

АЕРОЗОЛНИ ЧАСТИЦИ И МЕХАНИЗМИ НА ЗАМРЪЗВАНЕ НА ОБЛАЧНИТЕ КАПКИ

Валерия Стоянова¹, Аделина Митева²

¹Институт по физикохимия "Акад. Ростислав Каишев", Българска академия на науките

²Институт за космически изследвания и технологии, Българска академия на науките
e-mail: valeriastoyanova@gmail.com, ad.miteva@gmail.com

Ключови думи: *Замръзване на облачни капки, механизми на хетерогенно зародишообразуване, характеризирани на атмосферни аерозоли*

Резюме: *Описани са механизмите на образуване и замръзване на водните капки, които имат отношение към процесите в облачните системи. Накратко са характеризирани различните по размер, състав и произход аерозолни частици като кондензационни и ледообразуващи ядра и тяхната роля за атмосферните процеси и екологията. По темата са добавени препратки и кратки споменавания на експериментални методи и техники за изучаване на хетерогенното зародишообразуване в облаците чрез депозиционен, имерсионен, кондензационен и контактен механизъм с участието на различни аерозоли.*

AEROSOL PARTICLES AND MODES OF CLOUD DROPS FREEZING

Valeria Stoyanova¹, Adelina Miteva²

¹Institute of Physical Chemistry "Acad. Rostislav Kaischew", Bulgarian Academy of Sciences

²Space Research and Technology Institute, Bulgarian Academy of Sciences
e-mail: valeriastoyanova@gmail.com, ad.miteva@gmail.com

Key words: *Cloud drops freezing, heterogeneous nucleation modes, atmospheric aerosols characterization*

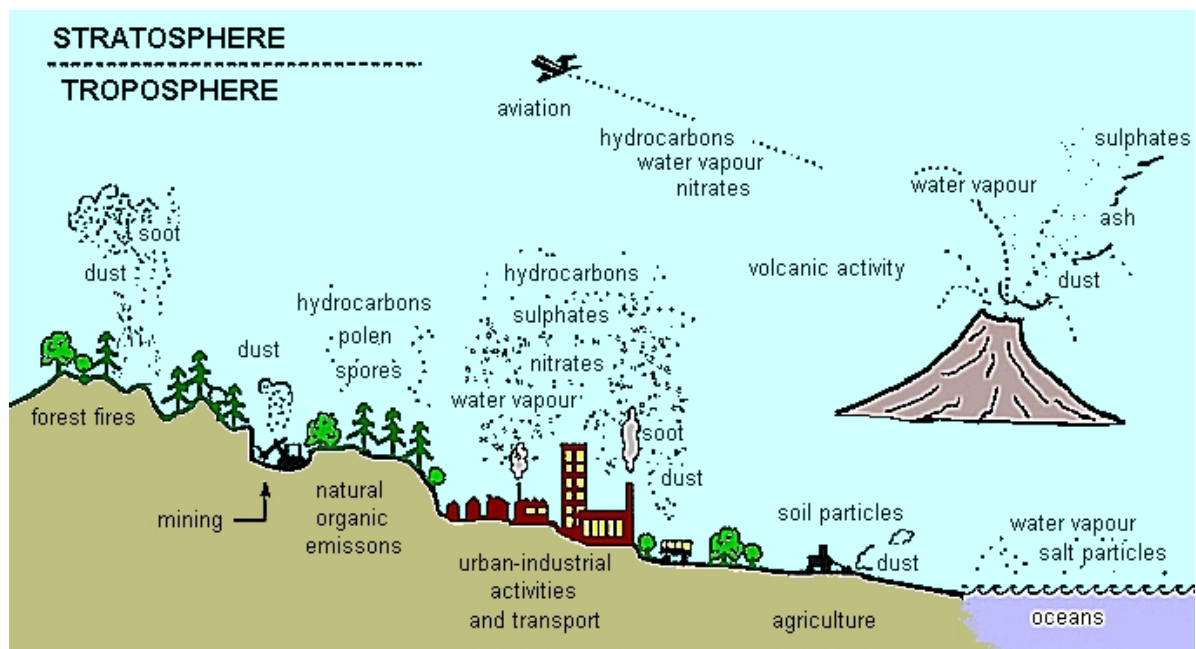
Abstract: *The modes of formation and freezing of water droplets, which are related to the processes in cloud systems, are described. The aerosol particles of different size, composition and origin are briefly characterized as condensation and ice-forming nuclei having a role in atmospheric processes and ecology. References and concise mentions of experimental methods and techniques for studying the heterogeneous nucleation in clouds by deposition, immersion, condensation and contact mechanism with participation of different aerosols have been added on the topic.*

