

Н.А. Мищук, В.В. Гончарук

ФОРМИРОВАНИЕ И ДИНАМИКА АЭРОЗОЛЕЙ НАД ВОДНОЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ

Изучены механизмы формирования аэрозолей над водной поверхностью и их зависимости от локального состояния атмосферы и водоемов, а также от транспортных процессов в атмосфере. Проанализированы возможные дисперсный и химический составы аэрозолей и основные определяющие их факторы, а также роль аэрозолей во взаимодействии между океаном и атмосферой, в том числе в изменении климата.

Ключевые слова: дисперсность аэрозолей, испарение, массообмен, пузырьки, турбулентность, центры конденсации, энергообмен.

Введение. Выяснение физической и биохимической природы обмена веществом и энергией между атмосферой и океаном является очень важным с точки зрения перспектив глобальных изменений климата. Эта информация необходима для развития моделей, способных предвидеть поведение и взаимовлияние локальных и глобальных потоков и их роль в различных процессах. В последние годы ученые существенно продвинулись в понимании взаимодействия атмосферы и океана, однако этого недостаточно для описания физических и химических явлений при помощи моделей с адекватными параметрами, учитывающими основные характеристики протекающих процессов. Это обусловлено тем, что обменные процессы столь многочисленны, что, несмотря на развитие разнообразных измерительных приборов и математических методов обработки полученных результатов, их изучение является далеко не простой задачей и часто приводит к неоднозначным выводам.

Одним из основных факторов взаимодействия атмосферы и океана являются аэрозоли. Общее название "аэрозоли" охватывает очень разнообразные по размерам и свойствам образования. Воздух обычно содержит примеси, часть которых состоит из дисперсных частиц различного происхождения: пыли, морской соли, сажи, вирусов, бактерий, спор и др. Остальная часть примесей, особенно над водной поверхностью и в прибрежных зонах, состоит из молекул воды с небольшими или значительными включениями других летучих веществ.

Аэрозоли задействованы в разнообразных процессах, происходящих над сушей и океаном [1 – 8]. Наиболее важным, очевидно, является их

© Н.А. МИЩУК, В.В. ГОНЧАРУК, 2011

влияние на энергетический баланс Земли. С одной стороны, аэрозоли рассеивают и поглощают солнечное излучение [9], т.е. способствуют охлаждению Земли, с другой – они задерживают ее тепловое излучение, что приводит к возникновению парникового эффекта [10, 11]. Кроме этого прямого воздействия на теплообменные процессы, аэрозоли влияют на климат опосредованно через воздействие своих микрофизических и химических характеристик на образование центров конденсации воды в облаках [12, 13], а также на циркуляционные процессы в атмосфере [14].

Необходимо отметить, что аэрозоли влияют на здоровье людей, изменяя уровень ультрафиолетового излучения у поверхности Земли, а также состояние и количество взвешенных в воздухе частиц, молекул и ионов [15]. От количества, химического состава и состояния аэрозолей зависит обмен примесями между водой и атмосферой, а также между океанами и континентами [16 – 19]. Исследования циркуляционных процессов в стратосфере показали, что если источник аэрозоля, например вулкан, находится вдали от экватора, то аэрозоль быстро распространяется в пределах одного полушария, но медленно проникает в другое полушарие. Если же источник аэрозоля расположен близко к экватору, то аэрозоль распространяется в обоих полушариях.

Наконец, оптические свойства аэрозолей влияют на качество наблюдения за поверхностью Земли [20], тропосферой, космосом и точность проводимых измерений [21 – 25], что позволяет решать множество прикладных задач.

Поэтому неудивительно, что исследование возникновения и транспорта аэрозолей, обусловленных естественными процессами и антропогенными факторами, является важным для многих областей науки: гидрологии, физики облаков, оптики атмосферы, метеорологии, экологии и др.

Поскольку около 70% поверхности Земли покрыто водой, наибольшее внимание уделяется именно морским аэрозолям, так как они вносят весомый вклад в суммарное количество аэрозолей в атмосфере Земли. Региональные и глобальные исследования динамики размеров, концентрации и химического состава аэрозолей позволяют установить их физические и химические свойства, проследить за формированием и эволюцией и на основе полевых и лабораторных исследований создать общую методологию их описания.

Регулярные исследования аэрозолей на протяжении многих лет проводятся как в наиболее чистой морской атмосфере южной части Австралии [26], так и в подверженной наиболее сильному антропогенному воздействию атмосфере в прибрежных областях северо-восточной Атлантики [27]. Многочисленные исследования проведены над Тихим [28 – 30] и Атлантическим океанами [31 – 34], в доступных областях Аркти-

ки [35], а также вдоль побережья Азии [36], где свойства аэрозолей особенно сложны из-за разнообразия источников их образования [37 – 39], обусловленных индустриализацией, природными факторами и аэродинамическими условиями, обеспечивающими усиленный перенос загрязняющих веществ из материка в океан и в обратном направлении.

Кроме того, следует отметить, что благодаря интенсивным аэродинамическим процессам аэрозоли могут переноситься вдоль поверхности Земли на тысячи километров [40 – 43], а при грозовых нисходящих и восходящих потоках воздуха они перемещаются на расстояния до 10 км по вертикали к земной поверхности, т.е. практически сквозь всю тропосферу. Перенос аэрозолей на такие большие расстояния не только делает взаимозависимыми атмосферные процессы на всей планете, но и существенно усложняет выяснение механизма возникновения и закономерностей преобразования аэрозолей.

Аэрозоли могут поступать в атмосферу или непосредственно (прямые аэрозоли), или возникать вследствие разнообразных реакций и взаимодействий в атмосфере (вторичные аэрозоли). Они появляются в результате испарения молекул воды и других летучих соединений с их последующей конденсацией на мельчайших зародышах, например на гидрофильных дисперсных частицах; в результате всплывания и разрыва пузырьков с сопутствующим выбросом мельчайших капелек воды, а также за счет непосредственного отрыва капель воды и присутствующих в ней примесей при аэродинамической и гидродинамической турбулентности, возникающей вследствие ветра и перепада температур над водоемами и сушей [44 – 48].

Динамика размера аэрозолей также зависит от многих факторов. Мельчайшие частички аэрозолей увеличиваются в своем размере в результате конденсации на их поверхности летучих соединений, агрегации частичек и коалесценции капель, а также из-за перекоалесценции [49]. В то же время более крупные частицы оседают под влиянием гравитации, или захватываются падающими каплями дождя, попадая на сушу либо водную поверхность, создавая тем самым рециркуляцию воды и примесей между атмосферой и океаном. Средняя продолжительность существования частички аэрозоля в тропосфере составляет около 10 сут. Естественно, что упомянутые встречные процессы существенно зависят от градиентов атмосферного давления и температуры, наличия в воздухе зародышей аэрозолей и многих других факторов [50 – 54].

В силу разнообразности природы возникновения аэрозолей [55] проведем более детальный анализ основных механизмов возникновения последних и главных факторов, обеспечивающих их стабильность и длительное существование в атмосфере.

Испарение воды и формирование аэрозолей на центрах конденсации

Испарение воды и формирование на основе пара аэрозолей в природных условиях зависит от такого множества факторов, что эти процессы всегда являются существенно неравновесными и нестационарными.

Процесс испарения связан, прежде всего, с температурой поверхностных слоев водоемов, т.е. с величиной энергии теплового движения молекул, необходимой для преодоления их притяжения к соседним молекулам. Однако не менее важными факторами являются гидро- и аэродинамические условия возле межфазной поверхности и ее свойства (поверхностное натяжение, тип примесей на ее поверхности, турбулизация жидкости и др.), которые отличаются не только для разных водоемов, но и изменяются вдоль поверхности каждого из них [56, 57].

При наличии взвешенной в воздухе жидкой или твердой фазы (частичек, капелек жидкости, а также ионов), играющей роль ядер конденсации, последняя происходит при сколь угодно малом пересыщении, что реально достижимо даже при не слишком большой разнице ночной и дневной температуры воздуха. Дополнительные условия для конденсации создаются также за счет движения воздуха вдоль градиента температуры между атмосферой и водоемом.

Ярким примером определяющей роли центров конденсации является конденсационный или инверсионный (по отношению к точке росы) след, оставляемый в небе самолетами, летящими на большой высоте [58]. В верхних слоях атмосферы отсутствуют пылевые частицы, и, даже при достижении температуры, которая меньше точки росы, практически вся атмосферная влага остается в газообразном состоянии, т.е. прозрачной. Пролет самолета вызывает появление огромного количества центров конденсации, на которых мгновенно собирается пар, формирующий капельки воды, рассеивающие свет и тем самым визуализирующие траекторию полета самолета. Дальнейшая судьба возникшего конденсата зависит от локальных параметров атмосферы. Возможно постепенное испарение капель, превращающихся в высотные перистые облака, или, наоборот, их укрупнение, в частности за счет турбулентности возникших потоков, с последующим перемещением в более низкие слои атмосферы.

