

УДК 551.511.32+551.516.6

О МЕХАНИЗМЕ ОКИСЛЕНИЯ ДИОКСИДА СЕРЫ В ОБЛАЧНЫХ КАПЛЯХ

© 2023 г. А. Н. Ермаков^{a, **}, А. Е. Алоян^b, В. О. Арутюнян^b, Г. Б. Прончев^{a, *}

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

^bИнститут вычислительной математики им. Г.И. Марчука РАН, ул. Губкина, д. 8, Москва, 119333 Россия

*e-mail: polclouds@yandex.ru

**e-mail: ezmakr2010@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.04.2023 г.

После доработки 25.05.2023 г.

Принята к публикации 26.06.2023 г.

В работе приводятся данные натурных экспериментов о динамике окисления SO₂ в облачных каплях. Наблюдаемое в экспериментах быстрое окисление SO₂ молекулярным кислородом отнесено в данной работе к каталитическому действию пары ионов марганца и железа в каплях. При этом неоднородное по спектру капель их действие, приписанное в экспериментах лишь выщелачиванию ионов этих металлов из крупных частиц грубодисперсного минерального аэрозоля, обусловлено также переходом реакции окисления в разветвленный режим. Полученные результаты указывают, что выявленный в облачных каплях разветвленный режим каталитического окисления SO₂ следует рассматривать в качестве нового и значимого источника сульфатов в атмосфере. С этим процессом необходимо считаться при рассмотрении как бюджета сульфатов в глобальной атмосфере, так и их влияния на климат.

Ключевые слова: атмосфера, облачные капли, изотопный состав, ионы марганца и железа, разветвленный режим реакции

DOI: 10.31857/S000235152305005X, **EDN:** PMVPGN

ВВЕДЕНИЕ

Сульфаты в глобальной атмосфере оказывают прямое и косвенное воздействие на радиационный режим атмосферы и климат [Kulmala et al., 2000; Andreae et al., 2005]. Более их половины образуется при окислении диоксида серы в атмосфере, в том числе в капельной фазе. Эти гетерофазные внутриоблачные реакции окисления диоксида серы играют важную роль в самоочищении атмосферы (кислотные дожди и др.) [Seinfeld and Pandis, 2016]. При этом образование сульфатов в каплях облаков связывается в основном с захватом из воздуха H₂O₂ и O₃ [Seinfeld and Pandis, 2016]. Наряду с этим рассматриваются и темновые (нефотохимические) механизмы образования сульфатов в каплях [Warneck et al., 1996; Zheng et al., 2015; Cheng et al., 2016; Wang et al., 2016; Xie et al., 2019]. В их числе мало изученные каталитические маршруты окисления SO₂ молекулярным кислородом в присутствии ионов переходных металлов (ПМ) [Alexander et al., 2009]. Вклад этих процессов в образование сульфатов в глобальной атмосфере остается, однако, не ясным. На их недооценку в глобальном распределении SO₂ в атмосфере сообщалось в [Feichter et al.,

1996, Fomba et al., 2013] и других работах. В [Berglen, 2004] с применением модели OsloCTM2 в противовес этому сообщалось, что время окисления SO₂ в каталитических процессах составляет около 50 суток, что указывает на незначительную их роль в атмосфере. В последние годы участились сообщения об эпизодах аномально быстрой наработки сульфатов, образующихся в каталитических процессах (десятки мкг м⁻³ ч⁻¹) в атмосферном аэрозоле [Zheng et al., 2015; Cheng et al., 2016; Wang et al., 2016; Xie et al., 2019]. В [Alexander et al., 2009] их образование в глобальной атмосфере рассматривалось с применением трехмерной модели GEOS-Chem, с использованием данных лабораторного моделирования по кинетике каталитических процессов в растворах (далее в bulk условиях/опытах). В качестве ионов ПМ в [Alexander et al., 2009] рассматривались наиболее активные в их ряду: ионы Mn²⁺ и Fe³⁺ [Coughanowr and Krause, 1965; Ibusuki and Takeuchi, 1987; Martin and Good, 1991; Grgić et al., 1991; Berglund et al., 1993]. Рассчитанные концентрации SO₂ и сульфатов в [Alexander et al., 2009] оказались, однако в разы выше в сравнении с данными мониторинга [Harris et al., 2013]. Подчеркнем, что и в GEOS-Chem, и в WRF-Chem [Wang et al., 2016; Grell et al.,

2005], а также в других атмосферных моделях механизм каталитических превращений SO_2 в каплях в явном виде не рассматривался. Вместо этого использовались полученные в bulk опытах при раздельном (w_{Mn} , w_{Fe}) или совместном ($w_{\text{Mn_Fe}}$, моль $\text{л}^{-1} \text{с}^{-1}$) нахождении ионов этих металлов эмпирические выражения для скоростей каталитических реакций [Ibusuki and Takeuchi, 1987]. Такой подход, позволивший сократить вычислительные ресурсы, встречает серьезные возражения [Ermakov and Purmal, 2002; Ермаков, 2022]. Из виду упускалась также возможность активации каталитического действия ионов ПМ захватом из воздуха H_2O_2 , а в дневное время радикалов OH , HO_2 или поглощения излучения Солнца [Warneck et al., 1996; Herrmann et al., 2000]. Цель данной работы – основываясь на результатах исследований авторов механизма каталитических реакций с участием ионов ПМ [Ermakov and Purmal, 2002; Ерёмина и др., 2017] и используя данные натурных экспериментов [Laj et al., 1997, Sedlak et al., 1997; Harris et al., 2013] выявить особенности динамики таких процессов в облачных каплях в атмосфере.

ПРЕДВАРИТЕЛЬНЫЕ СВЕДЕНИЯ

О доминирующем участии в окислении диоксида серы процессов в капельной фазе с участием пероксида водорода и озона (до $\approx 80\%$) свидетельствуют результаты 3D моделирования (OsloCTM2, NCAR CCM3, GLOMAP и др.) глобального распределения в атмосфере диоксида серы. Прямо на участие пероксида водорода (H_2O_2) в окислении диоксида серы в каплях облаков указывают данные кампании Great Dun Fell, UK [Laj et al., 1997, Sedlak et al., 1997]. В этих экспериментах сообщалось о корреляции между приростом нормированной на концентрацию трассера (ионы Na_{aq}^+) концентраций сульфатов и растворенной H_2O_2 . При этом отмечалась также изменчивость концентраций валентных форм ионов железа ($\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$) в каплях при колебаниях состава воздуха или изменении времени суток (уровня инсоляции), что косвенно говорит об участии ионов металла в каталитических превращениях SO_2 [Behra et al., 1990].

Непосредственно о причастности ионов ПМ к образованию сульфатов в атмосфере говорят данные контроля изотопного состава в них атомарного кислорода ($\Delta^{17}\text{O}$) в мало обводненных частицах аэрозоля (*deliquesced particles*) [McCabe et al., 2006]. Подтверждением служат и данные натурных опытов контроля изотопного состава атомов серы ($\Delta^{34}\text{S}$) в диоксиде серы и сульфатах в облачных каплях в фоновом районе в кампаниях Febuko и Hill Cap Cloud Thuringia (НССТ-2001 и

НССТ-2010) [Harris et al., 2013]. Ветры юго-западного направления в горах Тюрингского Леса, проходя через три метеостанции, пересекают горный хребет с юго-востока на северо-запад, что нередко сопровождается образованием орографических облаков над Schmücke (937 м над уровнем моря). При этом наветренная станция Goldlauter (605 м над уровнем моря) располагается примерно в 3 км к юго-западу от станции Schmücke, а подветренная станция Gehlberg (732 м над уровнем моря) – примерно в 3 км к северо-востоку от Schmücke. Пробы для анализа изотопов серы в НССТ-2010 отбирались как для случаев возникновения облаков, так и в безоблачный период. Данные НССТ-2010 прямо указали, что в отдельных эпизодах основная часть сульфатов в каплях облаков образуется именно с участием ПМ.

