УДК 551.511.32+551.516.6

О ДИНАМИКЕ ОБРАЗОВАНИЯ СУЛЬФАТОВ В КАПЕЛЬНОЙ ВЛАГЕ АТМОСФЕРЫ С УЧАСТИЕМ ИОНОВ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

© 2022 г. А. Н. Ермаков^a, *, А. Е. Алоян^b, **, В. О. Арутюнян^b

^аИнститут энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН, Ленинский пр., 38, к. 2, Москва, 119334 Россия

 b Институт вычислительной математики РАН, ул. Губкина, Москва, 8119333 Россия

*e-mail: polclouds@yandex.ru

**e-mail: ezmakr2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 28.03.2022 г.

После доработки 07.04.2022 г.

Принята к публикации 09.06.2022 г.

Применительно к моделированию образования сульфатов в атмосфере проводится обобщение данных лабораторных опытов по кинетике жидкофазного окисления SO_2 растворенным кислородом в присутствии суммы ионов Mn/Fe. Найдено, что имеющиеся в литературе эмпирические выражения для скорости этого процесса не воспроизводят данных физического моделирования. Обсуждается механизм жидкофазного окисления SO_2 с участием ионов Mn/Fe, удовлетворительно описывающий экспериментальные данные. Этот цепно-каталитический процесс осуществляется с участием свободных ион-радикалов и характеризуется разветвлением цепей. В этих рамках находит естественное толкование явление синергизма — эффекта известного неаддитивного усиления каталитического действия пары этих ионов. В работе приводятся предварительные оценки динамики образования сульфатов в капельной влаге атмосферы, указавшие на существенный вклад каталитического (нефотохимического) формирования сульфатов даже при невысокой кислотности капельной влаги и относительно низких концентрациях ионов Mn/Fe.

Ключевые слова: атмосфера, капельная влага, диоксид серы, ионы переходных металлов, синергизм, разветвление цепей

DOI: 10.31857/S0002351522050030

ВВЕДЕНИЕ

Окисление диоксида серы в атмосферной капельной влаге, сопровождающееся формированием сульфатов ($[S(VI)] = [HSO_4^-] + [SO_4^{2-}]$), играет ключевую роль в самоочищении атмосферы (кислотные дожди) [1]. Важную роль этот процесс играет и в образовании сульфатов в аэрозоле [2, 3]. Их формирование в атмосфере рассматривается обыкновенно с участием захватываемых из воздуха OH, O_3 и H_2O_2 , возникающих в фотохимических реакциях [2]. Вместе с тем в качестве оксидантов SO_2 могут вовлекаться также NO_2 , HONO, HOCl, перекисные соединения (СН₃ООН и др.) и молекулярный кислород в присутствии ионов Мп/Fe, что указывает на существование нефотохимических источников сульфатов в атмосфере [3]. На недооценку их роли в высоких широтах ранее указывалось по результатам моделирования глобального распределения сульфатов в атмосфере [4]. В последние годы участились, однако, сообщения о масштабном образовании нефотохимических сульфатов (десятки мкг M^{-3} V^{-1}) и в средних широтах (severe haze episodes) [5–8]. Для воспроизведения динамики формирования сульфатов в атмосфере, в том числе и в экстремальных условиях в [5-8], использовались WRF-Chem, WRF-Chem-AWAC [8, 9] и другие модели. При этом расчеты скорости образования сульфатов с участием ионов переходных металлов выполнялись с применением эмпирических выражений [10, 11], встречающих, однако серьезные возражения [12]. Для определения действительного участия ионов переходных металлов в формировании сульфатов в атмосфере необходимо детальное рассмотрение данных по кинетике каталитических реакций и существующих выражений для скорости реакции. Цель настоящей работы – опираясь на результаты обобщения известных данных лабораторного моделирования жидкофазного окисления SO_2 в присутствии переходных металлов и многолетние исследования авторов механизма этого процесса [12—14], выявить особенности его динамики в характерных условиях атмосферы.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

О происхождении сульфатов в атмосфере с участием ионов переходных металлов свидетельствуют данные прямого контроля в холодное время изотопного состава атомарного кислорода $(\Delta^{17}O)$ в сульфатах частиц не морского происхождения (non-sea salt, NSS) [15, 16]. В соответствии с [17] до ~ 200 нг/м³ в январе, например, обязано их присутствию в Арктической дымке (Arctic Haze) в Alert (Canada) именно каталитическому процессу. В [6] сообщалось и о совпадении по времени пиковых концентраций сульфатов ($\approx 30 \text{ мкг/м}^3$) и ионов марганца (≈70 нг/м³) в аэрозольных частицах (Baoding, апрель, 2015) при формировании дымки в Китае, что косвенно подтверждает участие этих ионов в образовании сульфатов. В [18] по результатам глобального моделирования образования сульфатов с участием различных оксидантов указывалось, что на долю каталитического процесса приходиться от 9 до 17% их содержания в атмосфере. При этом в [3] и других работах подчеркивалось, что вклад этого процесса значим лишь при достаточно высокой кислотности капель (рН ≤ 3.5), что связывалось с ухудшением растворимости соединений железа при более высоких рН.

Сам факт катализа ионами переходных металлов жидкофазного окисления диоксида серы установлен уже более века назад. Наиболее активными в их ряду принято считать ионы марганца и железа [2, 12, 18]. Несмотря на обширную библиографию [19, 20] и многочисленные ссылки в этих обзорах, механизм действия ионов Мп и Fe, как и явление синергизма парного их действия, остаются неясными [12–14]. Отчасти об этом говорит и факт использования в модели WRF-Chem эмпирических выражений для скорости реакции с участием этих ионов. Сомнения вызывает сам подход к нахождению этих выражений. В [10, 11] вклад неаддитивного усиления действия пары Mn/Fe ($w_{\text{Mn Fe}}$) находили, вычитая из наблюдаемой скорости реакции ($w_{\text{набл}}$) найденные в независимых опытах скорости процессов с участием ионов марганца ($w_{\rm Mn}$) и железа ($w_{\rm Fe}$): $w_{
m Mn_Fe} = w_{
m Ha6\pi} - w_{
m Mn} - w_{
m Fe}$. В [10] выражение для рассчитанного таким образом вклада неаддитивного усиления действия пары Мп/Fe (синергизма) при рН \leq 4.2 имеет вид: $w_{\rm Mn_Fe} = 3.7 \times 10^7 [{\rm Mn(II)}] [{\rm Fe(III)}] [{\rm S(IV)}]/(10^{-\rm pH})^{-0.74} \,{\rm моль}\,\pi^{-1}\,{\rm c}^{-1}.$ Похожее выражение $w_{\rm Mn_Fe} = 10^{10} \times [{\rm Mn(II)}] [{\rm Fe(III)}] [{\rm S(IV)}] \,{\rm моль}\,\pi^{-1}\,{\rm c}^{-1}$ приводится в [11] и для рН 3. Здесь [S(IV)] = [SO $_2$] + [HSO $_3^-$] + + [SO $_3^-$] — суммарная концентрация (моль/л) компонентов диоксида серы в растворе, а римские цифры при символах химических элементов обозначают валентное их состояние в растворе, но не заряд ионов.

