

Vilniaus Universiteto  
Fizikos fakulteto  
Cheminės fizikos institutas

Laurynas Bučinskas  
SIEROS IZOTOPŲ SANTYKIO KAITA AEROZOLIO DALELĖSE  
Magistrantūros studijų baigiamasis darbas

Aplinkos ir cheminės fizikos  
studijų programa

Studentas

Laurynas Bučinskas

Darbo vadovas

doc. dr. Andrius Garbaras

Recenzentas

doc. dr. Alytis Gruodis

Instituto direktorius

prof. dr. Valdas Šablinskas

Vilnius 2020

# Turinys

Įvadas.....	3
Darbo tikslas ir uždaviniai.....	4
1. Literatūros apžvalga .....	5
1.1. Sieros izotopai ir $\delta^{34}\text{S}$ žymėjimas.....	5
1.2. Globalus sieros ciklas .....	6
1.3. Aerosoliai .....	8
1.3.1. Aerosolių terminologija.....	8
1.3.2. Sulfatiniai aerosoliai.....	12
1.3.3. Natūralūs sulfatinių aerosolių šaltiniai .....	13
1.3.4. Antropogeniniai sulfatinių aerosolių šaltiniai .....	18
1.3.5. Globalūs natūralių ir antropogeninių aerosolių emisijų srautai .....	19
2. Tyrimo metodika .....	22
2.1. Atmosferos aerosolio mėginių rinkimas ir paruošimas.....	22
2.2. Aerosolių mėginių rinkimas .....	22
2.3. Bandinių cheminis paruošimas.....	23
2.4. Matavimai stabiliųjų izotopų masių spektrometru .....	27
3. Rezultatai ir jų aptarimas.....	30
Išvados .....	37
Literatūros sąrašas .....	38
Santrauka .....	42
Summary.....	43
I priedas .....	44

## Įvadas

Dauguma pramoninių procesų į atmosferą išskiria  $\text{NO}_x$ ,  $\text{SO}_x$ ,  $\text{CO}_2$  dujas bei kietąsias daleles ir neigiamai veikia globalią oro kokybę [1], [2]. XX amžiaus aštuntajame ir devintajame dešimtmečiuose Europoje buvo ypač didelė atmosferinė tarša, kuomet rūgštiniai lietūs pažeidė didelę dalį miškų Žemutinėje Silezijoje, Saksonijoje, Šiaurės Bohemijos ir kituose Europos regionuose [3]. Dar anksčiau įvyko ekstremalios taršos įvykis 1952 m. Londone, kai miestą apgobė sunkus, nejudantis smogas, sukeltas regione naudojamų prastos kokybės anglių, pasižyminčių dideliu kiekiu sieros. Nuo šio smogo sukeltų ligų Londone mirė apie 12000 žmonių [4], [5]. Europos ir Šiaurės Amerikos labiausiai užterštuose regionuose nuo 1980 iki 2000 metų  $\text{SO}_2$  emisijos sumažėjo apie 20 %. Tačiau besivystančiose šalyse, tokiose kaip Kinija ir Indija, tarša kietosiomis dalelėmis ir sieros junginiais yra ypač svarbi problema net šiandien [4], [6].

Sieros junginiai atmosferoje pasižymi įvairiomis dujinėmis, skystosiomis ir kietosiomis formomis, išskiriamomis natūralių ir antropogeninių šaltinių, pvz., jūros pusrslų, sierą redukuojančių bakterijų, ugnikalnių išsiveržimų, iškastinio kuro deginimo ir įvairių pramoninių procesų [7]. Stabiliųjų sieros izotopų analizė yra svarbus metodas, naudojamas tirti  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_4$ , sulfatinių kietųjų dalelių taršą, suteikiantis žinių apie sieros junginių šaltinius [8], [9]. Sieros izotopinės vertės gali kisti įvairių fizinių ir cheminių procesų metu, kurie priklauso nuo izotopinių masių skirtumo [10], [11]. Tai gali sukelti sieros izotopinės sudėties pokyčius natūraliuose ir antropogeniniuose šaltiniuose. Todėl kietųjų dalelių sieros izotopiniai santykiai gali būti naudojami sieros šaltinių identifikavimui [12], [13].

## Darbo tikslas ir uždaviniai

Šio darbo tikslas – ištirti  $\delta^{34}\text{S}$  verčių pasiskirstymą atmosferos aerozolio sulfatinėse dalelėse, naudojant stabiliųjų izotopų masių spektrometriją.

### Darbo uždutys:

- 1) išmatuoti atmosferos aerozolio sulfatinių dalelių  $\delta^{34}\text{S}$  vertes;
- 2) nustatyti priklausomybę tarp  $\delta^{34}\text{S}$  verčių ir  $\text{SO}_4^{2-}$  koncentracijos bandiniuose;
- 3) identifikuoti atmosferos aerozolio sulfatinių dalelių šaltinius.

## 1. Literatūros apžvalga

### 1.1. Sieros izotopai ir $\delta^{34}\text{S}$ žymėjimas

Izotopai yra atomai, turintys vienodą protonų skaičių branduolyje, tačiau skirtingą neutronų skaičių. Stabilūs izotopai – tai izotopai, kurie pasižymi neribota gyvavimo trukme. Kai kurie izotopai turi ribotą gyvavimo trukmę (yra radioaktyvūs), todėl jie įprastai išskiriami kaip radioizotopai ar radionuklidai. Yra žinomi 23 sieros izotopai, kurių atominės masės kinta nuo 27 iki 49. Natūraliai gamtoje sieros izotopai pasiskirstę taip: 95,0 % visos sieros sudaro  $^{32}\text{S}$ , 0,7 % sudaro  $^{33}\text{S}$ , 4,2 % sudaro  $^{34}\text{S}$ , o  $^{36}\text{S}$  sudaro tik 0.015 % [14].

Svarbiausia stabilių izotopų savybė - jų santykis kinta skirtingose aplinkose ir natūraliuose objektuose. Ši savybė yra naudojama nustatant tiriamų objektų šaltinius. Istoriskai stabilųjų izotopų technika buvo naudojama geochemijos ir geologijos moksle. Tačiau šiai technikai tobulėjant ji pradėta taikyti daugelyje sričių, pvz., hidrologijoje, paleoklimatologijoje, biologijoje, ekologijoje, archeologijoje, maisto produktų autentiškumo nustatymo tyrimuose, narkotinių medžiagų detekcijoje ir daugelyje kitų [15].

Sieros stabilųjų izotopų analizėje naudojama  $\delta^{34}\text{S}$  notacija, kuri išreiškia tiriamojo objekto praturtinimą sunkiaisiais izotopais (šiuo atveju  $^{34}\text{S}$ ) lyginant su tarptautiniais standartais. Bandinio  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  santykis yra lyginamas su standarto  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  santykiu ir rezultatai išreiškiami promilėmis:

$$\delta^{34}\text{S} = \left[ \frac{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_B - \left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_S}{\left(\frac{^{34}\text{S}}{^{32}\text{S}}\right)_S} \right] \cdot 1000\text{‰}, \quad (1)$$

čia  $(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_B$  – bandinio sieros izotopų santykis,  $(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_S$  – standarto sieros izotopų santykis.

Teigiamos  $\delta^{34}\text{S}$  notacijos reikšmės nurodo, kad bandinys turi daugiau sunkiojo izotopo nei naudojamas standartas. Neigiamos  $\delta^{34}\text{S}$  notacijos reikšmės nurodo, kad sunkiojo izotopo kiekis yra sumažėjęs, palyginus su naudojamu standartu. Pirma naudota etaloninė medžiaga sieros izotopų analizėje buvo FeS troilitas (CDT) iš Arizonoje rasto *Canyon Diablo* meteorito, kurio vertė atitinka 1/22,22. Manoma, jog šio standarto  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  santykis meteorito troilite atitinka pirmaprades saulės sistemos, kartu žemės mantijos ir plutos izotopines vertes [16]. Todėl šio standarto vertė laikoma natūralia nuline  $\delta^{34}\text{S}$  verte, su kuria lyginami šiandieniniai aplinkos bandiniai. Vėliau buvo pastebėta, jog CDT nėra pakankamai homogeniškas naudojimui kaip pagrindinis etalonas [17], ir todėl 1993 metais Tarptautinė atominės energijos agentūra sukūrė CDT paremtą IAEA-S1, kuris gautas iš  $\text{Ag}_2\text{S}$  ir jo  $\delta^{34}\text{S}$  lygi -0,30 ‰ [18].

Šiame darbe buvo naudojamos IAEA-S-2 ir IAEA-SO-5 etaloniniai. Šių ir kitų sieros izotopinėje analizėje naudojamų etaloninių medžiagų  $\delta^{34}\text{S}$  vertės pateikiamos 1 lentelėje.

1 lentelė. Sieros stabilųjų izotopų analizėje naudojamų etalonų  $\delta^{34}\text{S}$  vertės, adaptuota pagal [19].

Etaloninė medžiaga	Junginys	$\delta^{34}\text{S}$ (‰)
V-CDT	FeS (troilitas)	0,00
IAEA-S1	Ag <sub>2</sub> S	-0,30
IAEA-S2	Ag <sub>2</sub> S	22,66
IAEA-S3	Ag <sub>2</sub> S	-32,24
IAEA-SO-5	BaSO <sub>4</sub>	0,49
IAEA-SO-6	BaSO <sub>4</sub>	-34,05
NBS 127	BaSO <sub>4</sub>	21,08
NBS 123	ZnS	17,47

$\delta^{34}\text{S}$  notacija naudojami dėl keleto priežasčių:

- Ji leidžia patogiai išreikšti labai mažus izotopų santykio skirtumus.
- Naudojant masių spektrometrijos įrangą,  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  santykio skirtumų palyginimas tarp bandinių yra žymiai tikslesnis naudojant  $\delta^{34}\text{S}$  vertes nei lyginant kiekvieno bandinio absoliučius izotopų santykius.
- Paprastas rezultatų lyginimas ir analizė tarp skirtingų laboratorijų.

## 1.2. Globalus sieros ciklas

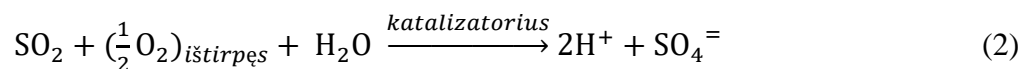
Aplinkos bandiniai pasižymi labai įvairiomis sieros izotopinio santykio vertėmis. Dėl globalaus geocheminio ciklo ir natūralių procesų izotopų praturtinimas ar nuskurdinimas skiriasi tiek organiniuose, tiek neorganiniuose aplinkos objektuose. To priežastis - kinetiniai ir cheminės pusiausvyros izotopų efektai. Kinetiniai efektai dažniausiai pasireiškia fizikiniuose procesuose, pavyzdžiui, garavime, difuzijoje, disociacijos reakcijose ir daugelyje biofizikinių reakcijų. Cheminės pusiausvyros izotopiniai efektai stebimi cheminių reakcijų ir fazių virsmų metu [11].

Globalus sieros ciklas yra daugelio procesų visuma, kurių metu siera transformuojama tarp įvairių jos formų ir oksidacijos laipsnių. Svarbiausi sieros cheminiai junginiai, dalyvaujantys sieros cikle, yra vandenilio sulfidas ( $\text{H}_2\text{S}$ ), sieros dioksidas ( $\text{SO}_2$ ), sieros trioksidas ( $\text{SO}_3$ ) ir sulfatai ( $\text{SO}_4^{2-}$ ). Pirmi trys

paminėti junginiai atmosferoje yra dujinės fazės, o sulfatai gali būti skysti ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) arba prisijungę prie kietų dalelių [20].

**Vandenilio sulfidas.** Pagrindinis vandenilio sulfido šaltinis atmosferoje yra irstanti augmenija. Išskirtas  $\text{H}_2\text{S}$  reaguoja su atmosferoje esančiu ozonu ( $\text{O}_3$ ), deguonies atomais ( $\text{O}$ ), molekuliniumi deguonimi ( $\text{O}_2$ ) ir yra greitai oksiduojamas į  $\text{SO}_2$ . Taip pat  $\text{H}_2\text{S}$  yra pusiau tirpus vandenyje ir gali būti oksiduojamas į sulfatus, jei vandenyje yra pakankamai ištirpusio deguonies ir reakciją katalizuojančių pereinamųjų metalų jonų.

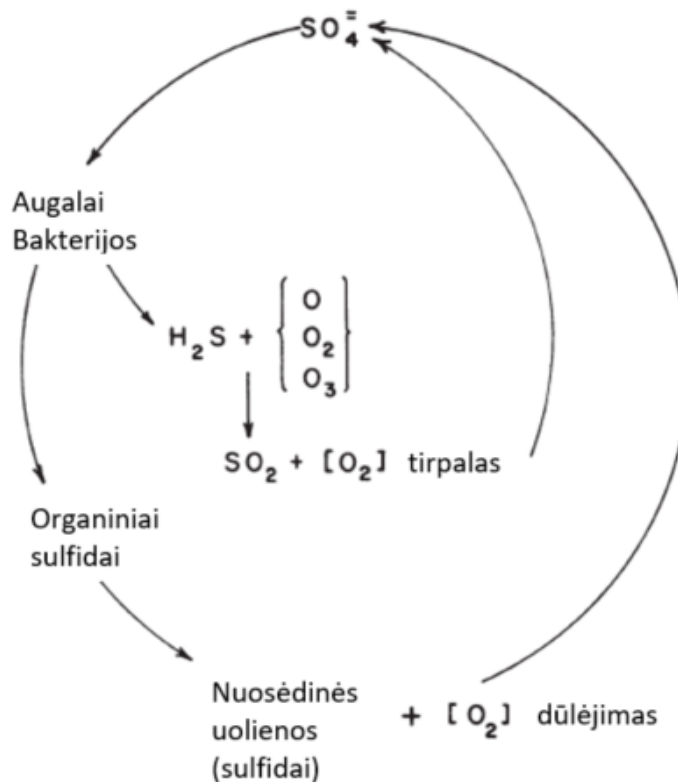
**Sieros dioksidas.** Dėl vykstančių cheminių reakcijų atmosferoje ilgainiui visas  $\text{SO}_2$  pavirsta į  $\text{SO}_4$  turinčius junginius.  $\text{SO}_2$  reakcija su  $\text{O}$  vyksta lėčiau, todėl šis vyksmas nėra vyraujantis troposferoje. Katalizinė (katalizatoriai:  $\text{NH}_4^+$  ar pereinamųjų metalų pėdsakai) oksidacija yra svarbi  $\text{SO}_2$  šalinimo iš atmosferos reakcija. Schematiškai šią reakciją galima pavaizduoti taip:



Šiuo būdu sieros dioksidas yra pašalinamas iš atmosferos debesyse, rūke, vandens telkiniuose ir taip pat pašalinama ant drėgnų augalų ir dirvožemio paviršių.

**Žemyninė siera.** Dėl augalų ir bakterijų sulfatai vandenynuose ir dirvožemyje yra paverčiami organiniais sulfidų junginiais. Augalams irstant, redukuojančio irimo metu išskleidžiama  $\text{H}_2\text{S}$ , o oksiduojantysis irimas tiesiogiai gamina  $\text{SO}_2$  dujas. Įrodyta, jog augalų – dirvožemio sistemos, kurios praturtintos sulfatais, išskleidžia  $\text{H}_2\text{S}$ , o sulfatais nuskurdintos sistemos stengiasi įgauti sulfatų [21].

Litosferoje esanti siera vulkaninės ir metamorfinės kilmės uolose yra sulfidinės formos. Nuosėdinėse uolienose trečdalį sudaro sulfidai (piritas), o dvi trečiąsias sudaro  $\text{SO}_4$  junginiai (evaporitai) [22]. Dūlant uolienoms sulfidai yra oksiduojami ir susidarę  $\text{SO}_4$  junginiai patenka į upes. Taip pat dėl bakterinio augalijos irimo proceso gauname sulfidus nuosėdinėse uolienose. 1 paveikslėlis schematiškai vaizduoja globalaus sieros ciklo apibūdintus pagrindinius cheminius procesus.



