

ОПТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ И БАЗЫ ДАННЫХ ОПТИЧЕСКОЙ ИНФОРМАЦИИ ОБ ОКРУЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

УДК 551.511.32 + 551.516.6

Динамика образования сульфатов в атмосферной дымке

А.Н. Ермаков^{✉1}, А.Е. Алоян², В.О. Арутюнян^{2*}

¹Институт энергетических проблем химической физики им. В.Л. Тальрозе

ФИЦ ХФ им. Н.Н. Семенова РАН

119334, г. Москва, Ленинский пр., 38, к. 2

²Институт вычислительной математики им. Г.И. Марчука РАН

119333, г. Москва, ул. Губкина, 8

Поступила в редакцию 29.09.2022 г.;

после доработки 23.11.2022 г.;

принята к печати 8.12.2022 г.

Рассматриваются результаты лабораторного моделирования динамики образования сульфатов в частицах атмосферной дымки при окислении захватываемого из газовой фазы SO_2 в присутствии ионов Mn/Fe . Обнаружено, что темпы выработки сульфатов в темновых условиях (десятки $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$) отвечают ранее не известному режиму каталитической реакции, ключевым элементом которого является разветвление цепей с участием промежуточного продукта HSO_5^- (кислота Каро) и ионов Mn^{2+} . Приводятся оценки константы скорости этой жидкофазной реакции, а также рассматривается критерий разделения режимов окисления SO_2 на медленный и вырождено-разветвленный (быстрый). Приводится наблюдаемая константа скорости наработки сульфатов в частицах: $k_{\text{obs}}^* = 1,4 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ ($T = 298 \text{ К}$). Проведенные в этих рамках расчеты динамики образования сульфатов согласуются с данными лабораторных опытов. Результаты расчетов не противоречат также данным мониторинга содержания сульфатов в дымке над Пекином (декабрь 2016 г.).

Ключевые слова: аэрозольная дымка, диоксид серы, катализ, разветвление цепей, ионы Fe/Mn ; aerosol haze, sulfur dioxide, catalysis, chain branching, Fe/Mn ions.

Введение

Аэрозольную дымку, окутывающую в зимнее время Пекин и другие города юго-востока Китая, относят к наиболее масштабным случаям загрязнения атмосферы [1–3]. Ежечасно контролируется уровень концентрации частиц $\text{PM}_{2.5}$ ($\approx 900 \text{ мкг}/\text{м}^3$) [3]. Эти частицы влияют на климат, состав воздуха, здоровье человека [4, 5]. Внимание привлекают высокие темпы образования сульфатов (S(VI)) в частицах дымки. Скорость образования сульфатов в аэрозоле в расчете на газовую фазу $W_{\text{S(VI)_{atm}}}$ составляет десятки $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3} \cdot \text{ч}^{-1}$ [1, 2], и это вопреки низкому уровню инсоляции и низким концентрациям оксидантов SO_2 в атмосфере ($\text{O}_3 \leq 1 \text{ ppb}$), а также экстремально малому количеству влаги в частицах $100 \div 300 \text{ мкг}/\text{м}^3$ [6], что позволяет связать происхождение частиц дымки с их переносом в атмосфере [7].

В ряду нефотохимических локальных источников сульфатов в атмосфере рассматривается, в частности, каталитическое окисление SO_2 с участием ионов переходных металлов (ПМ) [1, 2]. Об их причастности говорят данные прямого контроля

изотопного состава атомарного кислорода ($\Delta^{17}\text{O}$) в сульфатах аэрозольных частиц неморского происхождения [8]. В [1] сообщалось также о совпадении по времени пиковых концентраций сульфатов ($\approx 30 \text{ мкг}/\text{м}^3$) и ионов марганца ($\approx 70 \text{ нг}/\text{м}^3$) в аэрозоле (г. Baoding, апрель 2015). Экстраполяция данных о динамике образования S(VI) в «пробирках» [9–11] к атмосферным условиям не воспроизводит результаты натурных наблюдений [1, 3] ввиду низких скоростей реакции в растворах ($w_{\text{S(VI)}}$, $\text{моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, — скорость образования сульфатов в жидкой фазе аэрозоля). На этом фоне необъяснимыми остаются результаты ряда недавних опытов [1, 2, 12] по лабораторному моделированию динамики каталитической жидкофазной реакции в аэрозоле в смоговых камерах, указавших на высокие $w_{\text{S(VI)}}$.

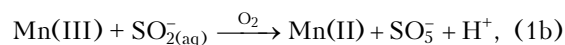
Цель данной работы — выявить причины интенсификации реакции в аэрозольной фазе и соответствие рассчитываемых $w_{\text{S(VI)}}$ результатам лабораторного моделирования и данным мониторинга.