Въведение

Атмосферните аерозоли, често наричани фини прахови частици (ФПЧ), са обект на задълбочени изследвания от началото на 80-те години, тъй като играят жизненоважна роля за глобалния климат на Земята, образуването на облаците, хидрологичния цикъл, видимостта и качеството на въздуха, здравето на хората и благосъстоянието на екосистемите. Тъй като около 70% от земната повърхност е покрита с облаци, аерозолите в голяма степен контролират глобалния радиационен бюджет като отразяват към космоса късовълновата слънчева радиация, охлаждаща Земята, и абсорбират и излъчват обратно към Земята дълговълнова радиация от повърхността на Земята, причинявайки затопляне.

Твърдите аерозолни частици представляват смес от органични и неорганични съединения с различен химичен състав, тъй като произхождат от различни източници. Естествени източници са например вулканичната пепел, пустинният прах, почвените частици от

типа на минерален прах и глини, димът от горски пожари, а антропогенните аерозоли са резултат от промишлени и транспортни дейности, например индустриален прах от металургията, строителни дейности, производството на цимент, изгаряне на въглища и други отпадъци. Примери са показани на Фиг. 1.



Фиг. 1. Естествени и антропогенни източници на атмосферни аерозолни частици

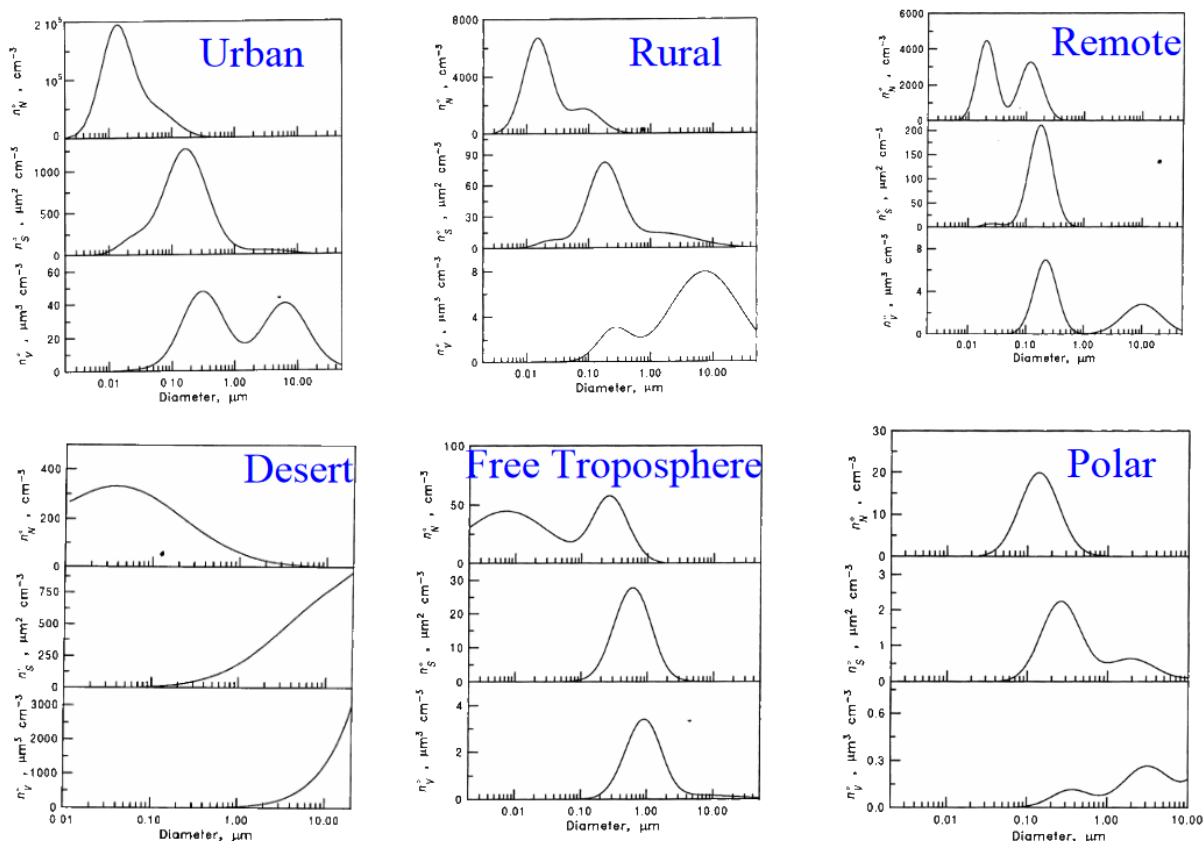
Физико-химични характеристики на аерозолните частици