В основе подхода к нахождению $w_{\rm Mn~Fe}$ [10, 11] лежит неоправданное допущение о независимости каталитической активности ионов железа и марганца. Оно находится в противоречии с активированным характером реакций инициирования окисления SO₂ с участием ионов марганца [21], что делает эти ионы каталитически неактивными в рассматриваемой реакции [12]. Наблюдаемое вопреки этому быстрое окисление S(IV) в присутствии добавок этих ионов (т.н. марганцевый "катализ"), как отмечалось в [12, 22], следует приписывать инициированию с участием неустранимых (unavoidable) ионов примесного железа ($\sim 10^{-8}$ моль/л). Здесь кавычки указывают, что явления катализа жидкофазного окисления SO₂ только ионами марганца, по-видимому, вовсе не существует [12, 22]. Поэтому нельзя считать корректным и приводимое в [10, 11] выражение для коэффициента синергизма $S = w_{\text{набл}}/(w_{\text{Mn}} + w_{\text{Fe}})$, характеризующего эффект неаддитивного ускорения реакции в присутствии ионов марганца и железа. При этих вычислениях в [10] и других работах из виду упускается различие концентраций примесных ионов железа ([Fe*]) по ходу "катализа" ионами марганца и ионами Fe, вводимыми в раствор при "железном" катализе.

О МЕХАНИЗМЕ КАТАЛИЗА ИОНАМИ ПЕРЕХОДНЫХ МЕТАЛЛОВ

Отмеченные трудности в интерпретации природы эффекта синергизма пары ионов Mn/Fe и выделении его вклада в наблюдаемую скорость реакции удается обойти, рассматривая данный жидкофазный процесс в рамках цепного механизма с участием в качестве переносчиков цепи радикалов SO₃₋₅ и Mn(III) [12] (см. табл. 1). Каталитическая активность ионов марганца связывается при этом с их активацией ионами железа, находящимися в растворах даже в следовых концентрациях [12, 22] (см. реакцию (1) в табл. 1). Вместе они образуют синергическую пару, в которой не-

Таблица 1. Механизм катализа ионами марганца и железа окисления S(IV) ($\mu \approx 0$) [14]

$N_{\overline{0}}$	Реакция	Константа скорости
1	$Fe(OH)SO_3H^+ \to Fe^{2+} + SO_3^- + H_2O$	0.2*
2	$SO_3^- + O_2 \rightarrow SO_5^-$	2.5×10^9
3a	$SO_5^- + HSO_3 \rightarrow HSO_5^- + SO_3^-$	3.4×10^{3}
3b	$SO_5^- + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_4^- + H^+$	2×10^2
4	$SO_4^- + HSO_3^- \rightarrow SO_4^{2-} + SO_3^- + H^+$	7.5×10^{8}
5a	$SO_5^- + SO_5^- \to SO_4^- + SO_4^- + O_2$	8.7×10^7
5b	$SO_5^- + SO_5^- \rightarrow S_2O_8^{2-} + O_2$	1.3×10^{7}
6	$HSO_5^- + HSO_3^- + H^+ \rightarrow 2SO_4^{2-} + 3H^+$	10 ⁷ **
7	$Fe^{2+} + SO_5^- \xrightarrow{H^+} Fe^{3+} + HSO_5^-$	3.2×10^{6}
8	$Fe^{2+} + SO_4^- \to Fe^{3+} + SO_4^{2-}$	3.0×10^{8}
9	$Fe^{2+} + HSO_5^- \rightarrow Fe^{3+} + SO_4^- + OH^-$	3.5×10^4
10	$Mn^{2+} + SO_5^- \xrightarrow{H^+} Mn(III) + HSO_5^-$	1.0×10^{8}
11	$Mn(III) + HSO_3^- \rightarrow Mn^{2+} + SO_3^- + H^+$	1.3×10^{6}
12	$Mn(III) + SO_5^- \xrightarrow{H^+} Mn(IV) + HSO_5^-$	≈1 × 10 ⁸
13	$Mn(III) + Mn(III) \rightarrow Mn^{2+} + Mn(IV)$	$\approx 1 \times 10^5$

Константа скорости 2-го порядка, л моль $^{-1}$ с $^{-1}$.

активные сами по себе ионы марганца много-кратно усиливают каталитические свойства ионов Fe. Явление их синергизма вызвано не только снижением энергетического барьера инициирования, связанного с вовлечением ионов железа в (1), но и с ускорением лимитирующей стадии продолжения цепи за счет быстрых реакций (10, 11) (табл. 1). Одновременно с этим в присутствии ионов марганца растет также скорость инициирования реакции (1), что вызвано смещением распределения ионов железа по зарядовым формам ($\zeta_{Mn} = [Fe(III)]/[Fe(II)]$) в пользу Fe(III) [12]. Как показано в этой публикации, распределение их концентраций регулируется в основном конкуренцией реакций (6) и разветвления цепи (9)

с участием HSO_5^- . При этом взамен исчезающего в реакции разветвления HSO_5^- возникает два новых переносчика цепи: Fe(III) и SO_4^- . Это влечет за собой рост их концентраций, сопровождающийся подъемом ζ_{Mn} и увеличением скорости образования сульфатов [14]. Все сказанное находится в согласии с результатами независимого прямого контроля распределения валентных форм ионов железа в аэрированных растворах и скорости образования сульфатов (pH 3.8, $[S(IV)] = 2 \times 10^{-4}$, $[Fe]_0 = 1.8 \times 10^{-6}$ моль/л) при возрастании в растворах содержания ионов марганца: $(0.18-1.8) \times 10^{-6}$ моль/л [23]. Здесь и далее $[Fe]_0 = [Fe(III)] + [Fe(III)]$ — концентрация ионов железа в растворе.

^{*} Константа скорости 1-го порядка, c^{-1} .

^{**} Константа скорости 3-го порядка (k_6°) , π^2 моль $^{-2}$ с $^{-1}$.

№	Равновесие	Константа равновесия $K_{\rm I}$
1	$H_2O \leftrightarrows H^+ + OH^-$	$1.8 \times 10^{-16} \mathrm{моль}^2/\mathrm{p}^2$
2	$SO_{2(aq)} \leftrightarrows HSO_3^- + H^+$	1.3×10^{-2} моль/л
3	$HSO_3^- \leftrightarrows SO_3^{2-} + H^+$	$6.24 imes 10^{-8}$ моль/л
4	$[Fe(H_2O)_6]^{3+} \leftrightarrows [Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + H^+$	6×10^{-3} л/моль
5	$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + HSO_3^- \leftrightarrows [Fe(H_2O)_4(HSO_3)(OH)]^+$	6×10^2 л/моль
6	$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} \leftrightarrows [Fe(H_2O)_4(OH)_2]^+ + H^+$	7×10^{-5} моль/л
7	$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + HSO_3^- \leftrightarrows [Fe(H_2O)_5(HSO_3)]^{2+} + H_2O$	72 л/моль
8	$[Fe(H_2O)_6]^{3+} + SO_3^{2-} \leftrightarrows [Fe(H_2O)_5(SO_3)]^+ + H_2O$	7.3×10^6 л/моль
9	$[Fe(H_2O)_5(OH)]^{2+} + SO_3^{2-} \leftrightarrows [Fe(H_2O)_4(SO_3)] + H_2O$	2 × 10 ⁷ л/моль
10	$Fe(OH)_3 \leftrightarrows Fe^{3+} + 3OH^-$	2.6×10^{-38} моль ⁴ / л ⁴ [22]

Таблица 2. Равновесие ионизации, гидролиза и комплексообразования компонентов растворов при каталитическом окислении сульфита (T = 298 K, $\mu \approx 0 \text{ [19]}$)

