

УДК 504.3.054; 541.124; 541.124.7

ОБРАЗОВАНИЕ НИТРАТОВ В ЧАСТИЦАХ АТМОСФЕРНОЙ ДЫМКИ

© 2024 г. Г. Б. Прончев^{1*}, А. Н. Ермаков¹¹Федеральный исследовательский центр химической физики им. Н.Н. Семёнова
Российской академии наук, Москва, Россия

*E-mail: pronchev@rambler.ru

Поступила в редакцию 12.04.2024;
после доработки 03.05.2024;
принята в печать 20.05.2024

В работе рассматриваются данные мониторинга в зимнее время ионного состава аэрозольных частиц и малых газовых составляющих в приземной атмосфере Антверпена и Пекина. По результатам их сравнения показано, что быстрое накопление NO_3^- над Пекином в частицах дымки происходит в результате жидкофазной каталитической реакции образования сульфатов с участием ионов Mn/Fe , протекающей в быстром вырожденно-разветвленном режиме. Цикл этих превращений сопровождается в частицах попутной наработкой нитратных радикалов. Их выход в газовую фазу приводит к увеличению концентрации молекул N_2O_5 и быстрому накоплению нитратов. Сопряжение процессов каталитической (не фотохимической) конверсии диоксида серы в сульфаты и наработки нитратов над Пекином играет, таким образом, решающую роль в формировании минерального состава частиц дымки в атмосфере.

Ключевые слова: аэрозольная дымка, нитраты и сульфаты, катализ, вырожденно-разветвленный режим, ионы переходных металлов.

DOI: 10.31857/S0207401X24100089

1. ВВЕДЕНИЕ

Аэрозоли играют важную роль в атмосфере. Эти мельчайшие взвешенные частицы воздействуют на радиационный режим атмосферы [1, 2], а также влияют на концентрации газовых примесей [3–6] и здоровье людей [7, 8]. Внимание при этом привлекают аномально высокие массовые концентрации нитратов ($[\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]$ — до $\approx 10^2 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$) в аэрозольных частицах в участвовавших плотных дымках над Пекином и другими городами юго-восточного Китая в зимнее время [9–11]. И это несмотря на низкий уровень инсоляции, практически исключаящий фотохимическое окисление микропримесей NO_x ($\text{NO} + \text{NO}_2$) даже в дневное время. Над Пекином, например, доля нитратов в минеральной части аэрозоля заметно выше, чем сульфатов или хлоридов [12, 13]. В 2018 г., например, концентрация $[\text{NO}_x]$ была $\approx 10^2 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$, а содержание диоксида серы не превышало $\sim 30 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$ [10, 13]. При этом причина накопления высоких $[\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]$ в дымке над Пекином и другими городами заключается не только в высоком уровне содержания NO_x . Данные контроля изотопов кислорода ($\Delta^{18}\text{O}$) и азота ($\Delta^{15}\text{N}$) в

нитратах частиц дымки показывают, что высокий уровень $[\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]$ достигается лишь в сильно загрязненной твердыми частицами размером $\leq 2.5 \text{ мкм}$ (PM2.5) атмосфере [13]. Косвенно об этом свидетельствует и совпадение по времени пиковых массовых концентраций нитратов и PM2.5 в атмосфере. Такую корреляцию $[\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]$ и PM2.5 в литературе квалифицируют как самоускоряющийся механизм (“self accelerating mechanism”) с участием “ночных” радикалов $\text{NO}_{3(\text{газ})}$ и молекул $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})}$ [14–17]. Вызванное реакциями этих нестойких микрокомпонентов образование $\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-$ сопровождается ростом массовой концентрации частиц, оборачивающимся, в свою очередь, ускорением наработки нитратов. При этом из виду упускается, что динамику образования N_2O_5 , а вместе с этим и нитратов ограничивает медленная стадия генерации нитратных радикалов: $\text{NO}_{2(\text{газ})} + \text{O}_{3(\text{газ})} \rightarrow \text{NO}_{3(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})}$. Даже в загрязненной атмосфере над Пекином (концентрация NO_x — до $\approx 1.5 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-3}$) скорость образования $\text{NO}_{3(\text{газ})}$ составит не более: $10^7 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$ [18], а максимальная скорость наработки нитратов не превысит $6 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$, что уступает наблюда-

емой изменчивости $[\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]$, составляющей десятки $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$ [9]. При этом в ряде работ отмечалось также, что в период дымки наблюдается “выедание” озона: $\text{NO}_{(\text{газ})} + \text{O}_{3(\text{газ})} \rightarrow \text{NO}_{2(\text{газ})} + \text{O}_{2(\text{газ})}$, участвующего в генерации $\text{NO}_{3(\text{газ})}$ [10]. Сомнения вызывает также рассматриваемый самоускоряющийся механизм накопления нитратов. Ранее о похожем эффекте по данным экспериментов в смоговой камере, вызванном наработкой сульфатов в частицах в каталитической реакции $\text{SO}_{2(\text{газ})} \xrightarrow{\text{Mn/Fe, O}_2} \text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}$, сообщалось в работах [9, 19, 20]. Цель настоящей работы – по результатам сравнения данных мониторинга газового и аэрозольного составов чистой и загрязненной дымкой атмосферы проследить за возможным влиянием процесса наработки сульфатов на накопление нитратов в частицах.

МАТЕРИАЛЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование динамики и механизма образования нитратов и сульфатов в частицах дымки базировалось в настоящей работе на результатах сравнения данных мониторинга в зимнее время над Антверпеном [21] и Пекином [22] с не слишком разнящимися метеоусловиями и уровнями загрязнения приземной атмосферы. Детальное описание методов контроля содержания в приземном воздухе над Антверпеном в 2001–2003 гг. газовых ($\text{NO}_{(\text{газ})}$, $\text{NO}_{2(\text{газ})}$, $\text{SO}_{2(\text{газ})}$, $\text{NH}_{3(\text{газ})}$, $\text{HNO}_{2(\text{газ})}$ и $\text{HNO}_{3(\text{газ})}$) и аэрозольных микропримесей (ионов щелочных металлов, ионов $\text{NH}_{4(\text{аэп})}^+/\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-/\text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}$) и других ионов приводится в работе [21]. Контроль массового содержания и ионного состава частиц дымки над Пекином в ноябре–декабре 2016 проводился на станции мониторинга окружающей среды, расположенной в кампусе Пекинского Университета [9, 22]. Наряду с этим ежедневно проводился мониторинг газов-предшественников частиц – $\text{SO}_{2(\text{газ})}$, $\text{NO}_{2(\text{газ})}$, $\text{NH}_{3(\text{газ})}$, $\text{HCl}_{(\text{газ})}$ и $\text{HNO}_{3(\text{газ})}$. В сравнении с Антверпеном важной особенностью метеорологии над Пекином (19–21 декабря 2016 г.) является температурная инверсия, длившаяся почти все время наблюдений. Инверсионные слои при этом достигали высот 500–1000 м, а скорость ветра была не выше $\sim 3 \text{ м} \cdot \text{с}^{-1}$. На пике загрязненности атмосферы содержание частиц дымки превысило $250 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$! Усредненное по отдельным эпизодам общее содержание сульфатов и нитратов в частицах близко к 50 (мас. %). Данные о содержании Mn в частицах