Общая масса центров конденсации, выбрасываемых в атмосферу, составляет > 1 млрд. т. в 1 год. Это мелкодисперсная глина и другие частицы, возникающие вследствие эрозии почвы и горных пород [59] и пылевых бурь, способных переносить частицы на очень большие расстояния, в том числе даже через океан [60, 61]; сажа, обусловленная пожарами или промышленными выбросами; морская соль, выброшенная в воздух морс-

кими волнами [62, 63]; сульфаты [64], обусловленные активностью вулканов [65, 66]; ПАВ природного и техногенного происхождения [67]; продукты реакций различных составляющих атмосферы [68]; соединения серы [64, 69], аммиак и другие летучие соединения [70 – 75]. Заслуживающим внимания источником центров конденсации, в том числе и над морем, являются продукты биогенного происхождения [64, 76, 77].

Наличие центров конденсации является мерой степени загрязнения атмосферы [78] и, естественно, отражается на локальной концентрации, размере и химическом составе аэрозолей.

Распределение центров конденсации вдоль поверхности Земли очень неоднородно вследствие большого разнообразия их источников [79]. Неодинаково оно и по высоте. Естественно, больше всего центров конденсации остается у поверхности земли или водоемов [80, 81]. Однако их более легкая часть поднимается на несколько километров, создавая, например, в облаках от 100 до 1000 центров конденсации на 1 см³ [82].

Центры конденсации отличаются по их гигроскопичности. Так, морская соль или сульфаты активно адсорбируют воду, в то время как сажа, органический углерод или минеральные частицы ее не адсорбируют в силу своей гидрофобности. Существуют также более сложные по составу центры конденсации, включающие как гидрофильные, так и гидрофобные составляющие. Примечательно, что гидрофобные частицы, не являясь центрами конденсации для аэрозолей, могут оказаться центрами образования частичек льда. Количество и тип таких центров конденсации влияют на состояние облаков и, соответственно, климатические условия [64, 82, 83]. Динамика частичек аэрозолей, образовавшихся путем испарения и конденсации, исследована в [56, 84 – 88].

Следует подчеркнуть, что процессы испарения и конденсации влияют не только на количество аэрозолей, их дисперсный и химический составы в атмосфере, но и на обмен между океаном и атмосферой энергией [1], газом [89] и другими составляющими.

Источники образования пузырьков и их роль в возникновении аэрозолей

Как в океанах и морях, так и озерах существует несколько принципиально разных типов пузырьков, обусловленных различными механизмами их возникновения: процессами в придонных слоях водоемов, кавитацией и контактом между водой и атмосферой. В зависимости от их природы они могут иметь как общее значение для процессов в тропосфере, так и сугубо локальное значение для данного водоема и прилегающей суши.

Пузырьки могут образоваться естественным путем при разнообразных биологических процессах и состоять из метана и/или углекислого газа. Образуются они главным образом в озерах и реках [90, 91], однако могут вносить существенный вклад в суммарный объем аэрозолей и на мелководных участках моря [92 – 94]. В указанных работах исследован механизм переноса метана к поверхности озер и морских мелководных водоёмов с помощью пузырьков, а также проанализирована зависимость количества метана, достигающего поверхности, от глубины водоёма, размера пузырьков, концентрации растворенного газа, температуры, наличия ПАВ, гидродинамических потоков.

Значительная часть пузырьков возникает вследствие деятельности человека, обусловленной, например, захватом воздуха гребными винтами или интенсивно турбулизирующим воду движением моторных лодок. Происходящая в этом случае кавитация приводит к быстрому возникновению очень крупных пузырьков, состоящих в основном из водяного пара. Их последующее схлопывание способствует или формированию брызг (крупных, быстро оседающих капель) и достаточно долго остающихся в воздухе микронных и субмикронных аэрозолей, или формированию более мелких пузырьков, медленно всплывающих к поверхности и только затем формирующих аэрозоли.

Кавитация также происходит в водопадах, быстро текущих реках и в штормовую погоду на море. Кавитационные пузырьки играют особую важную роль во взаимодействии вода/атмосфера в случае озер и рек и в мелководных прибрежных морских областях, где их вклад в формирование аэрозолей сопоставим с вкладом пузырьков, образовавшихся за счет углекислого газа и метана.

Однако для морей и океанов более сильным источником пузырьков является взаимодействие водной поверхности с воздушными потоками, прежде всего, при заметном волнообразовании. Воздух попадает в воду в результате его захвата разбивающимися волнами [95 – 97], причем глубина распространения пузырьков достигает до двух десятков метров [98], а за счет течений, в том числе приливов и отливов, они могут переноситься на десятки километров от места их образования [99, 100]. Важную роль к тому же играют вертикальные и продольные морские течения [101], градиенты температуры и солесодержания [102, 103], наличие многочисленных примесей в шельфах и дельтах рек [104], а также суточные колебания температуры воздуха и воды [103, 105].

Большое значение имеет турбулентность воздушных и водных потоков [46, 106 – 108], активно способствующая как перемешиванию и соударению различных составляющих этих двух сред, так и их более интенсивному переносу в пространстве. Например, в [90] показано, что

в результате суточных колебаний температуры глубина турбулентного слоя может меняться от 0,5 м в дневное время суток до 6 м в ночное время суток, что приводит к формированию или изменению состояния пузырьков, а также их распределению в водоеме. Одновременно при изменении растворимости газа на разной глубине происходит формирование наноразмерных пузырьков, способных, диффундируя друг к другу, укрупняться.

В то же время в области соприкосновения воздуха и воды, благодаря изменению вязкости воды возле межфазной границы, происходит гашение турбулентности [46, 109], что отражается на поведении примесей в поверхностном слое воды, в частности заменяет турбулентную диффузию на обычную, замедляя этим обмен примесями между океаном и атмосферой.

Пузырьки возникают также при соударении капель дождя с водной поверхностью [110 – 112]. Поскольку здесь процессы происходят одновременно на больших площадях, под их воздействием образуется множество мелких пузырьков, количество которых может превышать таковое, получаемое за счет волн и ветра. Именно с формированием пузырьков связывают шум дождя у моря [110]. Под влиянием дождя одновременно происходит гашение волн [113], а также и турбулизация тонких приповерхностных слоев воды, впоследствии влияющая как на поведение пузырьков, так и на тепло- и газообмен между атмосферой и морем [114]. Кроме того, в турбулизации водных потоков и формировании пузырьков важную роль играет геометрия дна водоемов, в особенности в прибрежной части и в дельтах рек [115 – 117].

Естественно, что все способы образования и разрушения пузырьков тесно связаны с наличием в воде естественных и антропогенных ПАВ [118 – 119], влияющих не только на количество, размеры и скорость всплытия сформировавшихся пузырьков, но и на гидродинамику поверхностных слоев водоемов в целом [107, 120 – 122].

Каждый пузырек стремится всплыть к водной поверхности, но тем не менее, благодаря волнам и возникающим турбулентностям, пузырьки рассеиваются на глубину до нескольких десятков метров [123]. Так что прежде, чем достичь поверхности, они проходят большой путь, собирая на своей поверхности растворенные органические соединения и мелкие частички аналогично процессу флотации [124, 125]. Поскольку передвижение пузырьков происходит через слои воды с неоднородными характеристиками, одновременно изменяется размер пузырьков. Они могут уменьшаться за счет частичного растворения в воде или увеличиваться за счет перехода из области с высоким давлением в область с более низким давлением, а также изменяться в результате изменения локальной температуры.

Следует также отметить, что, в отличие от озер и водопадов с пресной водой, где формируются только достаточно крупные пузырьки, в случае соленой морской и океанической вод возможно формирование пузырьков < 100 мк. Вероятно, они возникают в результате двуступенчатого процесса [123]. Сначала миллиметровые и даже более крупные пузырьки формируются за счет сдвиговых течений. Однако наличие солей в морской воде влияет на их поверхностное натяжение и создает таким образом большую возможность для деформации и последующего разрыва пузырьков, чем в пресной воде. В результате в морской воде формируются наиболее мелкие и, соответственно, медленнее всплывающие пузырьки, чем в озерах и реках.

Скорость массопереноса вещества между морем и атмосферой с помощью пузырьков зависит от скорости их генерации, движения в воде вдоль поверхности и в глубь моря, а также от возможности их диспергирования. При формировании пузырьков за счет волн жизненный цикл пузырьков состоит из двух основных этапов. Первый этап – это захват воздуха морской поверхностью; погружение пузырьков на глубину благодаря сильным флуктуациям давления в турбулентных потоках [126, 127], превосходящих противоположно направленную силу всплывания Архимеда [128]; массоперенос газа (адвекция) при помощи глубинных течений и физико-химическое слияние пузырьков. Второй этап – транспортирование пузырьков к поверхности, их проникновение в поверхностный микрослой, приводящее к разрыву пузырьков и выделению газа, капель воды, а также примесей в атмосферу.