Праховите и минерални частици с размер под $10 \mu\text{m}$ (ФПЧ10) и особено инхалаторните с размер под $2.5 \mu\text{m}$ (ФПЧ2.5), към които човешкият организъм е по-чувствителен, показват силна сезонност с по-високи стойности през лятото, поради по-честите и интензивни епизоди на транспортиране от пустините, а и по-сухите метеорологични условия благоприятстват ресуспендирането на праха от земята. Проучванията показват, че пътните превозни средства са сред основите източници на ФПЧ в градските райони, а емисиите от въздухоплавателни средства значително повишават масата и концентрацията им близо до летищата. Среднодневните средни стойности на концентрацията на ФПЧ варират от няколкокостотин до над $50\,000 \text{ cm}^{-3}$, с по-ниски стойности в морския граничен слой и свободната тропосфера и по-високи концентрации в планетарния граничен слой. Нарастващ градиент се наблюдава от естествените природни зони към градската околна среда, като в градските зони концентрацията на ФПЧ показва максимуми в сутрешните и вечерни пикови часове [1].

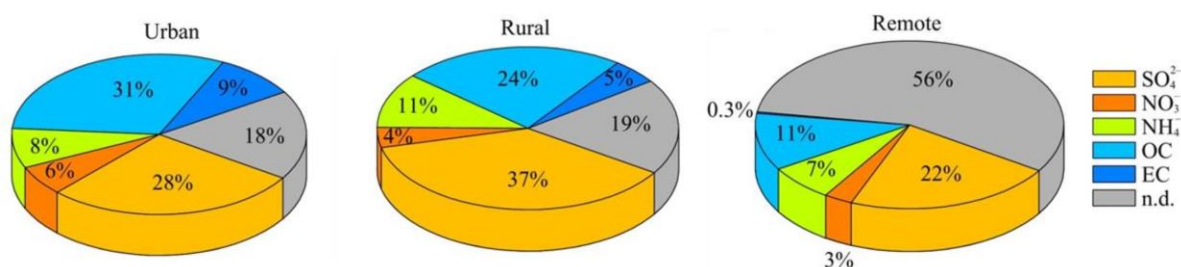
Сред важните физико-химични параметри, необходими за пълното характеризирание на аерозолите, са разпределението по размер, брой, маса и повърхност на частиците, тяхната плътност, форма, фаза и химичен състав. Размерът на частиците е основна характеристика. Аерозолните диаметри могат да варират от нанометри до десетки микрони. Примери за разпределенията по брой (cm^{-3}), повърхност ($\mu\text{m}^2 \text{ cm}^{-3}$) и обем ($\mu\text{m}^3 \text{ cm}^{-3}$) на аерозолни частици, събрани от различни типове атмосфера (градска, селска, отдалечени райони, пустинна, тропосфера и полярни области) са изобразени на Фиг. 2 в зависимостта от диаметъра на частиците (μm), [2]. Размерът и съставът на ФПЧ определят редица свойства като летливост, хигроскопичност, химическа реактивност, способността за разсейване и поглъщане на светлина, също и активността им като зародиши на капки и ледени кристали в облаците. Смята се, че аерозолните частици с добра леодообразуваща активност имат участъци с леодоподобна кристална структура и/или възможност да образуват водородни връзки и да притежават активни места (т.е. пукнатини, несъвършенства, ъгли и/или стъпала върху повърхността на частиците). Възможните физични и химични влияния са обобщени в работите на Gruppacher и Klett [3] и Vali [4].