О КИНЕТИКЕ КАТАЛИТИЧЕСКОЙ РЕАКЦИИ

В северном полушарии концентрации переходных металлов в атмосфере характеризуют колебания от <1 до $1000 \text{ нг/м}^3 \text{ [24}-26]$. В атмосфере Европы содержание Fe и Mn разнится в десятки раз: 65-82 и 3.7-4.4 нг/м³, соответственно, а содержание диоксида серы колеблется в диапазоне $1.13-2.52 \,\mathrm{MKF/M}^3$ [27]. При этом бо́льшая часть железа в атмосферной влаге находится в нерастворимом состоянии [18]. При рH ≈ 4.5 (T = 298 K), например, нижняя граница содержания растворенного железа не опускается ниже уровня ≈4 × $\times 10^{-7}$ моль/л, отвечающего равновесию трудно растворимого гидроксида 3-валентного железа (Fe(OH)₃): $K_{10} = 2.6 \times 10^{-38}$ моль⁴/л⁴ [24] (см. табл. 2). С учетом этого содержание растворимого железа при заданном уровне загрязнения им воздуха в Европе и типичном содержании капельной влаге в атмосфере ($L=3\times 10^{-4}\,\mathrm{л/m^3}\,[28]$) будем иметь: $[Fe^{3+}] \approx 4 \times 10^{-7}$ моль/л (7 × 10^{-3} мкг/м³). Для концентрации HSO₃ - основной реакционной формы S(IV) в атмосфере, концентрации ионов марганца в каплях, а также соотношения ($\alpha =$ $= [Mn(II)]/[HSO_3^-]),$ определяющих режим каталитической реакции [14], находим: $[HSO_{2^{-}}] \approx 3.5 \times$ $\times 10^{-7}$, [Mn(II)] $\approx 2.5 \times 10^{-7}$ моль/л и $\alpha \le 1$. Оцененные уровни концентраций этих компонентов

в атмосфере близки к таковым в лабораторных опытах по кинетике реакции в "пробирках" [10, 11, 22, 23], а также в других экспериментах [29—31]. Ниже проводится обобщение их результатов и детальное рассмотрение на этой основе динамики каталитического окисления диоксида серы в атмосфере.

Из представленного в табл. 1 механизма каталитического процесса следует, что образование ключевого для реакции промежуточного продукта HSO₅ в рассматриваемых условиях осуществляется в цепочке реакций (10, 11), а большая его часть расходуется в реакции (6), так как $[HSO_3^-]/[Fe(II)] \gg 1 \ (\zeta_{Mn} \gg 1) \ [12-14]$. Гибель цепей осуществляется главным образом в реакции рекомбинации $SO_5^- + Mn(III)$ (12). Так, даже при минимальных [Mn(II)] ($\alpha = 5 \times 10^{-3}$) в опытах [10], например, $w_{12}/w_{5b} = (k_{10}k_{12}/k_{5b}k_{11})\alpha \approx 3$. В оценке w_{12}/w_{5b} принимали, что процесс формирования НЅО протекает по цепному механизму с длиной цепи ($v \approx w_{10}/w_{12}$) превышающей, по крайней мере, 10^2 звеньев, т.е. $(w_{10}-w_{11}) \ll (w_1 - w_{11})$ $-(w_{5b} + w_{12} + w_{13}))$ и $[SO_5^-]/[Mn(III)] =$ $=k_{11}[HSO_3^-]/k_{10}[Mn(II)]$. В подтверждение в [12] по данным [22] в опытах с добавками Mn(III) ($\alpha \approx 1$) нами сообщалось что $v \approx 10^4$.

С учетом вышесказанного в стационарных условиях получаем: $[SO_5^-] = k_9 k_{11} [Fe(II)]/k_6 k_{12}$ и $[HSO_5^-] = k_9 k_{10} k_{10} \alpha [Fe(II)]/k_6^2 k_{12}$. Концентрацию Fe(II) найдем из уравнения $\zeta_{Mn} = k_9 [HSO_5^-]/k_1 \chi$ полагая, что $[Fe(III)] \approx [Fe]_0$, т.е. $\zeta_{Mn} \gg 1$. Это приближение находится в согласии с данными опытов [31]; замена ионов Fe(II) на Fe(III) не повлекла за собой изменений скорости гетерогенного окисления SO_2 в этих опытах. Здесь $\chi = [Fe(OH)SO_3H^+]/[Fe(III)]$ — доля каталитически активного комплекса ионов трехвалентного железа $Fe(OH)SO_3H^+$ в общем содержании ионов железа в виде: Fe^{3+} , $FeOH^{2+}$ и др. [19] (см. табл. 2):

$$\chi = K_{4} \left[\text{HSO}_{3}^{-} \right] \left(1 + \frac{\left[\text{H}^{+} \right]}{K_{3}} + K_{4} \left[\text{HSO}_{3}^{-} \right] + \frac{K_{5}}{\left[\text{H}^{+} \right]} + \right.$$

$$+ \frac{K_{6} \left[\text{H}^{+} \right] \left[\text{HSO}_{3}^{-} \right]}{K_{3}} + \frac{K_{2} K_{7} \left[\text{HSO}_{3}^{-} \right]}{K_{3}} + \frac{K_{2} K_{8} \left[\text{HSO}_{3}^{-} \right]}{\left[\text{H}^{+} \right]} \right)^{-1}.$$

С учетом этого будем иметь: [Fe(II)] $\approx (k_1\chi k_6^2 k_{12}/k_9^2 k_{10}k_{11} \quad \alpha)^{1/2}$ и [SO $_5$] $\approx (k_1\chi k_{11}$ [Fe] $_0/k_{10}k_{12}\alpha)^{1/2}$. Для скорости жидкофазного окисления S(IV) по ходу катализа ионами марганца и ионов железа, окончательно находим:

$$W_{\text{набл}} \approx k_{\text{набл}}[\text{HSO}_3^-],$$
 (I)

где $k_{\text{набл}} = (4k_1 \chi^* k_{10} k_{11} [\text{Mn(II)}] [\text{Fe}]_0 / k_{12})^{1/2}$ и $\chi^* =$ $= \chi/[HSO_3^-]$. Из вида этого выражения следует, что парный катализ ионами переходных металлов характеризует первый порядок по HSO_3^- ($w_{\text{набл}} \sim$ $\sim k_{\text{набл}}[\text{HSO}_3^-]$) и половинный (1/2) порядок из произведения концентраций ионов металлов: $(w_{\text{набл}} \sim ([\text{Mn}(\text{II})][\text{Fe}(\text{III})])^{1/2}$. О таком порядке реакции по S(IV) (HSO₃) сообщалось и по результатам лабораторных экспериментов [10, 11, 22, 23]: $w_{\text{набл}} \sim [S(IV)] ([HSO_3^-])$, но при этом указывалось на более высокие порядки реакции по ионам металлов: $w_{\text{набл}} \sim [\text{Mn}(\text{II})][\text{Fe}(\text{III})]$. В сравнении с приводившимися в [10, 11] многочленными эмпирическими уравнениями для $w_{\text{набл}}$ найденное аналитическое выражение содержит лишь один член. Такой его вид свидетельствует о том, что мерой синергизма ионов марганца и железа, т.е. явления не аддитивного ускорения ими процесса является в действительности сама величина наблюдаемой скорости этой реакции $-w_{\text{набл}}$, а не $w_{\rm Mn~Fe}$. По аналогии скорость "катализа" ионами марганца, т.е. процесса в присутствии ионов примесного железа ([Fe*]) ($w_{\text{Mn Fe*}}$) следует, поэтому,

рассматривать также в качестве меры синергизма ионов Mn/Fe^* .