Механизм каталитической реакции

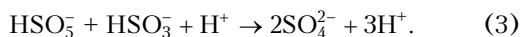
Сам факт катализа образования сульфатов при окислении $\text{SO}_2 \xrightarrow{\text{O}_2, \text{ПМ}} \text{S(VI)}$ с участием ионов ПМ установлен более века назад. Наиболее каталитически активными в ряду ПМ принято считать ионы Fe

* Александр Николаевич Ермаков (polclouds@yandex.ru); Арташ Еремович Алоян (ezmakr2010@yandex.ru); Вардан Оганесович Арутюнян (vardan@m.inm.ras.ru).

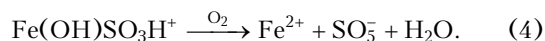
и Mn [13]. Ускорение ими реакции обусловлено цепным образованием полупродукта HSO_3^- [14, 15]:



который превращается в автокаталитической реакции в сульфаты:



При этом источником участвующих в (1), (2) переносчиков цепи (Mn(III) и SO_{3-5}^-) [12] служат реакции S(IV) с ионами железа [11], в их отсутствие — неизбежные примеси ионов Fe ($\sim 10^{-8}$ моль/л) [14, 15]:



Римские цифры при символах элементов обозначают их валентное состояние. Известное неаддитивное действие пары ионов Mn/Fe (синергизм [9, 10]) связано с инициированием реакции ионами железа (4) и цепной наработкой HSO_3^- в (1), (2) с участием ионов марганца.

Новый режим каталитической реакции

Ниже $[\text{SO}_{2(\text{aq})}]$ и $[\text{HSO}_3^-]$ — концентрации компонентов растворенного SO_2 ($[\text{S(IV)}] \approx [\text{SO}_{2(\text{aq})}] + [\text{HSO}_3^-]$) при $\text{pH} \leq 5$, где pH — показатель кислотности раствора.

С признаками нового режима каталитической реакции встречаемся, сравнивая данные по кинетике реакции при pH 2,4 и 4 в опытах [14] в «пробирках». По их результатам при pH 2,4 сообщалось о нулевом по ионам Mn порядке реакции ($w_{\text{S(VI)}} \sim [\text{Mn(II)}]^0$) и медленном цепном окислении S(IV) при $\alpha \approx 10^2$, где $\alpha = [\text{Mn(II)}]/[\text{S(IV)}]$. В тоже время при pH 4 ускорение реакции с ростом $[\text{Mn(II)}]$ и изменение порядка реакции по ионам металла от нулевого до первого ($w_{\text{S(VI)}} \sim [\text{Mn(II)}]$) отмечались уже при $\alpha \approx 10$. Эти данные можно объяснить, если рассмотреть разветвление цепей с участием HSO_3^- и ионов марганца:



Реакции, в разветвлении цепей которых участвуют промежуточные продукты, называют вырожденно-разветвленными (ВР). Взамен расходуемого в акте разветвления одного активного центра HSO_3^- возникают два новых переносчика цепи: Mn(III) и SO_4^-/OH . Это ведет к росту их концентраций, а вместе с этим и к росту $w_{\text{S(VI)}}$, сдерживаемых расходом части HSO_3^- в реакции (3). Соотношение скоростей реакций (3), (5) и концентрации Mn(III) и SO_{3-5}^- зависят от pH и α , что объясняет наблюдаемые измене-

ния режима реакции в [14] при снижении кислотности растворов. Вопреки сказанному в [1, 16], высокие $w_{\text{S(VI)}}$ в опытах с аэрозолем [1, 2, 12] были связаны со спецификой протекания химических процессов в частицах. Этому противоречат, однако, результаты сравнения данных о кинетике реакции в растворах [14, 17] и в мелких неподвижных каплях [18, 19] при $\text{pH} \leq 3$ и $\alpha < 250$. Это сравнение указало на близкие в действительности значения $w_{\text{S(VI)}}$ в экспериментах с «пробирками» и частицами аэрозоля и, следовательно, на тождественность механизма цепного образования S(VI) при заданных pH и α .