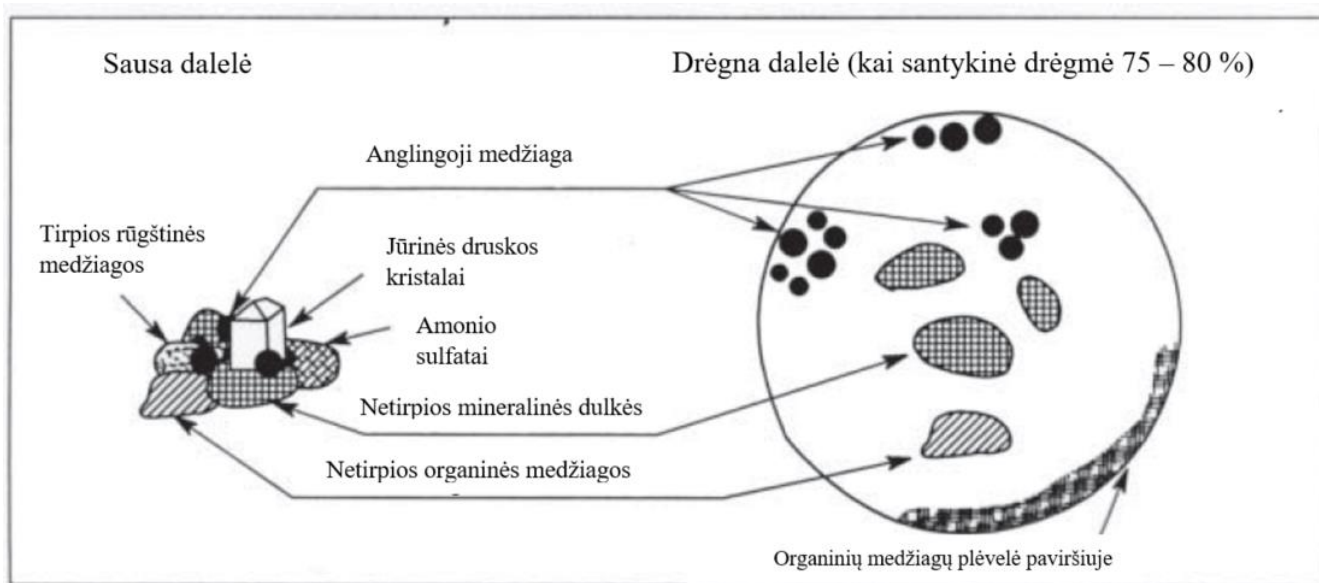
1 pav. Globalaus sieros ciklo cheminių procesų schema, adaptuota pagal [20].

### 1.3. Aerozoliai

#### 1.3.1. Aerozolių terminologija

Kietosios dalelės (KD) – mikroskopinės skystos ar kietos dalelės suspenduotos dujinėje terpėje. Kietųjų dalelių visuma vadinama aerozoliu. Aerozolių mokslas yra labai svarbus daugelyje mokslinių sričių: oro taršos, visuomenės sveikatos, atmosferos mokslų, nanotechnologijų, farmacijos produktų, medicinos ir kitose srityse [23]. Yra daugybė būdų skirstyti aerozolius. Aerozolių dalelės gali būti chemiškai homogeniškos arba sudarytos iš įvairių cheminių sudedamųjų dalių. Jos gali būti skystos arba kietos, arba net abiejų būsenų. Taip pat skiriasi dalelių pavidalas, jos gali būti sferinės arba turėti kitokią geometrinę formą, ar būti visiškai netvarkingos, sudėtingos figūros. Įprastos aerozolio dalelės pavyzdys pateiktas 2 paveikslėlyje.





2 pav. Schematinis aerolio dalelės vaizdas: kairėje - esant sausomis oro sąlygomis, dešinėje - esant drėgnomis oro sąlygomis. Adaptuota pagal [24].

Kairėje atvaizduota įvairių kietųjų dalelių fragmentų agregatas, kuris dėl tarpmolekulinių sąveikos jėgų elgiasi kaip vientisa dalelė suspensijoje. Ji sudaryta iš chemine sudėtimi besiskiriančių medžiagų: tirpių rūgštinių medžiagų, jūrinės kilmės druskos kristalų, amonio sulfatų, netirpių anglingųjų dalelių, netirpių mineralinių dulkių ir netirpių organinių medžiagų. Dešinėje atvaizduota dalelė, kuri susiformuoja oro santykiniai drėgmei perkopus 65 - 70 %. Sausa dalelė drėgnoje aplinkoje pradeda palaipsniui augti kondensuojantis vandens garams kol gaunamas lašelis, kuriame netirpios medžiagos yra suspenduojamos, o tirpios medžiagos – ištirpsta. Schemoje taip pat matyti jog sausos aerolio dalelės pasižymi netaisyklingomis formomis, gerokai besiskiriančiomis nuo sferinių dalelių. Todėl teoriniuose skaičiavimuose patogiau aerolines daleles laikyti sferinės formos dalelėmis. Šis teorinis dydis vadinamas aerodinaminiu dydžiu ir priklauso nuo dalelių formos, tankio ir apimties [25]. Dažnai literatūroje randami tokie aerolių dydžio žymėjimai:  $KD_1$ ,  $KD_{2,5}$ ,  $KD_{10}$ . Šie skaičiai nusako, iki kokio diametro, matuojamo mikrometrais ( $\mu m$ ), dalelės priskiriamos šiai grupei.

Aerolių susidarymo dydį ore nulemia jų kilmė ir po to atmosferoje vykstantys fizikiniai ir cheminiai procesai. Nuo aerolių dydžio priklauso jų įtaka kvėpavimo takams, matomumui, nusėdimui ant paviršių vietiniame ir globaliniame klimato [23]. Todėl aerolius svarbu suskirstyti pagal jų dydžius. 1978 metais mokslininkas Kenneth Whitby [26] parodė, jog atmosferoje esančius aerolius galima suskirstyti į tris grupes, besiskiriančias fizikinėmis savybėmis [23]:

- Nukleacinė moda (0,005 – 0,1  $\mu\text{m}$ ) – šioje modoje esančių KD kiekis yra didžiausias atmosferoje. Nukleacinei modai priklausančios dalelės susidaro fotocheminių reakcijų arba transporto varikliuose vykstančių degimo reakcijų metu. Nukleacinėje modoje esančios dalelės gyvuoja nuo kelių minučių iki kelių valandų.
- Akumuliacinė moda (0,1 – 1  $\mu\text{m}$ ) – sudaro didžiąją dalį aerosolinių dalelių masės. Šiai modai priklausančios dalelės yra antropogeninės kilmės ir daugiausia sudarytos iš degimo metu pagamintų produktų. Degant iškastiniam kurui susidaro sieros, azoto ir organinių junginių turinčios dujos. Atmosferoje vykstančios reakcijos oksiduoja sierą bei azotą ir taip gaunamos dalelės, sudėtyje turinčios amonio sulfato, amonio nitrato ir kitų junginių. Akumuliacinės modos aerosoliai gyvuoja nuo septynių iki dešimt dienų.
- Stambioji moda (daugiau nei 1  $\mu\text{m}$ ) – sudaro didžiąją dalį aerosolinių dalelių tūrio. Dažniausiai gaunamos vėjui nešant dulkes, iš jūros paviršiaus druskų ir mechaninio ardymo metu. Stambiosios modos dalelės turi didelę masę, todėl yra greitai nusodinamos ir pasižymi trumpa gyvavimo trukme.

Dalelės mažesnės nei 5 nm yra klasifikuojamos kaip molekulių klasteriai, o mineralų ir troposferinio vulkaninių dulkių dalelės, kurių dydis viršija šimtus mikrometrų, laikomos nepriklausančios stambiajai modai dėl jų ypač trumpų gyvavimo trukmių. Debesų lašeliai taip pat nėra klasifikuojami kaip aerosoliai, nors ir jiems formuojantis reikalinga maža aerosolio dalelė, veikianti kaip kondensacijos branduolys. Panašiai ir krituliai (lietaus lašeliai, sniegės, ledo kristalai) nėra laikomi aerosoliais.

Skirtingų modų aerosolių dalelių savybės pateiktos 2 lentelėje.

2 lentelė. Skirtingoms modoms priklausančių aerozolių savybės [27].

	Nukleacinė moda	Akumuliacinė moda	Stambioji moda
Dydis	0,005 - 0,1 $\mu\text{m}$	0,1 – 1 $\mu\text{m}$	daugiau nei 1 $\mu\text{m}$
Šaltiniai	Degimas, kondensacija, cheminės reakcijos	Degimas, kondensacija, cheminės reakcijos	Dulkės, biologiniai šaltiniai, jūrų purslai
Susiformavimas	Cheminės reakcijos, nukleacija, kondensacija, koaguliacija	Nukleacija, kondensacija, koaguliacija, garavimas	Mechaninis paviršių poveikis, dulkių suspensija ore, jūros purslų garavimas, cheminės reakcijos
Sudėtis	Sulfatai, elementinė anglis, mikroelementiniai metalai, organiniai junginiai	Sulfatai, nitratai, amonis, elementinė anglis, organiniai junginiai, mikroelementiniai metalai (Pb, Cd, V, Ni, Cu, Zn, Fe ir t.t.)	Dulkės, pelenai, jūros druska, nitratai, biogeninės organinės dalelės
Tirpumas	Tirpūs, higroskopiški	Tirpūs, higroskopiški	netirpūs, nehigroskopiški
Vidutinis lėkio nuotolis	Kelios dešimtys kilometrų	Keli šimtai arba tūkstančiai kilometrų	Kelios dešimtys kilometrų, kartai daugiau
Gyvavimo trukmė atmosferoje	Minučių ir valandų eilėje	Dienų, savaitių eilėje	Minučių, dienų eilėje
Pašalinimas	Peraugimas į akumuliacinę modą, drėgnasis ir sausasis nusodinimai	Drėgnasis nusodinimas, sausasis nusodinimas (Brauno difuzija, turbulencija)	Drėgnasis nusodinimas, sausasis nusodinimas (sedimentacija, turbulencija)

### 1.3.2. Sulfatiniai aerozoliai

Siera atmosferoje yra skirtingų fazių: dujinės ( $H_2S$ ,  $SO_2$ ), skystosios ( $H_2SO_3$ ,  $SO_4^{2-}$ ) ir kietosios (sulfatiniai aerozoliai). Sulfatiniais aerozoliais vadinamos suspenduotos ore dalelės, kurių sudėtyje yra sulfatų, sieros rūgšties ar ištirpusių sulfatinių medžiagų. Šie aerozoliai aplinkoje sukelia atmosferos aušinimo efektą, tačiau dėl palyginamai trumpesnės nei šiltnamio dujų gyvavimo trukmės vėsinimas yra lokalizuotas ir laikinas [28]. Yra atlikta daugybė tyrimų, susijusių su sulfatinių kietųjų dalelių įtaka žmonių sveikatai, tačiau nėra aiškaus epidemiologijos bendruomenės sutarimo dėl jų neigiamo poveikio [29]–[31].

Sieros dioksidas į atmosferą patenka tiek natūralių, tiek antropogeninių procesų metu. Sieros dioksidas į atmosferą yra išskiriamas vykdant energijos produkcijos, laivininkystės, apdirbimo pramonės veiklą taip pat ugnikalnių išsiveržimų, biomasės degimo metu. Globaliai didžioji dalis sulfatinių aerozolio dalelių gaunamos oksiduojantis sieros dioksidui dujinėse ar skystosiose fazėse. Dujinėje fazėje sieros dioksido oksidacija vyksta radikalinių reakcijų metu [32], [33]:

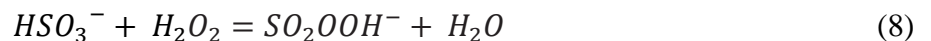


Skystojoje fazėje sieros dioksidas yra oksiduojamas šiomis reakcijomis [32]:

I. Oksidatorius – ištirpęs ozonas:



II. Oksidatorius – vandenilio peroksidas:



III. Ištirpusio deguonio reakcija, katalizuojama geležies ir mangano jonais:



IV. Radikalinė oksidacija:





I, II ir III mechanizmai priklauso nuo tirpalo pH vertės ir, kai ji mažesnė nei 4 – 5, palankiausias vyksmas yra II-asis. Aukštesnėse nei 5 pH vertėse I-asis oksidacijos mechanizmas yra greičiausias. Taip pat sulfatai gali būti gaunami oksiduojant vandenilio sulfidą ir dimetil sulfidą (DMS), kurie yra išskiriami biogeninių šaltinių (mikrobinis skaidymas, jūrinio fitoplanktono emisijos).

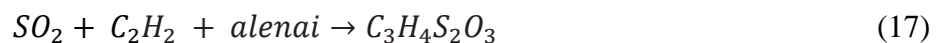
### 1.3.3. Natūralūs sulfatinių aerozolių šaltiniai

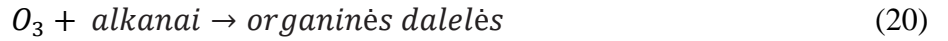
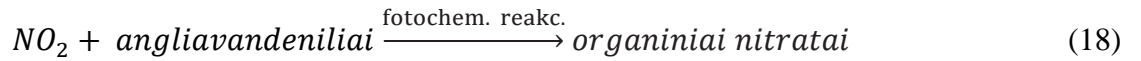
Aerozolio dalelių šaltiniai yra skirstomi į pirminius ir antrinius, kurie gali būti natūralios kilmės ar susiformavę dėl antropologinės veiklos. Pirminiai aerozoliai yra tiesiogiai išskiriami kaip dalelės BPC (angl. *bulk-to-particle conversion*) proceso metu, kurių metu dalelės yra atskiriamos nuo pradinės medžiagos, veikiant fiziniams, cheminiams ir biologiniams veiksniams. Pagrindiniai natūraliai susidarantys pirminių dalelių šaltiniai yra

- jūrinės kilmės druskos emisija;
- dirvožemio ir akmens nuolaužų (mineralinių dulkių) išskyrimas;
- biogeniniai aerozoliai,
- biomasės deginimas.
- vulkaninės kilmės aerozolio dalelės.

Antriniai aerozoliai susidaro atmosferoje GPC (angl. *gas-to-particle conversion*) proceso metu. Jie yra daugiausiai sudaryti iš sulfatinių ir nitratinų medžiagų, kondensuojantis sieros ir azoto turinčioms dujoms ant jau egzistuojančių dalelių (taip augant dalelių masei, bet ne jų skaičiui atmosferoje) arba formuojant naujas daleles, kurios dažniausiai yra mažesnio nei 0,01 μm diametro.

Išskiriamos šešios svarbiausios cheminės reakcijos, vykstančios GPC procesų metu [24]:

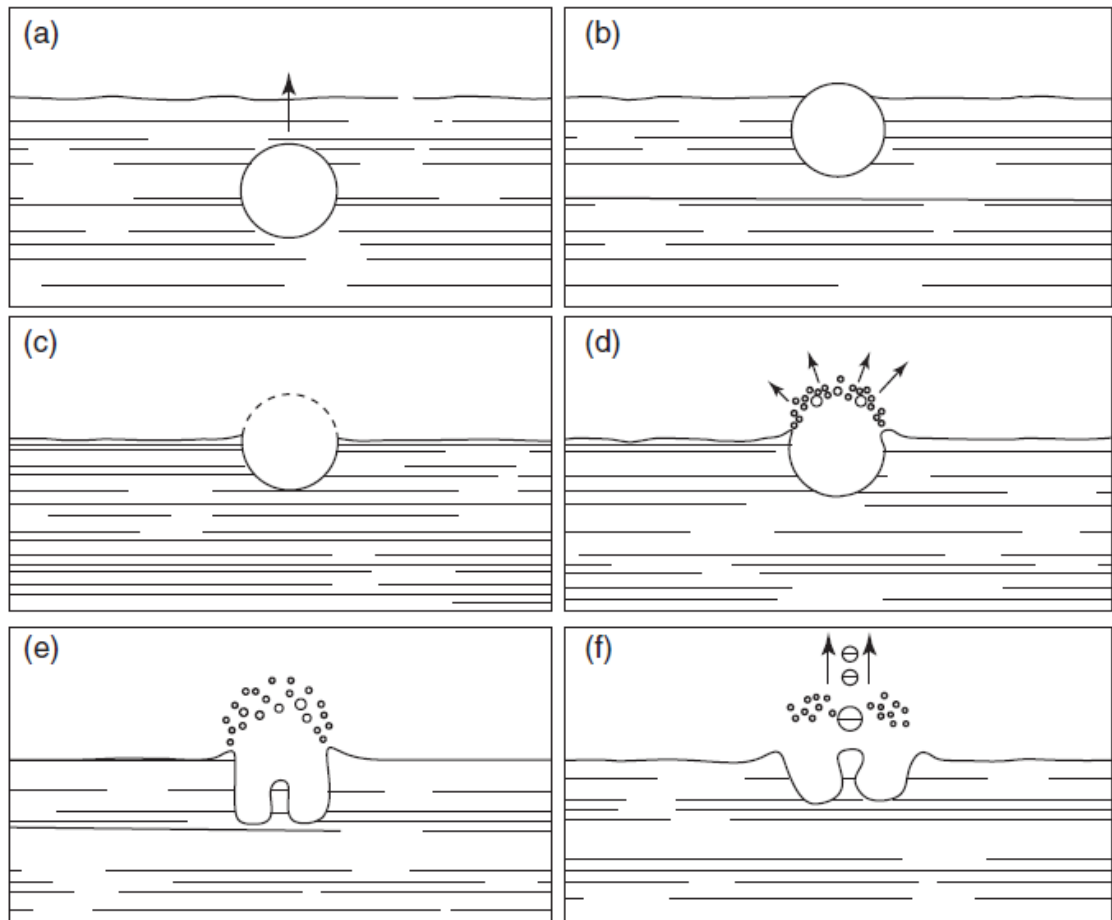




### Jūros druskos dalelės

Vienas iš svarbiausių natūralių pirminių sulfatinių aerozolių šaltinių yra jūros purslų (angl. *sea spray*) išskiriamos druskos dalelės. Jūros druskos aerozoliai yra daugiausiai sudaryti iš NaCl druskos, sumaišytos su natrio, magnio, kalio ir kalcio jonais taip pat su sulfatais ( $Na_2SO_4$ ) ir nitratais ( $NaNO_3$ ) [34]. Jūros druskos aerozoliuose cheminiai jonai  $Cl^-$  sudaro 55,0 % bendros masės dalį,  $Na^+$  sudaro 30,6 %,  $SO_4^{2-}$  – 7,7 %,  $Mg^{2+}$  – 3,7 %,  $Ca^{2+}$  – 1,2 %,  $K^+$  – 1,1% ir 0,7 % sudaro kiti jonai.

