

VILNIAUS UNIVERSITETAS
FIZIKOS FAKULTETAS
BENDROSIOS FIZIKOS IR SPEKTROSKOPIJOS KATEDRA
ENERGETIKOS FIZIKOS CENTRAS

Antanas Burneika

STABILIŲ SIEROS IZOTOPŲ SANTYKIO MATAVIMAI

Pagrindinių studijų baigiamasis darbas
(studijų programa – APLINKOS IR CHEMINĖ FIZIKA)

Studentas
Recenzentas
Darbo vadovas
Katedros vedėjas

Antanas Burneika
Doc. Dr. Justinas Čeponkus
Dr. Andrius Garbaras
Prof. Dr. Valdas Šablinskas

Vilnius 2016

Turinys

| | |
|---|----|
| Turinys..... | 2 |
| Įvadas..... | 3 |
| 1. Literatūros apžvalga | 4 |
| 1.1 Masių spektrometrija | 4 |
| 1.1.1 Jonizacija elektronais..... | 4 |
| 1.1.2 Jonų analizatorius ir jutiklis..... | 5 |
| 1.1.3 IRMS – Izotopų santykio masių spektrometrija..... | 7 |
| 1.2 Sieros ciklas gamtoje | 8 |
| 1.2.1 Siera | 8 |
| 1.2.2 Siera biologiniuose procesuose | 10 |
| 1.2.3 Sieros įtaka atmosferos aerozolių susidarymui | 12 |
| 1.3 Sieros aerozolių įtaka Žemės klimatui..... | 12 |
| 1.4 Stabilių sieros izotopų santykio atmosferos aerozoliuose tyrimai..... | 17 |
| 2. Tyrimo metodika | 26 |
| 2.1 Bandinių ėmimas | 26 |
| 2.2 Bandinių paruošimas..... | 28 |
| 2.3 Matavimai | 30 |
| 3. Rezultatai | 33 |
| 4. Išvados..... | 37 |
| 5. Literatūros sąrašas | 38 |
| Santrauka | 41 |
| Summary..... | 42 |

Ivadas

Stabilių sieros izotopų tyrimai vykdomi jau gana seniai, bet dėl savo informatyvumo yra populiarūs ir naudingi daugeliui tyrimų atliekamų pasitelkiant masių spektrometriją, ypač tiriant organinius junginius. Be jau įprastų, anglies ir azoto junginių turinčių, aerozolio dalelių, ypatingas dėmesys šiuo metu yra skiriamas aerozolio dalelių bandiniams su didele sieros junginių koncentracija. Sulfatų, esančių smulkiojoje aerozolių dalelių frakcijoje prigimtis yra dvejopa: kylanti dėl žmonių veiklos ir jūrinė biogeninė – dėl dujinio dimetilsulfido (DMS) emisijos, kuris oksiduojasi į SO_2 ir metano sulfoninę rūgštį (MSA). Vyrauja nuomonė, kad DMS emisijos sudaro žymią dalį virš vandenynų pasklidusių sieros aerozolių, tačiau eksperimentiškai tai dar nėra patvirtinta.

Stabilių izotopų analizė atliekama masių spektrometro pagalba. Fizinių ir technologijos mokslų centre, Masių spektrometrijos laboratorijoje naudojamas elementinis analizatorius sujungtas su izotopų santykio masių spektrometru „DELTA V™ Plus Isotope Ratio Mass Spectrometer“. Šiame darbe aprašomi šios konfigūracijos spektrometro komponentų veikimo principai, bei bandinių ėmimo, paruošimo ir tyrimo metodika. Aprašomi sunkumai kylantys tiriant stabilius sieros izotopus, bei patikrinama naudojama metodika, siekiant užtikrinti tyrimo rezultatus, surasti galimas klaidas ar trūkumus.

Šiame darbe aptariamas sieros ciklas atmosferoje, sieros kelias biologiniuose procesuose, sieros junginių įtaka atmosferos aerozoliams, aerozolių įtaka klimatui.

Šio darbo tikslas yra praktiškai išbandyti sunkiai tiriamų junginių sieros izotopų santykio matavimo metodiką aplinkos bandiniuose, sierą perkeliant į bario sulfato nuosėdas.

Darbo uždaviniai:

1. Įvertinti katalizatoriaus įtaką sieros izotopų santykio matavimui.
2. Surinkti oro pernašų prognozę, ir ja remiantis imti aplinkos aerozolių mėginių bandinius.
3. Išmatuoti sieros izotopų santykį bario sulfate ir sieros rūgštyje.