Динамика реакции $\text{HSO}_3^- + \text{Mn}^{2+}$

Ключевым для рассмотрения условий перехода каталитической реакции в ВР-режим является знание константы разветвления цепей (5). Она оценивалась на основе известной линейной корреляции между $\lg k_i$ и изменением по ходу однотипных реакций энергии Гиббса $\Delta_{r(i)}G_{298}^\circ$, ккал/моль [20] (k_i — константы скорости реакций). Для этого была проведена выборка кинетических и термодинамических данных для 11 одноэлектронных реакций с участием ионов металлов Fe^{2+} , Cu^+ , Ce^{4+} , Mn^{2+} . В качестве со-реактивов рассматривались соединения с перекисной группой $\text{O}-\text{O}$ (H_2O_2 , $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$, HO_2/O_2^-), включая HSO_3^- . Значения $\Delta_{r(i)}G_{298}^\circ = (-45 \div +14)$ ккал/моль рассчитывались по табличным значениям $\Delta_{f(i)}G_{298-i}^\circ$ и стандартным редокс-потенциалам $E_{298(i)}^\circ$, вольт, реагентов [21]. Константы скорости реакций с участием ионов металлов и перекисных соединений, различающиеся приблизительно на 9 порядков величины ($(1,110^{10} \div 12)$ л · моль $^{-1}$ · с $^{-1}$), заимствовались из [22]. Как указано выше, в реакциях (5) следует учитывать два канала (см. [20] и др.). Первый (5a) сопряжен с поглощением ($\Delta_r G_{298}^\circ > 0$), второй (5b) — с выделением энергии Гиббса ($\Delta_r G_{298}^\circ < 0$), 14 и –3,2 ккал/моль соответственно. Доминирующим тем не менее оказывается канал образования SO_4^- и Mn(III) (5a). На это указали данные опытов с добавками бензола к растворам $\text{S(IV)}/\text{Mn(II)}/\text{HSO}_3^-$ в присутствии *трет*-бутанола. *Трет*-бутанол не вступает в реакцию с радикалами SO_4^- , но быстро захватывает радикалы OH . Результаты этих опытов подтвердили, что формирование фенола в продуктах реакции происходит в основном по реакции $\text{SO}_4^- + \text{C}_6\text{H}_6 \rightarrow \text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$. Из сопоставления значений $\lg(k_i)$ и $\Delta_{r(i)}G_{298}^\circ$ следует, что, несмотря на разброс, прослеживается в целом их неплохая линейная корреляция (0,7). Искомая константа разветвления $k_{5a} \approx 15$ л · моль $^{-1}$ · с $^{-1}$.

В качестве критерия (α_{cr}), разграничивающего медленный и ВР-режимы каталитического процесса образования сульфатов, рассмотрим конкуренцию разветвления цепей и автокаталитической реакции с участием HSO_3^- . Приравнявая их скорости ($w_3 = w_{5a}$), находим $\alpha_{\text{cr}} = k_3 K / k_{5a} (1 + K/10^{-\text{pH}})$.

В этом выражении $k_3^\circ = 10^7 \text{ л}^2 \cdot \text{моль}^{-2} \cdot \text{с}^{-1}$; $K = 1,3 \cdot 10^{-2} \text{ моль/л}$ — константа равновесия ионизации в растворе диоксида серы: $\text{SO}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$ при $T = 298 \text{ К}$ и $\mu \approx 0$ [20], где μ — ионная сила, моль/л (рис. 1).

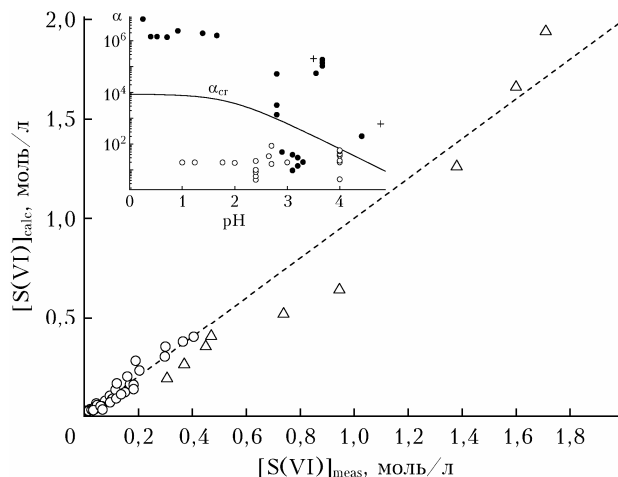


Рис. 1. Катализ окисления кислородом воздуха растворенного диоксида серы с участием ионов марганца: соответствие рассчитанных $[\text{S(VI)}]_{\text{calc}}$ и измеренных $[\text{S(VI)}]_{\text{meas}}$ концентраций сульфатов в частицах по данным [1, 12]; пунктир — соответствие этих данных с коэффициентом корреляции, равным единице. На вставке — зависимость $\alpha_{\text{cr}} = f(\text{pH})$: светлые кружки — концентрационные условия данных опытов в «пробирках» [14, 17] и аэрозоле [18, 19]; темные кружки — концентрационные условия опытов в смоговых камерах [1, 12]; крестики — данные мониторинга [23]

На вставке отчетливо видно различие условий, отвечающих медленному ($\alpha < \alpha_{\text{cr}}$) и ВР- ($\alpha > \alpha_{\text{cr}}$) режимам реакции. Оно тем разительнее, чем ниже pH, т.е. чем быстрее реакция (3). Отсюда следует, что переход в ВР-режим при pH 4 действительно характеризует гораздо меньшие величины α_{cr} , чем при pH 2,4 (см. выше). При $\alpha < \alpha_{\text{cr}}$ в опытах с мелкими неподвижными каплями [18] ВР-режим окисления S(IV) невозможен.

