin R. J., Dabdub D., Seinfeld J. H.* Secondary organic aerosol. 1. Atmospheric chemical mechanism for production of molecular constituents // *J. Geophys. Res.* – 2002. – Vol. 107. – No 17. – P. AAC 3/1–AAC 3/26.
65. *Griffin R. J., Nguyen K., Dabdub D., Seinfeld J. H.* A coupled hydrophobic-hydrophilic model for predicting secondary aerosol formation // *J. Chemistry*. – 2003. – Vol. 44. – P. 171–190.
66. *Grini A., Zender C.S., Colarco P.R.* Saltation sandblasting behavior during mineral dust aerosol production // *Geophys. Res. Lett.* – 2002. – Vol. 29. – No 18. – P. 15/1–15/4.
67. *Haigh J.D.* Climate variability and the influence of the Sun // *Science*. – 2001. – Vol. 294. – P. 2109–2111.
68. *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.* – 2002. – Vol. 107. – No 9–10. – P. AAC3/1–AAC3/10.
69. *Hanson D.R., Eisele F.L.* Measurement of pre-nucleation molecular clusters in the NH₃, H₂SO₄, H₂O system // *J. Geophys. Res.* – 2002. – Vol. 107. – No 12. – P. AAC10/1–AAC10/18.
70. *Hansen J., Lacis A., Ruedy K. and Sato M.* Potential climate impact of Mt. Pinatubo eruption // *Geophys. Res. Lett.* – 1992. – Vol. 19. – P. 215–218.
71. *Heintzenberg J., Okada K., Luo B.P.* Distribution of optical properties among atmospheric submicrometer particles of given electrical mobilities // *J. Geophys. Res.* – 2002. – Vol. 107. – No 11. – P. AAC2/1–AAC2/10.
72. *Houghton J.T., Seeley J. S.* Spectroscopic observation of the water vapour content of the stratosphere // *Quarterly J. Roy. Met. Soc.* – 1960. – Vol. 86. – P. 116–120.
73. *Ivlev L.S.* The Earth as an open Ecosystem. // *Global Climatology and Ecodynamics. Anthropogenic Changes to Planet Earth* / Ed. by Cracknell A.P., Krapivin V.F., Varotsos C.A. – Chichester, UK : Springer Publ. Praxis, 2008. – P. 397–425.
74. *Ivlev L.S.* Chapter 10. Atmospheric Aerosols // *Aerosols – Science and Technology* / Ed. By I. Agranovski. – Wienheim : Wiley-CH, 2010. – 492 p.
75. *Ivlev L.S., Galindo J., Kudryashov V.J.* Estudio de Aerosoles y Cenizas Dispersados Durante la Eruption de Volcan Popocatepetl del 21 de Diciembre 1994 – Resultados Preliminares // Report Centro Universitario de Investigaciones en Ciencias de la Tierra. – Colima, Mexico : Universidad de Colima, 1996. – P. 257–284.
76. *Ivlev L.S., Klingo V.V., Chvorostovsky S.N.* Crystal clouds generation during molecular ions aerosol charging // Works of the Third international conference “Natural and Anthropogeneous Aerosols” / Ed. by L.S. Ivlev. – Saint-Petersburg : CRI Phys. SPSU, 2003. – P. 279–287.
77. *Jacobson M.Z.* Analysis of aerosol interactions with numerical techniques for solving coagulation, nucleation, condensation, dissolution, and reversible chemistry among multiple size distributions // *J. Geophys. Res.* – 2002. – Vol. 107. – No 19. – P. AAC 2/1–AAC 2/23.
78. *Jaenicke R.* *Tropospheric Aerosols // Aerosol-Cloud-Climate Interactions*. – Academic Press, 1993. – P. 1–31.
79. *Jordan C.E., Dibb J.E., Anderson B.E., Fuehlberg H.E.* Uptake of nitrate and sulfate on dust aerosols during TRACE-P // *J. Geophys. Res.* – 2003. – Vol. 108. – No 21. – P. GTE 38/1–GTE 38/10.
80. *Keller M., Jacob D., Wofsy S.C., Harris R.* Effects of tropical deforestation on global and regional atmospheric chemistry // *Climate Change*. – 1991. – Vol. 19. – P. 139–158.
81. *Kondratyev K.Ya.* *Multidimensional Global Change*. – Chichester, U. K. : Wiley/Praxis, 1998. – 761 p.
82. *Kondratyev K.Ya., Galindo I.* *Volcanic Activity and Climate*. – Hampton, VA : Deepak Publ., 1997. – 382 p.
83. *Kondratyev K.Ya., Ivlev L.S., Krapivin V.F., Varotsos C.A.* *Atmospheric Aerosol Properties, Formation, Processes and Impacts* // Chichester, UK : Springer Publ/Praxis, 2005. – 572 p.
84. *Lean J., Rin D.* Earth's response to a variable Sun // *Science*. – 2001. – Vol. 292. – P. 234–236.
85. *Leyva Kontreras A., Ivlev L.S., Vasilyev A.V., Vasilyev S.L.* Complex aerosol investigation of urban Mexico // Works of the Third international

conference «Natural and Anthropogeneous Aerosols» / Ed. by L.S Ivlev. – Saint-Petersburg : CRI Phys. SPSU, 2003. – P. 72–74.