В оригинальных работах, за исключением [32],

где приведено аналитически определенное значение [Fe*], данных о содержании примесных ионов железа в растворах нет. Об их концентрации в опытах по "катализу" ионами марганца можно однако судить, отождествляя найденные в этих экспериментах численные значения наблюдаемые константы скорости этого процесса $(k_{\rm Mn})$ с таковыми по ходу совместного действия ионов Mn/Fe при контролируемом уровне [Fe]₀. Приравнивая ($k_{Mn}[Mn], c^{-1}$) к величине k_{Hador} применительно к условиям опытов [10] будем иметь: [Fe*] = $(k_{\rm Mn})^2 k_{12} [{\rm Mn(II)}]/(4\chi^*_{\rm pH=4.2} k_1 k_{10} k_{11})$. Здесь $k_{\rm Mn} \approx 1.6 \times 10^3 \, \rm л \, моль^{-1} \, c^{-1} \, (pH \, 4.2) \, [10]$, а k_i — фигурирующие в выражении для $k_{\scriptscriptstyle{\mathrm{Ha6}\mathrm{J}}}\left(\mathrm{II}\right)$ константы скорости реакций (1, 10-12) в табл. 1. При $[Mn(II)] = 10^{-6}$ моль/л [10], например, приходим к [Fe*] ≈ 1.5×10^{-8} моль/л, что близко к оцениваемым нами ранее уровням содержания Fe* в аэрированных растворах S(IV) [12], косвенно подтверждая участие ионов примесного железа в "катализе" ионами марганца.

Возвращаясь к обсуждению характеристики неаддитивного действия ионов Мп/Fe, для величины синергетического коэффициента в этих рамках будем иметь: $S = w_{\text{набл}}/w_{\text{Mn_Fe}^*} =$ $= ([Fe]_o/[Fe^*])^{1/2}$. Скорость "железного" катализа в расчетах S в соответствии с [10] можно при этом не учитывать. Данный канал образования сульфатов нельзя считать, во-первых, независимым. Во-вторых, образование сульфатов в реакциях радикалов SO_5^- по каналам (5a, 5b) оказывается подавленной в присутствии ионов Mn(II) из-за более быстрого расходования этих радикалов в параллельной реакции с Mn(III) (12): $w_{12}/w_{5a} \gg 1$. Из найденного нами выражения для S следует, что величина синергетического коэффициента не зависит от содержания ионов марганца, а определяется лишь концентрациями ионов вводимого и примесного железа в растворах. Это говорит о том, что быстрые реакции с участием ионов марганца не являются лимитирующими звеньями образования сульфатов. Принимая [Fe]₀ = 10^{-6} [10] и [Fe*] $\approx 10^{-8}$ моль/л для величины эффекта неаддитивного ускорения реакции находим: S ≈ 10. Это примерно в полтора раза ниже приводившегося в [10] максимального значения S при этой концентрации ионов трехвалентного железа (14.4), но примерно вдвое выше приводимого в цитиру-

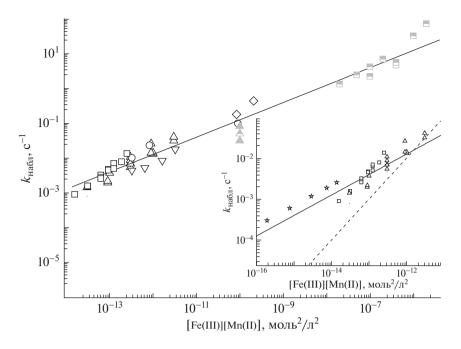


Рис. 1. Катализ ионами марганца и железа кислородного окисления SO_2 . Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции $k_{\text{набл}}$, \mathbf{c}^{-1} от [Mn(II)][Fe(III)]. Данные лабораторных опытов в растворах. T=298 K, pH 3 и [HSO $_3^-$] = 10^{-5} моль/л. □ [10], \triangle [11], \bigcirc [22], \triangledown [23], \diamondsuit [29]. Серым цветом показаны \triangle по гетерофазному окислению SO_2 в каплях [31]. На половину закрашенными в серый цвет показаны данные при температурах отличных от T=298K: □ [30] (323 K), \triangle [31] (281 K). На вставке показаны зависимости $k_{\text{набл}}$ (сплошная линия) и пунктир k_{Mn_Fe} ([Mn(II)][Fe(III)]), \mathbf{c}^- при низких [Mn(II)][Fe(III)]: \Rightarrow и \square [10]; \triangle [11].

емой публикации S при минимальной их концентрации (1.25×10^{-7} моль/л).

ДАННЫЕ ЛАБОРАТОРНОГО МОДЕЛИРОВАНИЯ

Как отмечалось, к их рассмотрению привлекались данные опытов в "пробирках", концентрационные условия которых близки к атмосферным $(0.05 \le \alpha \le 1)$ [10, 11, 22, 23]. Часть данных заимствовали также из результатов динамических экспериментов (проточные условия [29], барботаж [30]). В дополнение к динамическим экспериментам, которые исключают тормозящее влияние подвода в зону реакции кислорода, к рассмотрению привлекались и результаты опытов по гетерофазному окислению SO₂ в каплях малых размеров, находившихся в контакте с воздухом, содержащем примесь диоксида серы [31]. Сформированный таким образом массив данных, охватывает диапазон концентраций ионов металлов (≈ 10^{-7} – 10^{-3} моль/л) и S(IV) (от ~ 2×10^{-6} до ~ $1 \times$ $\times 10^{-2}$ моль/л).

Ввиду различия условий (pH, [S(IV)]) в [10, 11, 22, 23, 29-31] приводимые на Рис. 1 данные о зависимо-

сти $k_{\text{набл}} = w_{\text{набл}}/[\text{HSO}_3^-]$ (c⁻¹) от [Mn(II)][Fe(III)] пересчитывались к рН 3 и $[HSO_3^-] = 10^{-5}$ моль/л: $k_{\text{набл}} = k_{\text{набл}} i (\chi_{\text{рH}=3}^* / \chi_i^*)^{-1/2}$, см. выражение (I). Здесь $k_{\text{набл}}$ и χ_i^* — наблюдаемые константы реакции, а χ_i^* — доля в этих опытах каталитически активного комплекса ионов Fe(III) в рассматриваемых источниках. Внимание привлекает неплохое согласие при близких [Mn(II)][Fe(III)] приведенных к одинаковым условиям данных опытов по гетерофазному окислению [31] и результатов экспериментов по кинетике реакции в "пробирках" [10, 11, 22, 23], что указывает на малую роль диффузионных ограничений [33]. Вопреки сообщаемым в [10, 34] высоким активационным барьерам для каталитической реакции (≈16 ккал/моль) приведенные к одинаковым условиям данные не обнаруживают и слишком заметного влияния температуры (T = 281 - 323 K) на $k_{\text{набл}}$ в опытах [30, 31].