Как отмечено ранее, пузырьки собирают на своей поверхности разнообразные примеси, присутствующие в воде. В свою очередь, захваченные поверхностью пузырька примеси влияют на его дальнейшее поведение: скорость всплывания, способность захватывать другие дисперсные или молекулярные примеси, способность коалесцировать с приблизившимися пузырьками. Поскольку всплывающий пузырек движется через области, в которых концентрация газа может быть отличной от концентрации в области зарождения пузырька, он может поглощать окружающий его газ или, наоборот, растворяться, т.е. изменять свой размер и скорость всплывания. Следует отметить, что для субмикронных пузырьков характерно так называемое оствальдовское созревание, т.е. постепенное перекачивание газа из более мелких пузырьков в более крупные [128].

Достигая поверхности, пузырьки разрываются, вынося в воздух часть дисперсных частичек и молекул, собравшихся на их поверхности. Кроме этого, турбулизируя жидкость вокруг себя, они выносят в воздух частицы и молекулы из так называемого поверхностного мик-

рослая [129], а также продуцируют выброс микрокапель, создающих солесодержащие аэрозоли. Вопросы возникновения аэрозолей и моделирования выноса в воздух не только паров или капелек воды, но и различных примесей, основанных на разрыве пузырьков, обсуждены в работах [123, 129 – 134].

Поскольку пузырек разрывается в его верхней части, после его разрыва остается чашеподобное образование, которое быстро схлопывается, приводя, в свою очередь, к формированию струйки капелек [135 – 137]. Основная часть возникших капелек имеет размер порядка одной десятой радиуса разорвавшегося пузырька [138]. Однако размер возникших капелек зависит не только от размера пузырька, но и от поверхностного натяжения, скорости его всплывания, состояния поверхности водоема и др. Учитывая разнообразные факторы, действующие на состояние поверхности пузырька и окружающей его жидкости, в результате такого струйного выброса формируются капли от долей 1 мк до 100 мк [138 – 141]. Естественно, что они обогащены веществом, захваченным пузырьком при всплывании. Поэтому морские аэрозоли, образовавшиеся путем разрыва пузырьков, включают органические вещества [142 – 145], металлы [146 – 148], вирусы [149], бактерии [150 – 151] и др.

Следует отметить, что взрывающиеся пузырьки не только выносят в воздух определенное вещество, но и влияют на электрическое состояние атмосферы [152], а также создают акустические волны, обусловленные разрывом пузырьков [153]. Возникшие акустические колебания могут быть использованы как источник информации не только о самих пузырьках, но и о состоянии приповерхностного слоя воды. Поэтому океанографы, исследуя формирование аэрозолей за счет пузырьков, не только наблюдают за аэрозолями в воздухе [154 – 156], существующими в воде и разрывающимися на поверхности водоема пузырьками [157 – 159], но и искусственно создают в море и океане пузырьки, позволяющие использовать их для контроля за состоянием поверхностного слоя воды [153].

Моделирование процессов возникновения и поведения пузырьков является очень сложной теоретической задачей [160 – 163], так как их формирование и движение зависит от множества факторов. Например, скорость всплывания пузырьков зависит от атмосферного давления [90], наличия ПАВ [93, 164] и других примесей [165, 166], глубины, с которой они начинают всплывать [167], температуры воды [168], скорости ветра [169 – 170], формы пузырьков [171], особенностей движения жидкости и воздуха [172 – 174] и др.

Турбулентные процессы и их влияние на формирование аэрозолей

Верхний слой океана является типичным примером открытой неравновесной среды, в которой возможно как нарастание волновых возмущений, обусловленных поверхностными и глубинными течениями и приповерхностным ветром, так и естественное затухание, обусловленное передачей энергии в мелкомасштабные движения. Как известно из многочисленных исследований (например, [175 – 179]), в океане могут распространяться волны разной природы с самыми разнообразными дисперсионными, пространственными и нелинейными характеристиками.

Экспериментальное исследование и теоретическое моделирование взаимодействия жидкости и воздуха особенно сложно в наиболее важных частях морей и океанов, а именно в шельфовой зоне, где существенным является изменение силы и геометрии ветра за счет характеристик побережья и локального рельефа дна, а также из-за колебаний водной поверхности при приливах и отливах [180], приводящих к турбулизации поверхностных слоев водоемов [172 – 174].

Одним из важных факторов, влияющих на состояние воды при ее относительно невозмущенной поверхности, является гравитационная и гравитационно-капиллярная конвекция [180 – 183], заметно интенсифицирующая формирование аэрозолей.

Характеристики гравитационно-капиллярных волн существенно зависят от условий их формирования: большой [180] или малой [181] глубины водоема, наличия или отсутствия изначальной турбулентности жидкости [182], нестационарности исследуемых процессов [183]. При распространении гравитационно-капиллярных волн в дополнение к ламинарным течениям могут возникать локальные цилиндрические или квазисферические завихрения жидкости, характеризующиеся достаточно большой относительной скоростью движения жидкости, в том числе навстречу распространению капиллярно-гравитационной волны. Одновременно с локальными вихрями могут формироваться полости [184, 185], т.е. своеобразные пузырьки.

Наряду с гравитационно-капиллярной конвекцией, важную роль также играет конвекция, обусловленная градиентами температуры, возникающими в слоях водоема за счет суточных колебаний температуры, и локальными градиентами плотности жидкости, обусловленными наличием разнообразных дисперсных примесей, что в комбинации с капиллярными волнами приводит к смешанному типу конвекции. Существенное изменение конвективных потоков возможно к тому же за счет испарения воды. Так, например, в работе [186] показано, что при испарении в вязком слое дрейфового потока воды возникает конвективное

движение, проявление которого существенно зависит от наличия на межфазной поверхности пленки поверхностно-активных веществ.

В отличие от множества геофизических факторов, влияющих на турбулентные процессы в прибрежной зоне на некотором удалении от нее, решающей характеристикой становится сила ветра. Поэтому достаточно часто ее рассматривают как единственный критерий, воздействующий на состояние водной поверхности. В зависимости от силы ветра водная поверхность рассматривается как гладкая поверхность (скорость ветра на высоте 10 м над поверхностью воды – до 3,6 м/с), шероховатая поверхность (скорость ветра – до 13 м/с) и поверхность с разбивающимися волнами (скорость ветра – > 13 м/с) [187].

Исследованию свойств межфазной поверхности и ее роли в газо- и водообмене между океаном и атмосферой при разной скорости ветра посвящено множество работ, в частности [174, 186, 188 – 191]. Следует, однако, отметить, что приведенное выше деление по скоростям ветра не является универсальным, поскольку оно учитывает состояние водной поверхности на данный момент. В то же время как в силу большого объема водоемов и атмосферы, так и вследствие протекающих в них разнообразных процессов установление равновесия водной поверхности при стихании ветра не означает соответствующего установления равновесия в других процессах.

Так, например, если рассчитать скорость оседания микронных капель аэрозолей, возникших в период активного образования аэрозолей, то можно легко увидеть, что они должны в течение нескольких часов осесть на воду или побережье. Однако, даже через несколько суток спокойной погоды, микронные капли аэрозолей все же будут существовать, хотя и в меньшем количестве. Ведь в отсутствие причины образования новых аэрозолей более мелкие еще неосевшие капли будут сближаться, сливаться или переконденсироваться и, следовательно, укрупняться. Другие капли, наоборот, будут уменьшаться за счет испарения, а остающиеся при этом соли станут ядрами конденсации для вновь испаряющейся воды. Таким образом, независимо от погоды и наличия центров конденсации, статистически в воздухе всегда будет присутствовать некоторое количество достаточно крупных капель, преобразованных из мельчайших капель, сформировавшихся значительно раньше.

Кроме того, волны в океане, даже в случае небольшого ветра (< 2 – 3 м/с), рано или поздно разбиваются, формируя поверхностную турбулентность и, соответственно, аэрозоли и пузырьки в воде [97, 192]. Следует также отметить, что усиление ветра приводит к последующему усилению турбулентности воды и воздуха, которая, в свою очередь, влияет на силу ветра [193, 194], что отражается на состоянии аэрозолей.

Однако достаточно выраженная турбулизация жидкости возможна и без воздействия внешних факторов. В частности, видеосъемка жидкости с невозмущенной поверхностью, содержащей микронные дисперсные частицы, выполненная в работе [195], продемонстрировала возникновение гигантских гетерофазных кластеров и небольших завихрений жидкости, сохраняющихся достаточно долго. Гетерофазные кластеры также обнаружены при исследовании воды с помощью лазерной микроскопии и дифракции лазерных лучей [196 – 198]. Полученные экспериментальные данные показали, что количество и характерный размер гетерофазных кластеров зависят от условий проведения исследований, в том числе от температуры воды [197], концентрации дейтерия [198], наличия растворенных веществ и взвешенных в жидкости дисперсных частиц [195].

Понятно, что поскольку формирование аэрозолей обусловлено как объемными, так и поверхностными характеристиками воды, наличие гетерофазных кластеров, изменяющих локальные свойства воды, должно отражаться на транспортных процессах как к межфазной границе "вода/воздух", так и через нее.