Jūros aerozolio dalelės yra išskiriamos burbulų sprogoimo mechanizmu, kaip parodyta 3 paveikslėlio schemeje.



3 pav. Jūrinio aerozolio susidarymo mechanizmas sprogoant burbului. Adaptuota pagal [24].

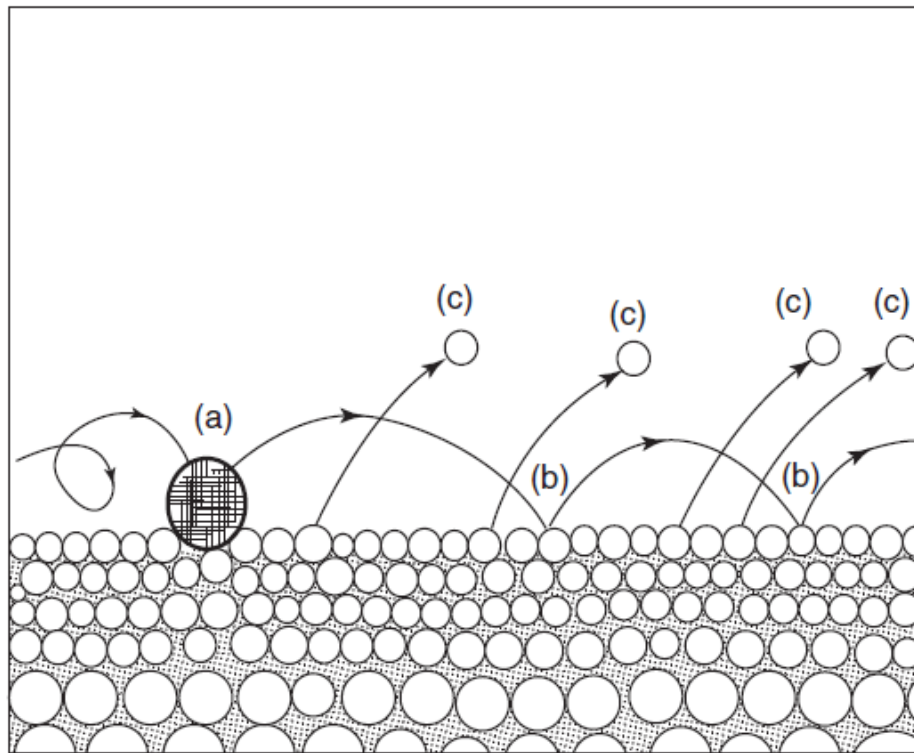
Schemoje (a) – (c) etapuose pavaizduota, kaip burbulai ( $d \geq 2\text{mm}$ ) pasiekia vandens paviršių ir burbulo plėvelė sprogs (d) išmesdama į orą kelis šimtus  $5 - 30\ \mu\text{m}$  diametro lašelių. Tada į orą patekę lašeliai pradeda garuoti, kol lieka  $d \leq 0,3\ \mu\text{m}$  diametro jūros druskos dalelės (e). Taip pat sproguos burbului susidaro vandens srautas, nuo kurio gali atsiskirti ir į orą patekti didesni lašai (f), kuriems išgaravus lieka  $d \geq 2\ \mu\text{m}$  druskos dalelės. Taip susidarę dalelės yra sudarytos ne tik iš druskos, bet ir iš organinių junginių (pvz. mikroorganizmai, virusai), kurie tuo metu buvo vandens paviršiniame sluoksnyje. Todėl jūrinės kilmės aerozoliai vidutiniškai sudaro 10 % organinės kilmės priemaišų [35].

Dėl šio mechanizmo jūros druskos aerozolių dydžių pasiskirstymas yra bimodalinis. Iš burbulų plėvelės susidariusios dalelės priklauso pirmajai modai, centruotai ties  $0,1\ \mu\text{m}$ , o dalelės, susidariusios iš vandens srauto, priklauso antrajai modai, centruotai ties  $2,5\ \mu\text{m}$  [36]. Antrajai modai priklausančios dalelės pasižymi trumpomis gyvavimo trukmėmis ir yra greitai nusodinamos, o pirmosios modos dalelės yra ilgaamžės ir daro įtaką net žemyninėse vietovėse. Esant tinkamoms sąlygoms (santykinė drėgmė  $> 65 - 70\%$ ) šios ilgaamžės dalelės gali sudaryti tirpalus ir pakeisti savo sudėtį iš aplinkos absorbavus  $\text{SO}_2$  ir  $\text{CO}_2$  dujas. Vykstant OH reakcijai su jūros druskos aerozoliais gaunami  $\text{OH}^-$  jonai, kurie toliau gali skatinti  $\text{SO}_4^{2-}$  produkciją lašeliuose anksčiau aprašytų reakcijų (11) – (14) būdu.

### **Mineralinės dulkės**

Mineralinės dulkės yra ore suspenduotos mineralinės dalelės, gaunamos vėjui veikiant dirvožemių, dykumų paviršius. Svarbiausi šių dulkių natūralūs šaltiniai yra Sacharos dykuma, sausringieji Pietų Amerikos, Pietų Afrikos, Vidurinių Rytų ir Kinijos regionai, taip pat išdžiūvę ežerai. Paminėti regionai sudaro maždaug vieną trečiąją viso pasaulio žemės ploto, todėl mineralinės dulkės yra vienas svarbiausių atmosferinio aerozolio šaltinių, ypač subtropiniuose regionuose.

Mineralinės dulkės į atmosferą patenka defliacijos (vėjo erozijos) proceso metu. Šis vyksmas stebimas, kai vėjo greitis ties žemės paviršiumi viršija kritinę vertę, kuri priklauso nuo veikiamo paviršiaus šiurkštumo, dalelių dydžio, žemės drėgnumo ir nuo geologinių paviršiaus charakteristikų. Ši kritinė vėjo greičio vertė yra maždaug  $0,2\ \text{m/s}$ , dalelėms kurių ekvivalentinis diametras yra nuo  $50$  iki  $200\ \mu\text{m}$ . O mažesnės dalelės, veikiant Van der Valso dispersinėms sąveikoms, yra stipriau sukibusios su paviršiumi ir jas yra sunkiau atskirti [37]. Tačiau mažesnės dalelės gali patekti į atmosferą saltacijos (angl. *saltation*) proceso (4 pav.) metu, kuomet paviršiaus stambioms dalelėms patekus į orą po kelių metrų jos nusileidžia atgal ant žemės, taip pakeldamos į orą mažesnes paviršiaus mineralines dulkes.



4 pav. Saltacijos mechanizmas, adaptuota pagal [24].

Schemoje (a) etape pavaizduota, kaip vėjo veikiamą didelę dalelę yra pakeliama ir grįžta atgal ant žemės etape (b), taip į orą pakeldama mažesnes mineralinių dulkių daleles etape (c). Atmosferoje mineralinės dulkės gali išbūti nuo kelių dienų iki kelių savaičių. Dalelių gyvavimo trukmė atmosferoje priklauso nuo jų dydžių, nes didesnės dalelės yra greitai nusodinamos žemės traukos jėgos.  $KD_1$  dulkės dažnai yra užfiksuojamos regionuose, kurie yra kelių tūkstančių kilometrų atstumu nuo jų šaltinio, pvz., Sacharos dulkės, pasiekiančios Europą ir Karibų jūros regionus, Gobio dykumos ir kitų Tolimųjų Rytų regionų dalelės, pasiekiančios šiaurinę Ramiojo vandenyno dalį ar Aliaską. Tačiau prieš 30 metų buvo pastebėta, jog net milžiniškos dalelės ( $>75 \mu\text{m}$ ) gali būti pernešamos tūkstančius kilometrų, tačiau šio fenomeno pernašos mechanizmas vis dar nėra visiškai išaiškintas [38].

Dirvožemio mineralinių dulkių sudėtis priklauso nuo vietovės, kurioje jos susidarė, kvarcas, moliai, kalcitas, gipsas ir geležies oksidų rūšys yra randamos dažniausiai. Taip pat mineralinių dulkių cheminė kompozicija gali keistis šioms dalelėms susimaišius su kitais aerozoliais, susidarant įvairiems sulfatinams, nitratinams junginiams ir kt.



## Vulkaninės kilmės dulkės

Ugnikalnių išsiveržimų metu į troposferą ir stratosferą išleidžiama milžiniški kiekiai dalelių ir dujų. Vulkaniniai šaltiniai daro didelę įtaką viršutinės troposferos sulfatų koncentracijai ir gali sukelti stiprius netiesioginius saulės spinduliuotės efektus ir taip šaldyti atmosferą. Vulkaninių sulfatų poveikis žemę pasiekiančiai saulės spinduliuotei yra panašus į antropogeninės kilmės sulfatų poveikį, tačiau antropogeniniai šaltiniai išskiria maždaug penkis kartus daugiau  $\text{SO}_2$  [39]. Tai nulemia apie 4,5 kartus efektyvesnę vulkaninės kilmės sulfatų kietųjų dalelių produkciją už antropogeninės kilmės šaltinių produkciją, nes ugnikalnių išsiveržimai iškelia  $\text{SO}_2$  molekules į viršutinę troposferą, dėl to jos pasižymi ilgesnėmis gyvavimo trukmėmis atmosferoje [24], [40].

Vulkaninės kilmės  $\text{KD}_1$  dydžio dalelės gali išbūti atmosferoje kelias dienas ar net savaites, tuo metu didesnės dalelės nuo 1 iki 20  $\mu\text{m}$  atmosferoje išbūna nuo kelių valandų iki poros dienų, o dar didesnės, milžiniškos, dalelės išbūna atmosferoje ne daugiau nei 1 – 2 valandas, todėl nesukelia reikšmingų pokyčių žemės atmosferai.

## Natūralūs sulfatiniai aerozoliai

Sulfatiniai aerozoliai susidaro atmosferoje įvairių cheminių reakcijų metu, joms reikalingi dujiniai prekursoriai. Sulfatinės dalelės gali homogeniškai nukleuotis ar formuotis ant jau egzistuojančių dalelių. Susidaryti sulfatams iš pradžių reikalingos šaltinių išskiriamos sieros dujos, kurios pirmiausiai yra oksiduojamos į  $\text{SO}_2$ , tada oksiduojamos į  $\text{SO}_4^{2-}$ .

Sulfatinių aerozolių produkcijoje dalyvauja šios dujos: sieros dioksidas ( $\text{SO}_2$ ), vandenilio sulfidas ( $\text{H}_2\text{S}$ ), dimetil sulfidų ( $\text{CH}_3\text{SCH}_3$ , trumpinama kaip DMS), karbonido sulfidas ( $\text{COS}$ ) ir anglies disulfidas ( $\text{CS}_2$ ).  $\text{H}_2\text{S}$  dujos yra išskiriamos sulfatus redukuojančioms bakterijos biologiškai skaidant organines medžiagas. Patekusios į atmosferą  $\text{H}_2\text{S}$  dujos yra greitai konvertuojamos į  $\text{SO}_2$  dujas. DMS dujos, kurias išskiria jūrinis fitoplanktonas, patekusios į atmosferą, yra oksiduojamos į  $\text{SO}_2$  ir sulfatinius aerozolius. DMS dujos yra oksiduojamos laisvųjų radikalų, kuriuose yra deguonies (pvz.  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{OH}^\cdot$ ). Fitoplanktonas taip pat atsakingas už  $\text{CS}_2$  ir  $\text{COS}$  emisijas. Ugnikalniai, biomasės ir miškų degimas taip pat yra troposferinio  $\text{SO}_2$  šaltiniai. Tačiau yra išskiriami du svarbiausi natūralūs  $\text{SO}_2$  dujų šaltiniai: DMS ir  $\text{H}_2\text{S}$ .  $\text{SO}_2$  oksidacijos reakcija į sulfatus buvo aprašyta anksčiau (3) – (5) formulėmis. Šiais procesais susidariusios dalelės yra daugiausiai yra  $\text{KD}_1$  dydžio.

### 1.3.4. Antropogeniniai sulfatinių aerozolių šaltiniai

Didelė atmosferoje esančių aerozolio dalelių dalis yra antropogeninės kilmės ir jas sudaro tiek pirminės, tiek antrinės dalelės. Pagrindiniai antropogeninio aerozolio šaltiniai yra

- degalų degimas;
- pramoninė veikla;
- transportavimo veiklos, susijusios su automobiliais, lėktuvais, laivais;
- trumpalaikiai nepramoniniai šaltiniai, tokie kaip kelių dulės, statybos ir panašiai,

todėl antropogeninius aerozolius sudaro sulfatai, amonis, nitratai, metalai, anglingieji junginiai ir kita.

Pagrindiniai pramoninės kilmės dulkių šaltiniai yra

- transportavimo veikla ir kelių dulės;
- akmens anglies ir kuro degimas pramoninėse veiklose;
- cemento gamyba;
- metalurgija;
- atliekų deginimas;
- dirbamos žemės vėjo erozija.

Europoje ir Šiaurės Amerikoje antropogeniniai pramoninės kilmės dulkių šaltiniai, kurie daro neigiamą poveikį atmosferai ir aplinkai, yra griežtai kontroliuojami ir per pastaruosius 20 metų jų įtaka smarkiai sumažėjo šiose vietovėse. Tačiau kitose pasaulio vietovėse, kur nėra taikomi griežti reglamentai, antropogeninių dulkių šaltinių emisijos vis dar auga.

#### Antropogeninės SO<sub>2</sub> kilmės dalelės

Didelė dalis atmosferos aerozolių yra sudaryta iš sulfatų, susiformavusių oksiduojantis antropogeninėms SO<sub>2</sub> dujoms, kurių prigimtis yra iškastinio kuro deginimas. Todėl regionuose, kuriuose yra intensyviai vartojama akmens anglis ir nafta, stebimas smogo reiškinys. Smogas susidaro dėl SO<sub>2</sub> dujų emisijų ir iškastinio kuro degimo metu susidarančių aerozolinių dalelių. Esant aukštai santykinei drėgmei, sieros dioksidas ištirpsta rūko lašeliuose, oksiduojasi ir susidaro sieros rūgštis.

Atmosferos sulfatinių aerozolių sudėtis priklauso nuo oro temperatūros, santykinės drėgmės ir amoniako santykio su sieros rūgštimi [24]:

- labai rūgštiniame ore, kuriame  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  moliniai santykiai yra mažesni už 0,5, aerozolinės dalelės yra daugiausiai sudarytos iš  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vandeninio tirpalo;
- mažiau rūgštiniame ore, kuriame  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  moliniai santykiai yra tarp 0,5 ir 1,5, dalelės yra daugiausiai sudarytos iš bisulfato;
- esant  $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  moliniam santykiui, didesniam nei 2, amoniakas nėra pasisavinamas aerozolinėse dalelėse ir egzistuoja kaip amoniako dujos.

Žemynuose ir užterštose jūrinėse oro masėse antropogeninė emisija yra pagrindinis  $\text{SO}_2$  dujų šaltinis, kurias emituoja pramoninė veikla, namų šildymas iškasamu kuru ir autotransporto eismas. Nuo 1980 iki 2000 metų  $\text{SO}_2$  emisijos sumažėjo apie 20 % Europos ir Šiaurės Amerikos labiausiai užterštuose regionuose, ir tikimasi, jog besivystančiose Azijos valstybėse emisijos taip pat mažės priėmus griežtesnius įstatymus [41], [42].

### 1.3.5. Globalūs natūralių ir antropogeninių aerozolių emisijų srautai

Ankstesniuose skyriuose buvo parodyta, jog sulfatinių aerozolių kiekiui atmosferoje didelę įtaką daro tiek natūralios, tiek antropogeninės kilmės pirminės ir antrinės dalelės. Siekiant apibendrinti šių šaltinių įtaką atmosferai buvo nubrėžtos 3 ir 4 lentelės, kur pateikiamos šaltinių globalios metinės emisijos. Taip pat pateikiamos šių šaltinių  $\delta^{34}\text{S}$  vertės, remiantis mokslinėje literatūroje randamais rezultatais.

3 lentelė. Įvertintos globalios metinės natūralių šaltinių emisijų srautai ( $10^9$  kg per metus) [24] ir jų aerozolinių dalelių  $\delta^{34}\text{S}$  vertės.

Aerozolio dalelės	Globalus metinių emisijų srautas, $10^9$ kg/metus	Šaltinių $\delta^{34}\text{S}$ vertės, ‰
<i>Natūralios kilmės dalelės</i>		
Jūros druska	3000 – 20000	21 [43]
Jūros druska ( $\text{KD}_1$ )	54	
Mineralinės dulkės	1000 – 2150	0,2 – 20 [44]
Mineralinės dirvožemio dulkės ( $\text{KD}_1$ )	110	
Vulkaninės kilmės $\text{SO}_2$	9,2	2 [45]
Vulkaninės kilmės $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ sulfatai	21	
Vulkaninės kilmės sulfatai	10	7,7 [46]
Biogeninės kilmės aerozoliai	1000	-35 – 0 [43], [45]
Biogeniniai $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ sulfatai	57	
DMS kilmės antriniai sulfatai	12,4	17,8 – 20,5 [47]
Natūralios kilmės sulfatai	107 – 374	
Visų dydžių natūralios kilmės aerozoliai	4200 – 22800	

4 lentelė. Įvertintos globalios metinės antropogeninių šaltinių emisijos ( $10^9$  kg per metus) [24] ir jų aerolinių dalelių  $\delta^{34}\text{S}$  vertės.