Отметим, что контроль изотопного состава реагентов и продуктов с целью выявления природы маршрутов образования сульфатов в атмосфере имеет историю. Так, в [Gröner and Hoppe, 2006; Winterholler, 2008] сообщалось о различиях содержания ^{34}S в SO_2 и сульфатах в воздухе, свидетельствующих о фракционировании изотопов при конверсии: $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ в атмосфере. Эти различия прослеживаются при сравнении данных об изотопном составе диоксида серы и сульфатов, как в фоновых, так и в урбанизованных районах. Фракционирование изотопов при конверсии $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ наблюдается и по данным лабораторных опытов. Так, при окислении SO_2 в растворах, содержащих H_2O_2 или O_3 , наблюдается обогащение сульфата изотопом ^{34}S , а изотопный состав диоксида серы, прошедшего через раствор, напротив, обогащается легким изотопом ^{32}S . В отличие от этого при окислении SO_2 молекулярным кислородом наблюдается образование сульфатов, обедненных изотопом ^{34}S [Harris et al., 2012a]. При этом SO_2 обогащается изотопом ^{34}S , что позволяет дифференцировать каналы окисления диоксида серы и в каплях облаков. При $T \approx 293 \text{ K}$, например, найденные в лабораторных условиях величины изменений соотношения содержания тяжелого ^{34}S и легкого ^{32}S изотопов ($\Delta^{34}\text{S}$) при окислении диоксида серы H_2O_2 , O_3 , а также молекулярным кислородом составили по данным [Harris et al., 2012a], соответственно: $\alpha_{\text{aq_H}_2\text{O}_2} \approx \alpha_{\text{aq_O}_3} = 1.0167$ и $\alpha_{\text{aq_R}} = 0.9894$. Здесь R служит обозначением процесса окисления SO_2 молекулярным кислородом с участием свободных радикалов (R).

ДАнные МОНИТОРИНГА И ИХ АНАЛИЗ

H_2O_2 и O_3 в окислении диоксида серы

Наблюдение $\Delta^{34}\text{S}$ при прохождении примесью SO_2 ($\approx 0.1 \text{ ppb}$) облака с наветренной к подветренной

ной стороне показало, что участие H_2O_2 и O_3 в окислении диоксида серы доминируют лишь в первом (ночном) эпизоде [Harris et al., 2013]. Во втором ночном (FCE 11.2) и третьем (FCE 11.3), сочетающем ночь и день эпизодах, данные контроля $\Delta^{34}\text{S}$ в диоксиде серы свидетельствуют об определяющем участии молекулярного кислорода в окислении примеси SO_2 [Harris et al., 2013]. Ниже нами рассматриваются данные ночного эпизода (FCE 11.2). Их выбор исключает из рассмотрения влияние на глубину окисления SO_2 процессов захвата из газа дневных радикалов OH , а также их генерации при фотолизе в каплях H_2O_2 и др.

Усредненное по времени (≈ 7 ч) изменение изотопного состава атомов серы в прошедшей ($_{\text{dw}}$) через облако примеси диоксида серы при $T \approx 280$ К и близкой к 100% относительной влажности воздуха с поправкой на разбавление воздушных масс между точками контроля (опыты с трассером SF_6) составило $\Delta^{34}\text{S}_{\text{dw}} = 0.04558$. В то же время контроль $\Delta^{34}\text{S}$ в диоксиде серы приходящем с наветренной стороны ($_{\text{upw}}$) дает: $\Delta^{34}\text{S}_{\text{upw}} = 0.044$. Налицо обогащение тяжелым изотопом ^{34}S в прошедшей через облако доле примеси диоксида серы [McCabe et al., 2006; Alexander et al., 2009], которое свидетельствует об участии в окислении SO_2 в каплях молекулярного кислорода. Действительно, ожидаемое изменение $\Delta^{34}\text{S}$ в тех же условиях при окислении диоксида серы пероксидом водорода (≈ 0.01 ppb [Harris et al., 2013]) сопровождалось бы: $\Delta^{34}\text{S}_{\text{dw, H}_2\text{O}_2} = \Delta^{34}\text{S}_{\text{upw}} \exp((\alpha_{\text{H}_2\text{O}_2} - 1) \ln(f)) = 0.04257$ [McCabe et al., 2006; Alexander et al., 2009], что ниже, чем в приходящем SO_2 с наветренной стороны. Сравнение $\Delta^{34}\text{S}_{\text{dw}}$ и $\Delta^{34}\text{S}_{\text{dw, H}_2\text{O}_2}$ свидетельствует о практическом неучастии пероксида водорода в окислении диоксида серы в ночном эпизоде FCE 11.2. При этом причины “инертности” H_2O_2 в эпизоде FCE 11.2 остаются, однако неясными, в виду высокой растворимости пероксида водорода и его выраженной реакционной способности в отношении компонентов растворенного в каплях SO_2 [Herrmann et al., 2000]. Не участвует в окислении SO_2 в данном эпизоде и захватываемый из воздуха озон. Причинами служат низкие концентрации активного в отношении озона компонента растворенного диоксида серы – аниона SO_3^{2-} при $\text{pH} \approx 3.8$, а также невысокая растворимость O_3 [Herrmann et al., 2000]. Подытоживая, можно утверждать, что регистрируемая по изменению изотопного состава конверсия диоксида серы в каплях ночного облака (FCE-11.2) осуществляется исключительно молекулярным кислородом и при участии в процессе свободных радикалов.

Несущественная роль NO_3

Наряду с генерацией последних в процессах с участием ионов железа и компонентов растворенного SO_2 [van Eldik et al., 1992], следует считать также с захватом каплями “ночных” радикалов NO_3 и газовых молекул H_2O_2 . Невысокая реакционная способность NO_3 в отношении SO_2 , CO , H_2S и др. отличает их от дневных радикалов OH . В ночное время $[\text{NO}_3]$ даже над фоновой местностью может достигать на два-три порядка больших значений, чем $[\text{OH}]$ в дневное время ($\approx 2 \times 10^6 \text{ см}^{-3}$ [Mauldin et al., 1997; Herrmann et al., 2000]). Реакция переноса электрона от HSO_3^- (компонента растворенного SO_2) к NO_3 ($\text{NO}_3^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{NO}_3^- + \text{SO}_3^- + \text{H}^+$) [Бердников и Бажин, 1970], напротив, быстра, что говорит о потенциально быстром инициировании в каплях. Для оценки участия NO_3 в этом процессе необходимо считаться, однако, с конкуренцией образования/расходования NO_3 в газе и процессом их увода в капельную фазу. Ключевой является конкуренция процессов распада частиц $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{g})}$ ($\text{N}_2\text{O}_{5(\text{g})} + \text{M} \rightarrow \text{NO}_{3(\text{g})} + \text{NO}_{2(\text{g})}$, τ_p) и их растворения ($\tau_{\text{рас}}$) завершающегося быстрым гидролизом: $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{aq})} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{NO}_{2(\text{aq})}^- + \text{NO}_{3(\text{aq})}^- + 2\text{H}^+_{(\text{aq})}$. Здесь ($_{\text{g}}$) и ($_{\text{aq}}$) указывает на принадлежность рассматриваемых компонентов к газовой и конденсированной фазам. Для капель малых размеров, преобладающим оказывается растворение $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{g})}$, т.е. “бесполезная” гибель $\text{NO}_{3(\text{g})}$. Критическим является размер капель: $r_{\text{кр}} \geq 3\alpha\omega L/4\tau_{\text{рас}} \geq 4$ мкм. Здесь α – коэффициент аккомодации (3.7×10^{-3} [Herrmann et al., 2000]), ω – средняя тепловая скорость молекул $\text{N}_2\text{O}_{5(\text{g})}$, см/с, а L – объемное содержание капельной влаги в воздухе $\text{см}^3(\text{aq})/\text{см}^3(\text{gas})$. Отметим в этой связи, что изучение проб ядер конденсации и капельной влаги в облаке с использованием сканирующей электронной микроскопии (scanning electron microscopy), масс-спектрометрии вторичных ионов нанометрового размера (nanoscale secondary ion mass spectrometry) и других методов в [Harris et al., 2013] показало, что каталитическое окисление протекает исключительно на обводненных частицах грубодисперсного минерального аэрозоля естественного происхождения. Эти частицы, как, оказалось, служат источниками ионов ПМ в каплях в эпизоде FCE-11.2, что подтвердили результаты и недавних независимых наблюдений их выщелачивания [Harris et al., 2012b]. Поскольку, однако, доля содержания капельной влаги на этих частицах (≥ 3 мкм) не превышает 1% общей водности облака [Harris et al., 2013] (см. сплошную линию 1 на рис. 1), то ролью NO_3 в инициировании каталитической реакции окисления SO_2 можно, по-видимому, пренебречь.

