

УДК 523.4-852:544.772:544.4

ВЛИЯНИЕ СОСТАВА МИНЕРАЛЬНЫХ АЭРОЗОЛЕЙ НА КИНЕТИКУ ГЕТЕРОГЕННОГО СТОКА ЛЕТУЧИХ ПРИМЕСЕЙ ИЗ АТМОСФЕРЫ

В.И. Богилло

*Институт геологических наук Национальной академии наук Украины,
Отдел геологии и геоэкологии Антарктики
ул. Олесь Гончара 55Б, Киев 01054, Украина, vbog@carrier.kiev.ua*

Рассмотрена модель кинетики взаимодействия атмосферных следовых газов с поверхностью минеральных аэрозолей. Выполнены численные расчеты и установлено, что вариации химического состава этих аэрозолей по размеру частиц могут оказывать значительное влияние на скорость гетерогенного стока газов. Аналитические данные по химическому и минеральному составу фракций атмосферных частиц указывают на возможные широкие вариации состава частиц в зависимости от их географического источника и влияние на него размера частиц. Предложен химический индекс аэрозолей и получено соотношение между кинетическими параметрами взаимодействия следовых газов атмосферы с компонентами минеральных аэрозолей и этим индексом, что позволило описать кинетику гетерогенных превращений многих атмосферных следовых газов.

ВВЕДЕНИЕ

Основными глобальными источниками эмиссии минеральных аэрозолей в атмосфере служат районы пустынь и полупустынь, тогда как остальные включают вулканы и пыль, возникающую в результате промышленных и сельскохозяйственных производств. Около 30% поверхности континентов (50×10^6 км²) является потенциальным источником пыли [1]. Ежегодно происходит эмиссия в атмосферу от 1000 до 3000 Тг ($1 \text{ Тг} = 10^{12}$ г) минеральных аэрозолей [2], что составляет более 50% всех твердых аэрозолей, включая песок, морские соли, органические, сульфатные и углеродсодержащие частицы. Более 50% пыли в тропосфере образуется из материала почв при их сельскохозяйственной обработке, эрозии и в результате пыльных бурь. Наиболее значимым источником этих аэрозолей служат пыльные бури в Сахаре ($130\text{--}760$ Тг·год⁻¹) [3], за ними следуют почвы пустынь и полупустынь Китая, прибрежных и внутренних областей Саудовской Аравии [4].

Эмиссия этих аэрозолей из антропогенных источников колеблется в пределах от 14 до 30% от их потока из природных источников [5]. Главным антропогенным источником является сжигание твердого топлива. Распахивание почв, их засоление, вырубка лесов и урбаниза-

ция территорий приводят к возрастанию вклада антропогенного фактора в эмиссию минеральных аэрозолей в атмосферу. Поэтому, кроме указанных пустынь и полупустынь, одним из потенциальных источников этих аэрозолей может быть Украина, имеющая самую большую площадь сельскохозяйственных земель среди стран Европы. Так, в результате пыльной бури в конце марта 2007 г. более 3 млн. тонн минеральных аэрозолей были перенесены из Херсонской области в Центральную и Западную Европу, и они зафиксированы станциями аэрозольного мониторинга Великобритании [6].

Оценки показывают, что общая площадь поверхности тропосферных аэрозолей в 5–10 раз превосходит площадь поверхности Земли и, таким образом, они могут выступать в качестве активных реагентов в гетерогенных некаталитических и каталитических процессах в атмосфере, а также эффективных адсорбентов ее следовых газовых составляющих. Первые же результаты численного моделирования продемонстрировали потенциальную роль минеральных аэрозолей в изменении фотохимических циклов с участием O_3 , NO_y (NO , NO_2 , NO_3 , N_2O_5 , HNO_3 и $RONO_2$) и HO_y (HO , HO_2 , H_2O_2) в тропосфере [7, 8]. Кроме влияния гетерогенных реакций на фотохимические циклы

окислителей, эти процессы могут определять стационарную концентрацию многих тысяч вредных летучих органических и неорганических примесей атмосферы, приводить к образованию соединений, более токсичных, чем их прекурсоры, а также изменять химический состав поверхности и гигроскопичность атмосферных частиц, взаимодействующих с излучением и способных выступать в качестве ядер конденсации облаков и частиц атмосферного льда [9]. Скорость удаления примеси из атмосферы определяется общей эффективной константой скорости процесса k_{eff}^T , представляющей собой сумму эффективных констант удаления примеси в гомогенных (k_{eff}^{HOM}) и в гетерогенных (k_{eff}^{HET}) процессах.

Значение k_{eff}^{HOM} зависит главным образом от скоростей прямого фотолиза примеси, ее реакций с O_3 , с радикалами HO , HO_2 и NO_3 в газовой фазе, а также гидролиза и сольволиза в пресных и океанских водоемах Земли [10]. С другой стороны, величина k_{eff}^{HET} определяется суммой эффективных констант скорости хемосорбции и/или каталитического разложения примесей на поверхности атмосферных аэрозолей, фотолитических, фотокаталитических и фотосенсибилизированных реакций адсорбированных примесей на частицах, а также реакций этих адсорбированных примесей с O_3 и с радикалами HO , HO_2 и NO_3 , образующимися в фотохимических циклах тропосферы. Эти же процессы могут протекать на поверхности облаков, влажных осадков (дождь, туман, снег) и на таких подстилающих поверхностях Земли, как почвы, горные породы, растительность, снег, пресноводные водоемы, океаны и донные отложения в них. Значительный вклад в удаление летучих примесей из окружающей среды может вносить также их гетерогенное микробальное разложение в почвах и в донных отложениях. Таким образом, роль гетерогенных реакций в процессах удаления летучих вредных примесей из окружающей среды, и, в частности, из атмосферы, может быть существенной, и ее необходимо учитывать при оценке стабильности летучих неорганических и органических соединений природного и антропогенного происхождения и их способности к трансграничному переносу на большие расстояния в атмосфере Земли.

При расчете скорости удаления газовых примесей атмосферы в гетерогенных реакциях с участием твердых аэрозолей в соответствующих климатических и атмосферных моделях обычно используется ряд существенных упрощений реальных атмосферных процессов. Так, во всех таких моделях [7, 8] при вычислении константы скорости удаления примеси в гетерогенном процессе принимается, что распределение частиц аэрозолей по их размерам фиксировано, а величина вероятности взаимодействия одинакова для всех частиц, участвующих в этом превращении. Отличия в скоростях гетерогенного удаления примесей из атмосферы, обусловленные различием распределений частиц по размерам, до сих пор не изучены. Кроме того, не изучено влияние различий в химическом и минеральном составе частиц на скорость этих процессов.