Aerolio dalelės	Globalus metinių emisijų srautas, $10^9$ kg/metus	Šaltinių $\delta^{34}\text{S}$ vertės, ‰
<b><i>Antropogeninės kilmės dalelės</i></b>		
Pramoninės kilmės dulkės	40 - 130	-2,5 – 8,6 [45], [48]
Pramoninės veiklos ir iškastinio kuro sulfatai	75	
Antropogeninės kilmės $\text{NH}_4\text{HSO}_4$ sulfatai	122	-16 – 19 [13]
Antriniai sulfatai iš $\text{SO}_2$	48,6	
Antropogeninis $\text{SO}_2$	73	
Visų dydžių antropogeninės kilmės aeroliai	440	

## 2. Tyrimo metodika

### 2.1. Atmosferos aerozolio mėginių rinkimas ir paruošimas

Atmosferos aerozolių bandiniai buvo renkami ant Fizikos instituto (FI) pastato stogo (Savanorių pr. 231, 54°38'37.9"N 25°10'57.4"E, 164 m virš jūros lygio) Vietovė pažymėta 5 paveikslėlyje. Mėginiai buvo surenkami ant 150 mm skersmens kvarco pluošto filtrų *Whatman QM-A*, naudojant aerozolių mėginių ėmiklį *DIGITEL DH-77*. Kvarco pluošto filtrai bei aliuminio folija prieš matavimą buvo kaitinami 600°C temperatūroje, norint pašalinti organines priemaišas, pagal [49] straipsnyje pateiktą metodiką. Atlikus matavimą, filtrai buvo apvelkami aliuminio folija ir dedami saugoti į šaldiklį -20°C temperatūroje.

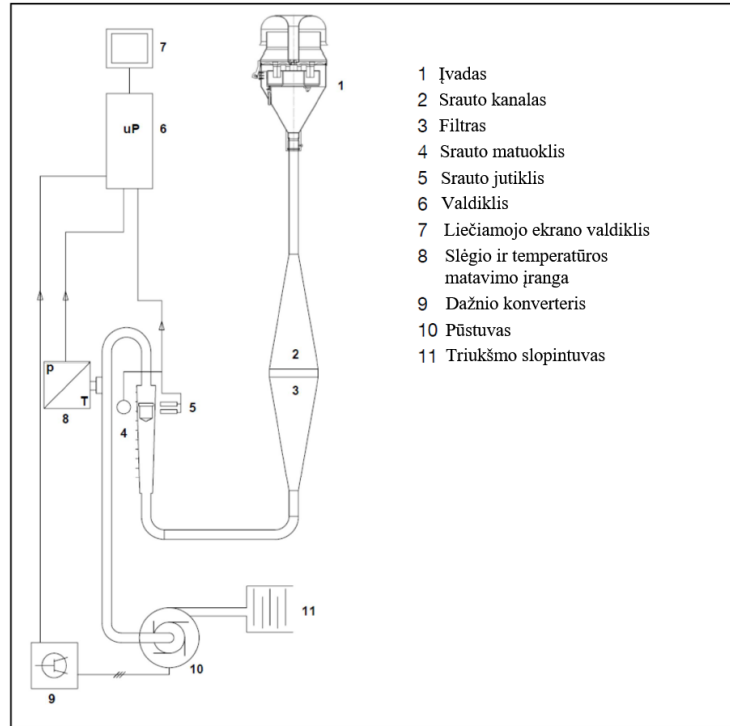


5 pav. Aerozolio mėginių rinkimo vietovė, Savanorių pr. 231.

### 2.2. Aerozolių mėginių rinkimas

Mėginiai surinkti naudojant aerozolių mėginių ėmiklį *DIGITEL DH-77*. Prietaiso struktūrinė schema pateikiama 6 pav. Iš pradžių oras įtraukiamas pro  $KD_1$  įvadą (1) ir toliau juda pro srauto kanalą (2) įstatyto 150 mm kvarco pluošto filtro link (3). Srauto kanalas veikia kaip difuzorius, kuris užtikrina

homogenišką oro srautą pro filtrą.  $KD_1$  dydžio aerozoliai nusėda ant filtro, o oras toliau juda srauto jutiklio link (5), kuris fotosensoriumi optiškai užregistruoja dėl oro srauto pakilusį pasvarą. Oro slėgis ir temperatūra matuojama (8) įranga, o valdiklis (6) duomenis apdoroja ir juos siunčia į liečiamojo ekrano valdiklį (7), kuriame informacija atvaizduojama realiu laiku ir išsaugoma. Galiausiai oras išleidžiamas pro triukšmo slopintuvą (11).



6 pav. Aerosolio mėginių ėmiklio *DIGITEL DH-77* schema. Adaptuota pagal [50].

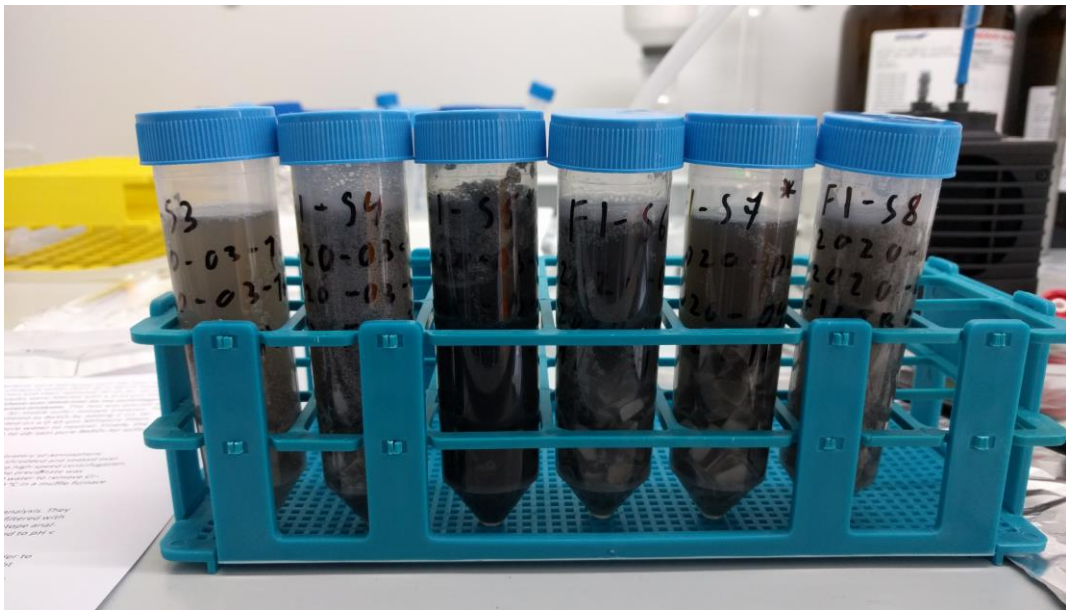
### 2.3. Bandinių cheminis paruošimas

Prieš atliekant  $\delta^{34}\text{S}$  matavimus stabilųjų izotopų masių spektrometru bandiniai turėjo būti chemiškai apdoroti. Cheminio paruošimo metu sulfatai, esantys bandiniuose, yra konvertuojami į  $\text{BaSO}_4$  nuosėdas. Šiame darbe naudojama metodika aprašyta [51], [52] straipsniuose.

1. Pusė 150 mm kvarco pluošto filtro su bandiniu yra susmulkinama ir dedama į 50 mL mėgintuvėlius su 40 mL aukšto grynumo (angl. *ultrapure*) vandens.
2. Mėgintuvėliai yra dedami į ultragarsinę vonelę, kurioje laikomi pusvalandį, siekiant išlaisvinti bandinio daleles nuo kvarco pluošto filtro (7 pav).

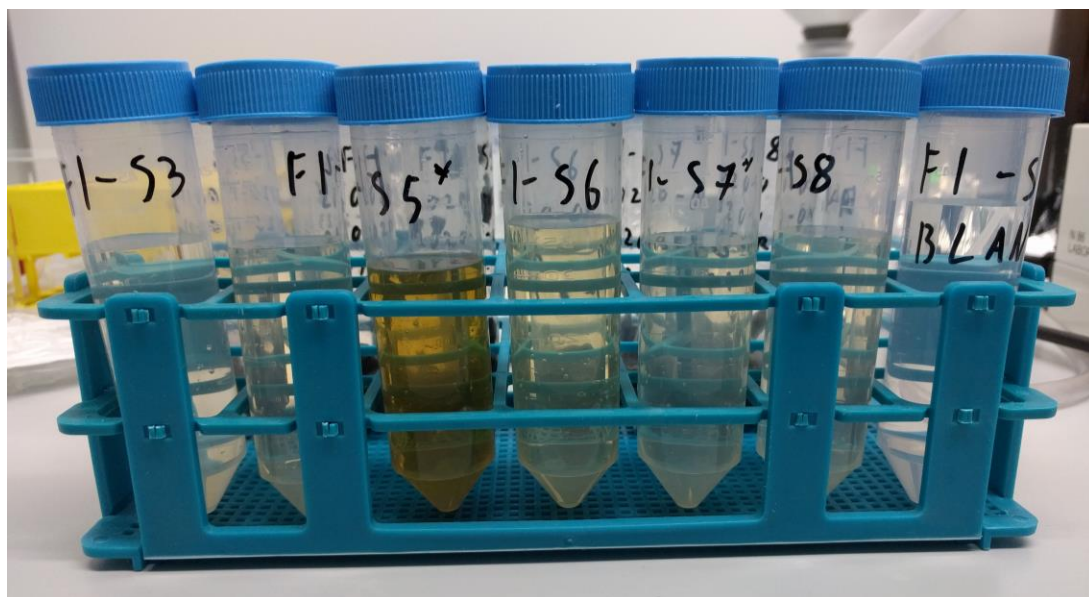
3. Mėgintuvėliai yra centrifuguojami ir filtruojami su švirkštiniais filtrais, siekiant pašalinti stambias nuosėdas ir kvarco pluošto filtro dalis (8 pav).
4. Prafiltruoti bandiniai yra parūgštinami iki  $\text{pH} < 2$  su HCl.
5. Į mėgintuvėlį įpilama 3 mL 1 mol/L  $\text{BaCl}_2$  tirpalo ir bandinio sulfatai iškrenta kaip baltos  $\text{BaSO}_4$  nuosėdos (9 pav).
6. Iškritusios  $\text{BaSO}_4$  nuosėdos yra surenkamos ant 0,22  $\mu\text{m}$  celiuliozės acetatinių filtrų, naudojantis filtravimo įranga, ir filtrai nuplaunami aukšto grynumo vandeniu iki neutralios pH vertės (10 pav.).
7. Filtrai su nusėdusiomis  $\text{BaSO}_4$  nuosėdomis yra 8 valandas džiovinami 60°C temperatūroje.
8. Acetatinio filtro dalis su maždaug 0,50 mg  $\text{BaSO}_4$  nuosėdų yra sutalpinama į mažas alavo kapsules ir pridedama 5 mg vanadžio pentoksido ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) oksidatoriaus (11 pav.).
9. Galiausiai bandinys matuojamas stabilijų izotopų masių spektrometru.

Po bandinių cheminio paruošimo buvo nusodinama nuo 1,36 mg iki 5,08 mg  $\text{BaSO}_4$  nuosėdų.

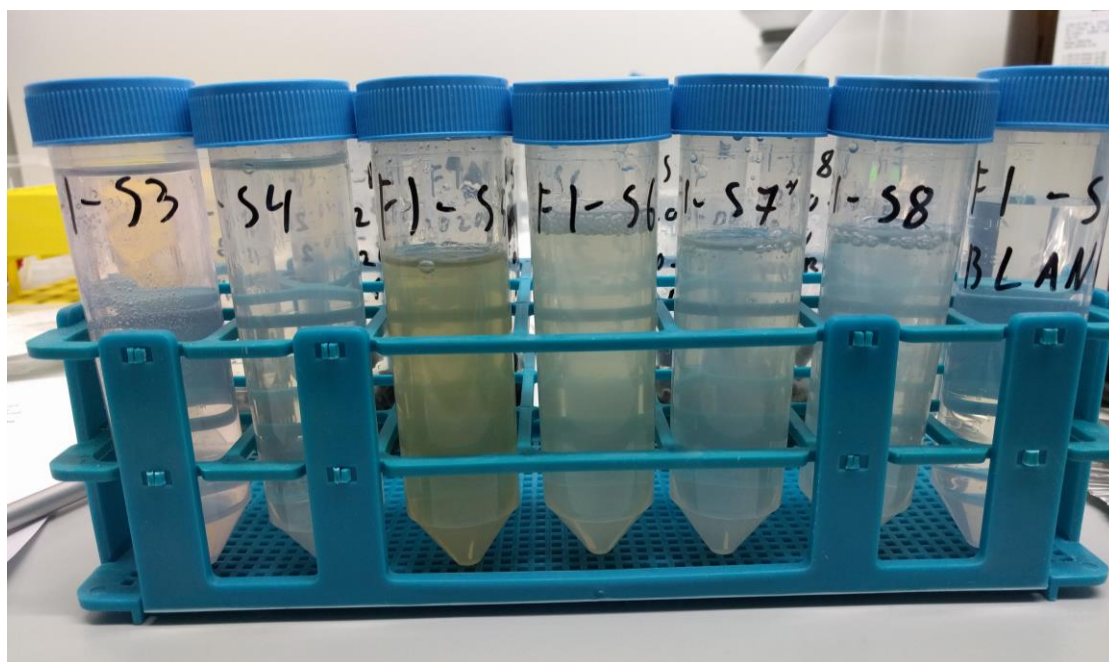


7 pav. 2 etapas. Po centrifugavimo ant filtro nusėdusios dalelės yra išlaisvinamos aukšto grynumo vandenyje.

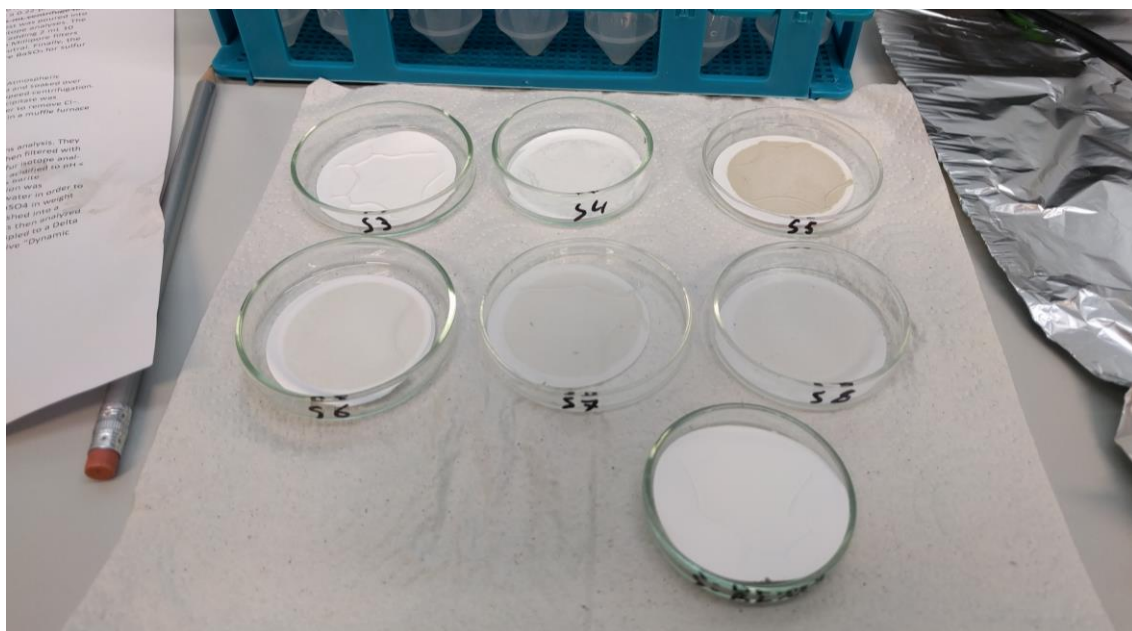




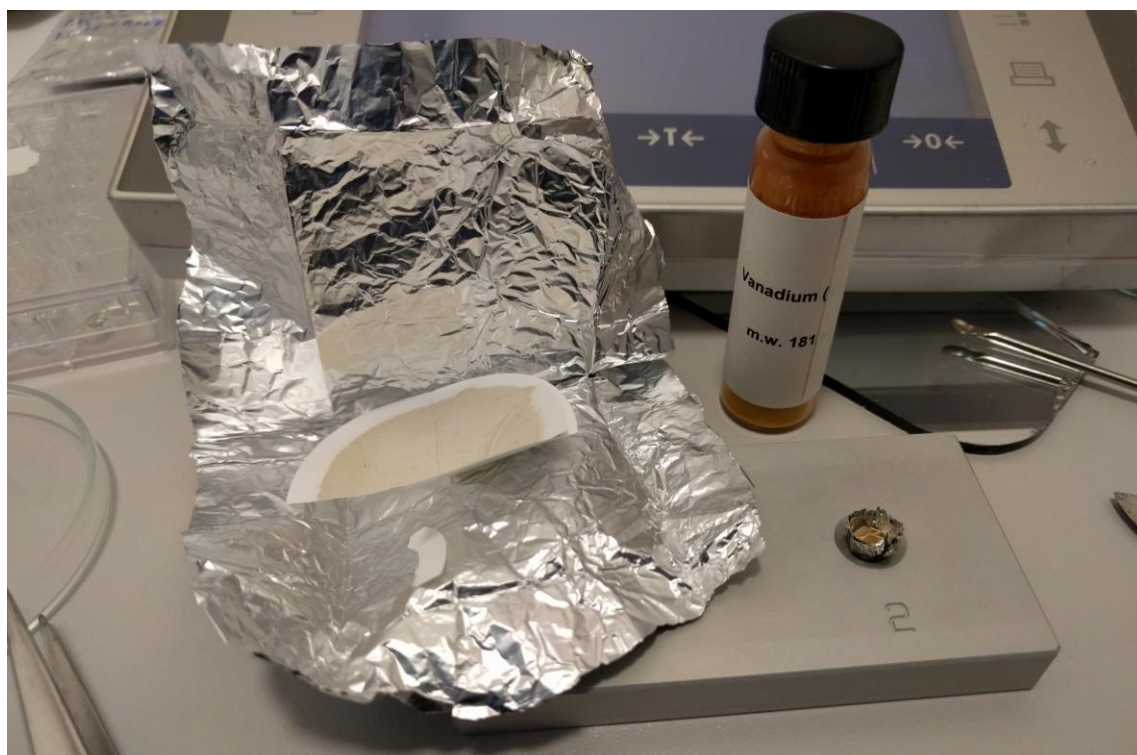
8 pav. 3 etapas. Pašalintos stambios nuosėdos ir kvarcinio filtro dalys.