Атмосферните аерозоли обикновено се състоят от променливи количества сулфати, нитрати, амоний, морска сол, елементи от земната кора, въглеродни съединения (елементарен

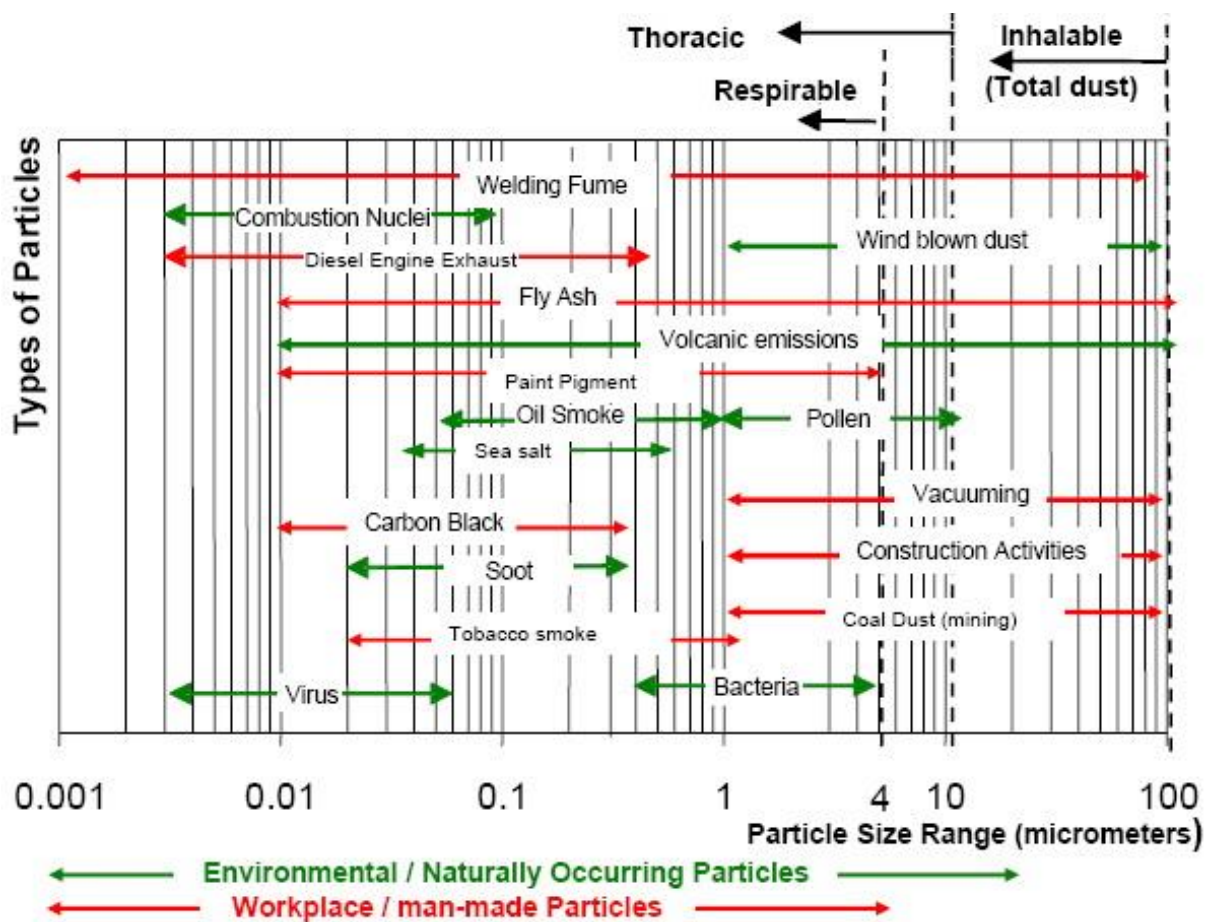
и органичен въглерод) и други неорганични и органични материали. Фините частици съдържат предимно сулфати, нитрати, амоний, елементарен и органичен въглерод и някои следи от метали (например олово, кадмий, никел, мед и др.). Примери за състава на фините аерозолни частици, събрани от три представителни района с типична градска среда, континентална селска среда и от отдалечен район са представени на Фиг. 3, а според произхода и размера им са типизирани на Фиг. 4, [5, 6].