Целью настоящей работы является исследование влияния химического и минерального состава аэрозолей на кинетические параметры взаимодействия с летучими примесями атмосферы и определение соответствующего количественного соотношения "структура – активность" для этих процессов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Кинетическая модель взаимодействия газов с поверхностью минеральных аэрозолей. Основным исходным кинетическим параметром гетерогенных реакций в атмосфере является вероятность взаимодействия частиц из газовой фазы X , соответствующая отношению чистого потока X из газовой фазы в конденсированную фазу $J_{net,X}$ к газовому кинетическому потоку $J_{coll,X}$ [11]:

$$\gamma_{eff,X} = \frac{J_{net,X}}{J_{coll,X}}. \quad (1)$$

Кинетический поток газа, сталкивающегося с поверхностью, $J_{coll,X}$ определяется, как:

$$J_{coll,X} = \frac{\omega_X [X]_g}{4}, \quad (2)$$

$$\omega_X = \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_X}}, \quad (3)$$

где ω_X – средняя тепловая скорость молекул X в газовой фазе, $[X]_g$ – концентрация X в газовой фазе, M_X – молекулярная масса X , R – универсальная газовая постоянная, T – температура в К.

Скорость удаления примеси X из газовой фазы вследствие ее взаимодействия с поверхностью частицы (изменение числа молекул в единице объема за единицу времени) V_X можно рассчитать при известных площади поверхности частиц в единице объема воздуха S_P и вероятности взаимодействия X с частицами $\gamma_{eff,X}$:

$$V_X = -\frac{d[X]_g}{dt} = J_{net} S_P = \gamma_{eff,X} S_P [X]_g \omega_X / 4 = k_{P,X} [X]_g, \quad (4)$$

где $k_{P,X} = \gamma_{eff,X} S_P \omega_X / 4$ – константа скорости (псевдо) первого порядка по отношению к усредненному составу газовой фазы.

Кроме константы скорости $k_{P,X}$, которая вычисляется в лабораторных кинетических экспериментах на основании зависимости $-\ln([X]_{g,t}/[X]_{g,0})$ от времени протекания реакции, t , для описания гетерогенных реакций необходимо определить также эффективную константу скорости поверхностной реакции: $k_{S,eff,X} = \gamma_{eff,X} \omega_X / 4 = k_{P,X} / S_P$. При сравнении соотношения гетерогенных и гомогенных путей стока газовых примесей из атмосферы обычно используется величина $k_{P,X}$, либо обратный ей период полупревращения X в гетерогенной реакции: $\tau_{1/2,X} = \ln(2)/k_{P,X}$.

Процесс взаимодействия молекул газа X с поверхностью частицы включает следующие стадии: диффузию молекул газа X к поверхности частицы, массовую аккомодацию молекул X на поверхности и химическую реакцию адсорбированных молекул X с другими молекулами Y, прочно адсорбированными на поверхности частицы, либо с активными центрами поверхности, обозначаемыми как Y. Последняя стадия представляет собой химическую реакцию на поверхности, протекающую по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда.

В общем случае величина $\gamma_{eff,X}$ является функцией времени процесса и определяется на основании решения системы дифференциальных уравнений, однако для описания кинетики процесса в стационарном состоянии можно использовать модель "сопротивлений" отдельных стадий процесса, в которой вероятность взаимодействия представляется как аналог электрической цепи с последовательным и параллельным соединением сопротивлений [11], и выражение для величины $\gamma_{eff,X}$ записать в виде:

$$\frac{1}{\gamma_{eff,X}} = \frac{1}{\Gamma_{g,diff,X}} + \frac{1}{\gamma_X}, \quad (5)$$

где обратное сопротивление $\Gamma_{g,diff,X}$ определяет вероятность диффузии X в газовой фазе по направлению к поверхности частицы:

$$\Gamma_{g,diff,X} \approx \frac{Kn_X (1 + Kn_X)}{0.75 + 0.28 Kn_X} \approx \frac{4D_{g,X}}{\omega_X R_P - 1.88 D_{g,X}}, \quad (6)$$

Kn_X – число Кнудсена, равное отношению длины свободного пробега молекул X в газовой фазе λ_X к диаметру частиц аэрозоля D_P ; $D_{g,X}$ – коэффициент диффузии X в газовой фазе, $R_P = D_P/2$ – радиус частиц аэрозоля.

Так как при расчете длины свободного пробега X в газовой фазе используют различные приближения, то в гетерогенной химии атмосферы число Кнудсена определяют по другому соотношению:

$$Kn_X = \frac{6D_{g,X}}{\omega_X D_P}. \quad (7)$$

Обратное сопротивление, обусловленное аккомодацией и реакцией X на поверхности частицы, протекающей по механизму Лэнгмюра-Хиншельвуда, γ_X , записывается, в виде:

$$\frac{1}{\gamma_X} = \frac{1}{S_{0,X}} + \frac{1}{\Gamma_{S,X}}, \quad (8)$$

$$S_{0,X} = \frac{4k_{a,X}}{\omega_X}, \quad (9)$$

$$\Gamma_{S,X} = \frac{4k_{s,X} K_{A,X} [Y]_s}{\omega_X \sigma_X (1 + K_{A,X} [X]_g)}, \quad (10)$$

$$\Gamma_{S,X} = \frac{4k_{s,X} K_{A,X} (1 - \theta_{S,X}) N_S}{\omega_X \sigma_X (1 + K_{A,X} [X]_g)}, \quad (11)$$

где $S_{0,X}$ – обратное сопротивление, обусловленное аккомодацией молекул X на поверхности, а $\Gamma_{S,X}$ – химической реакцией, $k_{a,X}$ – константа скорости адсорбции X на поверхности, $k_{s,X}$ – константа скорости бимолекулярной химической реакции адсорбированных X с Y, $K_{A,X}$ – константа адсорбционного равновесия Лэнгмюра X на поверхности, σ_X – посадочная площадь молекулы X на поверхности, $[Y]_s$ – концентрация молекул Y на поверхности, N_S – начальная концентрация активных центров на поверхности, $\theta_{S,X}$ – степень заполнения активных центров хемосорбированными молекулами X, либо продуктами их поверхностной реакции.

На скорость реакции, протекающей по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда, может оказывать влияние поверхностная диффузия X , и выражение для такой кажущейся константы скорости бимолекулярной поверхностной реакции, $k_{S,X}$, в соответствии с [12] можно записать, как:

$$\frac{1}{k_{S,X}} = \frac{1}{k_{S-R,X}} + \frac{1}{k_{S-D,X}}, \quad (12)$$

где $k_{S-R,X}$ – константа скорости реакции между адсорбированными X и Y , сблизившимися друг к другу на критическое расстояние R_{X-Y} , $k_{S-D,X}$ – константа скорости поверхностной диффузии X .

Очевидно, что при высоких значениях $k_{S-R,X}$ скорость этой реакции будет лимитироваться диффузией X к Y на поверхности частиц. Если молекулы X слабо связаны с поверхностью частиц, а константа скорости диффузии мала (высокое значение R_{X-Y}), то бимолекулярная реакция на поверхности может протекать по механизму Или-Ридила, т. е. без предварительного образования адсорбционного комплекса X на поверхности частиц. Величина γ_X в уравнении (5) в этом случае определяется соотношением:

$$\gamma_X = \frac{4k_{IL,X}[Y]_s}{\omega_X}, \quad (13)$$

где $k_{IL,X}$ – константа скорости бимолекулярной реакции, протекающей по механизму Или–Ридила.