Решающая роль молекулярного кислорода в образовании сульфатов

В ускорении каталитической конверсии $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ в облаке могут участвовать и захваченные из воздуха молекулы пероксида водорода, что также способствует росту скорости инициирования каталитической реакции ($\text{H}_2\text{O}_2 + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{OH}$ [Herrmann et al., 2000]). Однако данные наших расчетов с использованием редуцированного (укороченного) механизма (модель CHEMWG [Laj et al., 1997]) этого предположения не подтвердили. Их результаты показали, что большая часть H_2O_2 в каплях расходуется в реакции с компонентами растворенного SO_2 , а основным каналом генерации радикалов выступает реакция $\text{HSO}_5^- + \text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{SO}_4^-$ ((9), см. табл. 1) [Herrmann et al., 2000]. Этот результат согласуется и с данными независимых расчетов динамики атмосферных химических реакций в фоновой местности [Tilgner et al., 2013] с использованием полного механизма CAPRAM 3.0i, но противоречит приводимым выше данным о неучастии H_2O_2 в окислении SO_2 в FCE-11.2 [Harris et al., 2013]. Подытоживая, приходим к выводу о решающей роли в образовании сульфатов в ночном эпизоде FCE-11.2 реакций радикалов и молекулярного кислорода в каплях и корректности использования величины α_{aq_R} для расчетов $\Delta^{34}\text{S}$. Возвращаясь к приросту $\Delta^{34}\text{S}$ в диоксиде серы, наблюдавшемуся в данном эпизоде FCE-11.2, будем иметь $\Delta^{34}\text{S}_{\text{dw}_R} = \Delta^{34}\text{S}_{\text{upw}} \times \exp((\alpha_{\text{aq}_\text{Fe}} - 1)\ln(f)) = 0.045$. Здесь по данным [Harris et al., 2012a] принято, что $\alpha_{\text{aq}_R} = \alpha_{\text{aq}_\text{Fe}} = 0.9894$, а $f = 0.13$ [Harris et al., 2013]. Рассчитанная здесь величина $\Delta^{34}\text{S}_{\text{dw}_R}$ находится в неплохом согласии с данными натурных измерений (0.0458) и свидетельствует о близкой к 100% конверсии $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ в облаке по каталитическому маршруту с участием молекулярного кислорода и ионов переходных металлов.

Оценки скорости жидкофазного окисления

Выше подчеркивалось, что доля влаги, в которой протекает каталитическая реакция, на обводненных частицах грубодисперсного минерального аэрозоля не превышает 1% (см. сплошную линию на рис. 1). Это значит, что процесс окисления SO_2 на этих частицах должен осуществляться очень быстро, что подтверждает, казалось, сообщавшееся в [Harris et al., 2013] значение величины коэффициента реакционного захвата каплями SO_2 ($\gamma_{\text{SO}_2} = 0.1$). Для скорости каталитической реакции в расчете на газовую фазу по этим данным будем иметь: $W_{\text{S(VI)}_{\text{атм}}} = \gamma_{\text{SO}_2} [\text{SO}_2] \bar{w}_{\text{SO}_2} 3L/4r$, где r – радиус обводненных частиц, а \bar{w}_{SO_2} – средняя скорость мо-

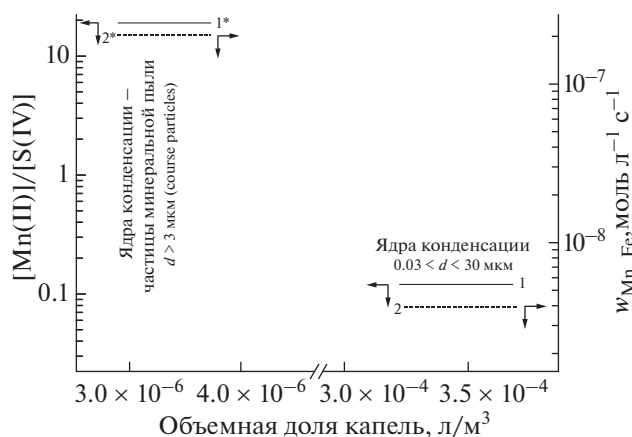


Рис. 1. Влияние объемной доли влаги в частицах орographicического облака при $\text{pH} \approx 3.8$, $T = 280 \text{ K}$ и $P_{\text{SO}_2} \approx 0.1 \text{ ppb}$ (кампания HCCT-2010) на соотношение концентраций ионов Mn^{2+} и S(IV) (ось слева) и скорость каталитической реакции w_{Mn_Fe} окисления диоксида серы в каплях (ось справа).

лекул SO_2 , см/с. Здесь $\text{S(IV)} \approx \text{SO}_{2(\text{aq})} + \text{HSO}_3^-$ – суммарное содержание (моль/л) компонентов растворенного диоксида серы при $\text{pH} \approx 3.8$. Принимая по данным этой публикации $r \approx 5 \text{ мкм}$ и $L \approx 4 \times 10^{-9} (4 \times 10^{-9} \text{ м}^3 (\text{aq})/\text{м}^3 \text{ воздуха})$, находим: $L/r \approx 8 \times 10^{-6} \text{ см}^{-1}$ и $W_{\text{S(VI)}_{\text{атм}}} \approx 10^8 \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$. Для времени жизни SO_2 в атмосфере в отношении реакционного захвата каплями будем иметь: $\tau_{\text{SO}_2} = [\text{SO}_2]/W_{\text{S(VI)}_{\text{атм}}} \approx 70 \text{ с}$. Рассчитанная таким образом величина τ_{SO_2} указывает на экстремально высокую активность ионов Mn/Fe , но оказывается \approx на 4 порядка меньшей, чем заимствованная выше из [Berglen et al., 2004]. Для скорости реакции в капельной фазе по данным о γ_{SO_2} [Harris et al., 2013] будем иметь: $w_{\text{S(VI)}_{\text{атм}_\text{aq}}} = W_{\text{S(VI)}_{\text{атм}}} \cdot 10^6/N_a L \times 10^3 \approx 7 \times 10^{-5} \text{ моль л}^{-1} \text{ с}^{-1}$, где N_a – число Авогадро, а 10^6 и 10^3 – размерные коэффициенты $\text{см}^3/\text{м}^3$ и $\text{л}/\text{м}^3$. Столь высокая скорость жидкофазного окисления при относительно невысоких концентрациях Mn/Fe и низком содержании SO_2 вызывает сомнения. Ниже приводится расчет величины $w_{\text{S(VI)}_{\text{атм}_\text{aq}}}$, опирающийся на результаты прямых опытов по динамике каталитической реакции в bulk условиях. С этой целью воспользуемся известным выражением для скорости каталитической реакции: $w_{\text{Mn}_\text{Fe}} = k_{\text{Mn}_\text{Fe}} [\text{S(IV)}]$ [Ibusuki and Takeuchi, 1987]. Здесь $k_{\text{Mn}_\text{Fe}} = 3.7 \times 10^7 [\text{Mn(II)}][\text{Fe(III)}]/(10^{-\text{pH}})^{-0.74} \text{ с}^{-1}$ – наблюдаемая константа скорости реакции. Концентрации ионов Mn/Fe в каплях найдем по данным об усредненном их содержании по эпизоду: 0.24 и 4 нг/м³, соответственно. Содержание капельной влаги на крупных частицах в соответствии с [Harris et al., 2013] примем равным 1% от общего его содержания ($3.7 \times 10^{-4} \text{ см}^3/\text{м}^3$), т.е.