Фиг. 2. Примери на разпределението по брой (cm^{-3}), повърхност ($\text{mm}^2 \text{cm}^{-3}$) и обем ($\text{mm}^3 \text{cm}^{-3}$) в зависимостта от размера (μm) на аерозолни частици от различни типове атмосфера [2]



Фиг. 3. Усреднен състав на фини аерозолни частици, събрани от градска среда, континентална селска среда и от отдалечен район. Данните съответстват на масовата част в проценти от общата маса на частиците. EC=елементарен въглерод, OC=органичен въглерод [5].



Фиг. 4. Типове аерозолни частици, сортирани според техния размер и произход [6]

Механизми на замръзване на облачните капки

Повечето аерозолни частици действат като облачни кондензационни ядра (cloud condensation nuclei, CCN) за водните капки. Количеството, морфологията, размерът и химичният състав на CCN, както и атмосферните условия (влажност, температура, скорост на вятъра) влияят върху броя и размера на облачните капки и следователно върху микрофизичните свойства на облаците. Когато капките нарастнат до адекватен размер, те се утаяват под формата на валежи, т.е. дъжд или при отрицателни температури сняг, градушка и т.н. Под $-38\text{ }^{\circ}\text{C}$ водните капки могат да замръзнат и в отсъствие на CCN, т.е. чрез хомогенно зародишообразуване [7].

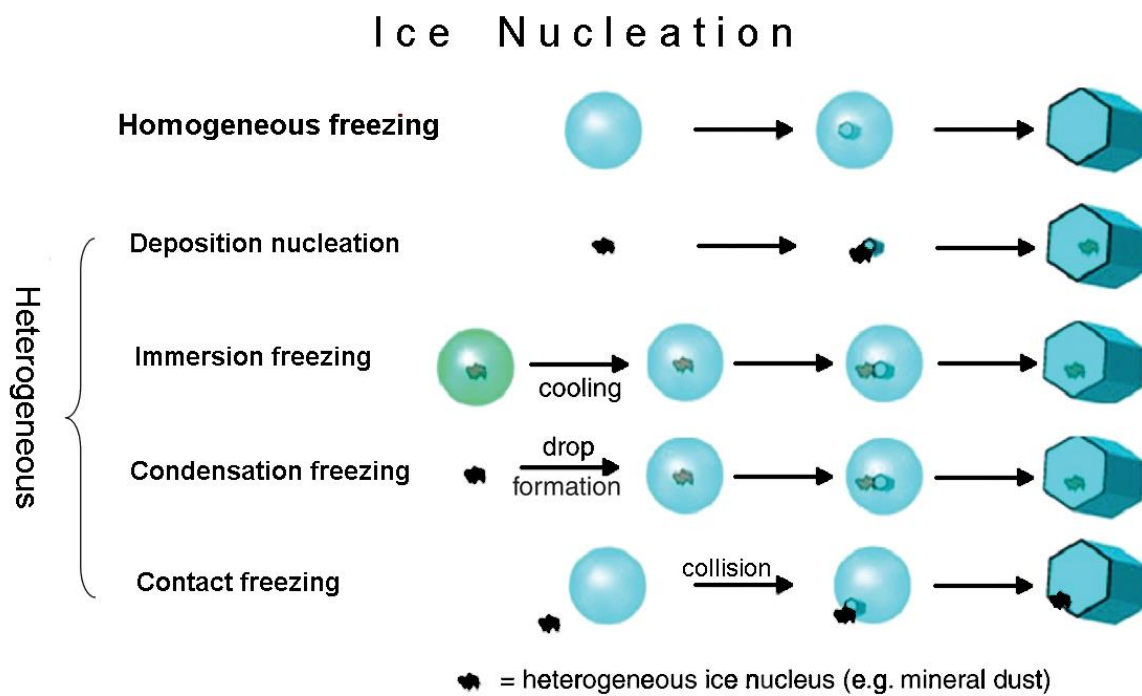
Твърдите аерозолни частици започват да действат под $0\text{ }^{\circ}\text{C}$ като ледени зародиши (ice nuclei, IN) за образуването на лед. Ледените кристали в атмосферата се образуват единствено чрез хетерогенно зародишообразуване върху IN, които имат свойството да понижават енергийния бариер за кристализация. За да се разбере замръзването на водните капки в облаците, от решаващо значение е да се познаят начините, по които аерозолните частици дават начало на леден зародиш в атмосферата. Хетерогенното зародишообразуване на лед става чрез тъй наречените механизми на депозиционно, имерсионно, кондензационно и контактно замразяване на водната капка (Фиг. 5). Предпочитанието на един замразяващ механизъм пред друг зависи от състава на ледените зародиши, температурата в облака, пресищането спрямо ледената или водна повърхност и наличието или отсъствието на преохладени капки.