Если эта реакция осуществляется при непосредственном взаимодействии молекул X из газовой фазы с активными центрами поверхности, то вместо множителя $[Y]_s$ в уравнении (13) подставляется произведение $(1 - \theta_{S,X})N_S$. Хотя вероятность поверхностных реакций, протекающих по механизму Или-Ридила, как это следует из теоретического анализа, выполненного в [12], значительно ниже, чем проходящих по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда, такой механизм возможен для реакций малых активных свободных радикалов HO , HO_2 и NO_3 , для которых характерны высокие значения $\gamma_{\text{eff},X} \geq 0,1$ при взаимодействии с органическими и неорганическими частицами и низкие константы устойчивости адсорбционных комплексов [13–15]. Как следует из сравнения уравнений (10) и (13), различить указанные механизмы поверхностных реакций можно на основании зависимости

скорости реакции V_X , от концентрации X в газовой фазе $[X]_g$: для реакции, протекающей по механизму Лэнгмюра–Хиншельвуда эта зависимость выходит на плато, аналогично изотерме Лэнгмюра, тогда как для механизма Или-Ридила должна наблюдаться линейная зависимость между V_X и $[X]_g$.

В случае непористых атмосферных частиц площадь поверхности частиц S_p соответствует их геометрической поверхности и с учетом шероховатости поверхности ζ , равной отношению площади внешней поверхности частиц к площади их геометрической поверхности, для нее можно записать уравнение:

$$S_p = \frac{k_{FS}\zeta}{\rho_t D_p} M_{Dp}, \quad (14)$$

где ρ_t – истинная плотность материала, определяемая из данных рентгеноструктурного анализа, D_p – линейный размер частицы, M_{Dp} – массовая концентрация частиц с размером D_p в объеме воздуха, k_{FS} – фактор формы площади поверхности частицы, равный 6,0 (сфера), 7,57 (эллипсоид, 1:2:4), 6,86 (цилиндр, 1:1:1), 7,21 (цилиндр, 1:1:2), 7,44 (куб), 9,38 (параллелепипед, 1:4:4) и 24,0 (хлопья, 1:10:10) [16].

Хотя в большинстве моделей кинетики взаимодействия газовых примесей с твердыми аэрозолями, лимитируемой диффузией или химическими реакциями, предполагается взаимодействие с гладкой поверхностью частиц сферической формы, в [14] показано, что с негладкими, несферическими частицами возможно более, чем одно столкновение молекул с поверхностью при ее подходе на критическое расстояние. Для таких частиц скорректированное значение $\gamma_{\text{eff},X}^*$ в ζ раз превышает экспериментально найденную по уравнению (4) величину $\gamma_{\text{eff},X}$:

$$\gamma_{\text{eff},X}^* = \gamma_{\text{eff},X} \zeta. \quad (15)$$

Величина ζ определена в [17], как отношение площади поверхности, измеренной по БЭТ, к геометрической площади поверхности гладкой частицы такого же диаметра. Значения ζ варьируются в пределах $1 \leq \zeta \leq 10$ для различных порошков оксидов Si, Ti, Mg, Ca, Fe и Al, изученных в лаборатории, тогда как для природного лёсса из Китая получено $\zeta \approx 22$. Очевидно, что такой подход не учитывает возможную пористость природных атмосферных частиц и соответствующие диффу-

зионные ограничения кинетики этих гетерогенных процессов.

Скорость гетерогенного удаления газовой примеси X частицами пыли из атмосферы может быть рассчитана интегрированием произведения скорости диффузии молекул газа к поверхности частиц на концентрацию частиц в данном диапазоне размеров частиц [7, 8]:

$$k_{l,X} = \int_{R_{p,11}}^{R_{p,2}} k_{d,X}(R_p, \gamma_{eff,X}) n(R_p) dR_p, \quad (16)$$

$$n_m(R_p) = \frac{dn_m}{dR_p} = \frac{dN_m(R_p)}{d \log R_p} = \sum_{i=1}^l \frac{N_{i,m}}{\log \sigma_{g,i} (2\pi)^{1/2}} \exp\left(-\frac{[(\log R_p) - (\log R_{p,g,i})]^2}{2(\log \sigma_{g,i})^2}\right) \quad (17)$$

$$k_{d,X} = \frac{4\pi R_p D_{g,X} V}{1 + Kn_x \left[\frac{1.333 + 0.71 Kn_x^{-1}}{1 + Kn_x^{-1}} + \frac{4(1 - \gamma_{eff,X})}{3\gamma_{eff,X}} \right]} \quad (18)$$

где $n_m(R_p)$ – логарифмически-нормальное распределение числа частиц по размерам, $R_{p,i}$ – медианный радиус моды размера i , $\sigma_{g,i}$ – стандартное отклонение моды размера i , $k_{d,X}$ – скорость диффузии газа X к частице с радиусом R_p , V – поправка на вентиляцию ($V \approx 1$), $k_{l,X}$ – константа скорости первого порядка гетерогенного удаления газовой примеси частицами пыли из атмосферы.

Нами проведены модельные численные расчеты по уравнениям (16)–(18) при использовании различных значений $\gamma_{eff,X}$ в диапазоне $0,5 - 1,0 \times 10^{-5}$, соответствующих реакциям таких типичных следовых атмосферных газов, как O_3 , SO_2 , OH , COS , NO_3 , NO_2 , N_2O_5 , HNO_3 , $HCHO$, $HCOOH$ и $CH_3C(O)CH_3$ с компонентами минеральных аэрозолей (SiO_2 , Al_2O_3 , Fe_2O_3 , CaO , TiO_2 и MgO) и тримодальных распределений частиц минеральной пыли по размерам над пустынями Юго-Восточной Азии, Сахарой и над Бахрейном [18–21].

Установлено, что при фиксированной вероятности взаимодействия скорость удаления из газовой фазы изменяется в 5–10 раз за счет различия распределений по размерам. Эта величина возрастает при сдвиге распределения частиц по размерам в сторону их тонкой моды. Если частицы пыли представлены как смесь трех компонентов, то скорость удаления из газовой фазы определяется относительным вкладом индивидуальных компо-

нентов. Скорость сильнее зависит от диапазона вероятностей взаимодействия с компонентами, чем от доли компонента в смеси. При увеличении доли тонкой моды частиц скорость гетерогенного удаления следовых газов из атмосферы возрастает. Наиболее отчетливый эффект наблюдается для частиц тонкой моды при высоких вероятностях взаимодействия ($\gamma_{eff,X} > 0,1$).