Таблица 1. Механизм катализа ионами марганца окисления сульфита ($\mu \approx 0$)

№	Реакция	Константа скорости, л моль ⁻¹ с ⁻¹
1	$\text{Fe}(\text{OH})\text{SO}_3\text{H}^+ \rightarrow \text{Fe}^{2+} + \text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	*0.2
2	$\text{SO}_3^- + \text{O}_2 \rightarrow \text{SO}_5^-$	2.5×10^9
3a	$\text{SO}_5^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{HSO}_5^- + \text{SO}_3^-$	3.4×10^3
3b	$\text{SO}_5^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_4^- + \text{H}^+$	2×10^2
4	$\text{SO}_4^- + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{SO}_4^{2-} + \text{SO}_3^- + \text{H}^+$	7.5×10^8
5a	$\text{SO}_5^- + \text{SO}_5^- \rightarrow \text{SO}_4^- + \text{SO}_4^- + \text{O}_2$	8.7×10^7
5b	$\text{SO}_5^- + \text{SO}_5^- \rightarrow \text{S}_2\text{O}_8^{2-} + \text{O}_2$	1.3×10^7
6	$\text{HSO}_5^- + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{SO}_4^{2-} + 3\text{H}^+$	** 10^7
7	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_5^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Fe}^{3+} + \text{HSO}_5^-$	3.2×10^6
8	$\text{Fe}^{2+} + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^{2-}$	3.0×10^8
9	$\text{Fe}^{2+} + \text{HSO}_5^- \rightarrow \text{Fe}^{3+} + \text{SO}_4^- + \text{OH}^-$	3.5×10^4
10	$\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_5^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{***Mn(III)} + \text{HSO}_5^-$	10^8
11a	$\text{Mn(III)} + \text{****SO}_{2(\text{aq})} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O} + \text{H}^+$	$\approx 3 \times 10^5$
11b	$\text{Mn(III)} + \text{HSO}_3^- \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{SO}_3^- + \text{H}_2\text{O}$	$\approx 10^6$
12	$\text{Mn(III)} + \text{SO}_5^- \xrightarrow{\text{H}^+} \text{Mn(IV)} + \text{HSO}_5^-$	$\approx 10^8$
13	$\text{Mn(III)} + \text{Mn(III)} \rightarrow \text{Mn}^{2+} + \text{Mn(IV)}$	$\approx 10^5$
14	$\text{Mn}^{2+} + \text{HSO}_5^- \rightarrow \text{Mn(III)} + \text{SO}_4^-$	≈ 15
15	$\text{Mn}^{2+} + \text{SO}_4^- \rightarrow \text{Mn(III)} + \text{SO}_4^{2-}$	2×10^7

* Константа скорости 1-го порядка.

** Константа скорости 3-го порядка.

*** MnOH^{2+} .

**** H_2SO_3 .

$\approx 4 \times 10^{-6}$ л/м³ (см. рис. 1). При $T \approx 280$ К и $\text{pH} \approx 3.8$ (≤ 4.2 [Ibusuki and Takeuchi, 1987]) будем иметь отсюда: $k_{\text{Mn-Fe}} \approx 3 \cdot 10^{-2}$ с⁻¹ и $w_{\text{Mn-Fe}} = k_{\text{Mn-Fe}} [\text{S(IV)}] \approx 3 \times 10^{-9}$ моль л⁻¹с⁻¹. Рассчитанная по данным bulk опытов величина $w_{\text{Mn-Fe}}$ в пересчете на газовую фазу намного уступает приводимой выше $W_{\text{S(VI)-атм.}}$, что ставит под сомнение не только значение реакционного коэффициента захвата SO_2 [Harris et al., 2013]. Полученная нами величина $w_{\text{Mn-Fe}}$ хотя и превышает скорость окисления SO_2 с участием пероксида водорода: $w_{\text{H}_2\text{O}_2} = k_{\text{H}_2\text{O}_2} [\text{H}_2\text{O}_2][\text{HSO}_3^-] \approx 10^{-9}$ моль л⁻¹ с⁻¹, но вопреки сказанному в [Harris et al., 2013] говорит о потенциально значимом участии пероксида водорода в окислении HSO_3^- в этом эпизоде. Здесь $k_{\text{H}_2\text{O}_2} =$

$= 7.45 \times 10^7 \times 10^{-\text{pH}}$ л моль⁻¹с⁻¹ – константа скорости реакции $\text{H}_2\text{O}_2 + \text{HSO}_3^-$ [Betterton and Hoffman, 1988] в выражении для $w_{\text{H}_2\text{O}_2}$, а $[\text{H}_2\text{O}_2]$ и $[\text{HSO}_3^-]$ – концентрации пероксида водорода и компонента растворенного SO_2 в каплях облака.

Влияние других переходных металлов

Обсуждаемые противоречия между каталитической активностью ионов Mn/Fe по данным контроля глубины окисления по $\Delta^{34}\text{S}$ и результатам исследований кинетики реакции в bulk условиях удалось в [Harris et al., 2013] снять привлекая к рассмотрению каталитические реакции окисления SO_2 с участием ионов других обнаруживае-

мых в облачных каплях ПМ (Cu^{2+} , Ni^{2+} , Zn^{2+} , Ti , V , Cr). Таким образом, удалось “связать” до ~60% окисляемого в облаке диоксида серы. Для скорости каталитического процесса с участием этих ионов ПМ будем иметь: $w_{\text{ПМ}} = 0.6 w_{\text{S(VI)_{атм.}_{ақ}}} \approx 4 \times 10^{-5}$ моль $\text{л}^{-1}\text{с}^{-1}$. Отсюда для наблюдаемой константы скорости процесса находим: $k_{\text{набл}} = w_{\text{ПМ}}/[\text{HSO}_3^-] \approx 400 \text{ с}^{-1}$, а для квадрата суммы произведений концентраций ионов ПМ в выражении для $w_{\text{ПМ}}$ будем иметь: $(\Sigma[\text{ПМ}])^2 = k_{\text{набл}}/(3.7 \times 10^7(10^{-\text{pH}})^{-0.74}) \approx 2 \times 10^{-8}$ моль²/л². Принимая во внимание содержание капельной фазы на крупных частицах [Harris et al., 2013] и найденную нами величину $(\Sigma[\text{ПМ}])^2$ приходим к выводу, что общее содержание ПМ в атмосфере на два порядка превосходит их аналитически определенное значение (≈ 6 нг/м³). Отметим, что в оценках $(\Sigma[\text{ПМ}])^2$ использовалось значение $k_{\text{Mn,Fe}}$ при $T = 298$ К. При $T = 280$ К, отвечающей условиям натуральных экспериментах, значение этой константы скорости снижается почти на порядок величины. Сомнение вызывает и само использование для расчетов $w_{\text{ПМ}}$ выражения для $w_{\text{Mn,Fe}}$. Укажем в этой связи, что наблюдаемый катализ окисления растворов диоксида серы ионами Ni(II) и V(II) , например, по данным [Brandt and Elding, 1998], всецело обусловлен загрязненностью препаратов никеля и ванадия примесями железа. При этом эффект добавок ионов меди в данной реакции в заметной мере проявляет себя лишь в гораздо менее кислых растворах (pH 6) [Grgić et al., 1991]. Катализ же ионами Cr при рассматриваемых значениях pH (≈ 3.8) также невозможен [Brandt and Elding, 1998].