дымки ($> 70 \text{ нг/м}^3$) заимствованы из работы [9]. Общее содержание ионов $\text{Na}_{(\text{аэп})}^+$, $\text{K}_{(\text{аэп})}^+$, $\text{Ca}_{(\text{аэп})}^{2+}$, $\text{Mg}_{(\text{аэп})}^{2+}$ не превысило 1%, тогда как в частицах над Антверпеном их доля заметно выше: ($\approx 20\%$).

РЕЗУЛЬТАТЫ АНАЛИЗА ДАННЫХ МОНИТОРИНГА

Антверпен

На рис. 1 приводится выявленная нами по данным мониторинга (19–21.12.2003 г.) над Антверпеном изменчивость соотношения концентраций нитратных и сульфатных анионов в аэрозольных частицах ($\delta = [\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]/[\text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}]$) при колебаниях относительной влажности RH (серые кружки) [22]. Здесь и ниже $[i_{(\text{аэп})}]$ – концентрация нитратов и сульфатов в $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-3}$. Данные рис. 1 указывают на монотонный спад δ по мере возрастания RH. Так, при RH = 0.6, например, $\delta \approx 6$, а при RH ≈ 0.8 величина δ не превышает 0.1. При этом содержание сульфатов в аэрозоле при обоих значениях RH (0.6 и 0.8) остается близким к постоянному значению: $\approx 2 \times 10^{-2} \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ ($\approx 2 \text{ мкг} \cdot \text{м}^{-3}$). Сказанное говорит об отсутствии какой-либо связи между процессами накопления в PM_{2.5} нитратов и сульфатов в свободной от дымки атмосфере, а также указывает на относительно медленную наработку сульфатов в атмосфере в таких условиях, несмотря на достаточно высокий уровень содержания $\text{SO}_{2(\text{газ})}$.

Отмеченный спад δ с ростом RH в частицах над Антверпеном, вызванный снижением $[\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]$, указывает на исчерпание источника нитратов в атмосфере по мере роста влажности воздуха. Причиной служит перераспределение между газовой и аэрозольной фазами паров азотной кислоты. Об этом говорят наблюдаемые изменения $[\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]/[\text{HNO}_{3(\text{газ})}]$ по мере увеличения содержания влаги в частицах (L , м^3 влаги/ м^3 воздуха), см. серые точки на вставке рис. 1. Несмотря на разброс данных отчетливо видно, что рост L сопровождается увеличением $[\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]/[\text{HNO}_{3(\text{газ})}]$, т.е. смещением вправо межфазового равновесия $\text{HNO}_{3(\text{газ})} \leftrightarrow \text{HNO}_{3(\text{аэп})}$. При $L \geq 10^{-11}$, например, $[\text{NO}_{3(\text{аэп})}^-]/[\text{HNO}_{3(\text{газ})}] \geq 10$, (см. точечную линию, на вставке рис. 1), что демонстрирует почти полный переход паров кислоты в аэрозольную фазу, т.е. исчерпание $\text{HNO}_{3(\text{газ})}$, образование которого в свободной от дымки атмосфере обусловлено в основном фотохимическими процессами $\text{OH}_{(\text{газ})} + \text{NO}_{2(\text{газ})}$ [2].

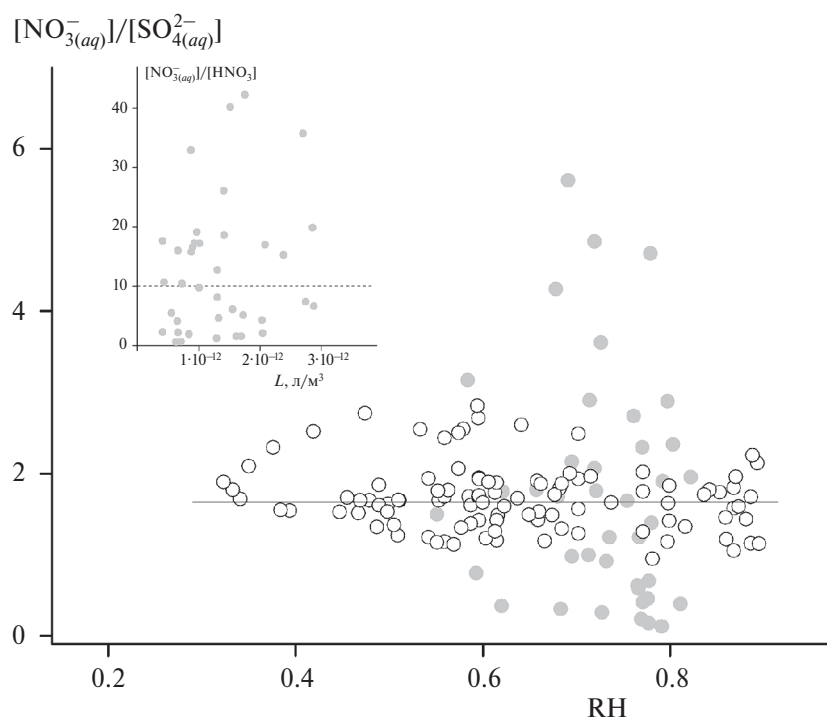


Рис. 1. Зависимость соотношения массовых концентраций (мкмоль · м⁻³) нитратов и сульфатов в аэрозольных частицах над Антверпеном (серые кружки) и в частицах дымки над Пекином (светлые кружки) от относительной влажности воздуха. На вставке показано изменение соотношения содержания нитратов и паров азотной кислоты над Антверпеном в зависимости от содержания влаги в частицах.