Таким образом, теоретический анализ указывает на важность учета химического состава минеральных аэрозолей и его распределения по размеру частиц при оценке скорости удаления следовых газов из атмосферы. В следующем разделе приведены конкретные данные по составу минеральных аэрозолей в зависимости от их географического источника и вариации этого состава по размеру частиц.

Состав минеральных аэрозолей. Частицы атмосферных аэрозолей могут быть классифицированы на грубую моду ($D_p > 2,5$ мкм) и тонкую моду ($D_p < 2,5$ мкм). Тонкая мода включает нуклеационную моду ($D_p < 0,2$ мкм), моду Айткена ($0,2 < D_p < 0,9$ мкм) и аккумуляционную моду ($0,9 < D_p < 2,5$ мкм). Как правило, распределения числа атмосферных частиц по размерам представляют собой би- или тримодальные кривые с хорошо выраженными пиками.

Атмосферные частицы обычно представляют собой внутренние либо внешние смеси различных компонентов. При внутреннем смешении все частицы одной моды размеров имеют одинаковый химический состав и ведут себя одинаково при взаимодействии с окружающей газовой фазой. Однако частицы аэрозолей имеют различные источники их образования и различные компоненты могут существовать в частицах одного и того же размера. Поэтому более реалистично определять частицы аэрозолей, как внешние смеси, частицы которых при одном и том же размере имеют различный химический состав. Когда такие частицы взаимодействуют с газовой фазой, либо другими частицами, каждая частица сохраняет свою отдельную историю эволюции.

Из уравнений (16)–(18) следует, что скорость удаления газовой примеси из атмосферы в результате гетерогенной реакции на поверхности аэрозолей зависит как от их гранулометрического состава (распределения $n_m(R_p)$), так и от реакционной способности центров поверх-

ности компонентов частицы $\gamma_{eff,x}$. Реакционная способность поверхности минеральной частицы определяется как ее химическим составом (представляемой как сумма оксидов элементов, либо самих элементов), так и минеральным составом. Можно предположить, что частицы разного размера имеют и различный химический и минеральный состав. Действительно, в [22] изучено распределение химического состава по размеру частиц пыли, переносимой в результате бурь из пустынных районов Китая на территорию Японии, и показано, что минеральный состав частиц размером выше 1 мкм включает главным образом кварц, К-полевой шпат, плагиоклазы, слюду (хлориты), глинистые минералы (каолинит, иллит), тогда как частицы размером менее 1 мкм включают в основном углерод. Зависимости содержания оксидов металлов в этой эоловой пыли от диапазонов размеров ее частиц, построенные на основании аналитических данных из [22], приведены на рис. 1. Видно, что содержание Al_2O_3 и Fe_2O_3 снижается при уменьшении размера частиц, тогда как содержание CaO возрастает в частицах аккумуляционной моды.

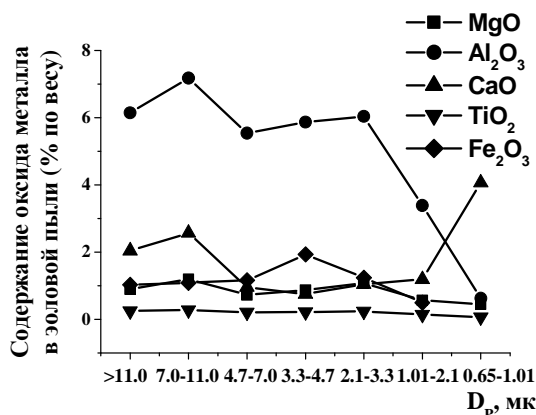


Рис. 1. Содержание оксидов металлов в фракциях частиц эоловой пыли в атмосфере Нагои (Япония, апрель 2002 г.) [22].

Как следует из рис. 2, такая же зависимость наблюдается и для содержания элементов (Al, Fe, Ca) в фракциях атмосферных частиц весной над Северной Японией [23], тогда как для Si наблюдается постоянство его содержания в частицах аккумуляционной моды и моды Айткена.

Основное влияние на химический и минеральный состав атмосферных частиц оказывает их географический источник. Так, из данных элементного микроанализа частиц атмосферы

ной пыли следует, что песок из Сахары включает 80% Si, 1% Ca, 7% Fe, 10% Al, 8% K, 2% Mg и 1% Ti, тогда как в состав лёсса из Китая входит 48% Si, 22% Ca, 10% Fe, 7% K, 2% Mg и 1% Ti [24]. Таким образом, образцы атмосферной пыли из различных регионов ее источников имеют различающийся химический состав в основном за счет вариаций содержания в них Si, Ca и Fe. Если пыль из Сахары содержит 1–15% кальцита [25], то его содержание в частицах пыли из Сахеля повышается до 20% [26]. В частицах пыли из пустынь Китая содержание кальцита изменяется в пределах 13–41% [27]. В состав частиц, отобранных в период пыльных бурь над Пекином, входят 11–13% кальцита, 29–30% кварца и 70% глинистых минералов [28]. Для частиц из пустынь Африки отношение иллит/каолинит варьируется в пределах 0,2–2,6, а отношение каолинит/хлорит > 1, тогда как для источников пыли в Азии они составляют 5–12,5 и < 0,7, соответственно.

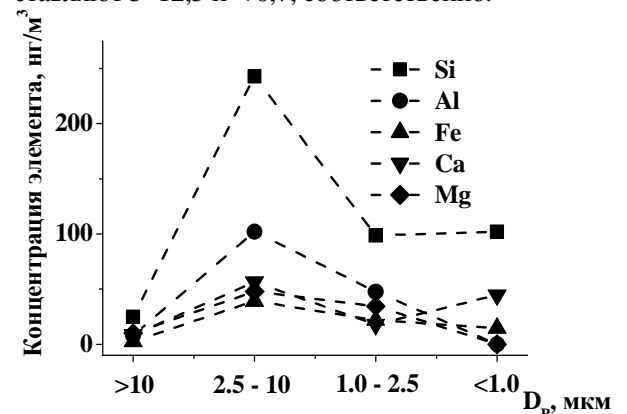


Рис. 2. Изменение концентраций элементов в фракциях атмосферных частиц над г. Мориоши, Северная Япония, зима 2004 г. [23].

Необходимо отметить, что большинство исследований по химическому и минеральному составу фракций атмосферных частиц выполнены для частиц большого размера (от 1 до 20 мкм). Так как частицы малого размера (< 1 мкм) имеют наибольшее время существования в атмосфере и способны к переносу на большие расстояния, то для них можно ожидать значительные вариации состава по размеру. На рис. 3 приведены диаграммы концентраций типичных минеральных элементов почвы в фракциях частиц $PM_{2.5}$ ($D_p \leq 2,5$ мкм), отобранных в атмосфере над Мехико. Видно, что для всех этих элементов наблюдается возрастание концентрации при уменьшении размера частиц.