Эффект усиления парного действия ионов Mn/Fe

С чем на самом деле связано рассматриваемое здесь расхождение данных натуральных экспериментов о динамике конверсии $\text{SO}_2 \rightarrow \text{SO}_4^{2-}$ по $\Delta^{34}\text{S}$ с результатами опытов по кинетике каталитической реакции с участием ионов Mn/Fe в bulk условиях [Ibusuki and Takeuchi, 1987; Martin and Good, 1991]? Причиной выступает недостаток знаний о механизме каталитического действия пары этих ионов и, как результат, некорректное применение заимствованного из литературы [Ibusuki and Takeuchi, 1987] выражения для $w_{\text{Mn,Fe}}$ при расчетах скорости окисления SO_2 в капельной фазе облака. Рассмотрение нами механизма действия этих ионов металлов показало, что эффект усиления их парного действия (синергизм) связан с усилением ионами марганца каталитического действия ионов железа [Ermakov and Purmal, 2002, Ерёмина и др., 2017]. При этом кажущаяся активность не активных самих по себе ионов марганца [Ermakov and Purmal, 2002] обусловлена

ускорением медленных стадий продолжения цепи (3а, 3б), см. табл. 1, а также смещением распределения ионов примесного железа по зарядовым формам ($[\text{Fe(III)}]/[\text{Fe(II)}]$) в пользу каталитически активной формы Fe(III) — участника инициирования реакции (см. реакцию (1) в табл. 1).

В рамках механизма каталитического процесса с участием ионов Mn/Fe , приведенного в табл. 1, в [Ermakov and Purmal, 2002, Ерёмина и др., 2017] удалось достигнуть количественного согласия почти всех имеющихся опытных данных по физическому моделированию каталитического окисления диоксида серы в bulk опытах в присутствии ионов железа и марганца. Необъяснимыми оставались, однако, результаты новых экспериментов по лабораторному моделированию динамики каталитической реакции в увлажненных аэрозольных частицах (*deliquesced aerosol particles*), проведенных в смоговых камерах (smog chambers) и указавших на аномально высокие $w_{\text{S(VI)_{атм.}}}$ [Wang et al., 2016, Liu et al, 2020; Zhang et al., 2021]. Важной особенностью этих опытов является большой избыток ионов марганца над содержанием в каплях S(IV) ($\alpha = [\text{Mn}^{2+}]/[\text{S(IV)}] \gg 1$). В экспериментах [Zhang et al., 2021], например, опыты при $\text{pH} \leq 1.5$ проводились при $\alpha \approx 10^6$.

Разветвленный режим катализа

Недавно в [Ermakov и др., 2023] нами сообщалось о новом (разветвленном) режиме катализа ионами марганца окисления S(IV) , реализующемся в условиях избытка ионов металла над S(IV) . Определяющую роль в динамике процесса в этом режиме, как оказалось, играет разветвление цепей с участием ионов марганца и нарабатываемого по ходу реакции промежуточного продукта — HSO_5^- (см. реакцию (14) в табл. 1).

Взамен утрачиваемого в реакции разветвления одного активного центра HSO_5^- возникает два новых переносчика цепи: Mn(III) и SO_4^- . Вызванный этим рост скорости их генерации сопровождается увеличением концентраций переносчиков цепи и HSO_5^- , а вместе с этим и подъем $w_{\text{Mn,Fe}}$. С расходом HSO_5^- в разветвлении цепей конкурирует параллельная реакция: $\text{HSO}_5^- + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+ \rightarrow 2\text{HSO}_4^- + \text{H}^+$ (см. реакцию (6) в табл. 1).

В условиях преобладания первой из них ($\alpha \gg 1$ и $\text{pH} > 3$) процесс окисления SO_2 переходит в разветвленный режим, что сопровождается наблюдаемым в опытах [Wang et al., 2016, Liu et al, 2020; Zhang et al., 2021] подъемом $w_{\text{Mn,Fe}}$ с ростом $[\text{Mn}^{2+}]$ и pH. Напротив, при преимущественном протекании реакции (6), т.е. в условиях низких α

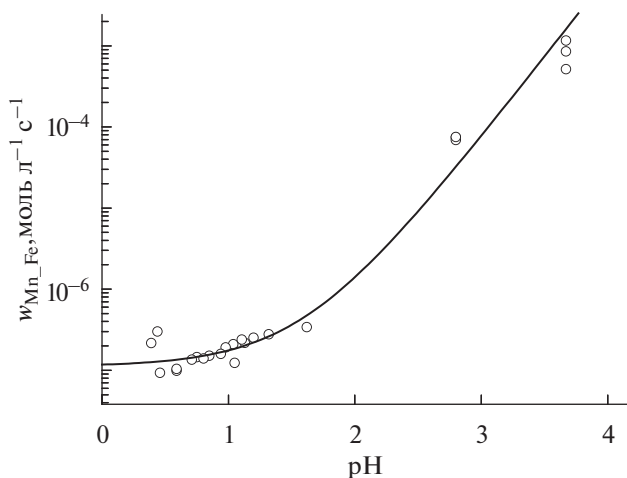


Рис. 2. Зависимость скорости реакции w_{Mn_Fe} окисления диоксида серы от pH приведенная к единым концентрационным условиям ($T = 298 \text{ K}$, $\mu \approx 5 \text{ моль/л}$ и $L \approx 3 \times 10^{-10}$ ($\approx 300 \text{ мкг/м}^3$), $P_{\text{SO}_2} = 40 \text{ ppb}$, концентрация ионов марганца 40 нг/м^3), по данным работ [Wang et al., 2016, Liu et al., 2020; Zhang et al., 2021], см. точки. Сплошная кривая – расчетные данные.

и малых pH, разветвление цепей $\text{HSO}_5^- + \text{Mn}^{2+}$ оказывается подавленным. В результате, вместо роста w_{Mn_Fe} с увеличением $[\text{Mn}^{2+}]$ наблюдавшегося в [Wang et al., 2016, Liu et al., 2020; Zhang et al., 2021] в опытах, проведенных в смоговых камерах и в bulk экспериментах при $\alpha \leq 1$ и низких pH (≤ 3) наблюдается постоянство w_{Mn_Fe} с ростом концентрации ионов марганца [Coughanowr and Krause, 1965; Berglund et al., 1993]. Подытоживая, приходим к заключению, что переход каталитической реакции в разветвленный режим регулируется кислотностью капель и соотношением в них концентраций ионов Mn и S(IV). При этом переход в разветвленный режим с ростом pH требует все более низких α [Ермаков и др., 2023], что связано со спадом скорости реакции $\text{HSO}_5^- + \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$ с уменьшением кислотности капель.