ПОРЯДОК РЕАКЦИИ ПО ИОНАМ ПМ

Приведенные на рис. 1 данные хотя и обнаруживают разброс, но группируются вокруг линии:

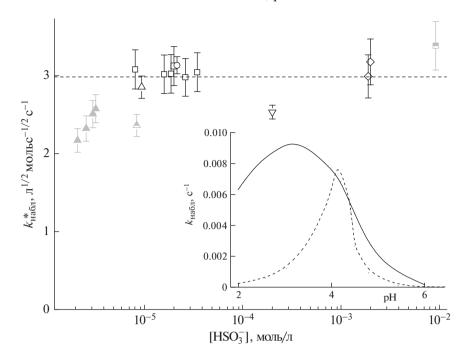


Рис. 2. Зависимость наблюдаемой константы скорости реакции $k_{\text{набл}}^* = k_{\text{набл}}/(\chi^*[\text{Mn(II)}][\text{Fe(III)}])^{1/2}$ от [HSO₃]. Данные в растворах: $T \approx 281-323$ K, pH 3. \square [10], \triangle [11], \bigcirc [22], ∇ [23], \Diamond [29] Серым цветом показаны \triangle по гетерофазному окислению SO₂ в каплях: \triangle [31]. Закрашенные в серый цвет наполовину точки показывают данные при температурах отличных от 298K: \square [30] (323 K), \triangle [31] (281 K). На вставке показаны pH зависимости $k_{\text{набл}}$ (сплошная линия) и k_{Mn} Fe([Mn(II)][Fe(III)]) (пунктир).

 $k_{\text{набл}} \sim ([\text{Mn}(\text{II})][\text{Fe}(\text{III})])^{1/2}$. Этот результат служит доказательством половинного порядка реакции из произведения [Mn(II)][Fe(III)], см. (I), но находится в противоречии с данными [10, 11] о первых порядках реакции по Mn(II) и Fe(III). Иллюстрация различия отклика реакции на рассматриваемые здесь различия порядков по ионам металлов приводится на вставке рисунка. Здесь представлены данные о зависимости $k_{\rm набл}$ и $k_{\rm Mn~Fe}$ = $= w_{\text{Mn Fe}}/[S(IV)]$ [10] от [Mn(II)][Fe(III)] (сплошная и пунктирная линии соответственно). При этом данные о $k_{
m {\scriptscriptstyle Haбл}}$ при самых низких [Mn(II)][Fe(III)] ($\leq 10^{-13}$ моль²/ π^2) рассчитывались по данным опытов по "катализу" ионами марганца. Полученные таким образом данные естественным образом продолжают ход зависимости $k_{\text{набл}}$ в область экстремально низких [Mn(II)][Fe(III)], вновь подтверждая участие ионов примесного железа в марганцевом "катализе". Из данных вставки следует, что $k_{\rm Mn~Fe}$ [10] при низких [Mn(II)][Fe(III)] заметно уступают по величине $k_{\text{набл}}$, что связано с ошибочным представлением о $w_{\text{набл}}$ как суммы независимых каталитических каналов рассматриваемой реакции: $w_{\mathrm{Mn}}, w_{\mathrm{Fe}}$ и $w_{\mathrm{Mn_Fe}}$.

ПОРЯДОК РЕАКЦИИ ПО S(IV)

Подтверждение сообщавшемуся первому порядку каталитической реакции по S(IV) в [10, 11, 22, 23, 29-31] находим в данных Рис. 2. Здесь показано, как сказывается влияние [HSO₃] на наблюдаемую константу скорости рассматриваемой реакции. Для нивелирования различий концентраций ионов Мп/Fе в этих публикациях в качестве наблюдаемых констант скорости реакции рассматривались пересчитанные к одинаковым условиях величины: $k_{\text{набл}}^* = k_{\text{набл}_\text{pH} = 3} / (\chi_{\text{pH}=3}^* [\text{Mn(II)}] [\text{Fe(III)}])^{-1/2}$. Каждая из точек усреднялась по массиву данных о $w_{\text{набл}}$ и [S(IV)] приводимых в цитируемых публикациях. Так, массив данных в [10] включает 30 индивидуальных значений $w_{\text{набл}}$ при разных [Mn(II)] и [Fe(III)]. Значительное их число приводится также в других публикациях, что было принято во внимание при усреднении $k_{\text{набл}}^*$

Несмотря на разброс, данные рис. 2 свидетельствуют о близости к постоянству $k_{\text{набл}}^*$ в диапазоне концентраций HSO_3^- от $\approx 2 \times 10^{-6}$ до 10^{-2} моль/л, что указывает на первый порядок реакции по HSO_3^- . Усредненное по всем данным абсолютное

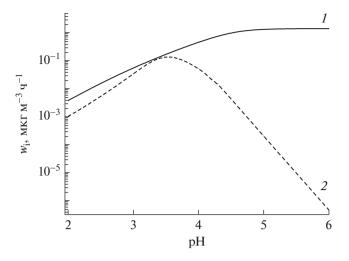


Рис. 3. Зависимость скорости образования сульфатов (мкг м $^{-3}$ ч $^{-1}$) от кислотности капель при катализе ионами марганца и железа кислородного окисления диоксида серы в капельной фазе атмосферы, T=298 K, Содержание диоксида серы 5 ppb, концентрации марганца железа: 1.7 и 5 нг/м 3 , объем жидкой влаги в воздухе 10^{-3} л/м 3 (1 г/м 3) [10]. Сплошная кривая I – расчет $w_{\rm S(VI)}$ с использованием $k_{\rm Mn}^*$ ге.

значение $k_{\text{набл}}^*=980~\text{л}^{1/2}$ моль $^{-1/2}$ с $^{-1}$ этой константы скорости неплохо согласуется с найденным по выражению для $k_{\text{набл}}^*=(4k_1k_{10}k_{11.1}/k_{12})^{1/2}=(4\times0.2\times1.3\times10^6\times10^8/10^8)\approx\approx10^3~\text{л}^{1/2}$ моль $^{-1/2}$ с $^{-1}$, используя для вычислений значения констант скорости реакций (1, 10-12), приведенных в табл. 1. Это согласие найденных при усреднении и вычислениях величин $k_{\text{набл}}^*$ дополнительно свидетельствует о корректности рассматриваемой картины механизма каталитического процесса.

ЗАВИСИМОСТЬ СКОРОСТИ РЕАКЦИИ ОТ КИСЛОТНОСТИ

На вставке рис. 2 показана рН зависимость $k_{\text{набл}}$ для рассматриваемых в [10] концентрационных условиях ([S(IV)] $\approx 10^{-5}$, [Mn(II)] = 2.5×10^{-7} и [Fe(III)] = 7.5×10^{-7} моль/л). Ее вид демонстрирует колоколообразный характер. Подобный характер обнаруживает и рН зависимость наблюдаемой константы скорости $k_{\text{Mn_Fe}}$ [Mn(II)] · [Fe(III)], рассчитанной нами по данным [10] (пунктирная линия). При этом просматривается сужение максимума и его смещение к бо́льшим рН, Причина — ошибочное представление о $w_{\text{набл}}$ как о сумме независимых каталитических каналов рассматриваемой реакции: w_{Mn} , w_{Fe} и $w_{\text{Mn_Fe}}$ и необоснованный вычет w_{Mn} + w_{Fe} из $w_{\text{набл}}$ при нахождении $k_{\text{Mn_Fe}}$.