Особенно интересным представляется исследование закономерностей формирования гетерофазных кластеров и их влияния на образование аэрозолей при существовании на поверхности водоема микрослоя. Сочетание разнообразных молекулярных, ионных и дисперсных примесей, присутствующих в микрослое [129], с особенностями структурирования воды в объеме и у межфазной границы должно существенно повлиять на диффузионный, гидро- и аэродинамический переносы воды и присутствующих в ней примесей.

С учетом вышеизложенного следует ожидать, что обнаруженные гетерофазные структуры и конвективные процессы в жидкости с невозмущенной поверхностью [195 – 198] изменяют как скорость испарения жидкости, т.е. скорость непрямого формирования аэрозолей, так и закономерности прямого образования аэрозолей путем выброса в воздух мельчайших капель воды.

Интересным также представляется исследование влияния свойств воды на суточные колебания скорости формирования аэрозолей.

Действительно, анализ закономерностей флокуляции, растворимости солей, выделения радиолитических газов и других процессов в водных системах показал их зависимость от изменения активности солнца, в том числе в течение одних суток [199]. Исходя из этих данных, можно предположить, что суточные колебания в формировании аэрозолей, обусловленные приливами и отливами, перепадами температуры, изменяющими скорость испарения и характер конвекции воды и воздуха, могут сочетаться с особенностями проявления состояния водных систем под влиянием изменения активности солнца.

Химический состав аэрозолей. Механизмы разделения ионов и молекул при выносе их в атмосферу

Как отмечено ранее, в атмосферу попадают самые разнообразные дисперсные неорганические и органические частицы, молекулы и ионы. Это существенно осложняет задачу их исследований, особенно, если целью является не простая констатация наличия тех или иных аэрозолей, а выяснение механизма их появления, локальной и пространственной динамики изменения их химического состава [45]. При этом следует учесть, что многочисленные исследования показали отсутствие корреляции между химическим составом и размером аэрозолей [1, 37, 200 – 203].

Наиболее исследованными являются механизмы выноса с поверхности океана в атмосферу воды и соли [137, 204 – 207], а также загрязнение атмосферы мелкими дисперсными частицами [208 – 211], газами [212], продуктами биологического происхождения [213].

Естественно, что полный анализ всех составляющих аэрозолей является кропотливой и длительной работой. На первый взгляд, по крайней мере хотя бы вдали от побережья, аэрозоли должны иметь состав, близкий к составу воды океана, что заметно бы облегчило проводимые исследования. Однако, даже в таком идеальном случае, в ряде работ по изучению взаимодействия океан – атмосфера было отмечено существенное отличие в их ионном составе [214 – 217]. Если же предположить, что интенсивный перенос аэрозолей на большие расстояния отсутствует и пренебречь его влиянием на локальный дисперсный и химический составы аэрозолей, существует механизм, объясняющий отличие составляющих капелек воды в воздухе, прилегающем к данному водоему.

Объяснение связано с тем фактом, что при разрыве пузырьков и капельном уносе воды в атмосферу попадают ионы, входившие в кормовую часть неравновесного приповерхностного слоя всплывающего пузырька, по своему составу отличающиеся от состава ионов в жидкости [218]. Это обусловлено тем, что формирование конвективно-диффузионного слоя всплывающего пузырька зависит от ионов и молекул, адсорбирующихся на его поверхности и формирующих его поверхностный заряд и поверхностное натяжение, а также от рН раствора, заряда, размера, концентрации, степени гидратированности и диффузионной подвижности катионов и анионов, распределяющихся в этом слое. Непропорциональный вынос ионов можно также связать с формированием вторичного двойного электрического слоя, характеристики которого существенно зависят от глубины всплывания пузырька, изменяющегося в условиях перераспределения Н- и ОН-ионов, локального значения рН, конкурирующей адсорбции на поверхности пузырька присутствующих в растворе

ионов с разными диффузионной подвижностью и степенью гидратации и др. [217]. Важным является также гидрофильность или гидрофобность присутствующих в воде золь. Так, например, гидрофобный золь сульфида меди выносятся в воздух легче, чем гидрофильный золь гидроксида меди. Однако гидрофилизация золя сульфида меди с помощью небольших добавок неионогенных ПАВ, практически не влияющих на поверхностное натяжение и, следовательно, свойства самих всплывающих пузырьков, существенно снижает капельный вынос золя [138]. Интенсивность процессов, обусловленных разрывом пузырьков, можно качественно продемонстрировать, анализируя работу [218], в которой показано, что при разрушении пузырька, благодаря значительной кривизне его поверхности, возникает большой градиент давления, придающий ускорение поверхностному слою пузырька в тысячи раз большее, чем ускорение свободного падения.

Следует отметить, что, кроме физико-химических механизмов разделения ионов при разрыве пузырьков, в природных условиях существуют и другие факторы, изменяющие закономерности выноса ионов в атмосферу, в том числе связанные с ветром, волнообразованием, температурным режимом и др. Так, например, зимой возрастает вынос катионов, что связывают с увеличением количества штормов. При температуре воды, близкой к нулю, благодаря ее структурированию поверхностный слой растворов обогащается слабогидратированными ионами, вынос которых (например, хлора) в атмосферу в этот период также возрастает. Одновременно в атмосферной влаге и, соответственно, в осадках снижается концентрация дейтерия. Вместе с тем в летний период его концентрация повышается, что связывается с зависящим от температуры различием упругостей пара для легких и тяжелых молекул воды [217].

Изучение влияния физико-географических условий на взаимообмен примесями между атмосферой и океаном требует совершенствования методик и соответствующего оборудования [212, 219 – 221], а также умения различать первичные и вторичные процессы, в том числе первичные и вторичные потоки вещества [222]. Кроме того, следует отметить, что в условиях океана пузырьки часто формируют агломераты и пены, наличие которых приводит к заметным отличиям в механизме формирования аэрозолей по сравнению с формированием аэрозолей из отдельно всплывающих пузырьков [216, 217]. Важным также является тщательный теоретико-экспериментальный анализ распределения аэрозолей по вертикали [17, 223, 224], который в сочетании с анализом химического состава капель [44] и гидро- и аэродинамической ситуации в районе исследований позволяет получить достаточно полную информацию об аэрозолях.

Хотя процессы формирования аэрозолей часто достаточно успешно имитируют в лабораторных условиях, следует указать на принципиальную разницу между исследованием образования аэрозолей в искусственных [221, 222] и природных условиях [133, 134]. Отличие связано не только с тем, что в лабораторных условиях сложно воспроизвести реальные физико-химические, аэро- и гидродинамические условия, но и с хорошо известным фактом, что вероятность формирования, а также химический и дисперсный составы аэрозолей очень сильно зависят от свойств тончайшего слоя воды у поверхности границы раздела фаз. Этот микрослой, являющийся своеобразной экосистемой, имеет толщину всего около 1 мкм и содержит разнообразные химические и биологические вещества. Внешняя сторона слоя (протяженность до 1 мкм) содержит в основном ПАВ. В нижней части микрослоя находятся мелкие дисперсные частицы, бактерии, микроскопические растения, грибы, причем их концентрация превышает объемные значения в ~ 10 тысяч раз [134], и, безусловно, при образовании аэрозолей существенная их часть попадает в воздух. Под микрослоем расположена область (протяженность ~ 1 см), в которой находятся мелкие животные, яйца и личинки рыб и беспозвоночных [133], влияющие как на движение разных веществ к поверхности пузырьков, так и особенности всплывания пузырьков.

Понятно, что всплывающие и разрушающиеся пузырьки изменяют распределение примесей в поверхностной области водоема и в прилегающих к водной поверхности слоях атмосферы. В свою очередь, состав микрослоя влияет на поведение пузырьков, изменяя их поверхностное натяжение, наличие на поверхности макроионов и мелких дисперсных частиц, т.е. воздействуя на агрегацию и коалесценцию, а также на возможность и закономерности их разрыва. В частности, благодаря дисперсным примесям возможна стабилизация пленки между взаимодействующими пузырьками, обеспечивающая их существование в течение нескольких суток после установления аэро- и гидродинамически спокойной погоды, т.е. позволяет получать аэрозоли со значительным опозданием по отношению к моменту достижения пузырьками поверхности водоема. Естественно, что газо-, тепло- и энергообмен у поверхности водоема определяют условия, в которых находится экосистема в целом [134]. Это сказывается на самом поверхностном микрослое и его влиянии на формирование аэрозолей.

Выводы. Проведенный анализ формирования и динамики аэрозолей продемонстрировал основные пути их образования и спектр факторов, влияющих как на возникновение, дисперсный и химический составы аэрозолей, так и на состояние атмосферы и водоемов, в том числе их поверхностного микрослоя. В современных условиях все большего выб-

роса в атмосферу неорганических и органических веществ и увеличения суммарного количества аэрозолей проведение их исследований представляет не только научный интерес, но и является жизненно необходимым для всего человечества.