В равновесных условиях для соотношения массовых концентраций $\text{HNO}_3(\text{газ})$ и нитратов в частицах над Антверпеном будем иметь $[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]/[\text{HNO}_3(\text{газ})] = H_{\text{HNO}_3, \text{ef}}RTL$ [23]. Здесь и ниже $H_{\text{HNO}_3, \text{ef}} = H_{\text{HNO}_3}(1 + K_{\text{HNO}_3}/10^{-\text{pH}})$, где $H_{\text{HNO}_3} = 2.1 \cdot 10^5$ моль · (л $\text{H}_2\text{O} \cdot \text{атм}$)⁻¹ — коэффициент Генри для паров азотной кислоты при $T = 298$ К [24], $R = 0.082$ л · атм · моль⁻¹ · град⁻¹ — газовая постоянная, а $K_{\text{HNO}_3} = 12.1 \cdot \exp(29.17(T_0/T - 1) + 16.83[1 + \ln(T_0/T) - T_0/T])$ моль · л⁻¹ [24] — константа диссоциации азотной кислоты в водной фазе частиц, где $T_0 = 298$ К.

На рис. 2 приводится сравнение рассчитанных концентраций “фотохимических” нитратов ($[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]_{\text{расч}}$) в аэрозольных частицах над Антверпеном с их значениями, найденными по данным мониторинга ($[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]_{\text{изм}}$). При вычислениях $[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]_{\text{расч}} = H_{\text{HNO}_3, \text{ef}}P_{\text{HNO}_3}L$, где P_{HNO_3} — парциальное давление паров азотной кислоты в атм, принимали во внимание температурные зависимости H_{HNO_3} и K_{HNO_3} , а также данные о pH влаги в частицах [22, 24]. Сплошной линией на рис. 2 показана взаимосвязь $[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]_{\text{расч}}$ и $[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]_{\text{изм}}$, отвечающая коэффициенту корреляции, равному единице. Приведенные данные указывают

на неплохую корреляцию между $[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]_{\text{расч}}$ и $[\text{NO}_3(\text{аэп})^-]_{\text{изм}}$, подтверждая этим, что основным источником нитратов в частицах над Антверпеном действительно служат фотохимические процессы накопления паров азотной кислоты [2].

Пекин

В загрязненной дымкой атмосфере над Пекином вид зависимости δ от RH разительно отличается от наблюдаемого над Антверпеном (см. светлые точки на рис. 1). Это указывает на изменение механизма наработки нитратов в частицах. Об этом говорит и различие массовых концентраций нитратов и сульфатов над этими городами. Над Пекином $[i_{\text{аэп}}]$ в период дымки, по крайней мере, на порядок выше, чем над Антверпеном. И это несмотря на не слишком большие различия массовых концентраций NO_x и SO_2 в атмосфере над этими городами.

Из данных рис. 1 следует, что соотношение концентраций нитратных и сульфатных ионов в частицах дымки в широком диапазоне изменений RH (от ≈ 0.3 до ≈ 0.85) остается близким к постоянному значению (≈ 1.7). И это вопреки тому, что при $\text{RH} \geq 0.6$ в работах [9, 22] отмечался

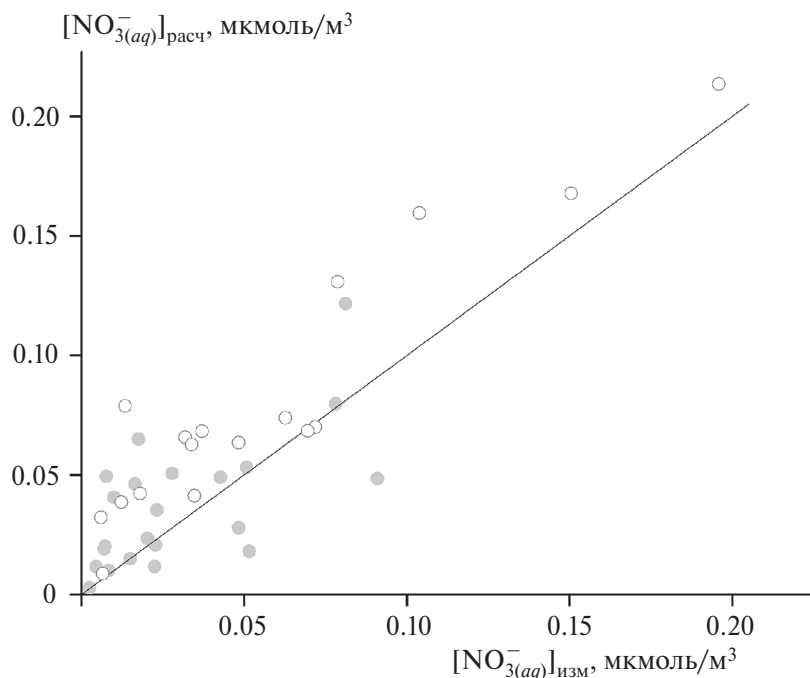
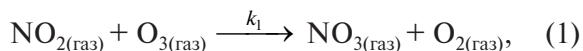


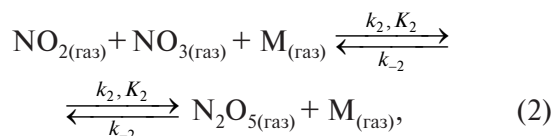
Рис. 2. Соответствие рассчитанных ($[\text{NO}_3(\text{аэп})]_{\text{расч}}$) и измеренных ($[\text{NO}_3(\text{аэп})]_{\text{изм}}$) концентраций нитратов серые точки в частицах аэрозоля над Антверпеном (19–21.12.2003 г.) [21]. Светлые точки – расчеты $[\text{NO}_3(\text{аэп})]_{\text{изм}}$ с использованием усредненной по всем эпизодам концентрации паров азотной кислоты. Сплошная линия – соответствие данных с коэффициентом корреляции, равным единице.

быстрый подъем скорости наработки сульфатов в частицах. Выявленное при этом постоянство значений, δ означает, что в частицах дымки в таких условиях ускоряется и наработка нитратов. Сказанное не только свидетельствует о наличии связи между процессами наработки сульфатов и нитратов в частицах дымки над Пекином, но позволяет объяснить также схожий вид зависимостей $[\text{NO}_3(\text{аэп})]$ и $[\text{SO}_4^{2-}(\text{аэп})]$ от содержания влаги в частицах над Пекином. Из данных рис. 3 видно, что при низком влагосодержании в частицах подъем $[i_{(\text{аэп})}]$ с увеличением L сменяется тенденцией к замедлению роста $[i_{(\text{аэп})}]$.