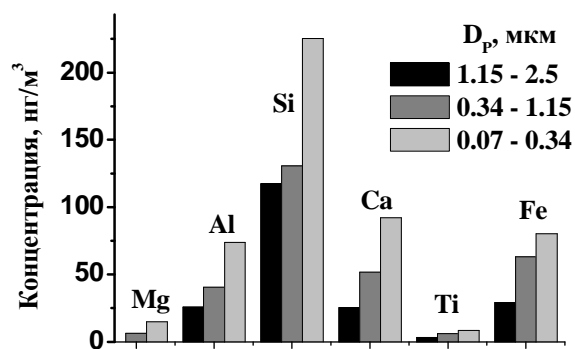


Рис. 3. Концентрации типичных элементов почвы в фракциях частиц PM_{2.5} над Мехико, Мексика [29].

Еще большее разнообразие химического и минерального состава аэрозолей наблюдается для наночастиц, отобранных в атмосфере городов и над вулканами [30]. В составе аэрозолей над Мехико и Эль Пасо обнаружены наночастицы оксидов и сульфидов металлов (Fe₂O₃, FeS₂ и MnO₂), осаждаемые на глинистые минералы. Распределение наночастиц Fe₂O₃ по размерам варьируется от 15 до 70 нм с средним значением 40 нм. В атмосферных частицах над городами Техаса идентифицированы различные агломераты наночастиц и нановолокон размером ниже 10 нм, включающие TiO₂ (рутил), поликристаллы силикатов меди и смеси TiO₂ с Fe₂O₃. Галогениды Al, Co, Zn, Mo, Bi, Cd, Cu и Pb, эмитируемые при дегазации и извержении вулканов, в дальнейшем реагируют с водой, что приводит к их гидролизу и образованию наночастиц оксидов металлов вблизи fumarol вулканов.

Приведенные аналитические данные указывают на возможные широкие вариации минерального и химического состава атмосферных частиц в зависимости от их географического источника и его зависимость от размера этих частиц.

Таким образом, для частиц каждой моды i вероятность взаимодействия газа X можно определить как средневзвешенное значение вероятностей взаимодействия с химическими или минеральными компонентами поверхности частицы:

$$\gamma_{eff.X,i} = \sum_{j=1}^k \gamma_{eff.X,j} \theta_j, \quad (19)$$

где $\gamma_{eff.X,j}$ – вероятность взаимодействия с компонентом поверхности j , θ_j – доля компонента j на поверхности частицы.

Если предположить, что величины θ_j пропорциональны процентному содержанию компонентов в частице, то значение $\gamma_{eff.X,i}$ можно оценить на основании данных химического и минералогического анализа частиц данной моды и кинетических лабораторных данных, полученных для взаимодействия X с индивидуальными компонентами частицы. К настоящему времени получено значительное число кинетических данных для реакций важнейших газовых примесей атмосферы с оксидами различных металлов, глинистыми минералами, однако эти данные носят в основном разрозненный характер и не позволяют оценивать реакционную способность многих компонентов частиц. Поэтому в следующем разделе предложены возможные количественные соотношения "структура – активность", позволяющие оценивать кинетические параметры для этих процессов на основании дескрипторов структуры компонент поверхности частиц.

Количественные соотношения "структура – активность" (КССА) для реакций газов на поверхности компонент минеральных аэрозолей. Ранее в [31–33] предложены различные КССА для описания кинетики хемосорбции органических (в основном кремнийорганических соединений) на поверхности чистых и смешанных оксидов Si, Ti и Al, однако они предназначены для описания влияния структуры органических соединений на их реакционную способность с центрами поверхности оксидов. Так, в [31] установлено, что энергия активации хемосорбции 21 органосилонов, циклических и линейных органосилоксанов на поверхности пирогенного кремнезема снижается по мере возрастания сродства к электрону кремнийорганического соединения, что свидетельствует об орбитальном контроле этих процессов. Поэтому можно ожидать, что высота потенциального барьера этих реакций будет снижаться и при уменьшении потенциала ионизации активных центров поверхности оксидов. Однако такой параметр нельзя получить на основании экспериментальных данных, а применение квантово-химических методов для его корректного расчета затруднительно.

Кроме того, в [31] установлено, что энергия активации хемосорбции гексаметилдисилоксана на "свободной" поверхности чистых и смешанных оксидов Si, Ti и Al снижается по мере роста среднего "донорного числа" по-

верхности оксидов $K_{B(av)}$, определенного методом обращенной газовой хроматографии при конечных концентрациях (ОГХ). Таким образом, оксиды металлов выступают в этом превращении как нуклеофилы. Более воспроизводимой кислотно-основной характеристикой центров поверхности твердых тел, определяемой методом ОГХ, может служить относительная основность поверхности $\beta_R = \beta_S/\alpha_S \sim K_{B(av)}/K_{A(av)}$ [34], где $K_{A(av)}$ – среднее "акцепторное число" поверхности, а β_S и α_S – средние основность и кислотность центров поверхности в водородной связи с адсорбатом в соответствии с КССА, предложенными в [34]. На рис. 4 приведена зависимость энергии активации хемосорбции гексаметилдисилоксана на "свободной" поверхности чистых и смешанных оксидов Si, Ti и Al от отношения $K_{B(av)}/K_{A(av)}$, построенная на основании данных из [31, 32]. Видно, что энергия активации снижается по мере возрастания относительной основности поверхности оксида.

Для описания кислотно-основных характеристик поверхности твердых тел в [33] был предложен также такой индекс, как их средняя орбитальная электроотрицательность:

$$\chi_s = \frac{\sum n_i \chi_i}{\sum n_i}, \quad (20)$$

где $\chi_i = IP_i - EA_i$ – орбитальная электроотрицательность по Малликену, определяемая как разность между потенциалом ионизации и сродством к электрону атома i в неорганической молекуле n_i – число этих атомов в молекуле.

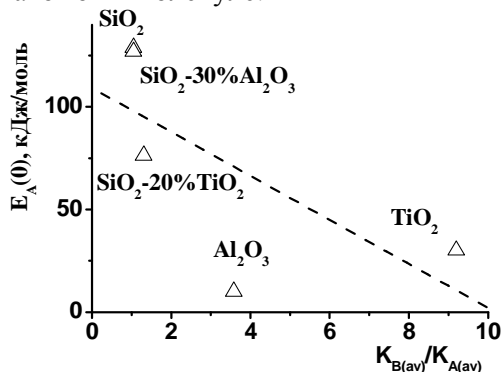


Рис. 4. Зависимость энергии активации хемосорбции гексаметилдисилоксана на "свободной" поверхности чистых и смешанных оксидов Si, Ti и Al от относительной основности центров поверхности оксидов, построенная по данным из [31, 32].