9 pav. 5 etapas. Įpylus  $\text{BaCl}_2$  tirpalo iškrenta baltos  $\text{BaSO}_4$  nuosėdos.



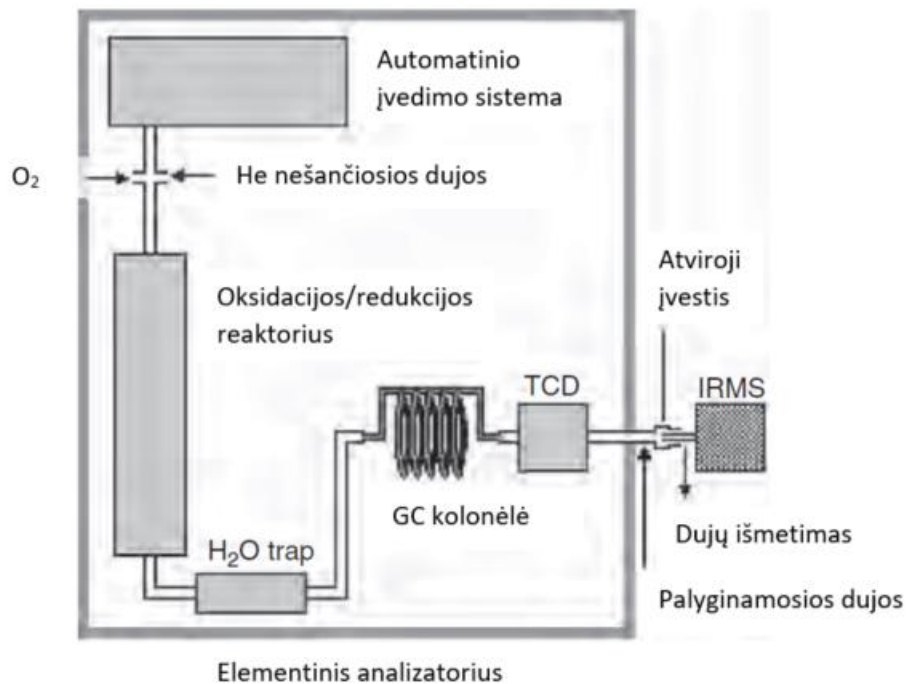
10 pav. 6 etapas. Ant 0,22  $\mu\text{m}$  celiuliozės acetatinių filtrų nusodintas  $\text{BaSO}_4$ .



11 pav. 8 etapas. Bandiniai paruošiami stabiliųjų izotopų matavimams juos supakuojant į alavo kapsules ir pridėnant  $\text{V}_2\text{O}_5$  oksidavimo reakciją spartinančios medžiagos.

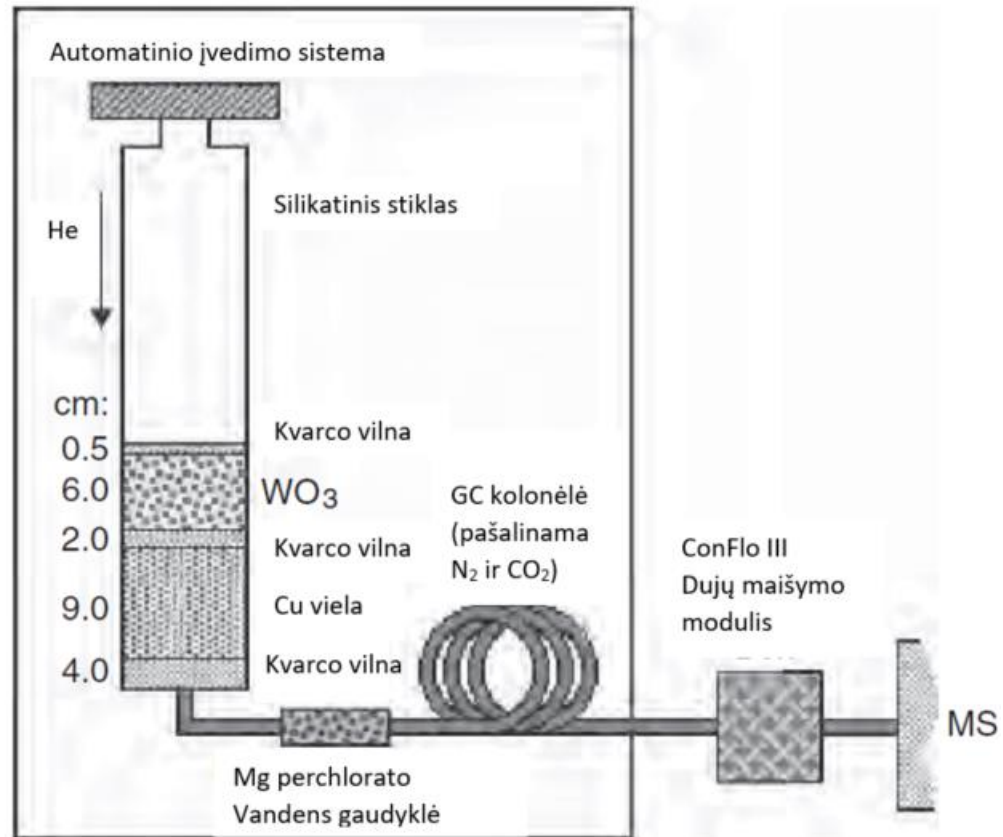
## 2.4. Matavimai stabiliųjų izotopų masių spektrometru

$\delta^{34}\text{S}$  verčių matavimai yra atliekami naudojantis stabiliųjų izotopų santykio masių spektrometrijos metodikomis (angl. *stable isotope ratio mass spectrometry*, IRMS). Norint sužinoti mėginių stabiliųjų sieros izotopų santykį buvo naudojama dviejų prietaisų sistema: elementinis analizatorius (EA) *FlashEA 1112* ir stabiliųjų masių spektrometras *ThermoFinnigan Delta Plus Advantage*. Bendra IRMS schema pateikta 12 pav.



12 pav. Stabiliųjų izotopų santykio matavimo sistema. Adaptuota pagal [49].

Bandinių stabiliųjų sieros izotopų analizė buvo atliekama pagal straipsnyje pateiktą metodiką. Seniau sieros analizei buvo taikomos tokios cheminės ekstrakcijos technikos: apdorojimas su  $\text{HNO}_3\text{-Br}_2$  [53], *Parr bomb* ekstrakcija [54] ir ekstrakcija su *Eschka* mišiniu [55]. Tačiau modernūs sieros izotopų tyrimai naudoja elementinio analizatoriaus deginimo – oksidacijos *on-line* metodus. Šiame darbe buvo pritaikytas aerozolių dalelių sieros analizės metodas. Jo oksidacinės/redukcinės kolonėlės detalesnė schema pateikiama 13 paveikslėlyje. Šioje sistemoje  $\text{WO}_3\text{-Cu}$  vielos reaktorių yra naudojamas tiesioginei organinių bandinių analizei su vanadžio peroksido ( $\text{V}_2\text{O}_5$ ) oksidatoriaus priedu bandinyje.



13 pav. EA-IRMS sistema su  $\text{WO}_3$ –Cu vielos reaktoriumi skirtas sieros bandinių analizei. Adaptuota pagal [51].

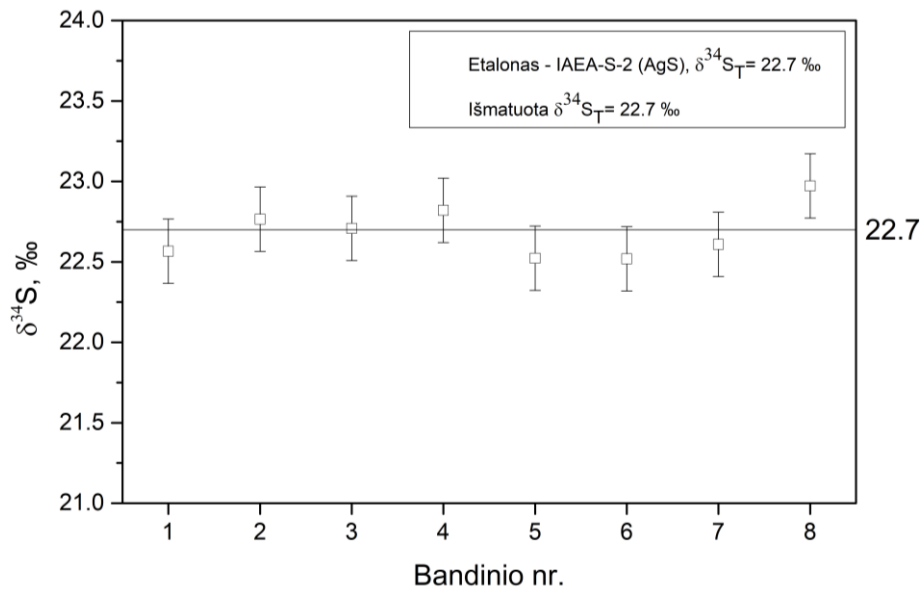
Iš pradžių bandinys yra suvyniojamas į alavo kapsulę (su  $\text{V}_2\text{O}_5$  priedu) ir įdedamas į elementinio analizatoriaus įvadą. Ten bandinys yra termiškai suardomas, oksiduojamas  $1020^\circ\text{C}$  laipsnių krosnelėje ir susidariusios dujos toliau juda per oksidacinę/redukcinę kolonėlę.  $\text{O}_2$  perteklius yra pašalinamas Cu vielos, vanduo pašalinamas magnio perchlorato vandens gaudyklėje ir GC kolonėlė atskiria  $\text{SO}_2$ ,  $\text{CO}_2$  ir  $\text{N}_2$  dujas. Galiausiai dujos patenka į stabilių izotopų masių spektrometrą ir nustatomas sieros izotopinis santykis bandinyje.

Stabiliųjų izotopų masių spektrometrijos metodikoje bandinių izotopinė sudėtis yra lyginama su darbinių dujų ( $\text{SO}_2$ ) izotopine sudėtimi ir taip gaunamos  $\delta^{34}\text{S}_M$  vertės. Tačiau šias išmatuotas vertes privaloma konvertuoti į realias, su tarptautiniais standartais normalizuotas vertes. Šis normalizacijos etapas leidžia lyginti gautas vertes su kitų laboratorijų rezultatais. IRMS metodikoje yra taikomi keli skirtingi izotopinių verčių konvertavimo algoritmai, bet šiame darbe pagal [56] straipsnį buvo pritaikyta dviejų taškų tiesinės regresijos normalizacijos procedūra, tinkanti pastovaus srauto IRMS sistemoms. Išmatuotos etaloninių medžiagų  $\delta^{34}\text{S}_{M,\text{std}}$  vertės yra atidedamos ant x-ašies, o tikrosios IAEA nurodytos

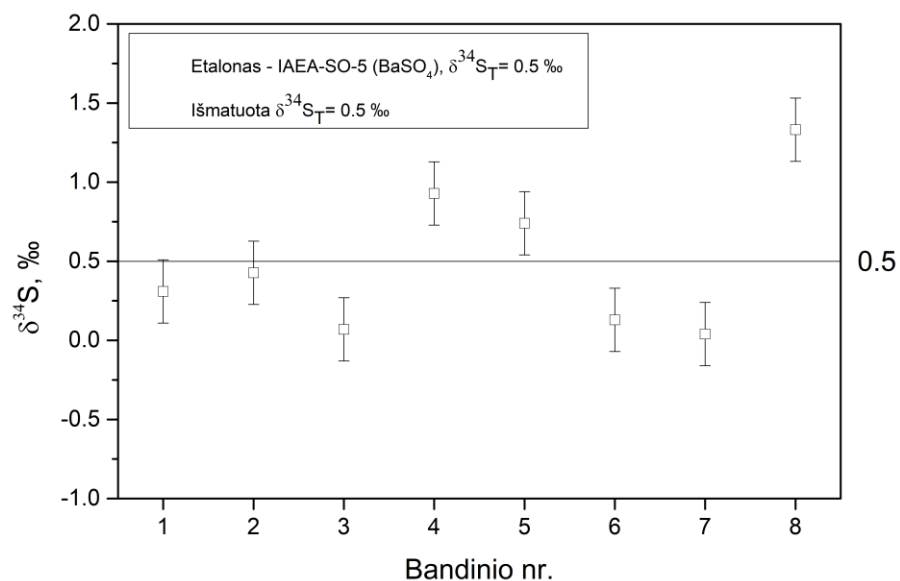
$\delta^{34}\text{S}_{\text{T, std}}$  vertės [57] yra atidedamos ant y-ašies. Tada bandinio  $\delta^{34}\text{S}_{\text{T, band}}$  vertės yra surandamos iš nubrėžtos regresijos tiesės. Tai yra lengvai atliekama naudojantis kompiuterine įranga ir surandama regresijos tiesės lygtis:  $\delta^{34}\text{S}_T = m \cdot \delta^{34}\text{S}_M + b$ , kur  $m$  yra tiesės krypties koeficientas, o  $b$  yra y-ašies susikirtimo taškas, ir reprezentuoja realių darbinių dujų  $\delta^{34}\text{S}$  vertę. Šiame darbe buvo naudojami du IAEA standartai: sidabro sulfidas – IAEA-S-2, kurio  $\delta^{34}\text{S}_{\text{T, std}}$  vertė lygi 22,7 ‰, ir bario sulfatas – IAEA-SO-5,  $\delta^{34}\text{S}_{\text{T, std}} = 0,5$  ‰. Gauta lygtis:  $\delta^{34}\text{S}_T = 1,13 \cdot \delta^{34}\text{S}_M - 2,34$ . Dviejų taškų tiesinės regresijos normalizacijos procedūra pasižymi tiksliausiomis  $\delta^{34}\text{S}$  vertėmis, mažiausiomis analitinėmis paklaidomis ir nepriklausomybe nuo darbinių dujų izotopinės kompozicijos variacijų lyginant su kitomis normalizacijos procedūromis [56].

### 3. Rezultatai ir jų aptarimas

Siekiant įvertinti matavimų tikslumą su aprašyta EA-IRMS sistema buvo išmatuotas etaloninių medžiagų IAEA-S-2 (AgS) ir IAEA-SO-5 ( $\text{BaSO}_4$ )  $\delta^{34}\text{S}$  verčių nuokrypis nuo oficialių IAEA verčių, jos pateikiamos 14 ir 15 paveikslėliuose atitinkamai. Šios medžiagos buvo pasirinktos dėl jų plataus apimamo  $\delta^{34}\text{S}$  verčių ruožo nuo +0,5 ‰ iki +22,7 ‰. Su etaloninėmis medžiagomis taip pat buvo įdedama 500  $\mu\text{g}$  vanadžio pentoksido oksidatoriaus.



14 pav. IAEA-S-2 (AgS) etaloninės medžiagos su V2O5 matavimo verčių pasiskirstymas.



15 pav. IAEA-SO-5 ( $\text{BaSO}_4$ ) etaloninės medžiagos su V2O5 matavimo verčių pasiskirstymas.