Динамика каталитической реакции

Переход к стационарному ВР-режиму отвечает равенству скоростей разветвления цепей (5) и их гибели



Скорость накопления сульфатов в аэрозольных частицах в стационарных условиях

$$w_{\text{S(VI)}} = k_{1b}^2 k_5 \left(1 + \beta K_{298}(\mu) / [\text{H}_{\text{aq}}^+] \right)^2 \times [\text{Mn(II)}] H_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} / k_3 k_6 K_{298}(\mu). \quad (7)$$

В уравнении (7) H_{SO_2} — коэффициент Генри ($1,23 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1} \cdot \text{атм}^{-1}$ [20]), показывающий физическую растворимость SO_2 при $T = 298 \text{ К}$; P_{SO_2} — парциальное давление SO_2 , атм. При этом считалось,

что реакция (1) протекает с участием HSO_3^- (1a) и $\text{SO}_{2(\text{aq})}$ (1b), тогда как автокаталитическая реакция (3) — только с участием HSO_3^- [20]. Фигурирующая в уравнении для скорости образования сульфатов (7) величина $\beta = k_{1a}/k_{1b}$ — соотношение констант скорости реакции (1) по каналам (a) и (b). Было принято также, что $[\text{Mn(III)}]/[\text{Mn(II)}] \ll 1$. Отсутствие в уравнении (7) концентрации ионов железа — участника инициирования цепей в реакции (4), указывает на то, что их роль важна лишь на стадии генерации первичных SO_3^- (4). Для темпов роста концентраций переносчиков цепи за счет разветвления цепей находим $f = k_{5a}[\text{Mn(II)}]$, с^{-1} . При $[\text{Mn(II)}] = 0,2 \text{ моль/л}$ ($\alpha \approx 10^6$), как, например, в [12], их концентрации нарастают по ходу реакции почти втрое за $\approx 0,3 \text{ с}$. Такой бурный ее рост маскирует, очевидно, участие ионов Fe в генерации переносчиков цепи. Именно поэтому найденный в [12] слабый отклик $w_{\text{S(VI)}}$ при вариациях $[\text{Fe(III)}]$ и невысоких pH (см. ниже) послужил основанием для неоправданного скепсиса в отношении значимости синергизма пары ионов Mn/Fe в наработке S(VI) в частицах дымки.

Для наблюдаемой константы скорости реакции в ВР-режиме из уравнения (7) находим

$$k_{\text{obs}} = k_{1b}^2 k_5 \frac{(1 + \beta K_{298}(\mu) / [\text{H}_{\text{aq}}^+])^2}{k_3 k_6 K_{298}(\mu)}. \quad (8)$$

При кислотности растворов $\beta K_{298}(\mu) / [\text{H}_{\text{aq}}^+] \ll 1$ из выражения (8) $k_{\text{obs}} \approx k_{1b}^2 k_5 / k_3 k_6 K_{298}(\mu)$. При pH $\leq 1,5$ и $\mu \approx 5 \text{ моль/л}$ [12] находим $k_{\text{obs}} \approx k_{1b}^2 15 / 10^7 \cdot 10^5 \times 5 \cdot 10^{-3} \approx 3 \cdot 10^{-9} k_{1b}^2$. Здесь $10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ — константа скорости реакции (6) [24], а $5 \cdot 10^{-3} \text{ моль/л}$ — численное значение константы равновесия $\text{SO}_{2(\text{aq})} \rightleftharpoons \text{HSO}_3^- + \text{H}^+$ при $T = 298 \text{ К}$ и $\mu \approx 5 \text{ моль/л}$ [2]. С учетом рассчитанного по независимым данным [12] $k_{\text{obs}} = w_{\text{S(VI)}} / H_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} [\text{Mn(II)}] \approx 300 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$ (pH ≈ 1 , $\mu \approx 5 \text{ моль/л}$, $P_{\text{SO}_2} = 150 \text{ ppb}$) для константы скорости (1b) находим $k_{1b} = (300 / 3 \cdot 10^{-9})^{1/2} \approx 3 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Усредняя рассчитанные таким образом k_{obs} для других условий опытов [12], получаем $\beta(\mu \approx 0) = k_{1a}/k_{1b} \approx 3$.

Выражение (7) находится в согласии с первыми порядками реакции образования сульфатов по ионам металла и S(IV), установленными экспериментально в [1, 2]. В [12] при pH $\leq 1,5$ ($\alpha > \alpha_{\text{cr}}$, $\mu \approx 5 \text{ моль/л}$) сообщалось о более высоком порядке по S(IV): $w_{\text{S(VI)}} = 2 \cdot 10^4 [\text{Mn(II)}][\text{S(IV)}]^{1,3}$. Сравнивая последнее с выражением (7), имеем: $k_{\text{obs}} \approx 2 \cdot 10^4 (H_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} (1 + \beta K_{298}(\mu) / [\text{H}_{\text{aq}}^+])^2)^{0,3}$. При $P_{\text{SO}_2} = 150 \text{ ppb}$ [12] приходим к $k_{\text{obs}} \approx 200 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$, что близко к приводимым выше значениям k_{obs} и с очевидностью говорит о первом по S(IV) порядке реакции в [12].