Величина χ_s снижается в ряду $SiO_2 > Fe_2O_3 > TiO_2 > CaCO_3 > ZnO > Al_2O_3 > MgO > CaO$, т. е. при переходе от твердых тел, проявляющих кислотные свойства в водных растворах, к типичным оксидам, проявляющим основные свойства. Однако линейное соотношение между этим параметром и такими экспериментальными кислотно-основными характеристиками поверхности оксидов металлов в водных растворах, как их потенциал нулевого заряда PZC , либо изоэлектрическая точка IEP [35], плохо выполняется: $\chi_s = 6,4 \pm 0,6 - (0,07 \pm 0,08) IEP$; $N = 6$; $r = -0,433$.

Применение величин PZC и IEP в качестве дескрипторов основности центров поверхности наиболее привлекательно, так как они определены для широкого круга нерастворимых оксидов металлов, различных минералов, в том числе глинистых, и углеродных материалов, которые могут представлять типичные компоненты поверхности минеральных и углеродсодержащих аэрозолей. Исключением являются CaO и $CaCO_3$, для которых величины PZC и IEP , естественно, отсутствуют, а кинетические характеристики их взаимодействия со следовыми газами атмосферы известны. Однако для CaO "кажущееся" значение IEP может быть определено из корреляции известных IEP для оксидов металлов с такими теоретическими кислотно-основными дескрипторами оксидов металлов, как отношение $(\chi_M - \chi_O)/(\eta_M - \eta_O)$, где χ_M и χ_O – электроотрицательность атомов металла и кислорода, а η_M и η_O – абсолютные жесткости этих атомов, либо с ионным потенциалом металла в оксиде Z/r_M , где Z – заряд на атоме металла в оксиде и r_M – ионный радиус металла [36, 37]. "Кажущиеся" значения IEP для $CaCO_3$ и других материалов можно также определить на основании корреляции известных IEP для оксидов металлов с относительной основностью поверхности β_R , рассчитанной из данных ОГХ [38]. Во избежание путаницы в терминологии все эти экспериментальные и рассчитанные "кажущиеся" значения IEP для возможных компонентов минеральных аэрозолей обозначим, как химический индекс аэрозолей I_C . Как и значения IEP , величины I_C имеют размерность единиц pH . Используя принцип линейности свободных энергий, можно записать следующее соотношение между величинами $\gamma_{eff,X}$ и I_C :

$$\ln \gamma_{eff,X} = a + b \times I_C, \quad (21)$$

где a и b – коэффициенты уравнения.

Необходимо отметить, что в литературе по взаимодействию следовых газов с поверхностью атмосферных аэрозолей приводятся различные кинетические характеристики этих процессов, такие как $\gamma_{0,g}$ – начальное значение $\gamma_{eff,X}$, определенное на основании геометрической площади поверхности образца в ячейке Кнудсена, либо на стенках проточного трубчатого реактора, $\gamma_{0,BET}$ – значение $\gamma_{eff,X}$, рассчитанное с учетом площади поверхности образца по БЭТ, $\gamma_{0,p}$ – величина $\gamma_{eff,X}$, рассчитанная с учетом пористости образца и соответствующих диффузионных ограничений скорости реакции в порах, γ_{ss} – те же величины $\gamma_{eff,X}$, определенные для стационарного режима процесса, константы скорости псевдопервого порядка, $k_{p,X}$ (уравнение (4)), и просто начальные скорости процесса.

Подстановка этих характеристик для одного и того же ряда компонентов аэрозолей в левую часть уравнения (21) приводит к значительным вариациям коэффициента a , тогда как коэффициент b остается практически неизменным. При $b \rightarrow 0$ можно ожидать отсутствие влияния химического состава аэрозолей и его вариаций по размеру частиц, тогда как при высоких величинах b эти факторы могут быть существенными при оценке скорости удаления следовых газов в результате их гетерогенных превращений в атмосфере.

Опубликованные в литературе кинетические параметры для гетерогенных реакций таких следовых газов, как O_3 , SO_2 , OH , CS_2 , COS , NO_3 , NO_2 , N_2O_5 , HNO_3 , $HCHO$, $CH_3C(O)H$, $CH_3CH_2C(O)H$, CH_3COOH , $CH_3C(O)CH_3$, CH_3OH и D_5 (декаметилциклопентасилоксан) с поверхностью SiO_2 (кварц, пирогенный кремнезем), $\alpha-Fe_2O_3$, $FeOOH$, α - и $\gamma-Al_2O_3$, CaO , $CaCO_3$, MgO , TiO_2 (рутил, анатаз), аморфной сажи и глинистых минералов (Ca, K-каолиниты, монтмориллонит, иллит, хлорит) были обработаны в координатах уравнения (21).

На рис. 5 приведена зависимость начальной скорости окисления COS на поверхности компонентов минеральных аэрозолей [39] от химического индекса аэрозолей, а на рис. 6 представлена зависимость вероятности взаимодействия HNO_3 с поверхностью компонентов минеральных аэрозолей [40] от этого индекса. Несмотря на большие различия в механизмах указанных превращений, их скорость возрастает при переходе от кислого диоксида

кремния к основному оксиду кальция, а значения коэффициента b для этих процессов составляют 0,33 и 0,50 соответственно.

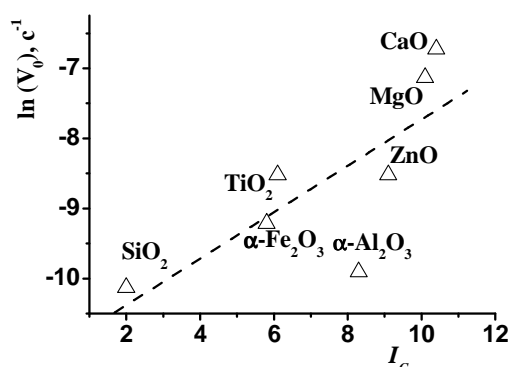


Рис. 5. Зависимость начальной скорости окисления COS на поверхности компонентов минеральных аэрозолей [39] от химического индекса аэрозолей.

Нами найдено, что уравнение (21) удовлетворительно описывает реакционные серии и для других следовых газов на компонентах минеральных аэрозолей. Полученные значения коэффициента b для этих газов составляют: 0,27 (O_3), 0,20 (SO_2), 0,1–0,2 (OH), 0,66 (CS_2), 0,33 (COS), 0,02 (NO_3), 0,25 (NO_2), 0,3 – 0,5 (N_2O_5), 0,50 (HNO_3), 1,0 ($HCHO$), 0,40 ($CH_3C(O)H$), 0,39 ($CH_3CH_2C(O)H$), 0,36 (CH_3COOH), 0,20 ($CH_3C(O)CH_3$), 0,58 (CH_3OH) и 0,40 (D_5). Таким образом, за исключением активного радикала NO_3 скорость взаимодействия следовых газов сильно зависит от природы компонентов минеральных аэрозолей и вариации их кислотно-основных характеристик могут приводить к изменению скорости реакций на несколько порядков.