Отметим также, что изучение закономерностей формирования аэрозолей при испарении жидкости, ламинарных и турбулентных течений, генерации и разрушения пузырьков на поверхности жидкости является важным не только с точки зрения экологии, но и содействует рациональной организации различных промышленных процессов, сопровождаемых пылеобразованием, барботажем или выделением пузырьков, сопутствующим некоторым технологическим процессам.

Резюме. Розглянуто механізми формування аерозолів над водною поверхнею та їх залежність від локального стану атмосфери та водойм, а також від транспортних процесів в атмосфері. Проаналізований можливий дисперсний та хімічний склад аерозолів та основні фактори, які його визначають, а також роль аерозолів у взаємодії між океаном та атмосферою, в том числі в зміні клімату.

N.A.Mishchuk, V.V. Goncharuk

GENERATION AND DYNAMICS OF AEROSOLS UNDER WATER SURFACE

Summary

Mechanisms of aerosol formation under water surface and their dependence on local state of atmosphere and waters, as well as transport processes in atmosphere are examined. The possible disperse and chemical composition of aerosols, its main determining factors and the role of aerosols in interaction between the ocean and atmosphere, including climate change, are analyzed.

1. *Jaenicke R.* // *J. Aerosol Sci.* – 1980. – **11**. – P. 577 – 588.
2. *Charlson R.J., Schwartz S.E., Hales J.M., Cess R.D., Coakley J.A., Hansen J.E., Hofmann D.J.* // *Science.* – 1992. – **255**. – P. 423 – 430.
3. *Aerosol Forcing of Climate* /Eds. R.J. Charlson, J. Heintzenberg. – New York; Chichester: Wiley, 1995. – 416 p.
4. *Seinfeld J.H., Pandis S.N.* // *Atmospheric Chemistry and Physics: From Air Pollution to Climate Change.* – New York: Wiley, 1998. – P. 429 – 433.
5. *Liss P.S., Duce R.A.* *The sea surface and global change.* – Cambridge: University Press, 1997. – 520 p.
6. *Мак Ивен М., Филлипс Л.* *Химия атмосферы.* – М.: Мир, 1978. – 375 с.

7. *Йорк К., Уорнер С.* Загрязнение воздуха. Источники и контроль. – М.: Мир, 1980. – 540 с.
8. *Wuebbles D.J., Hayhoe K.* // *Earth-Sci. Rev.* – 2002. – **57**. – P. 177–210.
9. *Day D.E., Malm W.C.* // *Atmos. Environ.* – **35**. – P. 5169 – 5176.
10. *Andreae M.O., Jones C.D., Cox P.M.* // *Nature.* – 2005. – **435**. – P. 1187 – 1190.
11. *Andreae M.O.* // *Philos. Trans. R. Soc. Lond., A.* – 2007. – **365**. – P. 1915 – 1923.
12. *Charlson R., Seinfeld J., Nenes A., Kulmala M., Laaksonen A., Facchini M.* // *Science.* – 2001. – **292**. – P. 2025 – 2026.
13. *Abbatt J.P.D., Broekhuizen K., Kumal P.P.* // *Atmos. Environ.* – 2005. – **39**, N26. – P. 4767 – 4778.
14. *Adams P.J., Seinfeld J.H.* // *J. Geophys. Res.* – 2002. – **107**. – P. 4370.
15. *Woodcock A.H.* // *J. Marine Res.* – 1948. – **7**. – P. 56 – 62.
16. *Carrico C.M., Kus P., Rood M.J., Quinn P.K., Bates T.S.* // *J. Geophys. Res.* – 2003. – **108**. – P. 8650.
17. *Masmoudi M., Chaabane M., Tanrer D., Gouloup P., Blarel L., Elleuch F.* // *Atmos. Res.* – 2003. – **66**. – P. 1 – 19.
18. *Chin M., Diehl T., Ginoux P., Malm W.* // *Atmos. Chem. Phys.* – 2007. – **7**. – P. 5501 – 5517.
19. *Saint-Louisa R., Pelletier E.* // *Marine Chem.* – 2004. – **84**. – P. 211 – 224.
20. *Hyslop N.P.* // *Atmos. Environ.* – 2009. – **43**. – P. 182 – 195.
21. *Dubovik O., Holben B.N., Eck T.F., Smirnov A., Kaufman Y.J., King M.D., Tanre D., Slutsker I.* // *J. Atmos. Sci.* – 2002. – **59**. – P. 590 – 608.
22. *Tang I.N.* // *J. Geophys. Res.* – 1996. – **101**. – P. 19245 – 19250.
23. *Mulcahy J.P., O'Dowd C.D., Jennings S.G., Ceburnis D.* // *Geophys. Res. Lett.* – 2008. – **35**. – P. L16810.
24. *Smirnov A., Holben B.N., Kaufman Y.J., Dubovik O., Eck T.F., Slutsker I., Pietras C., Halthore R.N.* // *J. Atmos. Sci.* – 2002. – **59**. – P. 501 – 523.
25. *Glantz P., Nilsson E.D., von Hoyningen-Huene W.* // *Atmos. Res.* – 2008. – **92**, N1. – P. 58 – 68.
26. *Bates T.S., Huebert B.J., Gras J.L., Griffiths F.B., Durkee P.A.* // *J. Geophys. Res.* – 1998. – **103**. – P. 16297 – 16318.
27. *Raes F., Bates T., McGovern F., Liedekerke M.V.* // *Tellus, B.* – 2000. – **52**. – P. 111 – 125.
28. *HoPel W.A., Frick G.M.* // *Atmos. Environ.* – 1990. – **24**. – P. 645 – 659.
29. *Covert D.S., Kapustin V.N., Bates T.S., Quinn P.K.* // *J. Geophys. Res.* – 1996. – **101**. – P. 6919 – 6930.
30. *Porter J.N., Clarke A.D.* // *Ibid.* – 1997. – **102**. – P. 6035 – 6045.
31. *Raes F., Van Dingenen R., Cuevas E., Van Velthoven P.F.J., Prospero J.M.* // *Ibid.* – 1997. – **102**. – P. 21315 – 21328.
32. *Bates T.S., Quinn P.K., Coffman D.J., Johnson J.E., Miller T., Covert D.S., Wiedensohler A., Leinert S., Nowak A., Neususs C.* // *Ibid.* – 2001. – **106**. – P. 20767 – 20782.
33. *Koponen I.K., Virkkula A., Hillamo R., Kerminen V.-M., Kulmala M.* // *Ibid.* – 2002. – **107**. – P. 4753.
34. *Junker C., Jennings S.G., Cachier H.* // *Atmos. Chem. Phys.* – 2006. – **6**. – P. 1913 – 1925.