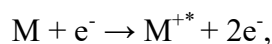
1. Literatūros apžvalga

Masių spektrometrija

Bet kuris masių spektrometrijos tyrimas susideda iš trijų etapų – jonų gavimas, jonų skaidymas, arba kitaip – analizavimas, ir jonų detektavimas. Pirmame etape bandinio molekulės arba atomai yra paverčiami į jonizuotas dujas. Tam naudojami skirtingi metodai, priklausomai nuo taikymo srities [1].

Jonizacija elektronais

Dujų chromatografijos masių spektrometrijoje dažniausia naudojamas metodas gauti jonams yra elektroninė jonizacija. Šis metodas remiasi elektronų sąveika su dujų molekulėmis – tinkamos energijos elektronai „išmuša“ po dar vieną elektroną iš bandinio molekulių, ir taip gaunami teigiami jonai, kurie po to yra analizuojami. Reakciją galima aprašyti:



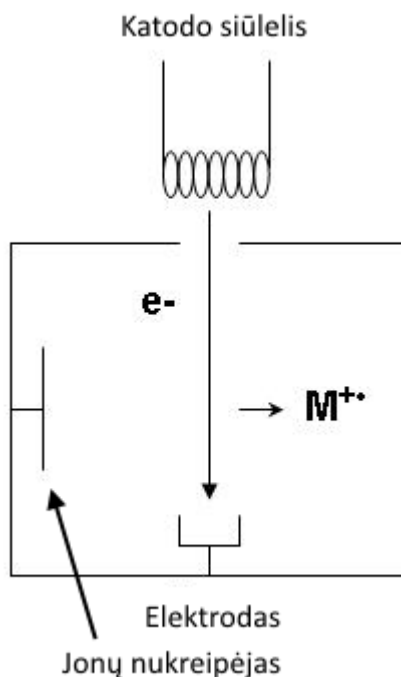
1 formulė. Jonizacija elektronais.

Elektronų šaltinis šiuo atveju yra katodo siūlelis, kuris dėl aukštos temperatūros ir juo tekančios elektros srovės, spinduliuoja elektronus. Elektronai po to yra greitinami elektrinio lauko, dažniausia iki 70-150 eV. Greitinti elektronai yra sufokusuojami ir statmenai susiduria su analizuojamų dujų srautu. Pralekiantys elektronai sukelia fluktuacijas molekulių elektriniame lauke, ir dėl to vyksta fragmentacija bei jonizacija. Dėl fragmentacijos šis metodas vadinamas „kietu“ ir nėra palankus tirti didelėms organinėms molekulėms.

70 eV energija yra palankiausia, nes tokios energijos elektronai turi didžiausią jonizacijos tikimybę – jonizuojama maždaug 1 iš 1000 bandinio molekulių. 70 eV energijos elektrono de Broilio bangos ilgis yra artimas įprastų organinių molekulių ryšių energijai, todėl jonizacijos ir fragmentacijos tikimybė yra didelė. Esant žemesnei elektronų energijai jonizacija išvis nevyksta, o esant didesnei, tikimybė taip pat mažėja. De Broilio bangos ilgis išreiškiamas:

$$\lambda = \frac{h}{p},$$

2 formulė. De Broilio bangos ilgis. h – planko konstanta, p – judesio kiekis, λ – bangos ilgis.



1 pav. Supaprastina elektronų jonizacijos proceso schema

Jonų analizatorius ir jutiklis

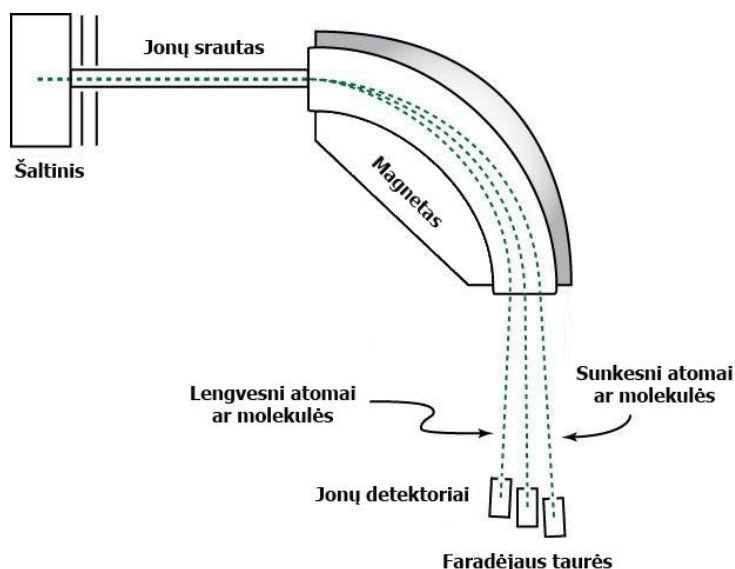
Po jonizacijos, jonai patenka į analizatorių, kur yra išskirstomi pagal masės ir krūvio santykį. Yra keletas skirtingų analizatorių technologijų, bet jų visų veikimas pagrįstas krūvį turinčių dalelių sąveika su elektriniu ir/arba magnetiniu lauku.