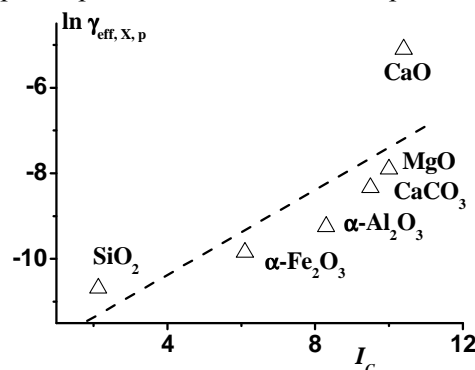


Рис. 6. Зависимость вероятности взаимодействия газообразной HNO_3 с поверхностью компонентов минеральных аэрозолей [40] от химического индекса аэрозолей.

ВЫВОДЫ

На основании расчетов с использованием рассмотренной в работе кинетической модели показано, что вариации химического состава минеральных аэрозолей по размеру частиц могут оказывать значительное влияние на скорость стока следовых газов в атмосфере в результате их гетерогенных превращений на поверхности частиц. Наиболее сильно такие эффекты проявляются при увеличении доли частиц тонкой моды при высокой вероятности взаимодействия газа с поверхностью частиц

Приведенные в работе аналитические данные по химическому и минеральному составу фракций атмосферных частиц указывают на возможные широкие вариации минерального и химического состава атмосферных частиц в зависимости от их географического источника и влияние на него размера этих частиц.

Предложен химический индекс аэрозолей, рассчитываемый на основании изоэлектрических точек, потенциалов нулевого заряда из электрохимических данных, относительной основности материалов из данных обращенной газовой хроматографии и теоретических кислотно-основных дескрипторов поверхности оксидов металлов. Полученное количественное соотношение "структура – активность" между кинетическими параметрами взаимодействия следовых газов атмосферы с компонентами минеральных аэрозолей и этим индексом позволяет описать кинетику гетерогенных превращений многих газов на поверхности компонентов минеральных частиц. Найденные высокие значения углового коэффициента этого соотношения для большинства газов позволяют предположить существенное влияние химического состава минеральных аэрозолей и его вариаций по размеру частиц на скорость удаления газов в результате их гетерогенных превращений.

Разработанные в работе подходы позволяют выполнить более корректную параметризацию аэрозольных модулей в современных региональных и глобальных климатохимических моделях атмосферы.

Автор признателен проф. Дж. Пайлу и сотрудникам руководимого им Центра атмосферных наук (кафедра физической химии,

химический факультет университета Кембриджа, Великобритания) за полезные консультации и дискуссии по гетерогенной химии атмосферы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Sokolik I.N., Toon O.B. Direct radiative forcing by anthropogenic airborne mineral aerosols // *Nature*. – 1996. – V. 381. – P. 681-683.
2. Ginoux P., Chin M., Tegen I. et al. Sources and distributions of dust aerosols simulated with the GOCART model // *J. Geophys. Res.* – 2001. – V. 106. – P. 20255-20273.
3. Goudie A.S., Middleton N.J. Saharan dust storms: nature and consequences // *Earth Sci. Rev.* – 2001. – V. 56. – P. 179–204.
4. Prospero J.M., Ginoux P., Torres O. et al. Environmental characterization of global sources of atmospheric soil dust identified with the Nimbus 7 Total Ozone Mapping Spectrometer (TOMS) absorbing aerosol production // *Rev. Geophys.* – 2002. – V. 40, N 1. – P. 1002–1026.
5. Harrison S.P., Kohfeld K.E., Roelandt C., Claquin T. The role of dust in climate change today, at the last glacial maximum and in future // *Earth-Sci. Rev.* – 2001. – V. 54. – P. 43–80.
6. Богилло В. И. Трансграничный перенос аэрозолей и CO₂ в Украине // *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: зб. наук. ст. міжнар. наук.-практич. конф.* – Харків, 2008. – Т. 2. – С. 276–281.
7. Zhang Y., Sunwoo Y., Kotamarthi V., Carmichael G.R. Photochemical oxidant processes in the presence of dust: An evaluation of the impact of dust on particulate nitrate and ozone formation // *J. Appl. Meteor.* – 1994. – V. 33. – P. 813-824.
8. Dentener R.J., Carmichael G.R., Zhang Y. et al. Role of mineral aerosol as a reactive surface in the global troposphere // *J. Geophys. Res.* – 1996. – V. 101. – P. 22869-22889.
9. Andreae M.O., Rosenfeld D. Aerosol-cloud-precipitation interactions. Part 1. The nature and sources of cloud-active aerosols // *Earth-Sci. Rev.* – 2008. – V. 89. – P. 13–41.
10. Базилевская М.С., Богилло В.И. Модели переноса органических загрязнителей в геологической среде // *Екологія довкілля та безпека життєдіяльності*. – 2003. – № 4. – С. 76–88.