- Депозиционно зародишообразуване се получава при директно отлагане на водни пари като лед върху твърдата повърхност на IN в пренаситена парна среда.

- Замразяването е имерсионно, когато твърдата аерозолна частица е предварително потопена в обема на незамръзнала преохладена водна капка, като последващото охлаждане иницира образуването на леден зародиш (IN).

- Кондензационно замръзване се случва, когато водна пара кондензира върху твърда аерозолна частица (CCN) при температури под 0 °С, вероятно поради наличието на някакъв хигроскопичен материал, и се образува преохладена течна капчица, която впоследствие замръзва.

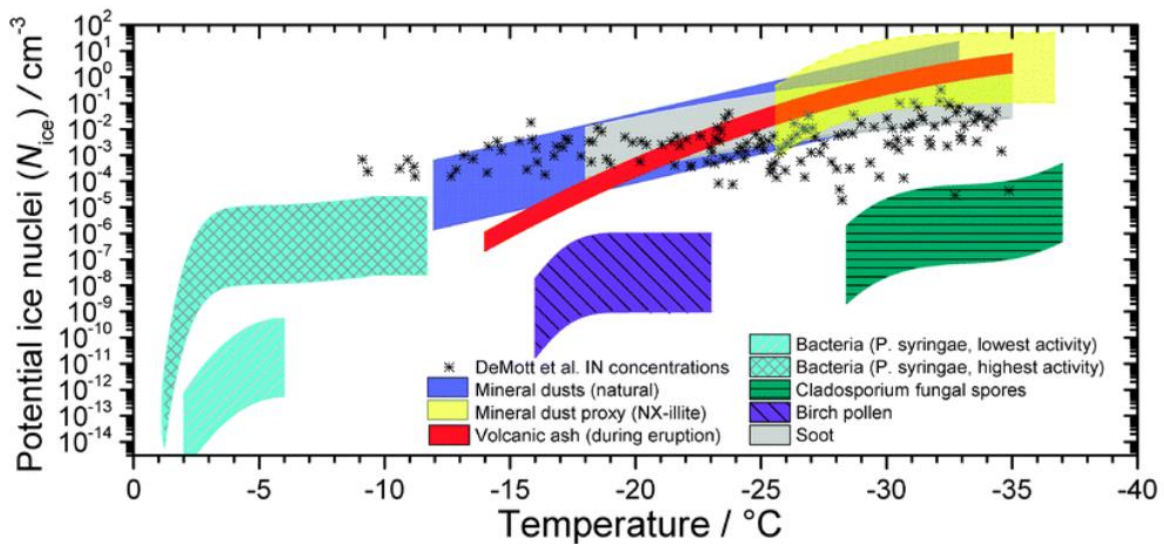
- Контактното замразяване се дефинира като процес, при който твърда аерозолна частица влиза в контакт с повърхността на преохладена водна капка, което води до зараждане на лед.



Фиг. 5. Схематично представяне на механизмите на хетерогенно ледообразуване в облачни водни капки [4]. Хомогенно замръзване е възможно само в лабораторни условия при температура под -38 °С и с използването на свръхчиста вода, но не и в облаците.