В характерных условиях дымки, т.е. при низкой инсоляции и невысоких концентрациях радикалов OH ($\sim 10^5 \text{ см}^{-3}$ [9, 25, 26]) фотохимическим образованием нитратов в аэрозольных частицах дымки можно, по-видимому, пренебречь. Происхождение нитратов в атмосфере в таких условиях связывают с генерацией нестойких на свету “ночных” радикалов NO_3 [2, 14] –

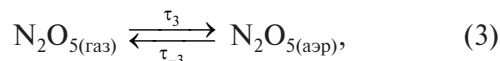


и образованием с их участием также нестойких молекул N_2O_5 – предшественников нитратов в аэрозольных частицах:

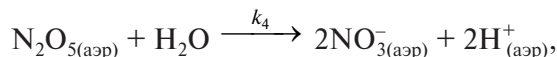


Здесь k_1 , k_2 , k_{-2} и K_2 – константы скорости реакций (1) и (2), а K_2 – константа равновесия реакции (2). Используемые ниже абсолютные значения этих констант рассчитывались для характерной в зимнее время температуры над Пекином ($T \approx 275 \text{ К}$).

Возникающие в реакции (2) молекулы N_2O_5 захватываются далее частицами аэрозоля:



Здесь τ_3 и τ_{-3} – характерные времена захвата/выхода молекул N_2O_5 с участием аэрозольных частиц. Их величины, зависящие от размеров частиц, определяются также динамикой процессов их захвата или диффузионного транспорта, которые чувствительны к колебаниям содержания массовой концентрации частиц [23]. Захваченные в частицы молекулы $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})}$ подвергаются затем быстрому гидролизу, что и ведет в конечном итоге к образованию нитратов в частицах:



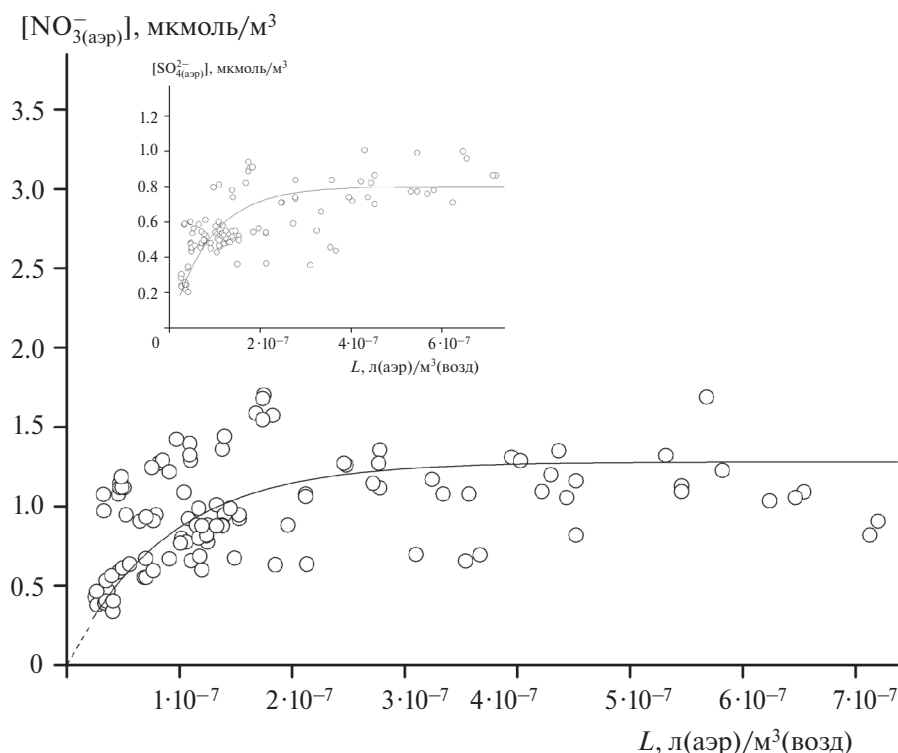


Рис. 3. Зависимость массовых концентраций нитратов (основное поле рисунка) и сульфатов (на вставке) в частицах дымки над Пекином от содержания в них влаги.

где $k_4 = 5 \cdot 10^9 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ — константа скорости гидролиза [27]. С учетом отмеченной чувствительности τ_3 и τ_{-3} к изменениям L следует ожидать корреляции между содержанием нитратов и влаги в частицах. На это вопреки высказываемым нами сомнениям (см. выше) указывалось в работах [14, 16, 17] при обсуждении самоускоряющегося механизма наработки нитратов в аэрозоле над Пекином. Из данных рис. 3 следует, однако, что невыраженная взаимосвязь между $[\text{NO}_3(\text{аэр})^-]$ и L над Пекином прослеживается, возможно, лишь при низком влагосодержании в аэрозольных частицах.

В противовес к сказанному выше, наблюдаемый по данным мониторинга прирост массовой концентрации $\text{SO}_4(\text{аэр})^{2-}$ в частицах сопровождается хорошо выраженным наращиванием количества влаги, а вместе с этим и массовой концентрации $\text{PM}_{2.5}$ (см. рис. 3). Данный факт подтверждает существование корреляции массовых концентраций $\text{SO}_4(\text{аэр})^{2-}$ и $\text{PM}_{2.5}$ не только в лабораторных опытах [9], но и в реальной атмосфере. О не случайности такой корреляции свидетельствуют и приводимые ниже результаты расчетов ожидаемого прироста содержания влаги при возрастании RH , выполненные в пренебрежении генера-

ции каталитических сульфатов. Эти расчеты применительно к равновесным условиям базировались на известном уравнении: $a_w^{-1} = 1 + \kappa \Sigma n_i / n_w$ [28]. Здесь a_w — активность воды в частицах (безразмерная величина), численное значение которой принимали равным RH ; Σn_i — сумма концентраций нитратов и сульфатов аммония, $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-3}$; n_w — содержание воды в частицах, $\text{мкмоль} \cdot \text{м}^{-3}$, а κ — так называемый параметр гигроскопичности солей. При расчетах использовали найденное по данным мониторинга над Пекином значение $\Sigma n_i \approx 1.1 \text{ мкмоль} \cdot \text{м}^{-3}$ при $\text{RH} < 0.6$, а также оцененное значение $k \approx 0.7$. Последнее рассчитывали по соотношению концентраций нитратов и сульфатов в частицах при $\text{RH} < 0.6$ с учетом парциальных значений κ_i (≈ 1 и 0.33) [28]. Проведенные расчеты приводят к выводу, что найденное таким образом содержание воды в частицах при заданных значениях RH многократно уступает приводимому в работе в [22]. Но это означает, что наблюдаемый рост содержания влаги в частицах дымки, а вместе с этим и содержания нитратов обеспечивается именно наработкой сульфатов. В пользу этого свидетельствует также то, что приводимые в [22] величины L оказываются тем большими, чем ниже кислотность

влаги в частицах (см. черные кружки и треугольники внутри светлых кружков на рис. 2). Отметим при этом, что захват N_2O_5 (реакция (3)) к изменениям pH влаги не чувствителен. В то же время скорость наработки нефотохимических сульфатов $SO_{2(газ)} \xrightarrow{Mn/Fe, O_2} SO_{4(аэп)}^{2-}$, напротив, нарастает с уменьшением кислотности влаги: $w_{(аэп)} \sim 1/10^{-2pH}$ (!) [20]. Причина — переход реакции в быстрый (вырожденно-разветвленный) режим, обеспечивающий быструю наработку сульфатов и подъем влагосодержания в частицах, способствующий также наращиванию содержания нитратов.