35. *Covert D.S., Wiedensohler A., Aalto P., Heintzenberg J., McMurry P.H., Leck C.* // *Tellus*, B. – 1996. – **48**. – P.197 – 212.
36. *Huebert B.J., Bates T.S., Russell P.B., Shi G., Kim Y.J., Kawamura K., Carmichael G., Nakajima T.* // *J. Geophys. Res.* – 2003. – **108**. – P. 8633.
37. *Streets D.G., Guttikunda S.K., Carmichael G.R.* // *Atmos. Environ.* – 2000. – **34**. – P. 4425 – 4439.
38. *Streets D.G., Gupta S., Waldhoff S.T., Wang M.Q., Bond T.C., Yiyun B.* // *Ibid.* – 2001. – **35**. – P. 4281 – 4296.
39. *Xuan J., Sokolik I.N.* // *Ibid.* – 2002. – **36**. – P. 4863 – 4876.
40. *Vijayakumar G., Parameswaran K., Rajan R.* // *J. Atmos. Solar Terrestrial Phys.* – 1998. – **60**. – P. 1531 – 1542.
41. *Swap R., Garstang M., Macko S.A., Tyson P.D., Maenhaut W., Antaxo P., Kallberg P., Talbot R.* // *J. Geophys. Res.* – 1996. – **101**. – P. 23777 – 23791.
42. *Rajeev K., Ramanathan V., Meywerk J.* // *Ibid.* – 2000. – **105**. – P. 2029 – 2043.
43. *Garrett T.J., Hobbs P.V.* // *J. Atmos. Sci.* – 1995. – **56**. – P. 2977 – 2984.
44. *Fitzgerald J.W.* // *Atmos. Environ., A.* – 1991. – **25**. – P. 533 – 545.
45. *Huang S., Arimoto R., Rahn K.A.* // *Ibid.* – 2001. – **35**. – P. 1421 – 1437.
46. *Upstill-Goddard R.C.* // *Estuarine, Coastal and Shelf Sci.* – 2006. – **70**. – P. 388 – 404.
47. *Andreae M.O., Rosenfeld D.* // *Earth-Sci. Rev.* – 2008. – **89**. – P. 13 – 41.
48. *Manodori L., Gambaro A., Moret I., Capodaglio G., Cescon P.* // *Marine Pollut. Bull.* – 2007. – **54**. – P. 1634 – 1644.
49. *Луфшин Е. М., Путаевский Л.П.* *Физическая кинетика.* – М.: Наука, 1979. – 528 с.
50. *Barrett J.C., Clement C.F.* // *J. Aerosol Sci.* – 1991. – **22**. – P. 327 – 335.
51. *Barrett J.C.* // *Ibid.* – 1992. – **23**. – P. 141 – 144.
52. *Clement C.F., Ford I.J.* // *Atmos. Environ.* – 1998. – **33**. – P.475 – 487.
53. *Clement C.F., Ford I.J.* // *Ibid.* – 1999. – **33**. – P. 489 – 499.
54. *Weber R.J., Marti J.J., McMurry P.H., Eisele F.L., Tanner D.J., Jefferson A.* // *Chem. Eng. Com.* – 1996. – **151**. – P. 53 – 64.
55. *O'Dowd C.D., de Leeuw G.* // *Phil. Trans. Royal. Soc., A.* – 2007. – **365**. – P. 1753 – 1774.
56. *Wen C.S.* *The fundamental of aerosol dynamics.* – Singapore: World Scientific.– 1996. – 246 p.
57. *Zhang Y., Seigneur C., Seinfeld J., Jacobson M., Binkowski F.* // *Aerosol Sci. and Technol.* – 1999. – **31**. – P. 487 – 514.
58. *Lee D.S., Pitari G., Grewe V., Gierens K., Penner J.E., Petzold A., Prather M.J., Schumann U., Bais A., Berntsen T., Iachetti D., Lim L.L., Sausen R.* // *Atmos. Environ.* – 2010.– **44**. – P. 4678 – 4734.
59. *Gillette D.* // *Ibid.* – 1978. – **12**. – P. 1735 – 1743.
60. *Tratt D. M., Frouin R.J., Westphal D.L.* // *J. Geophys. Res.* – 2001. – **106**. – P. 18371 – 18379.
61. *Malm W.C., Sisler J.F., Huffman D., Eldred R.A., Cahill T.A.* // *Ibid.* – 1994. – **99**. – P. 1347 – 1370.
62. *Clarke A.D., Owens S.R., Zhou J.C.* // *Ibid.* – 2006. – **111**. – P. D06202.
63. *Cipriano R. J., Monahan E. C., Bowyer P. A., Woolf D. K.* // *Ibid.* – 1987. – **92**. – P. 6569 – 6576.

64. Charlson R., Lovelock J., Andreae M., Warren S. // *Nature*. – 1987. – **326**. – P. 655 – 661.
65. Mather T.A., Openheimer C., Allen A.G., McGonigle A.J.S. // *Atmos. Environ.* – 2004. – **38**. – P. 5637 – 5649.
66. von Glasow R., Bobrowski N., Kern C. // *Chem. Geology*. – 2009. – **263**. – P.131 – 142.
67. Sorjamaa R., Laaksonen A. // *J. Aerosol. Sci.* – 2006. – **37**. – P.1730 – 1736.
68. O'Connor T.C. // *J. Res. Atmos.* – 1963. – **1**. – P. 127 – 133.
69. Faloon I. // *Atmos. Environ.* – 2009. – **43**. – P. 2841 – 2854
70. Sellegri K., Villani P., Picard D., Dupuy R., O'Dowd C., Laj P. // *J. Atmos. Res.* – 2008. – **90**, N 2/4. – P. 272 – 277.
71. Andreae M. O., Crutzen P. J. // *Science*. – 1997. – **276**. – P. 1052 – 1058.
72. Cass G.R., Hughes L.A., Bhave P., Kleeman M.J., Allen J.O., Salmon L.G. // *Phil. Trans. Royal Soc., A*. – 2000. – **358**. – P. 2581 – 2592.
73. Kuhn T., Biswas S., Sioutas C. // *Atmos. Environ.* – 2005. – **39**. – P.7154 – 7166.
74. Moore K.F., Ning Z., Ntziachristos L., Schauer J.J., Sioutas C. // *Ibid.* – 2007. – **41**. – P. 8633 – 8646.
75. Saleh R., Walker J., Khlystov A. // *Aerosol Sci.* – 2008. – **39**. – P.876 – 887.
76. Pirjola L., Kulmala M., Jennings S.G., Hoffmann T. // *Nature*. – 2002. – **417**. – P. 632 – 636.
77. O'Dowd C.D., Facchini M.C., Cavalli F., Ceburnis D., Mircea M., Decesari S., Fuzzi S., Yoon Y.J., Putaud J.P. // *Ibid.* – 2004. – **431**. – P. 676 – 680.
78. O'Dea J.J., O'Connor T.C. // *Ir. J. Environ. Sci.* – 1984. – **3**. – P. 32 – 39.
79. Hayes E.I. // *Proc. R. Ir. Acad., A*. – 1970. – **70**. – P. 59 – 69.
80. De Leeuw G. // *Tellus, B*. – 1986. – **38**. – P. 51 – 61.
81. Nolan J.J., Guerrini V.H. // *Proc. R. Ir. Acad., A*. – 1935. – **43**. – P. 5 – 24.
82. Fletcher N. H. *The Physics of Rainclouds*. – Cambridge: University Press, 1966. – 389 p.
83. Novakov T., Penner J.E. // *Nature*. – 1993. – **365**. – P.823 – 826.
84. Ramabhadran T., Peterson T., Seinfeld J. // *Amer. Inst. Chem. Eng. J.* – 1976. – **22**. – P. 840 – 851.
85. Jacobson M., Turco R., Jensen E., Toon O. // *Atmos. Environ.* – 1998. – **28**. – P. 1327 – 1338.
86. Fernandez-Diaz J. M., Rodriguez Brana M. A., Arganza Garcia A., Gonzalez-Pola Muniz C., Garcia Nieto P. J. // *Aerosol Sci. and Technol.* – 1999. – **31**. – P. 3 – 16.
87. Clement C.F., Ford I. J. // *Atmos. Environ.* – 1999. – **33**. – P.489 – 499.
88. Cipriano R. J., Blanchard D. C., Hogan A. W., Lala G. G. // *J. Atmos. Sci.* – 1983. – **40**, N2. – P. 469 – 478.
89. Liss P.S., Balls P.W., Martinelli F.N., Coantic M. // *Oceanologica Acta*. – 1981. – **4**, N2. – P. 129 – 138.
90. Engle D., Mellack J.M. // *Biogeochem.* – 2000. – **51**. – P.71 – 90.
91. Joyce J., Jewell P.W. // *Environ. Eng. Geosci.* – 2003. – **9**. – P. 167 – 178.
92. Mattson M.D., Likens G.E. // *Nature*. – 1990. – **347**. – P. 718 – 719.
93. Martens C.S., Albert D.B., Alperin M.J. // *Continental Shelf Res.* – 1998. – **18**. – P. 1741 – 1770.