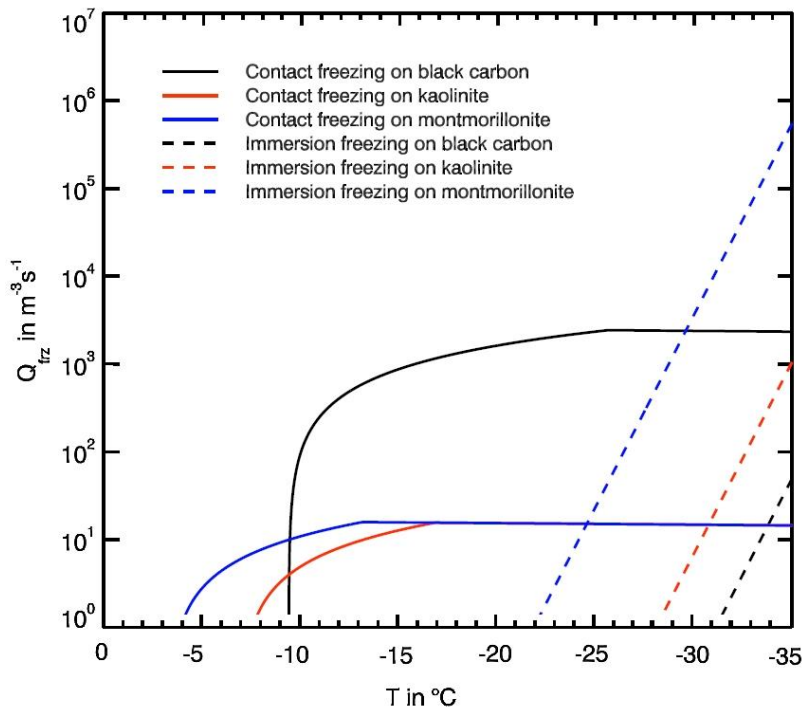
Механизмите на замръзване на водни капки се изучават интензивно от редица изследователи, използвайки различни прибори и техники, при които срещата на аерозолните частици с водните капки се осъществява по различни начини. Много от тези подходи, както и получените резултати и тяхното разминаване са описани подробно в [8].

Разграничаването на механизмите на депозиционно, имерсионно и кондензационно замразяване на водната капка може да се определят количествено чрез излагане на аерозолни частици на подходящите комбинации от влажност и температура, виж Фиг. 6 и 7, [9, 10]. Например, депозиционните ядра могат да бъдат открити и преброени чрез поставяне на аерозолните частици при известна температура и относителна влажност по отношение на леда. Тогава ледените кристали ще са образувани в резултат на депозиционно зародишообразуване, тъй като вероятността за хомогенно зараждане на лед директно от паровата фаза е пренебрежимо малка. Режимите на имерсия и кондензация също могат да бъдат количествено определени чрез първоначално излагане на аерозола на пренасищане спрямо вода и след това охлаждане на образуваната капка при ниска температура и проследяване на нейната фаза. За извършване на такава обработка се прилагат разнообразни методи, включително филтърни проби, смесителни камери и дифузионни камери с паралелни плочи.



Фиг. 6. Температурна зависимост на концентрацията на ледени зародиши, действащи чрез имерсионен механизъм при различни атмосферни аерозоли [9]

Измерванията на контактното зародишообразуване, обаче, не могат да се реализират по този начин, тъй като аерозолните частици трябва да попаднат на повърхността на преохладената водна капка. Наблюдения на явлението са извършвани чрез поръсване или внимателно прибутване на праха върху преохладените капки, които обикновено са закрепени върху подложка или нишка. Техниките за измерване на контактната нуклеация включват също поставяне на капките върху студени плочи, окачването им в електродинамични капани, аеродинамични тунели или проточни облачни камери [11].



Фиг. 7. Сравняване на скоростите на замръзване при ледени зародиши, действащи чрез имерсионно и контактното зародишообразуване, използвайки различни атмосферни аерозоли [10]

В литературата са описани и известен неголям брой опити за теренни измервания с цел характеризирани на ледообразуващите ядра в различни облачни системи. Подобно уникално полево проучване на концентрацията на замразяващи ядра в атмосферата е проведено от

Deshler и Vali в Уайоминг [12]. Събраните аерозолните частици с размер около 10 nm се сблъскват в хладилна камера с окачените на термодвойки преохладени водни капки с диаметър 2.6 nm и се определя температурата им на замръзване. От скоростта на замръзване на капките и въз основа на теоретични съображения се определят стойности например за контактни IN около 2–3 l⁻¹ при -25 °C. Концентрацията на събрани от същата област депозиционни зародиши е един поряък по-ниска [12, 13].