В рассматриваемых концентрационных условиях максимум $k_{\text{набл}}$ наблюдается при рН ≈ 3.5 . Такое поведение зависимости $k_{\text{набл}}$ от рН указы-

вает на то, что доминирующая часть ионов железа в экспериментах [10, 11, 22, 23] находится в форме Fe(III), т.е. ζ_{Mn} ≥ 1 и [Fe(III)] ≈ [Fe]_o, так как вид этой зависимости в деталях воспроизводит вид рН зависимости у [12-14]. Распределение концентраций Fe(III) по формам (χ^*) при низком содержании S(IV) в растворах (10^{-5} моль/л) в зависимости от рН регулируют в основном процессы гидролиза Fe(III) по первой (3) и второй ступеням (5) [17] (см. табл. 2). Отметим, что процессы гидролиза благоприятствуют росту растворимости трехвалентного железа в форме FeOH²⁺ и $Fe(OH)_{2}^{+}$, что игнорируется в [10, 11] и других публикациях. В отсутствие учета этих форм ионов железа, т.е. рассматривая ионы Fe³⁺ в качестве единственного компонента Fe(III), заданное содержание железа в [10] оказывается в растворимой форме лишь при рН ≤ 3.5. Последующий рост рН (≥3.5) приводит к смещению влево равновесия (10, табл. 2), что ведет к формированию практически нерастворимого Fe(OH)3. В результате концентрация трехвалентного железа в растворе драматически спадает. Вместе с этим снижаются и скорость инициирования (1) и $w_{\text{набл}}$. С этим и связана значимость каталитического формирования сульфатов в атмосфере лишь при невысоких рН. Учет же в растворе содержания FeOH²⁺ и $Fe(OH)_{2}^{+}$ наряду с Fe^{3+} показывает, что вводимое в растворы железо (7.5 \times 10^{-7} моль/л) оказывается в растворенном состоянии и при рН 4.4. В силу одновременно возрастающей при этом растворимости диоксида серы, в каплях усиливается также образование комплексов $FeHSO_3^{2+}$, $FeSO_3^+$ и др. [19] (см. табл. 2). Их образование способствует не только дальнейшему росту растворимости железа, но и росту концентрации *каталитически активной* ($Fe(OH)SO_3H^+$, табл. 2) формы ионов железа. С учетом сказанного можно ожидать, что нефотохимический процесс окисления растворенного диоксида серы с участием ионов Mn/Fe в атмосфере оказывается, по-видимому, значимым в гораздо более широком диапазоне pH, чем рассматривалось ранее [3, 5, 35].

О КАТАЛИТИЧЕСКОМ ОБРАЗОВАНИИ СУЛЬФАТОВ В АТМОСФЕРЕ

Как проявляет себя рассматриваемая каталитическая реакция с участием ионов марганца и железа при формировании сульфатов в капельной влаге в атмосфере, в том числе и при повышенных рН? На рис. 3 в качестве примера приводится рассчитанные нами скорости каталитическом образовании сульфатов (мкг м $^{-3}$ ч $^{-1}$) в атмосферной капельной влаге (1 г/м 3) в зависимости от кислотности капель (рН 2 $^-$ 6) для приводимых в [10] концентрационных условий (см. кривую $^-$ 7). Здесь $^-$ 8 $^-$ 9 $^-$ 9 $^-$ 9 $^-$ 9 3600 × 10 6 9 $^-$ 9 $^-$ 9 $^-$ 9 $^-$ 9 3600 × 10 6 9 $^-$

 $=k_{{
m Ha6}\pi}^*(\chi^*[{
m Mn(II)}][{
m Fe(III)}])^{1/2}~[{
m HSO_{3^-}}]L{
m M_{SO_4^{2^-}}}~ imes$ imes 3600 imes 106. При вычислениях учитывали зависимость от pH распределения ионов трехвалентного железа, растворимости железа

$$\begin{split} [\mathrm{Fe_p}] &= K_{10} \frac{(10^{-\mathrm{pH}})^3}{K_\mathrm{w}^3} \left(1 + \frac{K_3}{10^{-\mathrm{pH}}} + \frac{K_3 K_4 [\mathrm{HSO}_3^-]}{10^{-\mathrm{pH}}} + \right. \\ &\quad + \frac{K_3 K_5}{(10^{-\mathrm{pH}})^2} + K_6 [\mathrm{HSO}_3^-] + \\ &\quad + \frac{K_2 K_7 [\mathrm{HSO}_3^-]}{10^{-\mathrm{pH}}} + \frac{K_2 K_3 K_7 [\mathrm{HSO}_3^-]}{(10^{-\mathrm{pH}})^2} \right), \end{split}$$

а также растворимости диоксида серы (см. табл. 2). В выражении $K_{\rm w}=K_1[{\rm H_2O}]=10^{-14}~{\rm моль^2/л^2}-$ ионное произведение воды при $T=298~{\rm K}$ [36], см. (1) в табл. 2. В выражении для $w_{\rm S(VI)}$: ${\rm M}_{{\rm SO}_4^{2^-}}=96~{\rm г/моль}-$ молекулярный вес сульфатов, а 3600 и 10^6- размерные коэффициенты с/ч и мкг/г. Для сравнения на рис. 3 приведены также скорости формирования сульфатов, вычисленные нами по данным вычленения $w_{\rm Mn}$ ге в экспериментах [10]:

$$w_{\rm S(VI)}^* = k_{\rm Mn_Fe} [{\rm Mn(II)}] [{\rm Fe_p}] [{\rm S(IV)}] L {\rm M}_{{\rm SO}_4^{2-}} \times 3600 \times 10^6,$$
 см. пунктир 2. Расчеты $w_{\rm S(VI)}$ и $w_{\rm S(VI)}^*$ выпол-

нялись для T = 298 K, содержания диоксида серы 5 ppb (≈ 13 мкг/м³) и при концентрациях марганца и железа в атмосфере равных, соответственно ≈ 1.7 и 5 нг/м³ [10]).

Из данных рис. З видно, что рост рН (≤3.5) сопровождается увеличением и $w_{S(VI)}$, и $w_{S(VI)}^*$. Причиной служит отмеченный выше рост в капельной фазе содержания HSO_3^- , вызванный смещением равновесия растворимости диоксида серы вправо: см. (2) в табл. 2. При этом темпы роста

 $w_{S(VI)}^*$ с увеличением pH выглядят несколько более высокими. Причиной служит уже отмечавшийся спад растворимости трехвалентного железа по мере увеличения pH и связанное с этим уменьшение w_{Fe} . В результате w_{Mn_Fe} с увеличением pH

приближается к $w_{\text{набл}}$, а вместе с этим $w_{\text{S(VI)}}^*$ становится ближе к $w_{\text{S(VI)}}$. Их величины практически сравниваются при рН ≈ 3.5 , свидетельствуя о пренебрежимо малой роли w_{Mn} в образовании сульфатов.

При рН > 3.5 поведение расчетных кривых 1 и 2 кардинально изменяется. Ход кривой 2 указы-

вает при этом на драматический спад $w^*_{S(\mathrm{VI})}.$ Причиной служит уменьшение скорости инициирования (1. табл. 1) с увеличением рН вследствие уменьшения концентрации Fe(III). Результатом является снижение скорости образования сульфатов. В противовес кривая 1 обнаруживает близость к насыщению скорости формирования сульфатов $w_{S(VI)} \approx 1.4$ мкг м⁻³ ч⁻¹, несмотря на высокие рН. Такое поведение реакции обязано исключительно связыванию ионов трехвалентного железа в комплексы ($FeOH^{2+}$, см. табл. 2). Оставшееся в растворе благодаря этому большее содержание ионов трехвалентного железа, в том числе и в виде Fe(OH)SO₃H⁺ поддерживает скорость инициирования реакции (1) на уровне достаточном, чтобы обеспечить близость к постоянству $w_{S(VI)}$ с ростом рН. Это происходит за счет одновременного прироста с увеличением рН скорости продолжения цепи (10, 11, табл. 1), вызванного ростом растворимости диоксида серы. Все это вновь подтверждает потенциальную значимость каталитической (нефотохимической) реакции с участием переходных металлов в образовании сульфатов в атмосфере при гораздо более высоких рН в сравнении с рассматриваемыми ранее [3, 5, 35].