Этот переход реакции в быстрый режим критически зависит от соотношения $\alpha_{кр} = [Mn^{2+}_{(аэп)}]/[S(IV)]$ и pH влаги [20], где $[S(IV)] \approx [SO_{2(аэп)}] + [HSO_{3(аэп)}^-]$. При этом, чем выше pH влаги, тем ниже $([Mn^{2+}_{(аэп)}]/[S(IV)])_{кр}$. При $\alpha < \alpha_{кр}$ промежуточный продукт наработки сульфатов — HSO_5^- , участвующий в реакции разветвления цепи с ионами $Mn^{2+}_{(аэп)}$, расходуется в основном в параллельной реакции $HSO_{5(аэп)}^- + HSO_{3(аэп)}^-$. Так, при pH 3.7, например, как в частицах аэрозоля над Антверпеном $\alpha_{кр} \approx 130$ [20]. Это выше, чем в увлажненных частицах над Антверпеном, что исключает переход каталитической реакции в быстрый режим и объясняет на порядки меньшие концентрации $[SO_{4(аэп)}^{2-}]$ и $[NO_{3(аэп)}^-]$ над Антверпеном, чем над Пекином. Напротив, над Пекином $\alpha > \alpha_{кр}$ и расходование $HSO_{5(аэп)}^-$ смещается в большей мере к разветвлению цепи $HSO_{5(аэп)}^- + Mn^{2+}_{(аэп)}$. В этой реакции взамен расходуемого $HSO_{5(аэп)}^-$ возникает два новых переносчика цепи: $SO_{4(аэп)}^{2-}$ и $Mn^{3+}_{(аэп)}$ [19, 20]. Их быстрый рост по ходу реакции обеспечивает быструю наработку сульфатов и поглощение паров воды из воздуха. О быстром росте содержания влаги, сопровождаемом ростом размеров аэрозольных частиц, вызванном каталитическим накоплением сульфатов, сообщалось по данным опытов в смоговой камере в работе [9]. При этом отмечалось, что отсутствие диоксида серы или замена азотом кислорода в воздухе, оставляет размеры частиц без изменений и при возрастании RH.

ДИНАМИКА НАРАБОТКИ НИТРАТОВ НАД ПЕКИНОМ

Принимая, что рост содержания влаги в частицах дымки обеспечивает наработка сульфатов, для времени их образования будем иметь:

$\tau = [SO_{2(газ)}]/w_{SO_4^{2-}} \cdot L \cdot 10^3$. Здесь $w_{SO_4^{2-}}$ — скорость наработки сульфатов в водной фазе частиц дымки в $моль \cdot л^{-1} \cdot с^{-1}$, а 10^3 — размерный коэффициент в $л \cdot м^{-3}$. При этом $w_{SO_4^{2-}} = k_{набл} [Mn^{2+}_{(аэп)}] H_{SO_2} P_{SO_2}$, где $k_{набл}$ — наблюдаемая константа скорости реакции, зависящая от pH влаги ($\sim 1/10^{-2pH}$ [20]), $л \cdot моль^{-1} \cdot с^{-1}$, а H_{SO_2} и P_{SO_2} — соответственно константа Генри, $моль \cdot л^{-1} \cdot атм^{-1}$ и парциальное давление диоксида серы в атм. При pH = 4.25, например, для времени накопления сульфатов ($[SO_{2(газ)}] \approx 20 мкг \cdot м^{-3}$) с учетом кратности потребления диоксида серы в каталитической реакции ($[SO_{4(аэп)}^{2-}]/[SO_{2(газ)}]$) находим $\tau \approx 1.3 \cdot 10^3 с$. С учетом рассчитанного содержания влаги в частицах: $1.5 \cdot 10^{-7} л \cdot м^{-3}$ [22] (термодинамическая модель ISORROPIA-II [29]), для скорости наработки нитратов в этом эпизоде в пересчете на газовую фазу будем иметь $w_{NO_3(аэп)} \approx \Delta[NO_{3(аэп)}^-]/\tau \approx 4 \cdot 10^{-16} моль \cdot см^{-3} \cdot с^{-1}$ ($\approx 2.5 \cdot 10^8 см^{-3} \cdot с^{-1}$). Здесь $\Delta[NO_{3(аэп)}^-]$ — прирост содержания нитратов, вызванный увеличением содержания в частицах “каталитических” сульфатов и влаги (см. рис. 4). С учетом “начального” содержания нитратов в частицах: $[NO_3]_0 \approx 0.4 мкмоль \cdot м^{-3}$ (см. рис. 4), для их содержания в рассматриваемом эпизоде будем иметь

$$[NO_{3(аэп)}^-] = [NO_{3(аэп)}^-]_0 + (2\tau_3^{-1} k_1 [NO_{2(газ)}] [O_{3(газ)}] \times \\ \times \tau / (k_{-2} [M] + \tau_3^{-1})) \cdot 10^6 \cdot 10^6 / N_a \approx [NO_{3(аэп)}^-]_0.$$

Здесь коэффициент “2” учитывает образование двух нитратных анионов при поглощении одной молекулы $N_2O_{5(газ)}$, $10^6 см^3 \cdot м^{-3}$ и $10^6 моль \cdot мкмоль^{-1}$ — размерные коэффициенты и N_a — число Авогадро. Повторяя расчет для других эпизодов, приходим к аналогичным результатам: динамика генерации радикалов NO_3 по реакции (1) при временах экспозиции τ не обеспечивает наблюдаемых массовых концентраций нитратов в частицах дымки.