IAEA-S-2 atveju gavome, jog etaloninių medžiagių išmatuotos vertės sutampa su realia verte, tačiau matuojant IAEA-SO-5 stebėjome kiek didesnę verčių sklaidą. Taip pat antru atveju buvo gauta, jog vienas bandinys (nr. 8) skyrėsi net 0,8 ‰, todėl ši vertė buvo atmesta ir nebuvo naudojama normalizacijos procedūrai. Ši vertė galėjo būti gauta netinkamai paruošus bandinį analizei. Tačiau abiem atvejais gauta, jog išmatuotos etaloninių medžiagų vidutinės vertės sutampa su oficialiomis tarptautinės atominės energijos agentūros vertėmis: IAEA-S-2  $\delta^{34}\text{S}_{\text{vid}} = 22,7 \text{ ‰}$ , IAEA-SO-5  $\delta^{34}\text{S}_{\text{vid}} = 0,5 \text{ ‰}$ .

Toliau 5 lentelėje pateikiama atmosferos sulfatinių aerozolių filtravimo laikotarpiai, prasiurbto oro tūriai, apskaičiuotos  $\text{KD}_1$  sulfatų koncentracijos ir jų išmatuotos  $\delta^{34}\text{S}$  vertės su viena standartine paklaida.

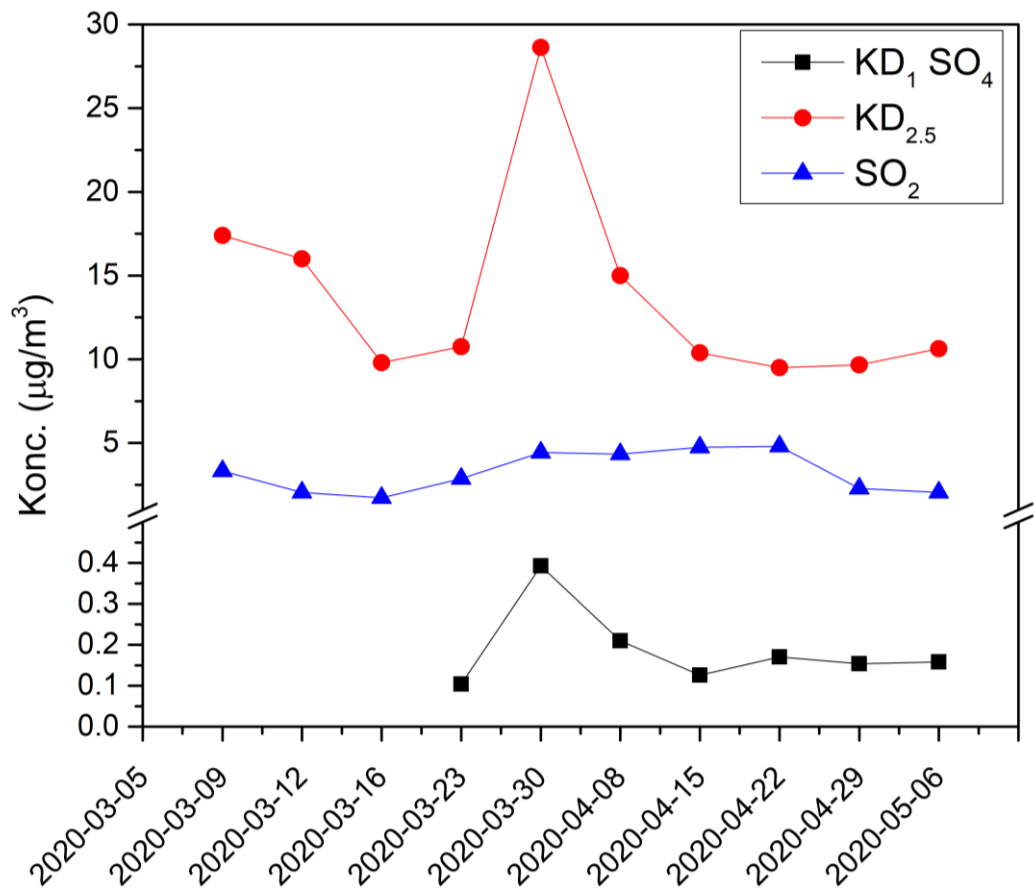
5 lentelė. Atmosferos sulfatinių aerozolių matavimų duomenys.

Bandinio numeris	Oro siurbimo laikotarpis	Prasiurbta oro, $\text{m}^3$	$\text{KD}_1 \text{SO}_4^{2-}$ koncentracija, $\mu\text{g}/\text{m}^3$	$\delta^{34}\text{S}$ , ‰
1	2020-03-05 13:00 – 2020-03-09 13:15	3088,3	–	$6,1 \pm 0,1$
2	2020-03-09 13:25 – 2020-03-12 11:35	2230,2	–	$7,0 \pm 0,5$
3	2020-03-12 11:40 – 2020-03-16 12:30	3074,0	–	$12,6 \pm 0,5$
4	2020-03-16 12:30 – 2020-03-23 14:00	5380,0	0,10	$10,1 \pm 0,4$
5	2020-03-23 14:00 – 2020-03-30 13:30	5327,0	0,39	$6,7 \pm 0,8$
6	2020-03-30 13:30 – 2020-04-08 21:00	7058,0	0,21	$9,7 \pm 0,5$
7	2020-04-08 21:00 – 2020-04-15 21:30	5361,5	0,13	$10,8 \pm 0,2$
8	2020-04-15 21:30 – 2020-04-22 16:35	5172,8	0,17	$12,0 \pm 0,3$
9	2020-04-22 16:50 – 2020-04-29 21:00	5476,0	0,15	$9,1 \pm 0,5$
10	2020-04-29 21:10 – 2020-05-06 22:50	5395,9	0,16	$8,7 \pm 0,5$

Bandiniams nr. 4 – 10 buvo išmatuotos kietųjų dalelių sulfatų koncentracijos ore vertės ir jos kito ribose nuo 0,10 iki 0,39  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ , o bendras vidurkis buvo lygus 0,19  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Kovo 23 – 30 dienomis stebėtas žymus koncentracijos padidėjimas, be šios vertės išmatuotų koncentracijų vidurkis yra lygus 0,15  $\mu\text{g}/\text{m}^3$ . Šias vertes galime palyginti su [58] straipsnyje Preiloje atliktais  $\text{KD}_1$  dydžio aerosolinių dalelių koncentracijų matavimų duomenimis, kur gautos sulfatų koncentracijos vertės kito ribose nuo 0,02 iki 13,70  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  su vidutine 2,35  $\mu\text{g}/\text{m}^3$  verte. Straipsnyje išmatuota vertė yra didesnė už šiame darbe gautą vertę, tačiau Preiloje atliktiems matavimams didelę įtaką darė jūrinės kilmės aerosoliai. Jūrinės kilmės dalelių įtaka lokaliai vietovės atmosferai yra proporcinga atstumui nuo jūros ir oro masių pernašos trajektorijų [59]. Todėl tikėtina, jog šios aerosolinės dalelės šiame darbe atliktiems matavimams neturėjo didelės reikšmės.

Toliau išmatuotos  $\text{KD}_1 \text{SO}_4^{2-}$  koncentracijos vertės buvo palygintos su Aplinkos apsaugos agentūros 2020 m. oro kokybės monitoringo duomenimis [60] ir buvo nubrėžtos vidutinių  $\text{KD}_1 \text{SO}_4$ ,  $\text{SO}_2$  ir  $\text{KD}_{2,5}$  koncentracijų grafikas laikotarpiams, kai buvo siurbiamas oras (16 pav.).  $\text{SO}_2$  koncentracijų vertėms buvo naudojami Savanorių prospekte esančios oro monitoringo stotelės duomenys. Ši stotelė yra netoli tos vietos, kurioje buvo renkami aerosolinių dalelių bandiniai (atstumas tarp stočių 5,39 km). Tačiau darbe naudoti  $\text{KD}_{2,5}$  duomenys buvo iš Žirmūnuose esančios stotelės (atstumas tarp stočių 10,5 km).





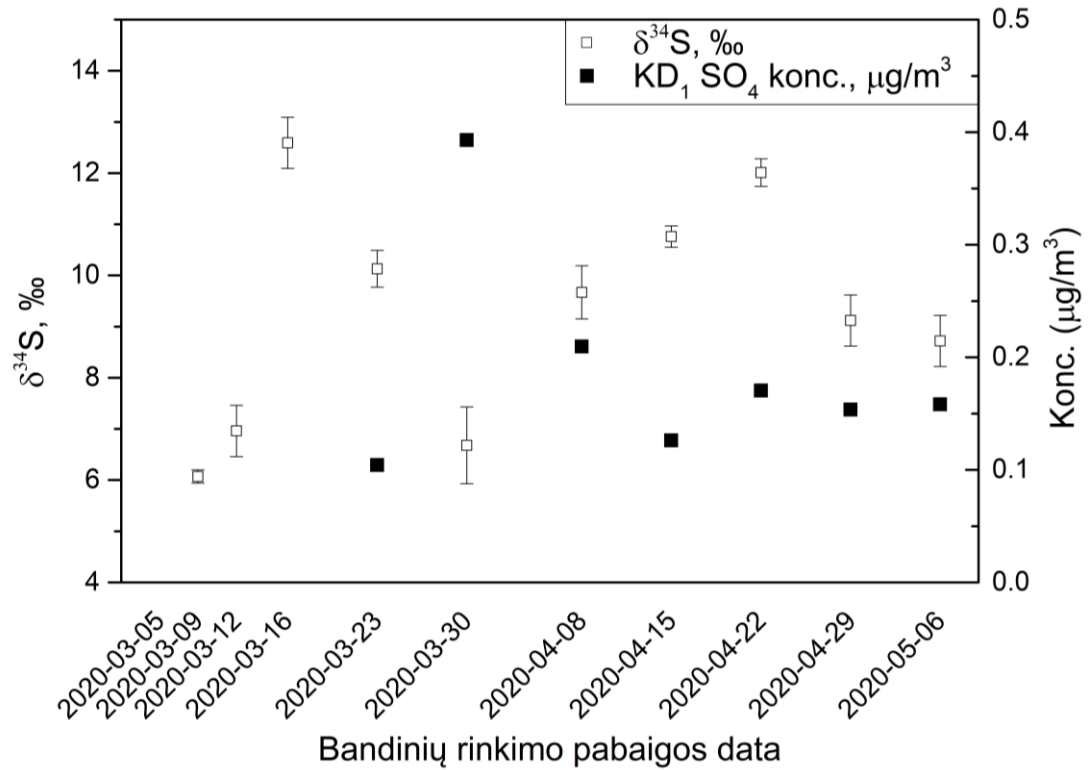
16 pav.  $KD_1 SO_4^{2-}$  ir  $SO_2$  ir  $KD_{2,5}$  koncentracijos ore, bandinių rinkimo laikotarpiais (pvz. koncentracijų vertės ties 2020 kovo 30 diena atspindi vidutinę laikotarpio vertę nuo 2020 kovo 23 dienos).

Siekiant nustatyti galimus aerosolinių dalelių šaltinius buvo sumodeliuotos oro masių pernašų atgalinės kryptys mėginių ėmimo laikotarpiams naudojant NOAA HYSPLIT modelį [61]. Sumodeliuotos oro pernašų modelio trajektorijos pateiktos I priede. Kiekviename laikotarpyje kas 3 – 9 val., priklausomai nuo oro siurbimo trukmės, buvo sumodeliuotos 24 atskiros trajektorijos aukščiuose 50 m, 500m ir 1500 m virš žemės lygio.

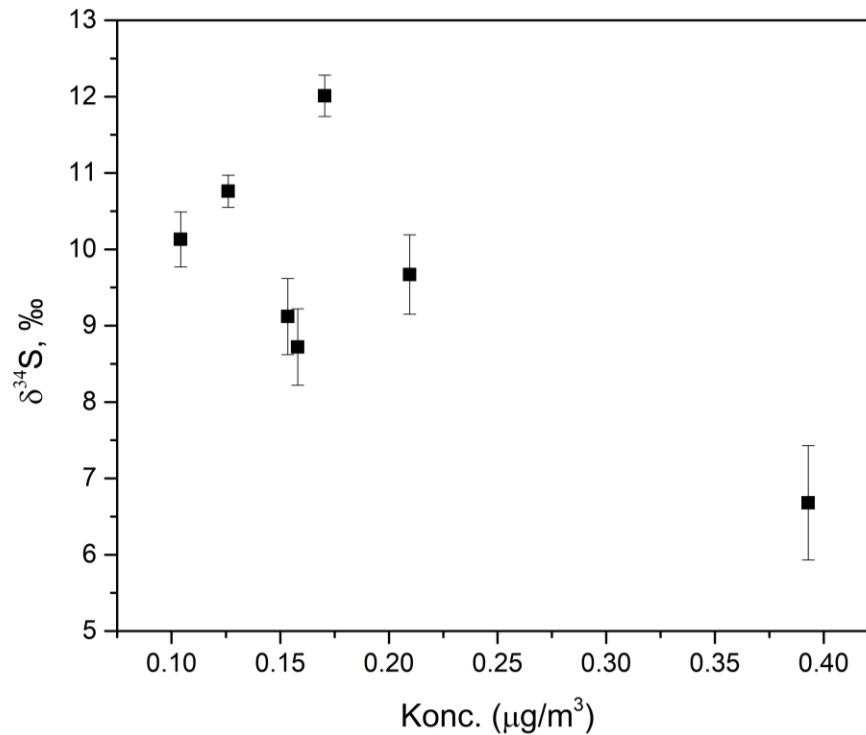
16 paveikslėlyje matyti, jog išmatuotų  $KD_1 SO_4^{2-}$  koncentracijų vertės glaudžiai atspindi tuo metu Vilniaus ore užfiksuotas  $KD_{2,5}$  vertes, tačiau mažiau priklauso nuo foninės  $SO_2$  koncentracijos atmosferoje. Straipsnyje [9] nurodyta, jog  $SO_2$  koncentracija atmosferoje daro didesnę įtaką kritulių izotopinėms vertėms nei aerosolio dalelėms. Nagrinėjant kovo 23 – 30 dienų  $KD_{2,5}$  koncentracijos padidėjimą su prieš tai buvusio laikotarpio verte, gauname 2,66 karto didesnę vertę. Tuo pačiu metu  $KD_1 SO_4^{2-}$  koncentracijos vertė šoktelėjo 3,77 karto. Šį padidėjimą galėjo sukelti padidėjęs patalpų šildymui

naudojamo kietojo kuro deginimas, transportas, sausos perykštės žolės deginimas. Žvelgiant į Priede 2 pav. pateiktus modelius, matyti, jog laikotarpiu nuo kovo 23 d. iki kovo 30 d. dominavo artimosios oro masių pernašų trajektorijos Vilniaus apskrityje ir šiaurės vakarų Baltarusijos dalyje su palyginamai mažesne šiaurinės krypties oro masių įtaka. Todėl Vilniuje galėjo vyrauti nepalankios kietųjų dalelių sklaidymuisi meteorologinės sąlygos, lemiančios teršalų kaupimąsi.

Toliau 17 grafike buvo atidėtos gautos KD<sub>1</sub> sulfatų koncentracijos ir  $\delta^{34}\text{S}$  verčių pasiskirstymas per bandinių rinkimo laikotarpius ir 18 grafike buvo pavaizduota priklausomybė tarp išmatuotų  $\delta^{34}\text{S}$  ir KD<sub>1</sub> SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> koncentracijų verčių.



17 pav. Išmatuotų bandinių KD<sub>1</sub>  $\delta^{34}\text{S}$  verčių pasiskirstymas bandinių rinkimo laikotarpiu 2020-03-05 – 2020-05-06.



18 pav. Išmatuotų bandinių  $\text{KD}_1 \delta^{34}\text{S}$  verčių priklausomybė nuo jų  $\text{KD}_1 \text{SO}_4^{2-}$  koncentracijos.

17 grafike gautas išmatuotų bandinių  $\text{KD}_1 \delta^{34}\text{S}$  verčių ruožas yra platus ir kinta nuo  $6,1 \pm 0,1$  ‰ iki  $12,6 \pm 0,5$  ‰ su  $6,5$  ‰ skirtumu ir vidutine  $9,3$  ‰ verte per visą matavimų laikotarpį. Stebėti dideli  $\delta^{34}\text{S}$  pokyčiai byloja apie kelių šaltinių indėlį. 18 grafikas nurodo, jog yra galimi du svarbūs sulfatinių aerozolio dalelių šaltiniai. Pirmasis šaltinis vyravo visais laikotarpiais nuo kovo 23 dienos iki gegužės 6 dienos, išskyrus kovo 23 – 30 dienomis, kada vyravo antrojo šaltinio įtaka. Remdamiesi šių laikotarpių trajektorijų modeliais, matome, jog kovo 23 – 30 d. laikotarpis išsiskiria vietinėmis oro masių pernašomis, lyginant su kitų laikotarpių tolimosiomis vėjo trajektorijomis iš įvairių Europos regionų. Remiantis [45] straipsnyje pateiktais įvairių Europos sulfatų šaltinių  $\delta^{34}\text{S}$  verčių ruožais, nustatyta, jog galima antrojo šaltinio kilmė yra akmens anglies deginimas namų šildymui su maža biogeninės kilmės aerozolių įtaka, o pirmasis šaltinis atitinka kitus iškastinio kuro degimo šaltinius (pvz. skystasis kuras, kitos kilmės akmens anglis, rusvoji anglis) su galima maža jūrinės kilmės dalelių įtaka. Panašios  $\delta^{34}\text{S}$  vertės į kovo 23 – 30 d. gaunamos ir kovo 5 – 9 dienomis bei kovo 9 – 12 dienomis, tačiau šiomis dienomis nepavyko išmatuoti bandinių  $\text{KD}_1 \text{SO}_4^{2-}$  koncentracijos. Remiantis aplinkos apsaugos agentūros oro kokybės monitoringo duomenimis (16 pav.), matome, jog tais laikotarpiais taip pat buvo užfiksuotas  $\text{KD}_{2,5}$  koncentracijos padidėjimas ir vyravo vietinės oro masės su mažesne tolimųjų oro masių įtaka.