Для абсолютной величины константы скорости конверсии SO₂ в сульфаты в расчете на газовую фазу находим: $k_{\text{набл SO2 ra3}} = w_{\text{набл}}RTL/P_{\text{SO}_7} =$ $= k_{\text{Ha6II}}^* (\chi^* [\text{Mn}] [\text{Fe}_{\text{p}} \times 10^{-9} / \text{M}_{\text{Mn}})^{1/2} K_{298} H_{\text{SO2} 298} R \times$ $imes TL^{1/2}/10^{-{
m pH}},{
m c}^{-1}.$ Здесь $P_{
m SO},-$ парциальное давление диоксида серы, атм, [Мп] – концентрация марганца в атмосфере $H\Gamma/M^3$, $[Fe_n]$ — концентрация растворенного трехвалентного железа, M_{Mn} = = 55 г/моль — атомный вес марганца, $H_{SO2,298} =$ = 1.23 моль π^{-1} атм $^{-1}$ [36] — константа Генри, характеризующая физическую растворимость диоксида серы при T = 298 K, $R = 8.2 \times 10^{-5}$ м³ атм моль $^{-1}$ град $^{-1}$ — универсальная газовая постоянная и 10^{-9} г/нг — размерный коэффициент. Абсолютная величина $k_{\text{набл SO, газ}}$ определяется при этом в основном кислотностью капель, которая определяет в свою очередь содержание растворенного железа. При характерных для атмосферы Европы концентрационных условиях рН 4.5, $[Mn(II)] \approx 3 \text{ нг/м}^3 \text{ и } [Fe_p] \approx 4 \times 10^{87} \text{ моль/л, нахо-}$ дим $k_{{
m Ha6}{\pi}~{
m SO},~{
m ra3}} \approx 1.5 \times 10^{-5}\,{
m c}^{-1}$. Эта величина почти вчетверо уступает по абсолютной величине эффективной константы скорости образовании сульфатов в реакции с озоном ($k_{\text{на6л_га3_O}_3} = 1.5 \times$ $\times 10^{9} H_{O3_298} P_{O_{3}} H_{SO2_298} K_{I} K_{II} RTL / (10^{-pH})^{2} \approx 4 \times$ $imes 10^{-6} \ {
m c}^{-1}$) даже при близкой к максимальной концентрации озона в тропосфере (30 ppb): O₃ + $+ SO_3^{2-} \rightarrow SO_4^{2-} + O_2$. Здесь 1.5×10^9 л моль $^{-1}$ с $^{-1}$ константа скорости реакции растворенного озона с SO_3^{2-} [37], P_{O_3} — парциальное давление озона (атм), а H_{O3} 298 = 1.1 × 10⁻² моль π^{-1} атм⁻¹ [36] константа Генри, характеризующая растворимость озона при T = 298 K. Проведенные оценки показывают, что скорость реакции окисления диоксида серы молекулярным кислородом в присутствии ионов Mn/Fe не слишком разнится от скорости реакции с участием присутствующего в воздухе в высокой концентрации озона даже при рН 5, что подчеркивает значимость этого процесса в атмосфере и при невысокой кислотности капель. На недооценку этого и других нефотохимических источников сульфата в атмосфере указывалось и в [38]. Результаты моделирования и натурных измерений в цитируемой публикации удалось согласовать только за счет допущения нефотохимического превращения SO₂ в сульфаты в атмосфере с усредненной по году константой скорости $(1-2) \times 10^{-6}$ c⁻¹.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе обобщены данные по кинетике катализа ионами Мп/Fe жидкофазного окисления SO₂ молекулярным кислородом. Приведен механизм жидкофазного окисления SO₂ с участием ионов переходных металлов, удовлетворительно описывающий эти данные. Этот процесс, развивающийся по цепному механизму, характеризуется разветвлением цепей с участием нарабатываемого по ходу промежуточного продукта HSO₅. В этих рамках естественным образом удается истолковать происхождение явления синергизма, т.е. эффекта неаддитивного усиления каталитического действия пары ионов Мп/Fe в образовании сульфатов. Приведены результаты предварительных расчетов участия ионов переходных металлов в этом процессе в атмосфере. По результатам этих расчетов сделан вывод о существенности вклада каталитического действия пары ионов Мп/Fe в образовании сульфатов даже при невысокой кислотности капель и низких концентрациях ионов переходных металлов. Полученные в работе выражения для скорости образования сульфатов можно использовать для расчетов динамики накопления сульфатов в атмосфере в WRF-Chem и других моделях высокого уровня.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект 19-05-50007 (Микромир), а также при финансировании Госзаданий ИНЭП ХФ РАН им. В.Л. Тальрозе (тема ААААА20-120011390097-9).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРА

- 1. *Langner J.*, *Rodhe H*. A global three-dimensional model of the tropospheric sulfur cycle // J. Atmos. Chem. 1991. V. 13. № 3. P. 225–263.
- 2. Warneck P., Mirabel P., Salmon G.A., et al. Review of the activities and achievements of the EUROTRAC subproject HALIPP (Ed. P. Warneck), Heterogeneous and liquid phase processes, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, 1996. P. 7.
- Seinfeld J. H., Pandis S.N., Atmospheric Chemistry and Physics, from Air Pollution to Climate Change. John Wiley & Sons, Hoboken, New Jersey, USA, 2016. 1152 P.
- Feichter J., Kjellstrom E., Rodhe H., et al., Simulation of the tropospheric sulfur cycle in a global climate model // Atmos. Environ. 1996. V. 30. № 10–11. P. 1693–1707.
- Cheng Y.F., Zheng G., Way Ch., Mu Q. Reactive nitrogen chemistry in aerosol water as a source of sulfate during haze events in China // Science Advances. 2016.
 V. 2. № 12. e1601530.