11. *Hanson D.R.* Surface-specific reactions on liquids // *J. Phys. Chem. B.* – 1997. – V. 101. – P. 4998–5001.
12. *Freeman D.K., Doll J.D.* The influence of diffusion on surface reaction kinetics // *J. Chem. Phys.* – 1983. – V. 78, N 10. – P. 6002–6009.
13. *Gross S., Bertram A.K.* Reactive uptake of NO_3 , N_2O_5 , NO_2 , HNO_3 , and O_3 on three types of polycyclic aromatic hydrocarbon surfaces // *J. Phys. Chem. A.* – 2008. – V. 112, N 14. – P. 3104–3113.
14. *Bertram A.K., Ivanov A.V., Nunter M. et al.* The reaction probability of OH on organic surfaces of tropospheric interest // *J. Phys. Chem. A.* – 2001. – V. 105, N 41. – P. 9415–9421.
15. *Park J.-H.* An experimental study of OH uptake by surfaces of tropospheric importance under dry and wet conditions: Ph.D. Thesis. – Massachusetts Institute of Technology, USA, 2008. – 170 p.
16. *German R. M.* Powder Metallurgy Science. – Princeton; N.-Y.: MPIF. – 1984. – 441 p.
17. *Underwood G.M., Song C.H., Phandis M. et al.* Heterogeneous reactions of NO_2 and HNO_3 on oxides and mineral dust: A combined laboratory and modeling study // *J. Geophys. Res.* – 2001. – V. 106, N D16. – P. 18055–18066.
18. *Clarke A.D., Shinozuka Y., Kapustin V.N. et al.* Size-distributions and mixture of dust and black carbon aerosol in Asian outflow: Physical chemistry and optical properties // *J. Geophys. Res.* – 2004. – V. 109, N D15S09. – doi: 10.1029/2003JD004378.
19. *D'Almeida G.A.* On the variability of desert aerosol radiative characteristics // *J. Geophys. Res.* – 1987. – V. 92, N D3. – P. 3017–3027.
20. *Hess M., Koepke P., Schult I.* Optical properties of aerosols and clouds: the software package OPAC // *Bull. Am. Meteorol. Soc.* – 1998. – V. 79. – P. 831–844.
21. *Dubovik O., Holben B., Eck T.F. et al.* Variability of absorption and optical properties of key aerosol types observed in worldwide locations // *J. Atmos. Sci.* – 2002. – V. 59. – P. 590–608.
22. *Ohta A., Terashima S., Kanai Y. et al.* Grain-size distribution and chemical composition of water-insoluble components in Aeolian dust collected in Japan in spring 2002 // *Bull. Geol. Surv. Japan.* – 2003. – V. 54, N 9/10 – P. 303–322.
23. *Saitoh K., Sera K., Shirai T.* Characterization of atmospheric aerosol particles in a mountainous region in Northern Japan // *Air Quality Management at Urban, Regional and Global Scales: Proc. IIIrd Int. Symp.* (26–30 Sept., 2005, Istanbul, Turkey). – P. 3–9.
24. *Michel A.E., Usher C.R., Grassian V.H.* Reactive uptake of ozone on mineral oxides and mineral dusts // *Atmos. Environ.* – 2003. – V. 37. – P. 3201–3211.
25. *Claquin T., Schultz M., Balkanski Y.J.* Modeling the mineralogy of atmospheric dust sources // *J. Geophys. Res.* – 1999. – V. 104, N D8. – P. 22243–22256.
26. *Sharif S.* Chemical and mineral composition of dust and its effect on the dielectric constant // *IEEE Trans. Geosci. Remote Sens.* – 1995. – V. 33, N 2. – P. 353–359.
27. *Trochkin D., Iwasaka Y., Matsuki A. et al.* Mineral aerosol particles collected in Dunhuang, China, and their comparison with chemically modified particles collected over Japan // *J. Geophys. Res.* – 2003. – V. 108, N D23. – P. 8642–8659.
28. *Shi Z., Shao L., Jones T.P., Lu S.* Microscopy and mineralogy of airborne particles collected during severe dust storm episodes in Beijing, China // *J. Geophys. Res.* – 2005. – V. 110, N D01303. – doi: 10.1029/2004JG005073.
29. *Johnson K.S., de Foy B., Zubert B. et al.* Aerosol composition and source apportionment in the Mexico City Metropolitan Area with PIXE/PESA/STIM and multivariate analysis // *Atmos. Chem. Phys.* – 2006. – V. 6. – P. 4591–4600.
30. *Богилло В.И.* Наночастицы в атмосфере // *Екологічна безпека: проблеми і шляхи вирішення: зб. наук. ст. міжнар. наук.-практич. конф.* – Харків, 2009. – Т. 2. – С. 218–224.
31. *Bogillo V.I., Gun'ko V.M.* Connection between chemisorption kinetics and adsorption equilibria of organic compounds on oxide surfaces // *Langmuir* – 1996. – V. 12, N 1. – P. 115–124.
32. *Dabrowski A., Bogillo V.I., Shkilev V.P.* "Structure - activity" relationships in the adsorption and chemisorption of organic compounds on the metal oxides surface // *Langmuir*. – 1997. – V. 13, N 5. – P. 936–944.

33. Pokrovskiy V.A., Bogillo V.I., Dabrowski A. Adsorption and chemisorption of organic pollutants on the solid aerosols surface // Adsorption and its Application in Industry and Environmental Protection / Ed. A. Dabrowski. – Amsterdam: Elsevier, 1999. – P. 571–634.
34. Bazylevska M.S., Bogillo V.I. Description of air/surface partitioning for volatile organic pollutants in Antarctic environment // Role of Interfaces in Environmental Protection / Ed. S. Barany. – Amsterdam: Kluwer Academic Publishers, 2003. – P. 153–160.
35. Parks G.A. The isoelectric points of solid oxides, solid hydroxides, and aqueous hydroxo complex systems // Chem. Rev. – 1965. – V. 65. – P. 177–198.
36. Sverjensky D.A. Zero-point-of-charge prediction from crystal chemistry and salvation theory // Geochim. Cosmochim. Acta. – 1994. – V. 58. – P. 3123–3129.
37. Sahai N. Is silica really an anomalous oxide? Surface acidity and aqueous hydrolysis revisited // Environ. Sci. Technol. – 2002. – V. 36. – P. 445–452.
38. Богилло В.И. Адсорбционные равновесия летучих органических соединений на поверхности компонентов атмосферных аэрозолей // Химия, физика и технология поверхности. – 2008. – Вып. 14. – С. 129–139.
39. Chun L.Y., Feng L.J., Hong H. et al. Heterogeneous oxidation of carbonyl sulfide on mineral oxides // Chinese Sci. Bull. – 2007. – V. 52, N 15. – P. 2063–2071.
40. Underwood G.M., Li P., Al-Abadleh H., Grassian V.H. A Knudsen cell study of the heterogeneous reactivity of nitric acid on oxide and mineral dust particles // J. Phys. Chem. A. – 2001. – V. 105. – P. 6609–6620.

Поступила 19.02.2010, принята 12.03.2010

Вплив складу мінеральних аерозолів на кінетику гетерогенного стоку летких домішок з атмосфери

В.І. Богилло

*Інститут геологічних наук Національної академії наук України,
відділ геології та геоecології Антарктики
вул. Олесь Гончара 55Б, Київ 01054, Україна, vbog@carrier.kiev.ua*

Розглянуто модель кінетики взаємодії атмосферних слідових газів з поверхнею мінеральних аерозолів. Виконано чисельні розрахунки та встановлено, що варіації хімічного складу цих аерозолів по розміру частинок можуть суттєво впливати на швидкість гетерогенного стоку газів. Аналітичні дані за хімічним та мінеральним складом фракцій атмосферних частинок вказують на можливі широкі варіації складу частинок в залежності від їх географічного джерела та вплив на нього розміру частинок. Запропоновано хімічний індекс аерозолів та отримано співвідношення між кінетичними параметрами взаємодії слідових газів атмосфери з компонентами мінеральних аерозолів і цим індексом, що дозволило описати кінетику гетерогенних перетворень багатьох атмосферних слідових газів.

Impact of Mineral Aerosols Composition on Kinetics of Heterogeneous Fate of Trace Volatiles from Atmosphere

V.I. Bogillo

*Institute of Geological Sciences of National Academy of Sciences of Ukraine,
Department of Antarctic Geology and Geoecology
55B Oles' Gonchar St., Kyiv 01054, Ukraine, vbog@carrier.kiev.ua*

The kinetic model for interaction of atmospheric trace gases with surface of mineral aerosols has been examined. The numerical computations have been performed and variations in chemical composition of the aerosols on the particle size have been found to have an influence on the rate of heterogeneous fate for the gases. The analytical data on the chemical and mineral composition of the atmospheric particle size fractions denote on the possible extensive variations in the particles composition as a function of their geographic source and the particle size effect on the composition. A chemical aerosol index has been proposed and the relationship between the kinetic parameters for interaction the atmospheric trace gases with components of mineral aerosols and this index has been determined. This enables to describe the kinetics of heterogeneous transformations for many atmospheric trace gases.