Todėl tikėtina jog kovo 5 – 9 ir kovo 9 – 12 dienomis užfiksuotoms  $\delta^{34}\text{S}$  vertėms didžiausią įtaką taip pat darė akmens anglies deginimas.

Kovo 12 – 16 d. stebimos oro pernašų kryptys, atkeliaujančios iš Vakarų (Lenkijos, Vokietijos ir kt.) ir Šiaurės Europos (Švedijos, Norvegijos) ir stebima viena aukščiausių  $\delta^{34}\text{S}$  verčių, kuri yra lygi 12,6 ‰. Kovo 16 – 23 dienomis matome, jog oro masės atkeliauja iš Šiaurės Rytų (Latvijos, Suomijos, Rusijos), Vakarų ir Centrinės Europos (Pietų Lenkijos, Čekijos) regionų. Abiem, kovo 12 – 16 d. ir 16 – 23 d., laikotarpiais  $\text{KD}_{2,5}$  koncentracijos ore buvo panašios, atitinkamai lygios  $9,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ir  $10,8 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Tačiau šių laikotarpių  $\delta^{34}\text{S}$  vertės skiriasi 2,5 ‰. Kovo 12 – 16 d išmatuotą  $\delta^{34}\text{S}$  vertę galimai paaiškina Vakarų Europos šaltinių aukštesnės  $\delta^{34}\text{S}$  vertės [45].

Kovo 30 d. – balandžio 8 d. matome  $\delta^{34}\text{S}$  verčių augimą ir  $\text{KD}_1 \text{SO}_4^{2-}$  koncentracijų mažėjimą. Lygindami šio laikotarpio atgalines oro masių pernašos trajektorijas su kovo 23 – 30 dienų trajektorijomis, matome, jog kovo 30 d. – balandžio 8 d. oro masės atkeliaudavo iš tolimesnių, Vakarų Europos regionų.  $\delta^{34}\text{S}$  vertės toliau auga balandžio 8 – 15 d. laikotarpiu ir maksimumas pasiekiamas balandžio 15 – 22 d. Pastarieji laikotarpiai pasižymėjo tolimosiomis oro masių pernašomis iš įvairių Europos tolimųjų regionų. Balandžio 22 – 29 d. ir balandžio 29 – gegužės 6 d.  $\delta^{34}\text{S}$  vertės sumažėjo ir  $\text{KD}_1 \text{SO}_4^{2-}$  koncentracija nusistovėjo ties  $0,15 \mu\text{g}/\text{m}^3$ . Šiomis dienomis stebimos artimesnės oro masių pernašos trajektorijos ir galimai sumažėjo tolimųjų šaltinių įtaka. Per visą balandžio 8 d. – gegužės 6 d. laikotarpį  $\text{KD}_1 \text{SO}_4^{2-}$  ir  $\text{KD}_{2,5}$  vertės išliko gana stabilios ir atitinkamai kito ruožuose nuo  $0,13 \mu\text{g}/\text{m}^3$  iki  $0,17 \mu\text{g}/\text{m}^3$  ir nuo  $9,50 \mu\text{g}/\text{m}^3$  iki  $10,63 \mu\text{g}/\text{m}^3$ .

## Išvados

- Išmatuota, jog atmosferos aerozolio  $\delta^{34}\text{S}$  vertės skirtingais laikotarpiais kinta ruože nuo  $6,1 \pm 0,1 \text{ ‰}$  iki  $12,6 \pm 0,5 \text{ ‰}$  su vidutine  $9,3 \text{ ‰}$  verte.
- Nustatyta, jog didėjant  $\text{SO}_4^{2-}$  koncentracijai bandiniuose  $\delta^{34}\text{S}$  vertės mažėja. Tai rodo, jog vietiniai taršos šaltiniai pasižymi mažesne, o tolimieji – didesne  $\delta^{34}\text{S}$  verte.
- Remiantis išmatuotomis  $\delta^{34}\text{S}$  vertėmis ir oro masių pernašos trajektorijų modeliais nustatyta, jog dominuojantys sulfatinių dalelių šaltiniai buvo akmens anglies ir kito iškastinio kuro deginimas (pvz. skystasis kuras, rusvoji anglis). Biogeninės ir jūrinės kilmės aerozolio dalelės nedarė reikšmingos įtakos stebimoms  $\delta^{34}\text{S}$  vertėms.

## Literatūros sąrašas

- [1] H. Akimoto, „Global Air Quality and Pollution“, *Science*. 2003.
- [2] C. Lim, J. Jang, I. Lee, G. Kim, SM. Lee, Y. Kim, H. Kim, AJ. Kaufman, „Sulfur isotope and chemical compositions of the wet precipitation in two major urban areas, Seoul and Busan, Korea“, *J. Asian Earth Sci.*, 2014.
- [3] A. Worobiec, A. Worobiec, AN. Zwoździak, I. Sówka, JE. Zwoździak, EA. Stefaniak, A. Buczyńska, A. Krata, K. Van Meel, RE. Van Grieken, MA. Górka, M. Jędrysek, „Historical changes in air pollution in the tri-border region of Poland, Czech Republic and Germany“, *Environ. Prot. Eng.*, 2008.
- [4] G. Wang, R. Zhang, ME. Gomez, L. Yang, ML. Zamora, M. Hu, Y. Lin, J. Peng, S. Guo, J. Meng, J. Li, „Persistent sulfate formation from London Fog to Chinese haze“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2016.
- [5] D. Zhang, J. Liu, ir B. Li, „Tackling air pollution in China-What do we learn from the great smog of 1950s in London“, *Sustain.*, 2014.
- [6] C. Li, C. McLinden, V. Fioletov, N. Krotkov, S. Carn, J. Joiner, D. Streets, H. He, X. Ren, Z. Li, RR. Dickerson, „India Is Overtaking China as the World’s Largest Emitter of Anthropogenic Sulfur Dioxide“, *Sci. Rep.*, 2017.
- [7] B. C. Nguyen ir J. P. Putaud, „Stable isotopes: Natural and anthropogenic sulphur in the environment“, *Atmos. Res.*, 1993.
- [8] E. Harris, B. Sinha, P. Hoppe, J. N. Crowley, S. Ono, ir S. Foley, „Sulfur isotope fractionation during oxidation of sulfur dioxide: Gas-phase oxidation by OH radicals and aqueous oxidation by H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, O<sub>3</sub> and iron catalysis“, *Atmos. Chem. Phys.*, 2012.
- [9] M. Y. Zhang, S. J. Wang, G. Q. Ma, H. Z. Zhou, ir J. Fu, „Sulfur isotopic composition and source identification of atmospheric environment in central Zhejiang, China“, *Sci. China Earth Sci.*, 2010.
- [10] E. D. Young, A. Galy, ir H. Nagahara, „Kinetic and equilibrium mass-dependent isotope fractionation laws in nature and their geochemical and cosmochemical significance“, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 2002.
- [11] B. Fry, *Stable isotope ecology*. 2006.
- [12] H. Kawamura, N. Matsuoka, S. Tawaki, ir N. Momoshima, „Sulfur isotope variations in atmospheric sulfur oxides, particulate matter and deposits collected at Kyushu Island, Japan“, *Water. Air. Soil Pollut.*, 2001.
- [13] B. W. Sinha, P. Hoppe, J. Huth, S. Foley, ir M. O. Andreae, „Sulfur isotope analyses of individual aerosol particles in the urban aerosol at a central European site (Mainz, Germany)“, *Atmos. Chem. Phys.*, 2008.
- [14] J. Meija, TB. Coplen, M. Berglund, WA. Brand, P. De Bièvre, M. Gröning, NE. Holden, J. Irrgeher, RD. Loss, T. Walczyk, T. Prohaska, „Isotopic compositions of the elements 2013 (IUPAC Technical Report)“, *Pure and Applied Chemistry*. 2016.

- [15] A. T. Lebedev, „Environmental Mass Spectrometry“, *Annu. Rev. Anal. Chem.*, 2013.
- [16] H. G. Thode, „Sulphur isotopes in nature and the environment: an overview“, *Stable Isot. Nat. Anthropog. sulphur Environ.*, 1991.
- [17] R. A. Werner ir W. A. Brand, „Referencing strategies and techniques in stable isotope ratio analysis“, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2001.
- [18] P. A. de Groot, *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques*. 2004.
- [19] B. Mayer, „Reporting requirements for sulphur isotope measurements on environmental samples“, *Isotopes Environ. Health Stud.*, 2009.
- [20] J. P. Friend, „The Global Sulfur Cycle“, *Chem. Low. Atmos.*, p. 177–201, 1973.
- [21] E. Eriksson, „The Yearly Circulation of Chloride and Sulfur in Nature; Meteorological, Geochemical and Pedological Implications. Part II“, *Tellus*, 1960.
- [22] W. T. Holser ir I. R. Kaplan, „Isotope geochemistry of sedimentary sulfates“, *Chem. Geol.*, 1966.
- [23] W. C. Hinds, *Aerosol technology: Properties, Behavior, and Measurement of Airborne Particles*. 1999.
- [24] C. Tomasi ir A. Lupi, „Primary and Secondary Sources of Atmospheric Aerosol“, *Atmospheric Aerosols*, 2016.
- [25] P. H. McMurry, „A review of atmospheric aerosol measurements“, *Atmos. Environ.*, t. 34, nr. 12–14, p. 1959–1999, 2000.
- [26] K. T. Whitey, „The physical characteristics of sulfur aerosols“, *Atmos. Environ.*, t. 41, nr. SUPPL., p. 25–49, 2007.
- [27] „9.2 Physical and chemical characteristics of aerosols“. [Interaktyvus]. Available at: <http://elte.prompt.hu/sites/default/files/tananyagok/AtmosphericChemistry/ch09s02.html>. [Žiūrėta: 14-bal-2019].
- [28] R. Mendelsohn, M. Schlesinger, ir L. Williams, „The Climate Impacts of Sulfate Aerosols“, *Integr. Assess.*, t. 2, nr. 3, p. 111–122, 2001.
- [29] E. L. Avol, MP. Jones, RM. Bailey, NM. Chang, MT. Kleinman, WS. Linn, KA. Bell, JD. Hackney, „Controlled exposures of human volunteers to sulfate aerosols. Health effects and aerosol characterization“, *Am. Rev. Respir. Dis.*, 1979.
- [30] I. M. Kennedy, „The health effects of combustion-generated aerosols“, *Proc. Combust. Inst.*, 2007.
- [31] R. B. Schlesinger, „The health impact of common inorganic components of fine particulate matter (PM<sub>2.5</sub>) in ambient air: A critical review“, *Inhalation Toxicology*. 2007.
- [32] S. Gilardoni ir S. Fuzzi, „Chemical Composition of Aerosols of Different Origin“, *Atmospheric Aerosols*, 2016.
- [33] B. Alexander, RJ. Park, DJ. Jacob, QB. Li, RM. Yantosca, J. Savarino, CC. Lee, MH. Thiemens, „Sulfate formation in sea-salt aerosols: Constraints from oxygen isotopes“, *J. Geophys. Res. D Atmos.*, 2005.

- [34] J. Li, J. R. Anderson, ir P. R. Buseck, „TEM study of aerosol particles from clean and polluted marine boundary layers over the North Atlantic“, *J. Geophys. Res. D Atmos.*, 2003.
- [35] A. M. Middlebrook, D. M. Murphy, ir D. S. Thomson, „Observations of organic material in individual marine particles at Cape Grim during the First Aerosol Characterization Experiment (ACE 1)“, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 1998.
- [36] E. M. Mårtensson, E. D. Nilsson, G. de Leeuw, L. H. Cohen, ir H. C. Hansson, „Laboratory simulations and parameterization of the primary marine aerosol production“, *J. Geophys. Res. D Atmos.*, 2003.
- [37] M. E. Mullins, L. P. Michaels, V. Menon, B. Locke, ir M. B. Ranade, „Effect of geometry on particle adhesion“, *Aerosol Sci. Technol.*, 1992.
- [38] M. van der Does, P. Knippertz, P. Zschenderlein, R. Giles Harrison, ir J. B. W. Stuut, „The mysterious long-range transport of giant mineral dust particles“, *Sci. Adv.*, 2018.
- [39] H. F. Graf, J. Feichter, ir B. Langmann, „Volcanic sulfur emissions: Estimates of source strength and its contribution to the global sulfate distribution“, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 1997.
- [40] C. M. Benkovitz, C. M. Berkowitz, R. C. Easter, S. Nemesure, R. Wagener, ir S. E. Schwartz, „Sulfate over the North Atlantic and adjacent continental regions: evaluation for October and November 1986 using a three-dimensional model driven by observation-derived meteorology“, *J. Geophys. Res.*, 1994.
- [41] Z. Klimont, J. Cofala, J. Xing, W. Wei, C. Zhang, S. Wang, J. Kejun, P. Bhandari, R. Mathur, P. Purohit, P. Rafaj, „Projections of SO<sub>2</sub>, NO<sub>x</sub> and carbonaceous aerosols emissions in Asia“, *Tellus, Ser. B Chem. Phys. Meteorol.*, 2009.
- [42] S. Wang, Q. Zhang, R.V. Martin, S. Philip, F. Liu, M. Li, X. Jiang, K. He, „Satellite measurements oversee China’s sulfur dioxide emission reductions from coal-fired power plants“, *Environ. Res. Lett.*, 2015.
- [43] J. A. Calhoun, T. S. Bates, ir R. J. Charlson, „Sulfur isotope measurements of submicrometer sulfate aerosol particles over the Pacific Ocean“, *Geophys. Res. Lett.*, 1991.
- [44] E. Harris, B. Sinha, S. Foley, J. N. Crowley, S. Borrmann, ir P. Hoppe, „Sulfur isotope fractionation during heterogeneous oxidation of SO<sub>2</sub> on mineral dust“, *Atmos. Chem. Phys.*, 2012.
- [45] M. Górka, G. Skrzypek, S. Hałas, M. O. Jędrysek, ir D. Strapoć, „Multi-seasonal pattern in 5-year record of stable H, O and S isotope compositions of precipitation (Wrocław, SW Poland)“, *Atmos. Environ.*, 2017.
- [46] T. A. Mather, JR. McCabe, VK. Rai, MH. Thiemens, DM. Pyle, TH. Heaton, HJ. Sloane, GR. Fern, „Oxygen and sulfur isotopic composition of volcanic sulfate aerosol at the point of emission“, *J. Geophys. Res. Atmos.*, 2006.
- [47] A. Amrani, W. Said-Ahmad, Y. Shaked, ir R. P. Kiene, „Sulfur isotope homogeneity of oceanic DMSP and DMS“, *Proc. Natl. Acad. Sci. U. S. A.*, 2013.
- [48] B. C. Proemse, B. Mayer, ir M. E. Fenn, „Tracing industrial sulfur contributions to atmospheric sulfate deposition in the Athabasca oil sands region, Alberta, Canada“, *Appl. Geochemistry*, 2012.



- [49] A. Garbaras, J. Andriejauskiene, R. Barisevičiute, ir V. Remeikis, „Tracing of atmospheric aerosol sources using stable carbon isotopes“, *Lith. J. Phys.*, t. 48, nr. 3, p. 259–264, 2008.
- [50] „DIGITEL Aerosol Sampler DH-77“. [Interaktyvus]. Available at: <http://www.digitel-ag.com/de/en/products/high-volume-sampler-en/dh-77/>. [Žiūrėta: 02-birž-2019].
- [51] P. A. de Groot, *Handbook of Stable Isotope Analytical Techniques Vol II*. 2009.
- [52] Z. Guo, Z. Li, J. Farquhar, A.J. Kaufman, N. Wu, C. Li, R.R. Dickerson, P. Wang, „Identification of sources and formation processes of atmospheric sulfate by sulfur isotope and scanning electron microscope measurements“, *J. Geophys. Res.*, 2010.
- [53] M. A. Tabatabai, H. R. Krouse, ir M. A. Tabatabai, „Stable Sulfur Isotopes“, nr. 27, 1986.
- [54] R. K. Siegfriedt, J. S. Wiberley, ir R. W. Moore, „Determination of Sulfur after Combustion in Small Oxygen Bomb. Rapid Titrimetric Method“, *Anal. Chem.*, 1951.
- [55] M. L. Tuttle, M. B. Goldhaber, ir D. L. Williamson, „An analytical scheme for determining forms of sulphur in oil shales and associated rocks“, *Talanta*, 1986.
- [56] D. Paul, G. Skrzypek, ir I. Fórizs, „Normalization of measured stable isotopic compositions to isotope reference scales - A review“, *Rapid Communications in Mass Spectrometry*. 2007.
- [57] „Materials with known  $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$  isotopic composition“. [Interaktyvus]. Available at: [https://nucleus.iaea.org/rpst/ReferenceProducts/ReferenceMaterials/Stable\\_Isotopes/34S32S/index.htm](https://nucleus.iaea.org/rpst/ReferenceProducts/ReferenceMaterials/Stable_Isotopes/34S32S/index.htm). [Žiūrėta: 06-saus-2020].
- [58] I. Garbariene, K. Kvietkus, J. Šakalys, J. Ovadnevaite, ir D. Čeburnis, „Biogenic and anthropogenic organic matter in aerosol over continental Europe: Source characterization in the east Baltic region“, *J. Atmos. Chem.*, 2012.
- [59] M. Tichomirowa, F. Haubrich, W. Klemm, ir J. Matschullat, „Regional and temporal (1992-2004) evolution of air-borne sulphur isotope composition in Saxony, southeastern Germany, central Europe“, *Isotopes in Environmental and Health Studies*, 2007.
- [60] „2020 m. oro kokybės tyrimų duomenys“. [Interaktyvus]. Available at: <http://oras.gamta.lt/cms/index>. [Žiūrėta: 10-geg-2020].
- [61] A. F. Stein, R. R. Draxler, G. D. Rolph, B. J. B. Stunder, M. D. Cohen, ir F. Ngan, „Noaa’s hysplit atmospheric transport and dispersion modeling system“, *Bulletin of the American Meteorological Society*. 2015.