Отметим, что подобный (7) вид выражения для $w_{\text{S(VI)}}$, но при $\alpha < \alpha_{\text{cr}}$ фигурирует и в используемой повсеместно модели WRF-Chem

(Weather Research and Forecasting) ($w_{S(VI)} = 10^3 [\text{Mn(II)}][\text{S(IV)}]$ [10]) [25]. Рассматривая в качестве базовых условия опытов в смоговых камерах при $\alpha > \alpha_{cr}$ [1] (рН 3,6, $P_{\text{SO}_2} = 116$ ppb и $\mu \approx 11$ моль/л) для наблюдаемой константы скорости при $\text{Mn}^{2+} \approx 0,002$ моль/л ($\alpha \approx 3 \cdot 10^4$) находим: $k_{obs} = w_{S(VI)} / [\text{Mn(II)}] H_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} \approx 2 \cdot 10^5 \text{ л} \cdot \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. При рН 3,6, например, оно более чем на два порядка величины превышает фигурирующую в [25] наблюдаемую константу скорости, указывая на непригодность этого выражения в цитируемой работе для описания динамики каталитической реакции при $\alpha > \alpha_{cr}$, т.е. в ВР-режиме.

Данные лабораторного моделирования

На рис. 1 приведены рассчитанные нами концентрации сульфатов в аэрозольных частицах ($[\text{S(VI)}]_{calc}$) в сравнении со значениями, измеренными в смоговых камерах [1, 12]. Ввиду неопределенности условий в [26–28], их результаты к рассмотрению в настоящей работе не привлекались, хотя они и указывают на высокие $w_{S(VI)}$. При вычислениях $[\text{S(VI)}]_{calc}$ принимали во внимание различия ионной силы и кислотности растворов в [1, 12]. С этой целью найденные по экспериментальным данным значения k_{obs} пересчитывали к величинам

$$k_{obs}^* = \frac{k_{obs} K_{298}(\mu)}{(1 + \beta K_{298}(\mu) / [\text{H}_{aq}^+(\mu)])^2} = \frac{k_{lb}^2 k_5}{k_3^2 k_6},$$

используя при этом известные данные о $K_{298}(\mu)$ [2] и расчеты $[\text{H}_{aq}^+(\mu)]$ [29]. Усредненное по ~40 измерениям значение k_{obs}^* не зависит ни от рН ($\approx 0,3 \div 3,6$), ни от ионной силы растворов ($\approx 2 \div 11$ моль/л) и при $T = 298$ К составляет $1,4 \text{ л} \times \text{моль}^{-1} \cdot \text{с}^{-1}$. Это значение, характеризующее динамику каталитической реакции в ВР-режиме, и следует использовать при расчетах $W_{S(VI),atm}$.

Концентрация сульфатов в аэрозольных частицах в реакции по истечению времени t , с,

$$[\text{S(VI)}]_{calc} = k_{obs}^* (1 + \beta K_{298}(\mu) / [\text{H}_{aq}^+(\mu)])^2 \times \\ \times [\text{Mn(II)}] H_{\text{SO}_2} P_{\text{SO}_2} L t / K_{298}(\mu),$$

где L — объемная доля частиц, $\text{см}^3 \cdot \text{аэрозоль} / \text{см}^3$ воздуха, в опытах, проводимых в смоговых камерах. Применительно к экспериментам [1, 12] величины L рассчитывали с использованием $E\text{-AIM}$ модели [29]. По данным этих расчетов находили также коэффициенты активности ионов H_{aq}^+ в расчете на молярную концентрацию (γ_{H}^*) и рН частиц [30]. Несмотря на различия α , μ , рН, L и времени экспозиции в [1, 12], данные рис. 1 указывают на согласованный в целом характер результатов обеих работ, т.е. неплохую корреляцию (0,8) между $[\text{S(VI)}]_{calc}$ и $[\text{S(VI)}]_{meas}$. Такое согласие результатов предполагает, однако, сильный рост $w_{S(VI)}$ с уменьшением кислотности частиц в противовес сообщавшейся в [12] слабой зависимости $w_{S(VI)}$ от кислотности.