Роль избытка ионов Mn/Fe

Сказанное проливает свет на причины наблюдаемого в [Harris et al., 2013] быстрого окисления диоксида серы в капельной влаге на поверхности крупных частиц, несмотря на малую ее объемную долю на этих частицах в эпизоде FCE-11.2. Напомним, что в качестве единственной причины каталитического окисления SO_2 в [Harris et al., 2013] рассматривалась лишь растворение ПМ в обволакивающей частицы влаге. Их растворение, безусловно, необходимо для осуществления каталитической реакции. Однако использование данных о динамике каталитической реакции с участием ионов Mn/Fe [Ibusuki and Takeuchi, 1987]

позволяет связать с этим процессом не более нескольких процентов наблюдаемой конверсии SO_2 . В связи с этим ошибочно предлагалось расширить круг каталитических реакций с участием ионов других ПМ, также обнаруживаемых в крупных частицах грубодисперсного минерального аэрозоля, хотя имеющиеся в литературе данные не подтверждают этих предположений. Не менее важным, чем растворение содержащихся в крупных частицах грубодисперсного минерального аэрозоля ПМ оказывается низкие счетные концентрации этих частиц и, как результат, низкое содержание капельной влаги на их поверхности, в общем, ее содержанию в облаке. Как результат, концентрация ионов марганца в каплях на этих частицах заметно превосходит концентрацию S(IV) ($\alpha \gg 1$, см. пунктирную линию 2* на рис. 1). В сочетании с не слишком низким уровнем pH в каплях (3.8) этот избыток ионов металла над S(IV) обеспечивает, по-видимому, переход реакции в разветвленный режим [Ермаков и др., 2023], что сопровождается глубокой и быстрой самоочисткой от SO_2 поступающего в облако воздуха в эпизоде FCE-11.2.

Роль условий протекания каталитических реакций

На рис. 2 в качестве иллюстрации различий динамики реакции при переходе каталитической реакции из цепного неразветвленного в разветвленный режим показана зависимость w_{Mn_Fe} от pH по данным лабораторных экспериментов с аэрозольными частицами [Wang et al., 2016, Liu et al., 2020; Zhang et al., 2021] (см. точки). Расчеты w_{Mn_Fe} по данным разных опытов (см. кривую), производили с учетом пересчета концентраций ионов марганца и S(IV) в частицах к единым концентрационным условиям ($T = 298 \text{ K}$, $\mu \approx 5 \text{ моль/л}$, содержание капельной влаги 100 и 300 мкг/м^3 , pH 0–4, $P_{\text{SO}_2} = 40 \text{ ppb}$, и $[\text{Mn}^{2+}] = 40 \text{ нг/м}^3$), где μ – ионная сила. Видно, что опытные данные следуют в целом ходу расчетной кривой, указывая на корректность рассматриваемого механизма каталитической реакции в разветвленном режиме. Из данных Рис. 2 следует, что при pH < 1.5 наблюдается близкая к насыщению $w_{\text{Mn}_\text{Fe}} \approx 10^{-7}$ моль $\text{л}^{-1}\text{с}^{-1}$. В этих условиях каталитическая реакция протекает в цепном неразветвленном режиме [Ермаков и др., 2023], т. к. скорость реакции (6) многократно превышает скорость разветвления цепей (14) (см. табл. 1). По мере снижения кислотности частиц w_{Mn_Fe} возрастает на несколько порядков. Столь выраженное влияние снижения кислотности растворов на w_{Mn_Fe} объясняется подавлением негативного влияния реакции (6) и переходом реакции в разветвленный режим.

О ДИНАМИКЕ ОКИСЛЕНИЯ SO_2 В ОБЛАЧНЫХ КАПЛЯХ

С признаками окисления SO_2 в капельной фазе в разветвленном режиме в реальной атмосфере встречаемся, рассматривая данные мониторинга аэрозольной дымки, окутывающей в зимнее время Пекин и другие города юго-восточного Китая, [Zheng et al., 2015; Cheng et al., 2016; Wang et al., 2016; Xie et al., 2019, Liu et al., 2020]. Ежечасно контролируемый уровень концентрации частиц $\text{PM}_{2.5}$ приближающийся к ≈ 900 мкг/м³ [Liu et al., 2020]. При этом вопреки низким инсоляции и концентрациям оксидантов SO_2 в атмосфере ($\text{O}_3 \leq 1$ ppb), а также экстремально малому количеству влаги в частицах (1003300 мкг/м³) отмечается беспрецедентно высокий темп образования сульфатов в частицах дымки ($W_{\text{S(VI) атм.}} \sim$ десятки мкг м⁻³ ч⁻¹) [Wang et al., 2016, Liu et al, 2020; Zhang et al., 2021]. С подобным режимом реакции встречаемся, по-видимому, и в эпизоде FCE-11.2 в кампании HCST-2010. При этом реализация этого режима осуществляется, не во всех каплях в облаке, а лишь в малой их фракции, включающих в качестве ядер конденсации крупных частиц грубодисперсного минерального аэрозоля.

Выше указывалось, что рассчитанная нами с использованием эмпирического выражения для скорости реакции [Ibusuki and Takeuchi, 1987] при содержания капельной влаги в воздухе (3.7×10^{-4} л/м³), $T \approx 280$ К и $\text{pH} \approx 3.8$ (≤ 4.2) составляет: $w_{\text{Mn_Fe}} \approx 3 \times 10^{-9}$ моль л⁻¹с⁻¹. Это значение скорости реакции показано пунктирной линией 2 на рис. 1. При этом в [Harris et al., 2013] отмечалось, что данная величина не превышает 3% от наблюдаемой скорости окисления диоксида серы рассчитанной по данным о $\Delta^{34}\text{S}$ в диоксиде серы. Отсюда для наблюдаемой скорости реакции будем иметь $w_{\text{Mn_Fe_набл}}^* \approx 30w_{\text{Mn_Fe}} \approx 2 \times 10^{-7}$ моль л⁻¹с⁻¹ (см. пунктирную линию 2* на рис. 1). Ранее в [Ермаков и др., 2023] нами приводилось аналитическое выражение для наблюдаемой константы скорости реакции в разветвленном режиме $k_{\text{Mn_Fe}}^*$. Применительно к условиям рассматриваемых натуральных экспериментов численное значение этой константы скорости составляет $k_{\text{Mn_Fe}}^* = 7 \times 10^5$ л моль⁻¹ с⁻¹. Для скорости реакции в каплях в разветвленном режиме [Ермаков и др., 2023] находим окончательно $w_{\text{Mn_Fe}}^* \approx 2k_{\text{Mn_Fe}} [\text{Mn}^{2+}][\text{HSO}_3^-] \approx 2 \times 7 \times 10^5 1.2 \times 10^{-6} \times 10^{-7} \approx 1.7 \times 10^{-7}$ моль л⁻¹, что практически воспроизводит приведенное выше значение $w_{\text{Mn_Fe_набл}}^*$. Здесь 1.2×10^{-6} и 10^{-7} — концентрации ионов марганца и S(IV), моль/л, соответственно. Внимание привлекает отсутствие в выражении для $w_{\text{Mn_Fe}}^*$ концентрации ионов железа — участ-

ника инициирования реакции (1) (см. табл. 1). Этот факт означает, что ионы железа в разветвленном режиме проявляют себя лишь на стадии зарождения *первичных* переносчиков цепи (SO_3^-) (1) (см. табл. 1). Однако последующий прирост их концентрации всецело определяет динамика реакции разветвления цепей (14). Найденное нами значение $w_{\text{Mn_Fe}}^*$ позволяет произвести оценку величины реального коэффициента реакционного захвата SO_2 капельной фазой на поверхности крупных частиц: $\gamma_{\text{SO}_2} = 4w_{\text{Mn_Fe}}^* N_{\text{ar}} / 3 \times 10^3 [\text{SO}_2]$ $\gamma_{\text{SO}_2} \approx 3.2 \times 10^{-4}$, что находится в согласии, например, с данными [Pozzoli et al., 2008]. Здесь 10^3 см³/л — размерный коэффициент.