## Santrauka

Laurynas Bučinskas

### SIEROS IZOTOPŲ SANTYKIO KAITA AEROZOLIO DALELĖSE

Šiame darbe buvo siekiama ištirti  $\delta^{34}\text{S}$  verčių pasiskirstymą atmosferos aerozolio sulfatinėse dalelėse ir charakterizuoti jų šaltinius, naudojantis stabilųjų izotopų masių spektrometrijos metodu. Darbo metu buvo siekta išmatuoti atmosferos aerozolio sulfatinių dalelių  $\delta^{34}\text{S}$  vertes ir nustatyti jų priklausomybę nuo sulfatų koncentracijos aerozolio bandiniuose.

Literatūros apžvalgoje aprašomi sieros izotopai, jų taikymas stabilųjų izotopų analizėje, įvedama ir paaiškinama  $\delta^{34}\text{S}$  notacija ir pateikiamos analizėje naudojamos etaloninės medžiagos. Toliau yra aptariamas globalus sieros ciklas ir apžvelgiama aerozolio dalelių terminologija. Galiausiai apibūdinamas sulfatinių aerozolio dalelių susidarymas, natūralūs ir antropogeniniai šaltiniai ir globalūs metinių šaltinių emisijų srautai su jų tipinėmis  $\delta^{34}\text{S}$  vertėmis.

Tyrimo metodikoje apibūdinama atmosferos aerozolių mėginių rinkimo vietovė ir naudota oro siurbimo įranga. Bandiniai buvo renkami laikotarpiu nuo 2020 m. kovo 5 d. iki gegužės 6 d. Toliau detalizuojama surinktų bandinių cheminio paruošimo procedūra ir naudota stabilųjų izotopų masių spektrometrijos įranga, jos pritaikymas sieros izotopų matavimams bei išmatuojamų  $\delta^{34}\text{S}$  verčių normalizavimo procedūra.

Darbo eksperimentinėje dalyje stabilųjų izotopų masių spektrometrijos įrangos  $\delta^{34}\text{S}$  matavimų tikslumas buvo patikrintas su etaloninėmis medžiagomis ir nustatyta, jog jos sutampa su tiekėjo pateiktomis vertėmis. Patvirtinus prietaiso tikslumą, buvo išmatuotos realių bandinių  $\delta^{34}\text{S}$  vertės ir aerozolių sulfatų koncentracija ore laikotarpiais, kai buvo renkami bandiniai. Gautos koncentracijos vertės buvo palygintos su oro kokybės monitoringo duomenimis ir nustatyta, jog išmatuotų bandinių aerozolių sulfatų koncentracija atspindėjo tuo metu Vilniuje fiksuotas kietųjų dalelių koncentracijas, tačiau nepriklausė nuo  $\text{SO}_2$  koncentracijos atmosferoje. Toliau buvo surasta priklausomybė tarp išmatuotų  $\delta^{34}\text{S}$  ir sulfatų koncentracijų verčių ir pastebėti du galimi svarbiausi sulfatinių aerozolio dalelių šaltiniai. Remiantis gautais rezultatais ir sumodeliuotomis atgalinėmis oro masių pernašos trajektorijomis šie šaltiniai buvo charakterizuojami ir nustatyta jų įtaka išmatuotoms  $\delta^{34}\text{S}$  vertėms.

Darbo metu išmatuota, jog atmosferos aerozolio  $\delta^{34}\text{S}$  vertės skirtingais laikotarpiais kito ruože nuo 6,1 ‰ iki 12,6 ‰. Nustatyta, jog vietiniai taršos šaltiniai pasižymi mažesne, o tolimieji – didesne  $\delta^{34}\text{S}$  verte ir surasti du dominuojantys sulfatinių dalelių šaltiniai.

## Summary

Laurynas Bučinskas

### SULPHUR ISOTOPE RATIO VARIATION IN AEROSOL PARTICLES

The aim of this work was to examine  $\delta^{34}\text{S}$  distribution in atmospheric sulphate aerosol particles and to characterize their sources while applying stable isotope mass spectrometry methods. For this task, the dependence between measurements of atmospheric sulfate aerosol  $\delta^{34}\text{S}$  and particulate sulphate concentration was found.

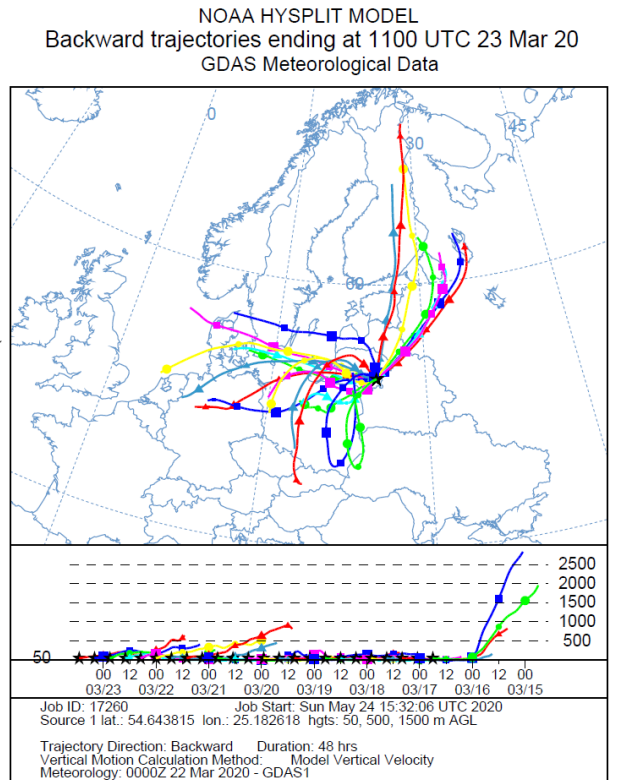
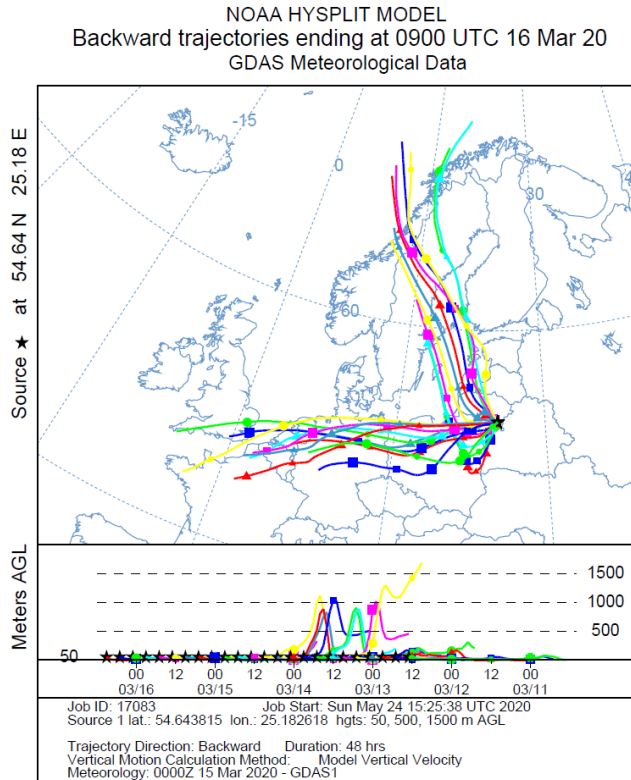
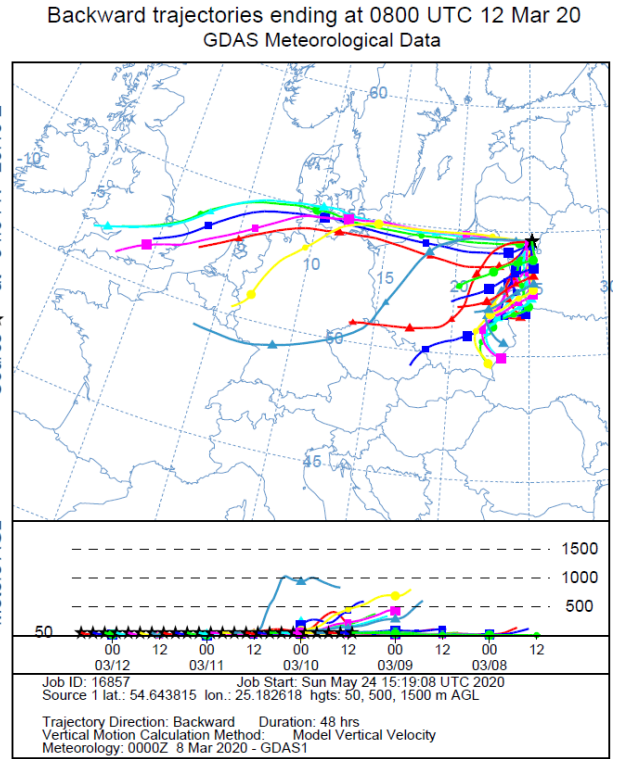
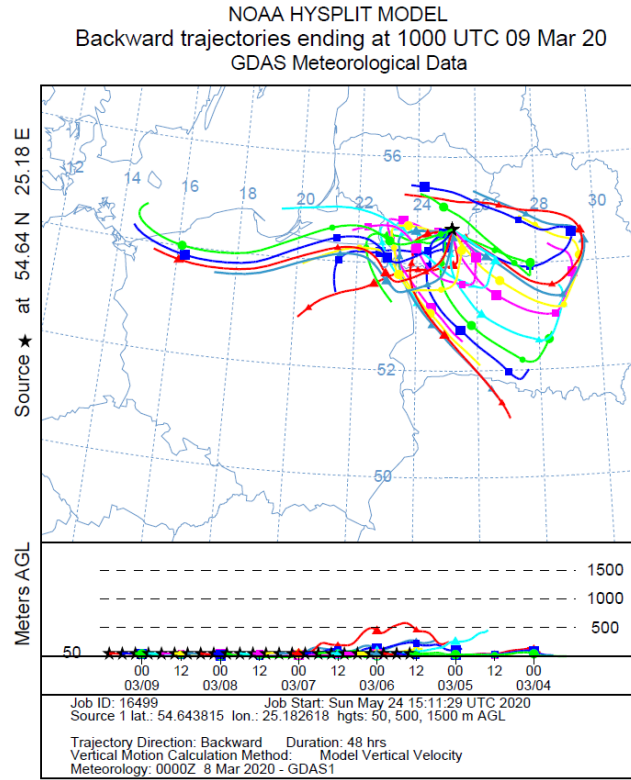
In this work, topics of Sulphur isotopes, their application in stable isotope analysis,  $\delta^{34}\text{S}$  notation and standards used for analysis are discussed. Furthermore, the global sulphur cycle and aerosol terminology is reviewed. It is followed by a description of sulphate aerosol particulate matter formation, natural and anthropogenic sources and their annual global fluxes with typical  $\delta^{34}\text{S}$  values found in nature.

In the methodological section, atmospheric aerosol sample collection location and the aerosol sampler instrumentation is described. The sample collection period lasted from 5 March until 6 May, during the year 2020. Also described are the details of sample chemical preparation procedure, stable isotope mass spectrometry equipment, its use for sulphur isotope measurements and normalization of  $\delta^{34}\text{S}$  values.

In the experimental section of this work, accuracy of stable isotope mass spectrometer was verified with the use of international reference standards. Afterwards, sample  $\delta^{34}\text{S}$  values together with aerosol sulphate concentrations were determined. By comparing the aerosol sulphate concentrations to air monitoring data it was found that their values change accordingly to the background particulate matter concentrations in Vilnius, however changes in atmospheric  $\text{SO}_2$  concentrations produced little effect. Subsequently, relationship between  $\delta^{34}\text{S}$  values and aerosol sulphate concentrations was plotted which revealed two possible major sources of sulphate aerosol pollution. These results were then related to atmospheric air parcel trajectory models which were applied in characterizing the pollution sources and their effect on measured  $\delta^{34}\text{S}$  values.

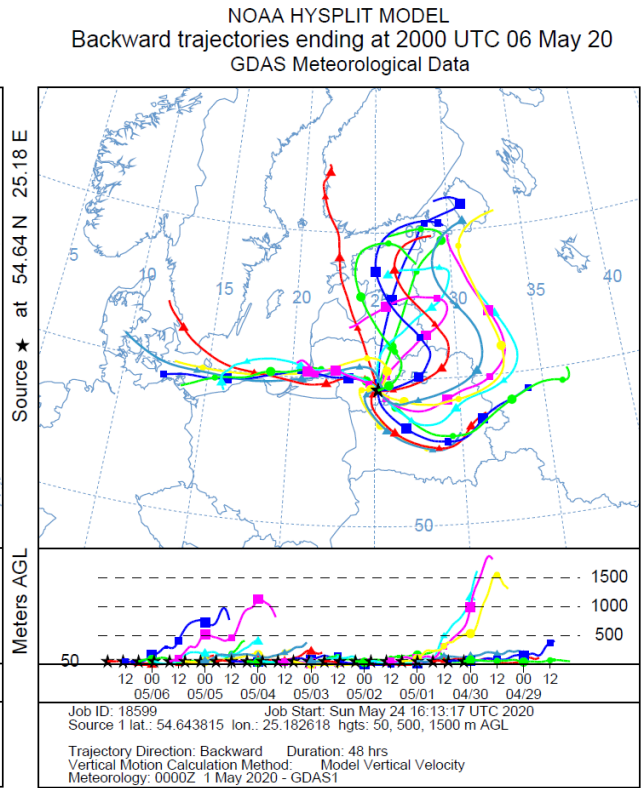
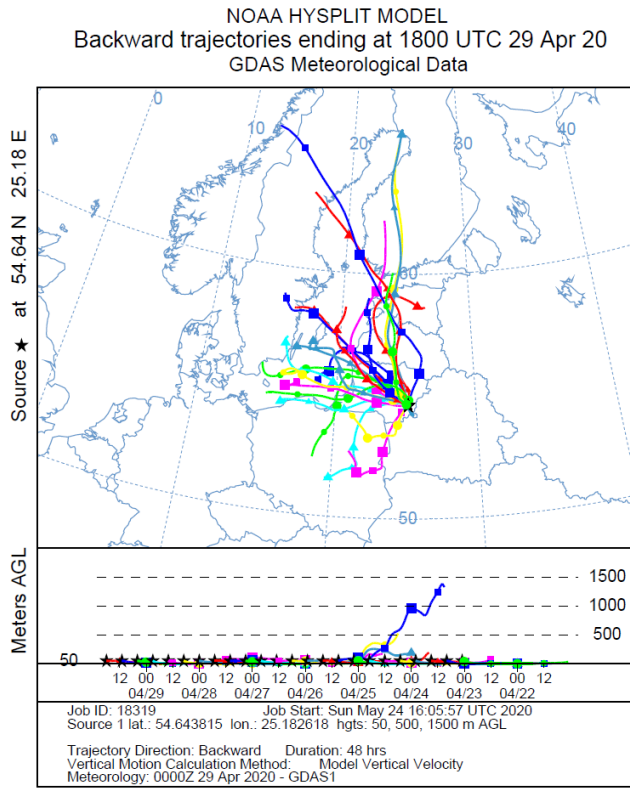
The results of this work showed that during the sampling period atmospheric sulphate aerosol  $\delta^{34}\text{S}$  values ranged from 6,1 ‰ to 12,6 ‰. Additionally, it was determined that local pollution sources are represented by lower values of  $\delta^{34}\text{S}$  whereas long range source  $\delta^{34}\text{S}$  values are higher. Finally, two probable dominant sources of atmospheric sulphate aerosol pollution were found.

# I priedas



1 pav. Bandinių nr. 1 – 4 atgalinės oro masių pernašos trajektorijos (kovo 5 – 23 d.).





3 pav. Bandinių nr. 5 – 8 atgalinės oro masių pernašos trajektorijos (balandžio 22 d. – gegužės 6 d.).