Формирование сульфатов в аэрозольной дымке

В атмосфере Пекина содержание растворимых Fe и Mn составляет 17 и 42 нг/м³ соответственно, а содержание диоксида серы при этом близко к 40 ppb ($\approx 10^2$ мкг/м³) [1]. На рис. 2 в качестве примера приводятся рассчитанные нами для $T = 298$ К, $\mu \approx 5$ моль/л и $L = 100$ и 300 мкг/м³ зависимости $W_{S(VI),atm}$ от рН 0 ÷ 5 для приводимых выше условий. При этом предполагалось, что ионы марганца находятся только в растворимой форме, что равносильно $W_{S(VI),atm} \neq f(L)$. Здесь $W_{S(VI),atm} = w_{S(VI)} L M_{\text{SO}_4^{2-}} / 3600 \cdot 10^6$, где $M_{\text{SO}_4^{2-}} = 96$ г/моль — молекулярный вес сульфатов, а 3600 с/ч и 106 мкг/г — размерные коэффициенты. При вычислениях при заданном μ учитывалась зависимость $[\text{S(IV)}]$ от рН [2]. Внимание привлекает вид зависимости $W_{S(VI),atm}$ от рН при $\alpha > \alpha_{cr}$. Для сравнения на вставке рис. 2 приводится эта зависимость, полученная по данным опытов в «пробирках» при $\alpha < \alpha_{cr}$ (колоколообразная зависимость с максимумом при рН ≈ 4 [9], см. вставку).

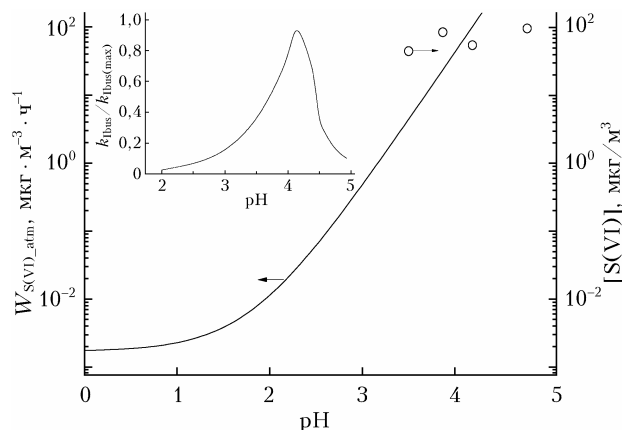


Рис. 2. Рассчитанная скорость образования сульфатов при окислении кислородом воздуха диоксида серы в присутствии ионов марганца $W_{S(VI),atm}$ (мкг · м⁻³ · ч⁻¹) в зависимости от рН ($T = 298$ К, $P_{\text{SO}_2} = 40$ ppb ($\approx 10^2$ мкг/м³), $[\text{Mn(II)}]_{aq} = 42$ нг/м³, $L = 100$ и 300 мкг/м³); точками показаны данные мониторинга содержания сульфатов в аэрозольной дымке над Пекином ($T \approx 275$ К, $RH \approx 0,77$, $L \approx 130 \div 600$ мкг/м³, декабрь 2016 г.) [23]. На вставке — рассчитанное нами отношение наблюдаемой константы скорости реакции окисления S(IV) к максимальной ее величине ($k_{bus}/k_{bus(max)}$) по данным [9]

Из данных рис. 2 следует, что при рН < 1,5 наблюдается близкая к насыщению $W_{S(VI),atm} \approx 2 \cdot 10^{-3}$ мкг · м⁻³ · ч⁻¹. Из выражения для скорости реакции (7) будем иметь $w_{S(VI)} \approx k_{lb}^2 k_{5a} / (k_3^2 k_6 K_{298}(\mu) H_{\text{SO}_2}(\mu) P_{\text{SO}_2}) \approx \text{const}$, что согласуется с данными [12] о слабом влиянии рН на $w_{S(VI)}$ при заданных условиях. По мере снижения кислотности частиц $W_{S(VI),atm}$ возрастает на несколько порядков величины. При $\beta K_{298}(\mu) / [\text{H}_{aq}^+] \ll 1$ скорость $w_{S(VI)} \approx k_{lb}^2 k_{5a} K_{298}(\mu) / k_3^2 k_6 [\text{H}_{aq}^+]^2$, т.е. $w_{S(VI)} \sim 1 / [\text{H}_{aq}^+]^2$.

В рамках ВР-механизма выраженное положительное влияние pH на $w_{S(VI)}$ вызвано подавлением негативного влияния реакции (3). Одновременно с этим с увеличением pH усиливается роль в образовании сульфатов более быстрого канала (1b), что вызвано увеличением $[S(IV)]$ за счет смещения равновесия $SO_{2(aq)} = HSO_3^- + H^+$ вправо. При pH 4 скорость наработки сульфатов, несмотря на экстремально низкое содержание влаги в частицах (100 и 300 мкг/м³), достигает нескольких десятков мкг · м⁻³ · ч⁻¹. С учетом данных о темпах заволакивания дымкой атмосферы, полученное по результатам мониторинга содержание сульфатов в частицах отвечает в целом темпам их наработки в ВР-режиме реакции при заданных условиях. При этом в расчетах pH частиц использовались результаты метеорологических измерений ($T \approx 275$ K, $RH \approx 0,77$) и мониторинга содержания сульфатов (40 ÷ 100), нитратов (40 ÷ 100), ионов аммония ($\approx 20 \div 70$ мкг/м³) и аммиака (14 ÷ 35 ppb). Расчеты γ_N^* (pH) и L выполнялись с помощью E-AIM модели [29].