В рамках предлагаемого механизма реакции становится понятным неучастие пероксида водорода в образовании сульфатов в капельной влаге на поверхности крупных частиц. Причиной выступает многократно бóльшая скорость каталитической реакции в разветвленном режиме в сравнении с таковой с участием пероксида водорода ($\approx 10^2$ раз), см. пунктирные линии 2 и 2* на рис. 1. Становится понятным и невыраженная роль каталитического процесса в другом ночном эпизоде FCE-7.1. Исследование авторов [Harris et al., 2013] указали на существенно более низкую эффективность активации крупных частиц в этом эпизоде и заметно более низкое содержание в них влаги, что сдерживало, по-видимому, выщелачивание ионов ПМ из частиц. Находится естественное объяснение и выявляемым в сопоставимых концентрационных условиях бóльшим $w_{\text{Mn_Fe}}$ в капельной фазе в сравнении с таковыми наблюдаемым в bulk опытах усиленное сульфатообразование (*enhanced sulfate formation*). В [Angle et al., 2021] их различие приписывалось формированию особых зон в каплях (*“surface effects and potentially aerosol pH gradients”*). В [Lee et al., 2019] в качестве причины этого явления обсуждалась генерация малых количеств пероксида водорода ($\approx 10^{-6}$ моль/л) при распылении капель в лабораторных условиях. В [Hung et al., 2018] ускорение каталитической реакции в каплях связывали с ускорением процесса инициирования, вызванного генерацией радикалов SO_3^- за счет поверхностной реакции. Сказанное выше противоречит результатам приведенного нами сравнения данных в [Ермаков и др., 2023] о кинетике реакции в bulk опытах [14, 15] и в мелких неподвижных каплях [Barrie and Georgii, 1976; Kaplan et al., 1981] при $\text{pH} \leq 3$ и $\alpha < 250$. Оно указало на близкие $w_{\text{S(VI)}}$ в этих экспериментах и тождественность, поэтому механизма образования S(VI) при заданных pH и α .

В действительности причиной наблюдаемого ускорения каталитической наработки сульфатов в каплях в сравнении с bulk опытами при сопоста-

вимых условиях выступает близость к постоянству по ходу реакции концентраций компонентов растворенного SO_2 и промежуточного продукта HSO_5^- в каплях. В отличие от bulk опытов постоянство концентраций S(IV) в аэрозольных частицах поддерживает быстрый захват из газа SO_2 [Wang et al., 2016; Liu et al., 2020; Zhang et al., 2021]. При этом благодаря высокой скорости разветвления цепей концентрация промежуточного продукта HSO_5^- в каплях оказывается даже намного выше, чем уровень $[\text{S(IV)}]$ [Ермаков и др., 2023]. С сопряжением этих двух физико-химических процессов и связано наблюдаемое превышение скорости окисления диоксида серы в капельной фазе в сравнении с bulk условиями.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе на примере данных о динамике окисления диоксида серы в орографическом облаке рассматривается специфика этого процесса в капельной фазе в присутствии ионов переходных металлов. Результаты анализа этих натуральных данных показали, что наблюдаемое в опытах быстрое окисление диоксида серы в каплях облака осуществляется в основном на обводненных частицах грубодисперсного минерального аэрозоля, подвергающихся активному выщелачиванию ионов Mn/Fe . Определяющую роль в быстрой самоочистке от SO_2 , поступающего в облако воздуха, играет переход каталитической реакции в разветвленный режим окисления. При этом ионы железа обеспечивают начальное инициирование каталитического процесса, а реакция разветвления цепей с участием ионов марганца и промежуточного продукта HSO_5^- ведет к возникновению двух новых переносчиков цепи: Mn(III) и SO_4^- . Вызванный этим рост скорости их генерации сопровождается увеличением концентраций переносчиков цепи. В сочетании с благоприятным уровнем кислотности капельной влаги на поверхности крупных частиц грубодисперсного минерального аэрозоля это обеспечивает быстрое окисление диоксида серы, вопреки экстремально низкой доле объема капельной влаги, занимаемой каплями на поверхности крупных частиц в облаке. Капли разных фракций в облаке оказываются, таким образом, неравноценными для каталитических внутриоблачных процессов не только из-за различий их размеров. Полученные в работе результаты свидетельствуют о значимости и потенциальной распространенности каталитических процессов окисления SO_2 в глобальной атмосфере и указывают на необходимость их учета при рассмотрении бюджета сульфатов в атмосфере и их влияния на климат.

БЛАГОДАРНОСТИ

Работа выполнена при финансировании Госзадания ИНЭП ХФ РАН им. В.Л. Тальрозе (тема 122040400095-79).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бердников В.М., Бажин Н.М.* Окислительно-восстановительные потенциалы некоторых неорганических радикалов в водных растворах // Журн. физ. химии. 1970. Т. 44. С. 712–716.
- Ерёмина И.Д., Алоян А.Е., Арутюнян В.О., Ларин И.К., Чубарова Н.Е., Ермаков А.Н.* Гидрокарбонаты в атмосферных осадках в Москве: данные мониторинга и их анализ // Изв. РАН. Физика атмосферы и океана. 2017. Т. 53. № 3. С. 379–388.
- Ермаков А.Н.* О влиянии ионной силы на кинетику окисления сульфита в присутствии ионов марганца // Кинетика и катализ. 2022. Т. 63. № 2. С. 178–186.
- Ермаков А.Н., Алоян А.Е., Арутюнян В.О.* Динамика образования сульфатов в атмосферной дымке // Оптика атмосферы и океана. 2023. Т. 36. № 2. С. 148–153.
- Alexander B., Park R.J., Jacob D.J. et al.* Transition metal-catalyzed oxidation of atmospheric sulfur: global implications for the sulfur budget // J. Geophys. Res. Atmos. 2009. V. 114. D02309.
- Andreae M.O., Jones C.D., Cox P.M.* Strong present-day cooling implies a hot future // Nature. 2005. V. 435. № 7046. P. 1187–1190.
- Angle K.J., Neal E.E., Grassian V.H.* Enhanced rates of transition-metal-ion-catalyzed oxidation of S(IV) in aqueous aerosols: Insights into sulfate aerosol formation in the atmosphere // Environ. Sci. Technol. 2021. V. 55. № 15. P. 10291–10299.
- 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.
- Behra P., Sigg L.* Evidence for redox cycling of iron in atmospheric water droplets // Nature. 1990. V. 344. № 6265. P. 419–421.
- Berglen T., Berntsen T., Isaksen I., Sundet J.* A global model of the coupled sulfur/oxidant chemistry in the troposphere: The sulfur cycle. J. Geophys. Res. 2004. V. 109. № 19. D19310.
- Berglund J., Fronaeus S., Elding L.I.* Kinetics and mechanism for manganese-catalyzed oxidation of sulfur (IV) by oxygen in aqueous solution // Inorg. Chem. 1993. V. 32. № 21. P. 4527–4537.
- Betterton E.A., Hoffman M.R.* Oxidation of aqueous SO_2 by peroxomonosulfate // J. Phys. Chem. 1988. V. 92. № 21. P. 5962–5965.
- Brandt Ch., Elding L.I.* Role of chromium and vanadium in the atmospheric oxidation of sulfur(IV) // Atmos. Environ. 1998. V. 32. № 4. P. 797–800.
- 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 // Sci. Adv. 2016. V. 2. № 12. e1601530.