Для концентрации $N_2O_{5(газ)}$ попутно находим $[N_2O_{5(газ)}] = w_{NO_3} \tau_3 / 2 \approx 3 \cdot 10^{10} см^{-3}$ ($\approx 1 ppb$). Это значение почти на порядок превосходит результаты прямых измерений $[N_2O_{5(газ)}]$ над Пекином зимой в ночное время, но в отсутствие дымки. При этом в данной оценке учитывалось участие в захвате $N_2O_{5(газ)}$ лишь крупных частиц ($\approx 1 мкм$), являющихся носителями ионов марганца [9] и, как результат, местом протекания каталитической реакции. В расчетах нами принималось поэтому, что захват молекул $N_2O_{5(газ)}$ лимитируется их диф-

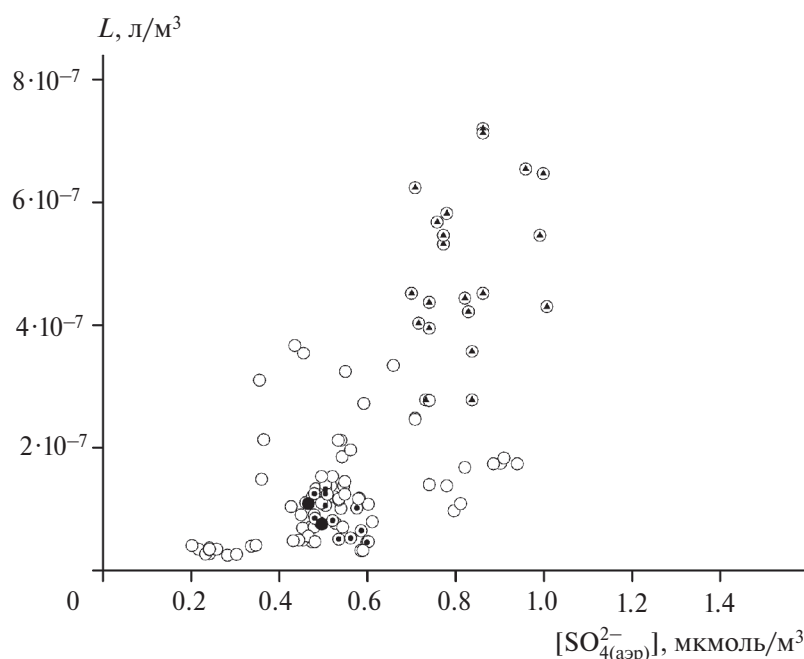


Рис. 4. Влияние содержания сульфатов на объемное содержание влаги в частицах дымки (Пекин, декабрь 2016 г.) – данные мониторинга и термодинамических расчетов [22]. Черные кружки в светлых кружках – выборка эпизодов с $\text{pH} < 3.5$, черные треугольники в светлых кружках – выборка с $\text{pH} > 4.3$ (см. текст).

фузией в воздухе ($\tau_3 = r^2/3DL$ [23]), где $D = 0.11 \text{ см}^2 \cdot \text{с}^{-1}$ – коэффициент диффузии молекул $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})}$ [25].

Подытоживая вышесказанное, приходим к заключению, что в рамках механизма (1)–(4) не удастся найти объяснение наблюдаемым высоким концентрациям нитратов в частицах дымки и темпам их изменчивости в атмосфере. Отметим в этой связи, что приводимые выше оценки w_{NO_3} , сделанные с учетом динамики наработки сульфатов, приводят к неожиданно высоким концентрациям $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})}$. Их уровень указывает на высокие концентрации нитратных радикалов в межчастичном пространстве. В рассматриваемом выше эпизоде ($\text{pH} 4.25$ и $L \cdot 10^3 = 1.5 \cdot 10^{-7} \text{ л} \cdot \text{м}^{-3}$ [22]), например, для их концентрации будем иметь

$$[\text{NO}_{3(\text{газ})}] = (k_{-2}[\text{M}] + \tau_3^{-1})[\text{N}_2\text{O}_{5(\text{газ})}]/k_2[\text{NO}_{2(\text{газ})}] \approx 2 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3},$$

что, по крайней мере, на порядок выше опытного значения, полученного в зимнее время в отсутствие дымки ($\approx 10^7 \text{ см}^{-3}$). Здесь $[\text{M}]$ – концентрация молекул в воздухе в см^{-3} . Столь высокие концентрации $\text{NO}_{3(\text{газ})}$ в условиях дымки обусловлены иным источником, нежели газофазная реакция (1). Их генерация в атмосфере в условиях дымки осуществляется главным образом в жидкофазной обратимой реакции



с последующим выходом нитратных радикалов в газовую фазу: $\text{NO}_{3(\text{аэп})} \rightleftharpoons \text{NO}_{3(\text{газ})}$. Быстрое протекание прямой и обратной реакций (5) вызвано переходом каталитической реакции в вырожденно-разветвленный режим, сопровождаемым резким ростом концентрации сульфатных радикалов, участвующих в цикле превращений диоксида серы в сульфаты. Эти реакции с участием радикалов $\text{SO}_{4(\text{аэп})}^-$ и $\text{NO}_{3(\text{аэп})}$ и отмеченные выше критические условия для перехода каталитической реакции в вырожденно-разветвленный режим, вместе взятые раскрывают природу выявленного в работе сопряжения процессов образования нитратов и сульфатов в частицах дымки. Быстрое накопление сульфатов в результате перехода каталитической реакции в вырожденно-разветвленный режим индуцирует быстрые процессы накопления нитратов, в том числе в атмосфере, не содержащей озона.

Для скорости появления нитратных радикалов в газовой фазе в результате их быстрой генерации по реакции (5) и последующего выхода в газовую фазу будем иметь $w_{\text{NO}_{3(\text{газ})}}^* = k_2[\text{NO}_{2(\text{газ})}][\text{NO}_{3(\text{аэп})}] \approx 2.5 \cdot 10^8 \text{ см}^{-3} \cdot \text{с}^{-1}$, что выше, чем по реакции (1). В пересчете на конденсированную фазу это приводит к выражению: $w_{\text{NO}_{3(\text{аэп})}}^* = w_{\text{NO}_{3(\text{газ})}}^* \cdot 10^6 / (L \cdot 10^3 N_a)$. При $L = 1.5 \cdot 10^{-10}$, см. выше, находим:

$w_{\text{NO}_3(\text{аэп})}^* \approx 3 \cdot 10^{-3}$ моль $\cdot$ л $^{-1} \cdot$ с $^{-1}$, что отвечает значению скорости жидкофазной реакции наработки нитратных радикалов по реакции (5), а также близко по абсолютной величине к скорости наработки сульфатов. Проведенное рассмотрение показывает, что минеральный состав частиц дымки формируется как с участием газовых, так и гетерофазных реакций. При этом решающую роль в формировании нитратов в частицах дымки, а вместе с этим и всего их минерального состава в атмосфере играет каталитическая реакция образования сульфатов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам сравнения данных мониторинга аэрозоля в атмосфере в присутствии и в отсутствие дымки выявлен новый процесс генерации нитратов в частицах дымки. Этот быстро протекающий процесс в увлажненных частицах не требует присутствия в воздухе озона, рассматриваемого в качестве неотъемлемой части механизма образования нитратов в аэрозольной частицах в ночное время с участием нитратных радикалов. Рассматриваемый канал наработки нитратных радикалов связан с жидкофазной реакцией: $\text{SO}_{4(\text{аэп})}^- + \text{NO}_{3(\text{газ})}^- \rightarrow \text{NO}_{3(\text{аэп})}^- + \text{SO}_{4(\text{аэп})}^{2-}$. Осуществление этого процесса в атмосфере индуцирует каталитическая конверсия диоксида серы в сульфаты, протекающая в быстром вырожденно-разветвленном режиме. Каталитическая наработка сульфатов над Пекином играет, таким образом, решающую роль в формировании нитратов в частицах дымки, а вместе с этим и их минерального состава в целом.

Работа выполнена в рамках госзадания ФИЦ ХФ РАН им. Н.Н. Семёнова (тема 1.1_2).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Andreae M.O., Jones C.D., Cox P.M.* // Nature. 2005. V. 435. Issue 7046. P. 1187; <https://doi.org/10.1038/nature03671>
2. *Seinfeld J. H., Pandis S.N.* Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change. Hoboken, New Jersey, USA: John Wiley & Sons, 2016.
3. *Зеленов В.В., Апарина Е.В.* // Хим. физика. 2022. Т. 41. № 12. С. 81; <https://doi.org/10.31857/S0207401X22120111>
4. *Зеленов В.В., Апарина Е.В.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 1. С. 73; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23010144>
5. *Еганов А.А., Кардонский Д.А., Сулименков И.В. и др.* // Хим. физика. 2023. Т. 42. № 4. С. 81; <https://doi.org/10.31857/S0207401X23040064>
6. *Ларин И.К., Прончев Г.Б., Ермаков А.Н.* // Хим. физика. 2024. Т. 43. № 6. С. 64; <https://doi.org/10.31857/S0207401X24060074>
7. *Clark C.M., Tilman D.* // Nature. 2008. V. 451. Issue 7179. P. 712, <https://doi.org/10.1038/nature06503>
8. *Zhang Q., Jiang X., Tong D., et al.* // Nature. 2017. V. 543. Issue 7647. P. 705. <https://doi.org/10.1038/nature21712>
9. *Wang G.H., Zhang R.Y., Gomes M.E. et al.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2016. V. 113. Issue 48. P. 13630; <https://doi.org/10.5194/acp-23-3015-2023>
10. *Liu P., Ye C., Xue Ch. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2020. V. 20 № 7. P. 4153; <https://doi.org/10.5194/acp-20-4153-2020>
11. *Zheng G.J., Duan F.K., Su H. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15. № 6. P. 2969; <https://doi.org/10.5194/acp-15-2969-2015>
12. *Pan Y., Wang Y., Zhang J. et al.* // Atmos. Environ. 2016. V. 141. P. 197; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.035>
13. *Fan M-Y., Zhang Y-L., Lin Y-Ch. et al.* // Ibid. 2019. V. 212. P. 96; <https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.020>
14. *Wang H., Lu K., Chen X., et al.* // Environ. Sci. Technol. Lett. 2017. V. 4. № 10. P. 416; <https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00341>
15. *Wang H.* The chemistry of nitrate radical (NO_3) and denitrogen pentoxide (N_2O_5) in Beijing. Springer Theses. Springer Nature Singapore Pte Ltd. 2021.
16. *Sun Y., Jiang Q., Wang Z. et al.* // J. Geophys. Res. 2014. V. 119. № 7. P. 4380; <https://doi.org/10.1002/2014JD021641>
17. *Zheng G.J., Duan F.K., Su H. et al.* // Atmos. Chem. Phys. 2015. V.15. P. 2969; <https://doi.org/10.5194/acp-15-2969-2015>
18. *Sander S. P., Friedl R.R., Golden D.M. et al.* Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies. Evaluation Number 15. JPL Publication 06-2. Jet Propulsion Laboratory. Pasadena. CA, 2006.
19. *Ермаков А.Н., Алоян А.Е., Арутюнян В.О., Прончев Г.Б.* // Оптика атмосферы и океана. 2023. Т. 36. № 12. С. 975; <https://doi.org/10.15372/AOO20231203>
20. *Yermakov A.N.* // Kinet. Catal. 2023. V. 64. № 1. P. 74; <https://doi.org/10.1134/S0023158423010019>
21. *Grieken R.V.* Optimization and environmental application of TW-EPMA for single particle analysis., Antwerpen: Antwerpen University 2005.
22. *Liu M., Song Y., Zhou T., et al.* // Geophys. Res. Lett. 2017. V. 44. № 10. P. 5213; <https://doi.org/10.1002/2017GL073210>
23. *Schwartz S.E.* // SO_2 , NO and NO_2 Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations. Ed. Calvert, J.G. Butterworth, Boston, 1984. P. 173.

24. *Jacobsen M. Z., Tabazadeh A., Turco R.P.* // J. Geophys. Res. Atm. 1996. V. 101. Issue D4. P. 9079;
<https://doi.org/10.1029/96JD00348>
25. *Liu T., Clegg S.L., Abbatt J.P.D.* // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2020. V. 117. № 3. P. 1354;
<https://doi.org/10.1073/pnas.1916401117>
26. *Cheng Y., Zheng G., Wei C. et al.* // Sci. Adv. 2016. V. 2. Issue 12. e1601530;
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1601530>
27. *Herrmann H., Ervens B., Jacobi H.-W. et al.* // J. Atmos. Chem. 2000. V. 36. № 3. P. 231;
<https://doi.org/10.1023/A:1006318622743>
28. *Petters M.D., Kreidenweis S.M.* // Atmos. Chem. Phys. 2007. V. 7. № 8. P. 1961;
<https://doi.org/10.5194/acp-7-1961-2007>
29. *Fountoukis C., Nenes A.* // Ibid. 2007. V. 7. Issue 17. P. 4639;
<https://doi.org/10.5194/acp-7-4639-2007>