Заключение

В настоящей работе обнаружено, что определяющую роль в образовании сульфатов в увлажненных аэрозольных частицах в атмосфере играет разветвление цепей $HSO_3^- + Mn^{2+}$. При pH > 2 каталитическую реакцию характеризует быстрый рост скорости наработки сульфатов с увеличением pH: $w_{S(VI)} \sim 1/10^{-2pH}$. По данным обобщения лабораторных экспериментов вычислено значение наблюдаемой константы скорости реакции k_{obs}^* , пригодное для расчетов динамики накопления сульфатов в аэрозольной дымке. Полученные оценки динамики образования сульфатов находятся в согласии с данными лабораторного моделирования и не противоречат данным мониторинга дымки над Пекином (декабрь 2016 г.). Проведенное исследование расширяет современные представления о нефотохимических механизмах гетерофазного окисления диоксида серы в атмосфере. В работе впервые раскрыта природа неизвестного ранее механизма образования сульфатов в увлажненных аэрозольных частицах, что позволит в дальнейшем корректно интерпретировать результаты мониторинга аэрозольной дымки и влияние ее частиц на газовый состав воздуха, а вместе с этим и на здоровье человека. Полученные результаты могут послужить толчком к развитию новых технологий очистки выбросов диоксида серы в атмосферу.

Финансирование. Работа выполнена при поддержке РФФИ (№ 19-05-50007) (Микромир), а также в рамках госзаданий ИНЭП ХФ им. В.Л. Талрозе ФИЦ ХФ РАН им. Н.Е. Семенова (тема № АААА-А20-120011390097-9).

Список литературы

1. Wang G.H., Zhang R.Y., Gomes M.E., Song Y., Zhou L., Cao J., Hu J., Tang G., Chen Zh., Li Z., Hu Z., Peng C., Lian C., Chen Y., Pan Y., Zhang Y.,

Sun Y., Li W., Zhu T., Tian H., Ge M. Persistent sulfate formation from London fog to Chinese haze // PNAS, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2016. V. 113, N 48. P. 13630–13635.

2. Liu T., Clegg S.L., Abbatt J.P.D. Fast oxidation of sulfur dioxide by hydrogen peroxide in deliquesced aerosol particles // PNAS, Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2020. V. 117, N 3. P. 1354–1359.
3. Liu P., Ye C., Xue Ch., Zhang Ch., Mu Yu., Sun X. Formation mechanisms of atmospheric nitrate and sulfate during the winter haze pollution periods in Beijing: Gas-phase, heterogeneous and aqueous-phase chemistry // Atmos. Chem. Phys. 2020. V. 20, N 7. P. 4153–4165.
4. Fuzzi S., Baltensperger U., Carslaw K., Decesary S. Particulate matter, air quality and climate: Lessons learned and future needs // Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15, N 14. P. 8217–8299.
5. Nel A. Atmosphere. Air pollution-related illness: Effects of particles // Science. 2005. V. 308, N 5723. P. 804–806.
6. 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, N 12. P. e1601530.
7. Zheng G.J., Duan F.K., Su H., Ma J.L., Zheng Y., Zheng B., C Zhang Q., Huang T., Kimoto T., Chang D., Pöschl U., Cheng Y.F., He K.B. Exploring the severe winter haze in Beijing: The impact of synoptic weather, regional transport and heterogeneous reactions // Atmos. Chem. Phys. 2015. V. 15, N 6. P. 2969–2983.
8. Alexander B., Park R.J., Jacob D.J., Gong S. Transition metal-catalyzed oxidation of atmospheric sulfur: Global implications for the sulfur budget // J. Geophys. Res.: Atmos. 2009. V. 114. P. D02309.
9. Ibusuki T., Takeuchi K. Sulfur dioxide oxidation by oxygen catalyzed by mixtures of manganese(II) and iron(III) at environmental reaction conditions // Atmos. Environ. 1987. V. 21, N 7. P. 1555–1560.
10. Martin L.R., Good T.W. Catalyzed oxidation of sulfur dioxide in solution: The iron–manganese synergism // Atmos. Environ. 1991. V. 25A, N 10. P. 2395–2399.
11. Brandt C., Fabian I., van Eldik R. Kinetics and mechanism of the iron(III)-catalyzed autoxidation of sulfur(IV) oxides in aqueous solution. Evidence for the redox cycling of iron in the presence of oxygen and modeling of the overall reaction mechanism // J. Inorg. Chem. 1994. V. 33, N 4. P. 687–701.
12. Zhang H., Xu Y., Jia L. A chamber study of catalytic oxidation of SO₂ by Mn²⁺/Fe³⁺ in aerosol water // Atmos. Environ. 2021. V. 245. P. 118019.
13. Warneck P., Mirabel P., Salmon G.A., van Eldik R., Winckler C., Wannonious K.J., Zetzsch C. Review of the activities and achievements of the EUROTRAC sub-project HALIPP // Heterogeneous and Liquid Phase Processes. Berlin, Heidelberg: Springer, 1996. P. 7–74.
14. 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, N 21. P. 4527–4537.
15. Ermakov A.N., Pural A.P. Catalysis of HSO₃⁻/SO₃²⁻ oxidation by manganese ions // Kinetic. Catal. 2002. V. 43, N 2. P. 249–260.
16. 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. Tech. 2021. V. 55, N 15. P. 10291–10299.
17. Coughanower D.R., Krause F.E. The reaction of SO₂ and O₂ in aqueous solutions of MnSO₄ // Ind. Eng. Chem. Fund. 1965. V. 4, N 1. P. 61–66.