Заклучение

Според водещи учени в областта [14], изучаването на реакциите на облаците и валежите към вариациите в атмосферните аерозоли остава една от важните изследователски теми, имаща за крайна цел да се подобри прогнозирането на климата. Най-голямо внимание следва да се обърне на начините, по които аерозолите влияят върху образуването на лед в облаците, тъй като тяхното потенциално въздействие върху климата е най-голямо. След дълъг период на затишие в изследователските усилия, с помощта на ново поколение инструменти за измерване на ледообразуването и с наличието на мощни компютри за лабораторни симулации на облачните процеси, очакванията да се определи количествено първичното образуване на лед от атмосферните аерозоли имат шанс да получат своя реален напредък.

Литература:

1. Fuzzi, S., U. Baltensperger, K. Carslaw, S. Decesari, H. Denier van der Gon, M. C. Facchini, D. Fowler, I. Koren, B. Langford, U. Lohmann, E. Nemitz, S. Pandis, I. Riipinen, Y. Rudich, M. Schaap, J. G. Slowik, D. V. Spracklen, E. Vignati, M. Wild, M. Williams, S. Gilardoni. Particulate matter, air quality and climate: lessons learned and future needs. *Atmos. Chem. Phys.*, 15, 2015, 8217–8299.
2. http://cires1.colorado.edu/jjimenez/AtmChem/CHEM-5151_S05_Aerosols_all.pdf
3. Pruppacher, H. R., Klett, J. D. *Microphysics of Clouds and Precipitation - Second Edition*. Kluwer Academic Publ., Dordrecht, 1997.
4. Vali, G. Ice Nucleation – Theory. Presentation at the NCAR/ASP 1999 Summer Colloquium, 1999.
5. Lagzi, I. L., R. Mészáros, G. Gelybó, Á. Leelőssy. *Atmospheric chemistry*, 2013. https://regi.tankonyvtar.hu/hu/tartalom/tamop412A/2011-0073_atmospheric_chemistry/ch09s02.html
6. Popescu, F., I. Ionel. *Anthropogenic Air Pollution Sources*. In *Air Quality*. Ed. A. Kumar. 2010. <https://www.intechopen.com/books/air-quality/anthropogenic-air-pollution-sources>
7. Kanji, Z. A., L. A. Ladino, H. Wex, Y. Boose, M. Burkert-Kohn, D. J. Cziczo, M. Krämer. Overview of Ice Nucleating Particles. *Meteor. Monogr.* 58, 2017, 1.1–1.33.
8. Ladino Moreno, L. A., O. Stetzer, U. Lohmann. Contact freezing: a review of experimental studies. *Atmos. Chem. Phys.*, 13, 2013, 9745–9769.
9. Murray, B. J., D. O'Sullivan, J. D. Atkinson, M. E. Webb. Ice nucleation by particles immersed in supercooled cloud droplets. *Chem. Soc. Rev.* 41, 2012, 6519–6554.
10. Hoose, C. *Aerosol processing and its effect on mixed-phase clouds in a global climate model*. Doctoral Thesis, 2008, ETH Zurich, <https://doi.org/10.3929/ethz-a-005580951>
11. Niehaus, J., K. W. Bunker, S. China, A. Kostinski, C. Mazzoleni, W. Cantrell, A Technique to Measure Ice Nuclei in the Contact Mode. *J. Atmos. Oceanic Technol.* 31(4), 2014, 913–922.
12. Deshler, T., G. Vali. Atmospheric concentrations of submicron contact-freezing nuclei. *J. Atmos. Sci.*, 49, 1992, 773–784.
13. Lohmann, U. Possible aerosol effects on ice clouds via contact nucleation. *J. Atmos. Sci.* 59, 2002, 647–656.
14. DeMott, P. J., O. Möhler, O. Stetzer, G. Vali, Z. Levin, M. D. Petters, M. Murakami, T. Leisner, U. Bundke, H. Klei, Z. A. Kanji, R. Cotton, H. Jones, S. Benz, M. Brinkmann, D. Rzesanke, H. Saathoff, M. Nicolet, A. Saito, B. Nillius, H. Bingemer, J. Abbatt, K. Ardon, E. Ganor, D. G. Georgakopoulos, C. Saunders. Resurgence in Ice Nuclei Measurement Research. *Bull. Amer. Meteor. Soc.* 92(12), 2011, 1623–1635.