- 6. Wang G.H. Zhang R.Y., Gomes M.E., et al. Persistent sulfate formation from London fog to Chinese haze // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2016. V. 113. № 48. P. 13630–13635.
- Xie Y.Z., Liu Z.R., Wen T.X. et al. Characteristics of chemical composition and seasonal variations of PM2.5 in Shijiazhuang, China: impact of primary emissions and secondary formation // Sci. Total Environ. 2019. V. 677. P. 215–229.
- 8. Zheng G.J., Duan F.K., Su H., et al. Exploring the severe winter haze in Beijing: the impact of synoptic weather, regional transport and heterogeneous reactions.// Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15. № 6. P. 2969–2983.
- 9. *Grell G.A. Peckham S., Schmitz R., McKeen S.A., Frost G.J., Eder B.* Fully coupled "online" chemistry within the WRF model // Atmos. Environ. 2005. V. 39. № 37. P. 6957–6975.
- 10. *Ibusuki T., Takeuchi K.* Sulfur dioxide oxidation by oxygen catalyzed by mixtures of manganese(II) and iron(III) at environmental reaction conditions // Atmos. Envir. 1987. V. 21. № 7. P. 1555–1560.
- 11. *Martin L.R., Good T.W.* Catalyzed oxidation of sulfur dioxide in solution: the iron-manganese synergism // Atmos. Envir. 1991. V. 25A. № 10. P. 2395–2399.
- 12. *Ermakov A.N.*, *Purmal A.P.* Catalysis of HSO₃⁻/SO₃² oxidation by manganese ions // Kinetics and Catal. 2002. V. 43. № 2. P. 249–260.
- 13. *Yermakov A.N.*, *Purmal A.P.* Iron-catalyzed oxidation of sulfite: From established results to a new understanding. *Progr. React. Mech.* 2003. V. 28. P. 189–255.
- 14. *Ермаков А.Н.* О катализе ионами марганца окисления сульфита. Кинетика реакции в избытке ионов металла // Кинетика и катализ. 2021. Т. 62. № 5. С. 518—526.
- 15. *Matsuhisa Y., Goldsmith J.R., Clayton R.N.* Mechanisms of hydrothermal crystallization of quartz at 250 C and 15kbar // Geochim. Cosmochim. Acta. 1978. V. 42. № 2. P. 173–182.
- 16. Farquhar J., Savarino J., Jackson T.L., Thiemens M.H. Evidence of atmospheric sulphur in the Martian regolith from sulphur isotopes in meteorites // Nature. 2000. V. 404. P. 50–52.
- 17. *Mc-Cabe J.R.*, *Savarino J.*, *Alexander B.*, *Gong S.* Isotopic constraints on non-photochemical sulfate production in the Arctic winter // Geophys. Res. Lett. 2006. V. 33. № 5. L05810.
- 18. Alexander B., Park R.J., Jacob, D.J., Gong, S.L. Transition metal-catalyzed oxidation of atmospheric sulfur: global implications for the sulfur budget // J. Geophys. Res. Atmos. 2009. V. 114. D02309.
- Brandt Ch., van Eldik R. Transition Metal-Catalyzed Oxidation of Sulfur(IV) Oxides. Atmospheric-Relevant Processes and Mechanisms // Chem. Rev. 1995. V. 95. P. 119–190.
- 20. *Kuo D.T.F., Kirk D.W., Jia C.Q.* The chemistry of aqueous S(IV)–Fe–O₂ system: State of the art // J. Sulfur. Chem. 2006. V. 27. № 5. P. 461–530.
- 21. Stanbury D.M. Reduction potentials involving inorganic free radicals in aqueous solution // Adv. Inorg. Chem. 1989. V. 33. P. 69–138.
- Berglund J., Fronaeus S., Elding L.I. Kinetics and mechanism for manganese-catalyzed oxidation of sul-

- fur(IV) by oxygen in aqueous solution // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 21. P. 4527–4537.
- 23. *Grgić I., Berčič G.* A Simple Kinetic model for autoxidation of S(IV) oxides catalyzed by iron and/or manganese ions // J. Atmos. Chem. 2001. V. 39. № 2. P. 155–170.
- 24. *Graedel T.E., Weschler C.J.* Chemistry within aqueous atmospheric aerosols and raindrops // Rev. Geophys. 1981. V. 19. № 4. P. 505–539.
- 25. *Matthijsen J., Builtjes P.J.H., Sedlak D.H.* Cloud model experiments of the effect of iron and cooper on tropospheric ozone under marine and continental conditions // Meteorol. Atmos. Phys. 1995. V. 57. № 1. P. 43–60.
- 26. Sedwick P.N., Sholkovitz E.R., Church T.M. Impact of anthropogenic combustion emissions on the fractional solubility of aerosol iron: Evidence from the Sargasso Sea, Geochem // Geophys. Geosyst. 2007. V. 8. № 10. O10O06.
- 27. www.emep.int.
- 28. *Knollenberg R.G.* Techniques for probing cloud microstructure. In: Clouds: Their formation. Optical properties and Effects, Hobbs P.V., Deepak A. eds. P. 15–91, Academic Press, New-York, 1981.
- 29. Coughanowr D.R., Krause F.E. The reaction of SO_2 and O_2 in aqueous solutions of $MnSO_4$ // Ind. Eng. Chem. Fund. 1965. V. 4. No 1. P. 61–66.
- 30. *Ulrich R.K, Rochelle G.T., Prada R.E.* Enhanced oxygen absorption into bisulfite solutions containing transition metal ion catalysts // Chem. Engng Sci. 1986. V. 41. № 8. P. 2183–2191.
- 31. *Barrie L.A.*, *Georgii H.W.* An experimental investigation of the absorption of sulphur dioxide by water drops containing heavy metal ions // Atmos. Environ. 1976. V. 10. № 9. P. 743–749.
- 32. *Huss A.Jr.*, *Lim P.K.*, *Eckert C.A*. Oxidation of aqueous sulfur dioxide. 1. Homogeneous manganese(II) and iron(III) catalysis at low pH // J. Phys. Chem. 1982. V. 86. № 21. P. 4224–4228.
- 33. *Schwartz S.E., Freiberg J.E.* Mass-transport limitation to the rate of reaction of gases in liquid droplets: Application to oxidation of SO₂ in aqueous solutions // Atmos. Environ. 2007. V. 15. № 7. P. 1129–1144.
- 34. *Grgić I., Hudnik V., Bizjak M. Levec J.* Aqueous S(IV) oxidation—I. Catalytic effects of some metal ions. Atmos. Envir. 1991. V. 25A. № 8. P. 1591–1597.
- 35. *Liu T., Clegg S.L., Abbatt J.P.D.* Fast oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide in deliquesced aerosol particles // Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A. 2020.V. 117. № 3. P. 1354–1359.
- 36. Herrmann H., Ervens B., Jacobi H.-W., Wolke R., Nowacki P., Zellner R. CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for troposheric chemistry // J. Atmos. Chem. 2000. V. 36. № 3. P. 231–284.
- 37. *Hoffman M.R.* On the kinetics and mechanism of oxidation of aquated sulfur dioxide by ozone // Atmos. Envir. 1986. V. 20. № 6. P. 1145–1154.
- 38. *Kasibhatla P., Chameides W.L., and St. John J.*, A three-dimensional global model investigation of seasonal variations in the atmospheric burden of anthropogenic sulfate aerosols, J. Geophys. Res., 1997. 102 (D3). P. 3737–3759.

Dynamics of Sulfate Formation in Atmospheric Droplet Phase with the Participation of Transient Metal Ions

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

¹Institute of Energy Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences, Leninskii pr. 38, korp. 2, Moscow, 119334 Russia ²Marchuk Institute of Numerical Mathematics, Russian Academy of Sciences, ul. Gubkina 8, Moscow, 119333 Russia *e-mail: polclouds@yandex.ru **e-mail: ezmakr2010@yandex.ru

Laboratory data on the kinetics of aqueous-phase oxidation of SO_2 with dissolved oxygen in the presence of Mn/Fe ions are summarized in relation to the modeling of sulfate formation in the atmosphere. The empirical expressions available in the literature for the speed of this process have been found not to reproduce the data of physical modeling. A mechanism of liquid-phase oxidation of SO_2 with the participation of Mn/Fe ions satisfactorily describing experimental data is discussed. This chain-catalytic process involves free ion-radicals and is characterized by branching chains. This framework allows the phenomenon of synergism (the effect of the well-known nonadditive enhancement of the catalytic action of a pair of these ions) to be naturally interpreted. We present preliminary estimates for the sulfate production in atmospheric droplet moisture, indicating a significant contribution of catalytic (nonphotochemical) formation of sulfates even with low acidity of droplet moisture and relatively low concentrations of Mn/Fe ions.

Keywords: atmosphere, droplet moisture, sulfur dioxide, transition metal ions, synergism, branching of chains