MECHANISM OF NITRATE FORMATION IN ATMOSPHERIC HAZE PARTICLES

G. B. Pronchev^{1*}, A. N. Yermakov¹

¹*Semenov Federal Research Center for Chemical Physics
Russian Academy of Sciences, Moscow, Russia*

*E-mail: pronchev@rambler.ru

The paper considers data on winter monitoring of the ionic composition of aerosol particles and small gas components in the surface atmosphere of Antwerp and Beijing. According to the results of their comparison, it is shown that the rapid accumulation of NO_3^- over Beijing in haze particles is triggered by a liquid-phase catalytic reaction of sulfate formation involving Mn/Fe ions, which proceeds in a fast degenerate branched mode. The cycle of these transformations is accompanied by the associated production of nitrate radicals in the particles. Their release into the gas phase leads to an increase in the concentration of N_2O_5 molecules, and a rapid accumulation of nitrates. The coupling of the catalytic (petrochemical) conversion of sulfur dioxide into sulfates and the nitrate production process over Beijing thus plays a crucial role in the formation of the mineral composition of haze particles in the atmosphere.

Keywords: aerosol haze, nitrates and sulfates, catalysis, degenerate-branched mode, transition metal ions.

REFERENCES

1. M.O. Andreae, C.D. Jones, P.M. Cox, *Nature*. **435(7046)**, 1187 (2005).
<https://doi.org/10.1038/nature03671>
2. J.H. Seinfeld, S.N. Pandis, *Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change* (John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2016).
3. V.V. Zelenov, E.V. Aparina, *Russ. J. Phys. Chem. B* **16(6)**, 1182 (2022).
<https://doi.org/10.1134/S1990793122060239>
4. V.V. Zelenov, E.V. Aparina, *Russ. J. Phys. Chem. B* **17(1)**, 234 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123010141>
5. A.A. Eganov, D.A. Kardonsky, I.V. Sulimenkov, et al., *Russ. J. Phys. Chem. B* **17(2)**, 503 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S1990793123020240>
6. I.K. Larin, G.B. Pronchev, A.N. Yermakov, *Russ. J. Phys. Chem. B* **18(3)**, 675 (2024).
7. C.M. Clark, D. Tilman, *Nature*. **451(7179)**, 712 (2008).
<https://doi.org/10.1038/nature06503>
8. Q. Zhang, X. Jiang, D. Tong, et al., *Nature*. **543(7647)**, 705 (2017).
<https://doi.org/10.1038/nature21712>
9. G. H. Wang, R. Y. Zhang, M. E. Gomes, et al., *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* **113(48)**, 13630 (2016).
<https://doi.org/10.5194/acp-23-3015-2023>
10. P. Liu, C. Ye, Ch. Xue, et al., *Atmos. Chem. Phys.* **20(7)**, 4153 (2020).
<https://doi.org/10.5194/acp-20-4153-2020>
11. G. J. Zheng, F. K. Duan, H. Su, et al., *Atmos. Chem. Phys.* **15(6)**, 2969 (2015).
<https://doi.org/10.5194/acp-15-2969-2015>
12. Y. Pan, Y. Wang, J. Zhang, et al., *Atmospheric Environment*. **141**, 197 (2016).
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2016.06.035>
13. M.-Y. Fan, Y.-L. Zhang, Y.-Ch. Lin, et al., *Atmospheric Environment*. **212**, 96 (2019).
<https://doi.org/10.1016/j.atmosenv.2019.05.020>
14. H. Wang, K. Lu, X. Chen, et al., *Environ. Sci. Technol. Lett.* **4(10)**, 416 (2017).
<https://doi.org/10.1021/acs.estlett.7b00341>
15. H. Wang, *The chemistry of nitrate radical (NO_3) and denitrogen pentoxide (N_2O_5) in Beijing*. Springer Theses (Springer Nature Singapore Pte Ltd., 2021).
16. Y. Sun, Q. Jiang, Z. Wang, et al., *J. Geophys. Res.* **119(7)**, 4380 (2014).
<https://doi.org/10.1002/2014JD021641>
17. G.J. Zheng, F.K. Duan, H. Su, et al., *Atmos. Chem. Phys.* **15**, 2969 (2015).
<https://doi.org/10.5194/acp-15-2969-2015>
18. S.P. Sander, R.R. Friedl, D.M. Golden, et al., *Chemical Kinetics and Photochemical Data for Use in Atmospheric Studies*. Evaluation Number 15. JPL Publication 06-2 (Jet Propulsion Laboratory, Pasadena, CA, 2006).
19. A.N. Yermakov, A.E. Aloyan, V.O. Arutyunyan, G. B. Pronchev, *Atmos Ocean Opt.* **37**, (2024). (in press)
20. A.N. Yermakov, *Kinet. Catal.* **64(1)**, 74 (2023).
<https://doi.org/10.1134/S0023158423010019>
21. R.V. Grieken, *Optimization and environmental application of TW-EPMA for single particle analysis* (Antwerpen University, Antwerpen, 2005).
22. M. Liu, Y. Song, T. Zhou, et al., *Geophys. Res. Lett.* **44(10)**, 5213 (2017).
<https://doi.org/10.1002/2017GL073210>
23. S. E. Schwartz, *Gas-aqueous reactions of sulfur and nitrogen oxides in liquid-water clouds // SO_2 , NO and NO_2 Oxidation Mechanisms: Atmospheric Considerations*. Ed. by J. G. Calvert (Butterworth, Boston, 1984). p. 173.

24. M. Z. Jacobsen, A. Tabazadeh, R. P. Turco, J. Geophys. Res. Atm. **101(D4)**, 9079 (1996).
<https://doi.org/10.1029/96JD00348>
25. T. Liu, S. L. Clegg, J. P. D. Abbatt, Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. **117(3)**, 1354 (2020).
<https://doi.org/10.1073/pnas.1916401117>
26. Y. Cheng, G. Zheng, C. Wei, et al., Sci. Adv. **2(12)**, e1601530 (2016).
<https://doi.org/10.1126/sciadv.1601530>
27. H. Herrmann, B. Ervens, H. - W. Jacobi, et al., J. Atmos. Chem. **36(3)**, 231 (2000).
<https://doi.org/10.1023/A:1006318622743>
28. M. D. Petters, S. M. Kreidenweis, Atmos. Chem. Phys. **7(8)**, 1961 (2007).
<https://doi.org/10.5194/acp-7-1961-2007>
29. C. Fountoukis, A. Nenes, Atmos. Chem. Phys. **7(17)**, 4639 (2007).
<https://doi.org/10.5194/acp-7-4639-2007>