94. *Leifer I., Patro R.K. Th.* // *Ibid.* – 2002. – **22**. – P. 2409 – 2428.
95. *Leifer I., de Leeuw G., Cohen L.H.* // *Geophys. Res. Lett.* – 2000. – **27**. – P. 4077 – 4080.
96. *Deane G.B., Stokes M.D.* // *Nature.* – 2002. – **418**. – P. 839 – 844.
97. *Monahan E.C., Spiel D.E., Davidson K.* // *Oceanic whitecaps and their role in air – sea exchange processes* /Eds. E.C. Mohanan, G. MacNiochaill. – Norwell: D. Reidel Publishing Company, 1986. – P. 167 – 193.
98. *Farmer D.M., McNeil C.L., Johnson B.D.* // *Nature.* – 1993. – **361**. – P. 620 – 623.
99. *Merlivat L., Memery L.* // *J. Geophys. Res.* – 1983. – **88**. – P. 707 – 724.
100. *Keeling R.F.* // *J. Marine Res.* – 1993. – **51**. – P. 237 – 271.
101. *Dorrestein R.* // *J. Phys. Oceanogr.* – 1979. – **9**. – P. 229 – 231.
102. *Otto L., Zimmerman J.T.F., Furnes G.K., Mork M., Saaerte R., Becker G.* // *Netherlands J. Sea Res.* – 1990. – **26**. – P. 161 – 238.
103. *Gibbs M.T., Bowman M.J., Dietrich D.E.* // *Estuarine, Coastal Shelf Sci.* – 2000. – **51**. – P. 683 – 704.
104. *Тучковенко Ю.С., Савко О.Ю.* // *Вісн. Одес. держ. еколог. ун-ту.* – Київ: КНТ, ОДЕКУ, 2005. – Вип.1. – С. 195 – 205.
105. *Soloviev A., Edson J., McGillis W., Schluessel P., Wanninkhof R.* // *Gas Transfer at Water Surfaces* /Eds. M.A. Donelan, W.M. Drennan, E.S. Saltzman, R. Wanninkhof. – Washington: AGU, DC, 2002. – P. 181–185.
106. *Craig P.D., Banner M.L.* // *J. Phys. Oceanogr.* – 1994. – **24**. – P. 2546 – 2559.
107. *Tsai W-T.* // *J Geophys Res.* – 1998. – **103**. – P. 27919 – 27930.
108. *Gemmrich J.R., Farmer D.M.* // *J. Phys. Oceanogr.* – 1999. – **29**. – P. 480 – 499.
109. *Bluhm H., Siegmann H.C.* // *Surface Sci.* – 2009. – **603**. – P. 1969 – 1978.
110. *Leighton T. G.* *The Acoustic Bubble.* – Washington: Acad. Press., 1994. – 613 p.
111. *Poon Y.-K., Tang S., Wu J.* // *J. Phys. Oceanogr.* – 1992. – **22**. – P. 976 – 987.
112. *Schluessel P., Soloviev A.V., Emery W.J.* // *Boundary-Layer Meteorology.* – 1997. – **82**. – P. 437 – 472.
113. *Tsimplis M.N.* // *J. Phys. Oceanogr.* – 1992. – **22**, N4. – P. 404 – 412.
114. *David T. Ho, Veron F., Harrison E., Bliven L.F., Scott N., McGillis W.R.* // *J. Marine Systems.* – 2007. – **66**. – P. 150 – 160.
115. *Nimmo-Smith W.A.M., Thorpe S.A., Graham A.* // *Nature.* – 1999. – **400**. – P. 251 – 254.
116. *Raymond P.A., Cole J.J.* // *Estuaries.* – 2001. – **24**. – P. 312 – 317.
117. *Zapa C.J., Raymond P.A., Terray E.A., McGillis W.R.* // *Ibid.* – 2003. – **26**. – P. 1401 – 1415;
118. *Saylor J.R.* // *Experiments in Fluids.* – 2003. – **34**. – P. 540 – 547.
119. *Blanchard D.C.* // *Science.* – 1964. – **146**, N364. – P. 396 – 397.
120. *McKenna S.P., McGillis W.R.* // *J. Heat Mass Transfer.* – 2004. – **47**. – P. 539 – 553.
121. *Frew N.M.* // *The Role of Organic Films in Air – Sea Exchange.* – Cambridge: University Press, 1997. – P. 121 – 172.
122. *Frew N.M., Nelson R.K., McGillis W.R., Edson J.B., Bock E.J., Hara T.* // *Gas Transfer at Water Surfaces.* – Washington: AGU, DC, 2002. – P. 153 – 159.
123. *Woolf D.K.* *Bubbles and their role in gas exchange.* – Cambridge: University Press, 1997. – P. 173 – 205.

124. *Stefan R.L., Szeri A.J.* // J. Colloid. Interface Sci. – 1999. – **212**. – P. 1 – 13.
125. *Goldman J.C., Dennett M.R., Frew N.M.* // Deep-Sea Res. – 1988. – **35**. – P. 1953 – 1970.
126. *Mellor G.L., Yamada T.* // Rev. Geoph. Space Phys. – 1982. – **20**, N4. – P. 851 – 875.
127. *Shay T.J., Gregg M.C.* // Nature. – 1984. – **310**. – P. 282 – 285.
128. *Godfrey J.S., Beljaars A.C.M.* // J. Geophys. Res. – 1991. – **96**. – P. 22043 – 22048.
129. *Zulicke C.* // Deep-Sea Res. – 2005. – **52** – P. 1220 – 1245.
130. *Russell L.M., Pandis S.A., Seinfeld J.H.* // J. Geophys. Res. – 1994. – **99**. – P. 20989 – 21003.
131. *Russell L.M., Seinfeld J.H.* // Aerosol Sci. and Technol. – 1998. – **28**. – P. 403 – 416.
132. *Monahan, E.C.* // The Role of Air–Sea Exchange in Geochemical Cycling. – Dordrecht: Kluwer Academic Publishers, 1986. – P. 129 – 163.
133. *Grammatika M., Zimmerman W. B.* // Dynamics Atmos. Oceans. – 2001. – **34**. – P. 327 – 348.
134. *Liss P.S., Slinn W.G.N.* // The Air–Sea Exchange of Gases and Particles. – Dordrecht: Kluwer Acad. Publishers, 1996. – P. 407 – 454.
135. *Wu J.* // J. Geophys. Res. – 1990. – **95**. – P. 9775 – 9788.
136. *Saint-Louis R., Pelletier E.* // Marine Chem. – 2004. – **84**, N3/4. – P. 211 – 225.
137. *Blanchard D.C.* // J. Geophys. Res. – 1989. – **94**. – P. 10999 – 11002.
138. *Хентов В.Я.* Физико-химия капельного уноса. – Ростов-на-Дону: Изд-во Ростов. ун-та, 1979. – 126 с.
139. *Afeti G.M., Resch F.J.* // Trends Geophys. Res. – 1992. – **1**. – P. 113 – 125.
140. *Resch F.J., Darrozus J.S., Afeti G.M.* // J. Geophys. Res. – 1986. – **91**. – P. 1019 – 1029.
141. *Wu J.* // Ibid. – 1994. – **99**. – P. 16403 – 16407.
142. *Carlson D.J.* // Limnology and Oceanography. – 1983. – **28**. – P. 415 – 431.
143. *Frew N.M.* // The role of organic films in air–sea gas exchange. – Cambridge: University Press, 1997. – P. 121 – 72.
144. *Wania F., Axelman J., Broman D.* // Environ Pollut. – 1998. – **102**. – P. 3 – 23.
145. *Oppo C., Bellandi C.S., Degli Innocenti N., Stortini A.M., Loglio G., Schiavuta E., Cini R.* // Marine. Chem. – 1999. – **63**. – P. 235 – 253.
146. *Mester Z., Sturgeon R.E.* // Environ. Sci. and Technol. – 2002. – **36**. – P. 1198 – 1201.
147. *Amouroux D., Tessier E., Donard O.F.X.* // Ibid. – 2000. – **34** – P. 988 – 995.
148. *Plavsic M., Orlovic-Leko P., Kozarac Z., Bura-Nakic E., Strmecki S., Cosovic B.* // Atmos. Res. – 2008. – **87**. – P. 80 – 87.
149. *Baylor E.R., Baylor M.B., Blanchard D.C., Syzdek L.D., Apel C.* // Science. – 1977. – **198**. – P. 575 – 580.
150. *Blanchard D.C., Syzdek L.D.* // Appl. Environ. Microbiol. – 1982. – **43**. – P. 1001 – 1005.
151. *Schafer A., Harms H., Zehnder A.J.B.* // Environ. Sci. and Technol. – 1988. – **32**. – P. 3704 – 3712.

152. *Blanchard D.C.* // Prog. Oceanogr. – 1963. – **1**. – P. 71 – 102.
153. *Medwin H., Clay C.S.* Fundamentals of Acoustical Oceanography. – San Diego: Acad. Press, 1998. – 712 p.
154. *Flanagan R.J., Geever M., O'Dowd C.D.* // Environ. Chem. – 2005. – **2**. – P. 256 – 259.
155. *Heintzenberg J., Birmili W., Wiedensohler A., Nowak A., Tuch T.* // Tellus, B. – 2004. – **56**. – P. 357 – 367.
156. *Kulmala M., Birmili W., McMurry P.H.* // J. Aerosol Sci. – 2004. – **35**. – P. 143 – 176.
157. *Kientzler C.F., Arons A.B., Blanchard D.C., Woodcock A.H.* // Tellus. – 1954. – **6**, N1. – P. 1 – 7.
158. *Donelan M.A., Pierson W. J.* // J. Geophys. Res. – Oceans. – 1987. – **92**, N5. – P. 4971 – 5029.
159. *Walsh A. L., Mulhearn P. J.* // Ibid. – 1987. – **92**. – P. 14, 553 – 14,565.
160. *Porter J.N., Clarke A.D.* // Ibid. – 1997. – **102**. – P. 6035 – 6045.
161. *Soloviev A.* // J. Marine Systems. – 2007. – **66**. – P. 19 – 27.
162. *Wolf D.K., Leifer I.S., Nightingale P.D., Rhee T.S., Bowyer P., Caulliez G., de Leeuw G., Larsen S.E., Liddicoat M., Baker J., Andreae M.O.* // Ibid. – 2007. – **66**. – P. 71 – 91.
163. *Fangohr S., Wolf D.K.* // Ibid. – 2007. – **66**. – P. 195 – 203.
164. *Boulton-Stone J.M.* // J. Fluid Mech. – 1995. – **302**. – P. 231 – 257.
165. *Martens C.S., Klump J.* // Geochim. et Cosmochim. Acta. – 1980. – **44**. – P. 471 – 490.
166. *Stramska M., Marks R., Monahan E. C.* // J. Geophys. Res. – 1990. – **95**. – P. 18281 – 18288.
167. *Zimov S.A., Voropaev Y., Semiletov I.P., Davidov S.P., Prosiannikov S.F., Chapin F.S., Chapin M.C., Trumbore S., Tyler S.* // Science. – 1997. – **277**. – P. 800 – 802.
168. *Keller M.M., Stallard R.F.* // J. Geophys. Res. – 1994. – **99**. – P. 8307 – 8319.
169. *Naira P.R., Parameswarana K., Abraham A., Jacob S.* // J. Atmos. Solar-Terrestrial Phys. – 2005. – **67**. – P. 884 – 898.
170. *O'Dowd C.D., Smith M.C.* // J. Geophys. Res. – 1993. – **98**. – P. 1137 – 1149.
171. *Leifer I., Caulliez G., De Leew G.* // J. Marine Systems. – 2007. – **66**. – P. 61 – 70.
172. *Soloviev A., Donelan M., Graber H., Haus B., Schlüssel P.* // Ibid. – 2007. – **66**. – P. 182 – 194.
173. *Papadimitrakis Y.A., Hsu Y.-H.L., Wu J.* // J. Geophys. Res. – 1986. – **91**. – P. 10607 – 10619.
174. *Burchard H.* // J. Phys. Oceanogr. – 2001. – **31**. – P. 3133 – 3145.
175. *Ле Блон П., Майсек Л. М.* Волны в океане. – М.: Мир, 1981. – 682 с.
176. *Кутателадзе С.С., Стырикович М.А.* Гидродинамика газожидкостных систем. – М.: Энергия, 1976. – 296 с.
177. *Красицкий В.П., Монин А.С.* Явления на поверхности океана. – Л.: Гидрометеоздат, 1985. – 375 с.
178. *Phillips O.M.* The Dynamics of the Uper Ocean. – Cambridge: University Press, 1977. – 336 p.
179. *Сэффмэн Ф.Дж.* Динамика вихрей. – М.: Науч. мир, 2000. – 376 с.
180. *Taylor P.K., Yelland M.J.* // J. Phys. Oceanogr. – 2001. – **31**. – P. 572 – 590.