18. Barrie L.A., Georgii H.W. An experimental investigation of the absorption of sulphur dioxide by water drops containing heavy metal ions // *Atmos. Environ.* 1976. V. 10, N 9. P. 743–749.
19. Kaplan D.J., Himmelblau D.M., Kanaoka C. Oxidation of sulfur dioxide in aqueous ammonium sulfate aerosols containing manganese as a catalyst // *Atmos. Environ.* 1981. V. 15, N 5. P. 763–773.
20. Herrmann H., Ervens B., Jacobi H.-W., Wolke R., Nowacki P., Zellner R.J. CAPRAM2.3: A chemical aqueous phase radical mechanism for tropospheric chemistry // *J. Atmos. Chem.* 2000. V. 36, N 3. P. 231–284.
21. Stanbury D.M. Reduction potentials involving inorganic free radicals in aqueous solutions // *Adv. Inorg. Chem.* 1989. V. 33. P. 69–138.
22. Buxton G.V., Mulazzani Q., Ross A. Critical review of rate constants for reactions of transients from metal ions and metal complexes in aqueous solution // *J. Phys. Chem. Ref. Data.* 1995. V. 24, N 3. P. 1055–1326.
23. Liu M., Song Y., Zhou T. Fine particle pH during severe haze episodes in northern China // *Geophys. Res. Lett.* 2017. V. 44, N 10. P. 5213–5221.
24. Yermakov A.N., Poskrebyshv G.A., Purmal A.P. On the kinetics of bisulfate autooxidation catalyzed by manganese (II) ions // *Prog. React. Kinet.* 1997. V. 22, N 2. P. 141–171.
25. Grell G.A., Peckham S., Schmitz R., McKeen S.A. Fully coupled “online” chemistry within the WRF model // *Atmos. Environ.* 2005. V. 39, N 37. P. 6957–6975.
26. Cains P.W., Carabine M. Oxidation of sulphur dioxide in aerosol droplets, catalysed by manganous sulphate // *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 1978. V. 74. P. 2689–2702.
27. Berresheim H., Jaeschke W. Study of metal aerosol systems as a sink for atmospheric SO₂ // *J. Atmos. Chem.* 1986. V. 4, N 3. P. 311–344.
28. Crump J.G., Flagan R.C., Seinfeld J.H. An experimental study of the oxidation of sulfur dioxide in aqueous manganese sulfate aerosols // *Atmos. Environ.* 1967. V. 17, N 7. P. 1277–1289.
29. URL: <http://www.aim.env.uea.ac.uk/aim/aim.php> (last access: 29.09.22).
30. Робинсон Р., Стокс Р. Растворы электролитов. М.: Изд-во иностранной литературы, 1963. 646 с.

A.N. Yermakov, A.E. Aloyan, V.O. Arutyunyan. Dynamics of sulfate origination in atmospheric haze.

We consider data from laboratory simulation of the dynamics of sulfate origination in atmospheric haze particles during oxidation of SO₂ captured from the gas phase in the presence of Mn/Fe ions. The rates of sulfate origination under dark conditions of these experiments (tens of micrograms m⁻³·h⁻¹) have been found to correspond to a previously unknown mode of catalytic reaction. Its key element is the branching of chains involving the intermediate HSO₃⁻ (Caro’s acid) and Mn²⁺ ions. Estimates are given for the rate constant of this aqueous-phase reaction, and a criterion for separation the slow and degenerate-branched (fast) modes of SO₂ oxidation is considered. The observed rate constant of sulfate origination in particles $k_{\text{obs}}^* = 1.4 \text{ L} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$ ($T = 298 \text{ K}$). The calculations of the dynamics of sulfate origination agree with data of laboratory experiments (smog chamber data). Their results also do not contradict the monitoring data on sulfate content in the haze over Beijing (December 2016).