86. 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.* – 2002. – Vol. 107. – No 2. – P. AAC2/1–AAC2/18.

87. Martin R. V., Jacob D. J., Yantosca R. M., Chin M., Ginoux P. Global and regional decreases in tropospheric oxidants from photochemical effects of aerosols // *J. Geophys. Res.* – 2003. – Vol. 108. – No 3. – P. ACH 6/1–ACH 6/14.

88. Metzger S., Dentener F., Pardis S., Lelieveld J. Gas/aerosol partitioning. 1. A computationally efficient model // *J. Geophys. Res.* – 2002. – Vol. 107. – No 16. – P. ACH16/1–ACH16/24.

89. Metzger S., Dentener F., Krol M., Jenken A., Lelieveld J. Gas/aerosol partitioning. 2. Global modeling results // *J. Geophys. Res.* – 2002. – Vol. 107. – No 16. – P. ACH17/1–ACH17/23.

90. Moritz R.E., Bitz C.M., Steig E.J. Dynamics of recent climate change in the Arctic // *Science.* – 2002. – Vol. 297. – P. 1497–1502.

91. 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. – Vol. 44. – P. 323–335.

92. Oberlander E.A., Brenninkmeijer 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.* – 2002. – Vol. 107. – No 14. – P. ACH13/1–ACH13/15.

93. Oreopoulos L., Marshak A., Cahalan R.F. Consistency of ARESE II cloud absorption estimates and sampling issues // *J. Geophys. Res.* – 2003. – Vol. 108. – No 1. – P. 13/1–13/16.

94. Pinto J.P., Turco R.P., Toon O.B. Self-limiting physical and chemical effects in volcanic eruption clouds // *J. Geophys. Res.* – 1989. – Vol. 94. – No 8. – P. 11.165–11.174.

95. 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.* – 2002. – Vol. 107. – No 11. – P. AAC8/1–AAC8/15.

96. Quinn P., Bates T. Comparison of regional aerosol chemical and optical properties from the

European, Asian, and North American plumes // *IGACTiv Newsletter.* – 2003. – No 28. – P. 24–30.

97. 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. – Vol. 29. – No 9. – P. 49/1–49/4.

98. Shamir N.J., Veizer J. Celestial driver of Phanerozoic climate? // *GSA Today.* – 2003. – Vol. 13. – No 7. – P. 4–10.

99. Seinfeld J.H., Pandis S.N. *Atmospheric Chemistry and Physics. From Air Pollution to Climate Change.* – N. Y. : Wiley Int., 1998. – 1327 p.

100. Sibson R.H., Moore J.M., Rankin A.H. Seismic pumping – a hydrothermal fluid transport mechanism // *J. Geol. Soc.* – 1975. – Vol. 131. – P. 653–659.

101. *Stratospheric Processes and their Role in Climate (SPARC). A Project of the WMO/ICSU/IOC World Climate Research Programme (WCRP). SPARC Assessment of Stratospheric Aerosol Properties.* Feb. 2006. WCRP-124, WMO/TD No 1295 // SPARC Report No 4. – 322 p.

102. *The Carbon cycle / Ed. by Wigley T.M.L., Schimel D.S.* – Cheltenham, U.K. : Edward Elgar Publ. Co. Ltd., 2000. – 480 p.

103. Toon O.B., Pollack J. B., Ackerman T.P., Turco R.P., McKay C.P., Liu M.S. Evolution of impact generated dust cloud and its effects on the atmosphere // *Geological Society of America Special Paper*, 190. – 1982. – P. 187–200.

104. Turco R.P., Toon O.B., Pollack J. B., Sagan C. Global consequences of nuclear warfare // *EOS.* – 63 – 1982. – P. 1018.

105. Twomey S. *Atmospheric Aerosols.* – Amsterdam : Elsevier, 1977. – 348 p.

106. Twomey S.A., Piergrass M., Wolfe T.L. An assessment of the impact of pollution on global cloud albedo // *Tellus.* – 1984. – Vol. 36B. – P. 356–366.

107. Went F.W. Organic matter in the atmosphere and its possible relation to petroleum formation // *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.* – 1960. – Vol. 46. – P. 212–215.

108. Wexler A.S., Clett S.L. Atmospheric aerosol models for systems including the ions H⁺, NH₄⁺, Na⁺, SO₄²⁻, NO₃⁻, Cl⁻, Br⁻ and H₂O // *J. Geophys. Res.* – 2002. – Vol. 107. – No 14. – P. ACH14/1–ACH14/14.

109. Whitby K. Modeling of atmospheric aerosol particle size distribution // *Progress Report. Particle Technology Lab., Mech. Eng. Dep., Univ. Minnesota, USA, 1975.* – 42 p.