181. *Kalisch H. Mathem. // Comp. Simul. – 2007. – 74. – P. 168 – 178.*
182. *Lu D.Q., Dai S.Q. // Int. J. Eng. Sci. – 2008. – 46. – P. 1183 – 1193*
183. *Pushkarev A., Resio D., Zakharov V. // Physica, D. – 2003. – 184. – P. 29 – 63.*
184. *Annenkov S.Yu., Shrirra I. // Ibid. – 2001. – 152/153. – P. 665 – 675.*
185. *Lin H.J., Perlin M. // Wave Motion. – 2001. – 33. – P.245 – 257.*
186. *Longuet-Higgins M.S. // J. Fluid Mech. – 1992. – 240. – P. 659 – 679.*
187. *Liss P.S., Merlivat L. // Air – sea gas exchange rates: introduction and synthesis. – Dordrecht: Reidel, 1986. – P. 113 – 129.*
188. *Боганов Е.В., Мельникова О.Н., Показеев К.В. // Изв. РАН, Сер. Физ. – 2006. – 70, №12. – С. 1704 – 1707.*
189. *Danckwerts P. // Indust. Eng. Chem. – 1951. – 43. – P. 1460 – 1467.*
190. *MacIntyre S., Wanninkhof R., Chanton J.P. // Trace gas exchange across the air-water interface in freshwater and coastal marine environments. – Blackwell; Cambridge; Massachusetts, 1995. – P. 52 – 97.*
191. *Chang W., Heikes B.G., Lee M. // Atmos. Environ. – 2004. – 38. – P. 1053 – 1059.*
192. *Monahan E.C., O’Muircheartaigh I. // J. Phys. Oceanogr. – 1980. – 10. – P. 2094 – 2099.*
193. *Asher W.E., Edson J., McGillis W., Wanninkhof R., Ho D.T., Litchendorf T. // Fractional area whitecap coverage and air-sea gas transfer velocities measured during GasEx-98. – Washington: AGU, DC, 2002. – P. 199 – 203.*
194. *Komori, S., Misumi, R. // The effects of bubbles on mass transfer across the breaking air-water interface. – Washington: AGU, DC, 2002. – P. 285 – 290.*
195. *Смирнов А.Н., Лапшин В.Б., Бальшиев А.В., Лебедев И.М., Гончарук В.В., Сыроешкин А.В. // Химия и технология воды, – 2005. – 27, №2. – С. 111 – 137.*
196. *Гончарук В.В., Смирнов В.Н., Сыроешкин А.В., Маляренко В.В. // Там же. – 2007. – 29, №1. – С. 3 – 17.*
197. *Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. // Там же. – 2008. – 30, №2. – С. 150 – 158.*
198. *Гончарук В.В., Орехова Е.А., Маляренко В.В. // Укр.хим.журн. – 2009. – 75, №6. – С.80 – 85.*
199. *Василик П.В., Гончарук В.В., Попов А.А. // Химия и технология воды. – 1998. – 20, №4. – С. 339 – 348.*
200. *Schuster G.L., Dubovik O., Holben B.N. // J. Geophys. Res. – 2006. – 111. – P. D07207.*
201. *Kaskaoutis D.G., Kambezidis H.D., Hatzianastassiou N., Kosmopoulos P.G., Badarinath K. S. // Atmos. Chem. Phys. Discuss. – 2007. – 7. – P.6357 – 6411.*
202. *Ogunjobi K.O., He Z., Kim K.W., Kim Y.J. // Atmos. Environ. – 2004. – 38. – P. 1313 – 1323.*
203. *Bardouki H., Liakakou H., Economou C., Sciare J., Smolik J., Zdimal V., Eleftheriadis K., Lazaridis M., Dye C., Mihalopoulos N. // Ibid. – 2003. – 37. – P. 195 – 208.*
204. *Petelski T., Chomka M. // Oceanologia. – 2000. – 42, N4. – P. 399 – 410.*
205. *Heintzenberg J., Covert D.C., Van Dingenen R. // Tellus, B. – 2000. – 52. – P. 1104 – 1122.*
206. *Reid J. S., Jonsson H. H., Smith M. H., Smirnov A. // J. Geophys. Res. – 2001. – 106. – P. 12039 – 12053.*

207. *Koulouri E., Saarikoski S., Theodosi C., Markaki Z., Gerasopoulos E., Kouvarakis G., Makel T., Hillamo R., Mihalopoulos N.* // *Atmos. Environ.* – 2008. – **42**. – P. 6542 – 6550.
208. *Sillanpaa M., Frey A., Hillamo R., Pennanen A., Salonen R.O.* // *Atmos. Chem. Phys.* – 2005. – **5**. – P. 2869 – 2879.
209. *Krivacsy Z., Kiss G., Ceburnis D., Jennings G.* // *Atmos. Res.* – 2008. – **87**. – P. 1 – 12.
210. *Okochi H., Brimblecombe P.* // *Sci. World J.* – 2002. – **2**. – P. 767 – 786.
211. *Zhuang G., Duce R.A.* // *Deep-Sea Res.* – 1993. – **40**. – P. 1413 – 1429.
212. *Nightingale P.D., Malin G., Law C.S., Watson A.J., Liss P.S., Liddicoat M.I., Upstill-Goddard R.C.* // *Global Biogeochem. Cycles.* – 2000. – **14**, N 1. – P. 373 – 388.
213. *Field C.B., Behrenfeld M.J., Randerson J.T., Falkowski P.* // *Science.* – 1998. – **281**, N 5374. – P. 237 – 240.
214. *Bloch M.R., Luecke W.* // *J. Geophys. Res.* – 1972. – **77**. – P.5100 – 5105.
215. *Wada S., Kokubu N.* // *Geochem. J.* – 1973. – **6**, N3. – P.131 – 139.
216. *Роль Г.У.* Физика атмосферных процессов над морем. – Л.: Гидрометеиздат, 1968.– 400 с.
217. *Хорн З.* Морская химия. – М.: Мир, 1972. – 398 с.
218. *Духин С.С.* // *Коллоид. журн.* – 1974. – **36**, №3. – С. 451 – 456.
219. *MacIntyre F.* // *J. Geophys. Res.* – 1972. – **77**. – P. 5211 – 5228.
220. *Petelski T.* // *Aerosol Sci.* – 2003. – **34**. – P. 359 – 371.
221. *Martensson M., Nilsson E. D., De Leeuw G., Cohen L. H., Hansson H. C.* // *J. Geophys. Res.* – 2003. – **108**. – P. 4297.
222. *Ceburnis C., O'Dowd C.D., Jennings S.G., Facchini M.C., Emblico L., Decesari S., Sakalys J.* // *Geophys. Res. Lett.* – 2008. – **35**. – P.L07804.
223. *Shiobara M., Hara K., Yabuki M., Kobayashi H.* // *Atmos. Environ.* – 2007. – **41**. – P. 4638 – 4652.
224. *Boulton-Stone J.M., Blake J.R.* // *J. Fluid Mech.* – 1993. – **254**. – P. 437 – 466.

Ин-т коллоид. химии и химии воды
им. А.В. Думанского НАН Украины,
г. Киев

Поступила 07.07.2010