- Coughanowr D.R., Krause F.E.* The reaction of SO₂ and O₂ in aqueous solutions of MnSO₄ // *Ind. Eng. Chem. Fund.* 1965. V. 4. № 1. P. 61–66.
- Ermakov A.N., Purmal A.P.* Catalysis of HSO₃⁻/SO₃²⁻ oxidation by manganese ions // *Kinet. Catal.* 2002. V. 43. № 2. P. 249–260.
- 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.
- Fomba K.W., Müller K., van Pinxteren D., Herrmann H.* Aerosol size-resolved trace metal composition in remote northern tropical Atlantic marine environment: case study Cape Verde Islands // *Atmos. Chem. Phys. Discuss.* 2013. V. 13. № 9. P. 4801–4814.
- Grell G.A., Peckham S., Schmitz R. et al.* Fully coupled “on-line” chemistry within the WRF model. // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39. № 37. P. 6957–6975.
- Grgić I., Hudnik V., Bizjak M., Levec J.* Aqueous S(IV) oxidation—I. Catalytic effects of some metal ions // *Atmos. Environ.* 1991. V. 25A. № 8. P. 1591–1597.
- Gröner E., Hoppe P.* Automated ion imaging with the NanoSIMS ion microprobe // *Appl. Surf. Sci.* 2006. V. 252. № 19. P. 7148–7151.
- Harris E., Sinha B., Hoppe P. et al.* Sulfur isotope fractionation during oxidation of sulfur dioxide: Gas-phase oxidation by OH radicals and aqueous oxidation by H₂O₂, O₃ and iron catalysis // *Atmos. Chem. Phys.* 2012a. V. 12. № 1. P. 407–423.
- Harris E., Sinha B., Foley S. et al.* Sulfur isotope fractionation during heterogeneous oxidation of SO₂ on mineral dust // *Atmos. Chem. Phys.* 2012b. V. 12. P. 4867–4884.
- Harris E., Sinha B., van Pinxteren D. et al.* Enhanced role of transition metal ion catalysis during in-cloud oxidation of SO₂ // *Science*. 2013. V. 340. № 6133. P. 727–730.
- Herrmann H., Ervens B., Jacobi H.-W. et al.* CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry // *J. Atmos. Chem.* 2000. V. 36. P. 231–284.
- Hung H.-M., Hsu M.-N., Hoffmann M.R.* Quantification of SO₂ oxidation on Interfacial Surfaces of Acidic Micro-Droplets: Implication for Ambient Sulfate Formation // *Environ. Sci. Technol.* 2018. V. 52. № 16. P. 9079–9086.
- Ibusuki T., Takeuchi K.* Sulfur dioxide oxidation by oxygen catalyzed by mixtures of manganese(II) and iron(III) in aqueous solutions at environmental reaction conditions // *Atmos. Environ.* 1987. V. 21. № 7. P. 1555–1560.
- Kaplan D.J., Himmelblau D.M., Kanaoka C.* Oxidation of sulfur dioxide in aqueous ammonium sulfate aerosols containing manganese as a catalyst // *Atmos. Environ.* 1981. V. 15. № 5. P. 763–773.
- Kulmala M., Pirjola U., Mäkelä U.* Stable sulphate clusters as a source of new atmospheric particles // *Nature*. 2000. V. 404. № 6773. P. 66–69.
- Laj P., Fuzzi S., Facchini M.C. et al.* Cloud processing of soluble gases // *Atmos. Environ.* 1997. V. 31. № 16. P. 2589–2598.
- Lee J.K., Samanta D., Nam H.G., Zare R.N.* Micrometer-sized water droplets induce spontaneous reduction // *J. Am. Chem. Soc.* 2019. V. 141. № 27. P. 10585–10589.
- Liu P., Ye C., Xue Ch., Zhang Ch., Mu Yu., Sun X.* Formation mechanisms of atmospheric nitrate and sulfate during the winter haze pollution periods in Beijing: gas-phase, heterogeneous and aqueous-phase chemistry // *Atmos. Chem. Phys.* 2020. V. 20. № 7. P. 4153–4165.
- 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. USA*. 2020. V. 117. № 3. P. 1354–1359.
- McCabe J.R., Savarino J., Alexander B. et al.* Isotopic constraints on non-photochemical sulfate production in the Arctic winter // *Geophys. Res. Lett.* 2006. V. 33. № 5. L05810.
- Martin L.R., Good T.W.* Catalyzed oxidation of sulfur dioxide in solution: the iron-manganese synergism // *Atmos. Environ.* 1991. V. 25A. № 10. P. 2395–2399.
- Mauldin R.L., Mandronich S., Flocke S.J. et al.* New insights on OH: Measurements around and in clouds // *Geophys. Res. Lett.* 1997. V. 24. № 23. P. 3033–3036.
- Pozzoli L., Bey I., Rast S., Schultz M.G., Stier P., Feichter J.* Trace gas and aerosol interactions in the fully coupled model of aerosol-chemistry-climate ECHAM5-HAMMOZ: 1. Model description and insights from the spring 2001 TRACE-P experiment // *J. Geophys. Res.* 2008. V. 113. D07308.
- Sedlak D.L., Hoigne J., David M.M. et al.* The cloudwater chemistry of iron and copper at Great Dun Fell, U.K. *Atmos. Environ.* 1997. V. 31. № 16. P. 2515–2526.
- 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.
- Tilgner A., Bräuer P., Wolke R., Herrmann H.* Modelling multiphase chemistry in deliquescent aerosols and clouds using CAPRAM3.0i // *J. Atmos. Chem.* 2013. V. 70. № 3. P. 221–256.
- van Eldik R., Coichev N., Reddy K.B., Gerhard A.* Metal ion catalyzed autoxidation of sulfur(IV)-Oxides: Redox cycling of metal ions induced by sulfite // *Berichte der Bunsengesellschaft für physikalische Chemie*. 1992. V. 96. № 3. P. 478–481.
- Wang G.H., Zhang R.Y., Gomes M.E. et al.* Persistent sulfate formation from London Fog to Chinese haze // *Proc. Natl. Acad. Sci. USA*. 2016. V. 113. № 48. P. 13630–13635.
- 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: Berlin Heidelberg, 1996. P. 7.
- Winterholler B., Hoppe P., Foley S., Andreae M.O.*, Sulfur isotope ratio measurements of individual sulfate particles by NanoSIMS. *Int. J. Mass Spectrom.* 2008. V. 272. № 1. P. 63–77.
- Xie Y.Z., Liu Z.R., Wen T.X. et al.* Characteristics of chemical composition and seasonal variations of PM_{2.5} in Shijiazhuang, China: impact of primary emissions and secondary formation // *Sci. Total Environ.* 2019. V. 677. P. 215–229.
- Zhang H., Xu Y., Jia L.* A chamber study of catalytic oxidation of SO₂ by M²⁺/Fe³⁺ in aerosol water // *Atmos. Environ.* 2021. V. 245. 118019.
- 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.

On the Mechanism of Sulfur Dioxide Oxidation in Cloud Droplets

A. N. Yermakov^{1, **}, A. E. Aloyan², V. O. Arutyunyan², and G. B. Pronchev^{1, *}

¹*Institute of Energy Problems of Chemical Physics, Russian Academy of Sciences,
Leninskii pr. 38, k. 2, Moscow, 119334 Russia*

²*Marchuk Institute of Numerical Mathematics, Russian Academy of Sciences,
ul. Gubkina 8, Moscow, 119333 Russia*

**e-mail: polclouds@yandex.ru*

***e-mail: ezmakr2010@yandex.ru*

Data from field experiments on the dynamics of SO₂ oxidation in cloud droplets are presented. The rapid oxidation of SO₂ by molecular oxygen observed in experiments is attributed here to the catalytic action of a pair of manganese and iron ions in droplets. Their inhomogeneous effect by the drop-size distribution, attributed in experiments only to the leaching of ions of these metals from coarse particles of mineral dust is also due to the transition of the oxidation reaction into a branched mode. The results obtained indicate that the branched regime of catalytic oxidation of SO₂ detected in cloud droplets should be considered as a new and significant source of sulfates in the atmosphere. This process must be taken into account when considering both the budget of sulfates in the global atmosphere and their impact on the climate.

Keywords: atmosphere, cloud droplets, isotopic composition, manganese and iron ions, branched reaction mode