Fizikos instituto laboratorijoje esančiame masių spektrometre „DELTA V™ Plus Isotope Ratio Mass Spectrometer“ naudojamas magnetinio sektoriaus analizatorius. Jo veikimas pagrįstas Lorencio jėga – krūvį turinčios dalelės trajektorija įlėkusi į magnetinį lauką yra užlenkiama. Trajektorijos kreivumo skersmuo magnetiniame lauke priklauso nuo dalelės krūvio ir masės santykio, magnetinio lauko stiprio bei dalelės greičio:

$$\frac{m}{z} = \frac{B^2 r^2 e}{2V},$$

3 formulė. Jono trajektorija magnetiniame lauke. m – dalelės masė, z – dalelės krūvis, B – magnetinio lauko stipris, r – dalelės trajektorijos kreivumo spindulys, e – elektrono krūvis, V – dalelės greitis.

Lengvesnės dalelės užlenkiamos labiau (2 pav). Šios rūšies analizatorių trūkumu galima laikyti tai, kad norint gauti tenkinančius rezultatus, reikia kad pradinis jonų srauto greitis būtų pastovus visų masių jonams.

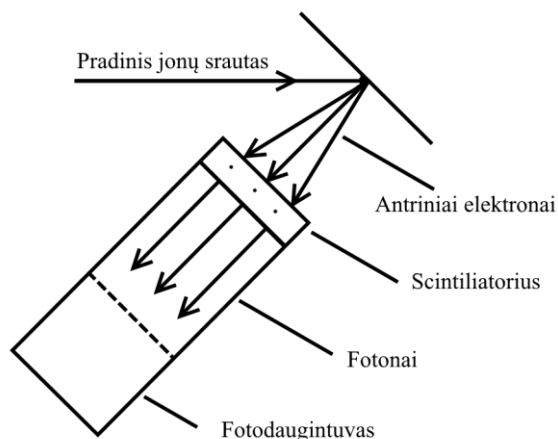


2 pav. Magnetinio sektoriaus analizatorius [2]

Praėję analizatorių, jonai patenka į jutiklį. Visi jutikliai registruoja jonų sukurtą krūvį arba indukuotą elektros stiprį. Yra dvi pagrindinės jutiklių rūšys. Pirma rūšis – registruojantys sukurtą krūvį arba įtampą, kai jonas pataiko į jutiklio paviršių, antra rūšis, kai registruojama įtampa arba krūvis, jonui pralėkus šalia jutiklio. Antros rūšies detektoriai dažniausia naudojami su ciklotroniniais analizatoriais.

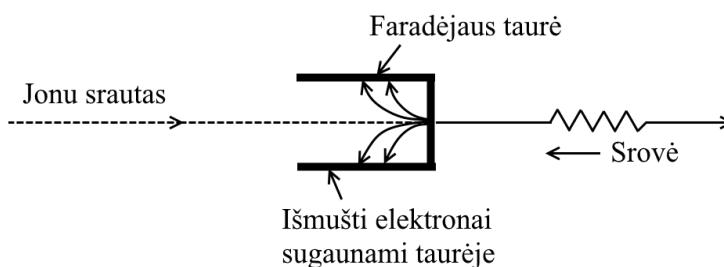
Jonams atsitrenkus į detektorių galimi taip pat du detektavimo variantai – naudoti elektronų daugintuvą arba scintiliatorių. Elektronų daugintuvas greitina antrinius elektronus, kurie išmušami jonui atsitrenkus į detektorių. Naudojama tiek pakopų, kiek reikalinga pakankamo stiprumo signalui gauti

Scintiliatoriai švyti i juos atsitrenkus antriniam elektronom, kurie sukuriama jonui atsitrenkus į detektorių (4 pav). Fotonai detektuojami, o signalas taip pat stiprinamas iki reikiamos vertės. Scintiliatoriai pasižymi didesniu jautrumu ir geresniu stiprinimu nei elektronų daugintuvai.



3 pav. Scintiliatoriaus veikimo principas [3]

Faradėjaus taurėje trumpam atsiranda elektros srovė kai į ją pataiko jonas. Jono išmušti antriniai elektronai sukuria laikiną elektros srovę, kol juos vėl prisijungia metalas (5 pav).



4 pav. Faradėjaus taurės veikimo principas [3]

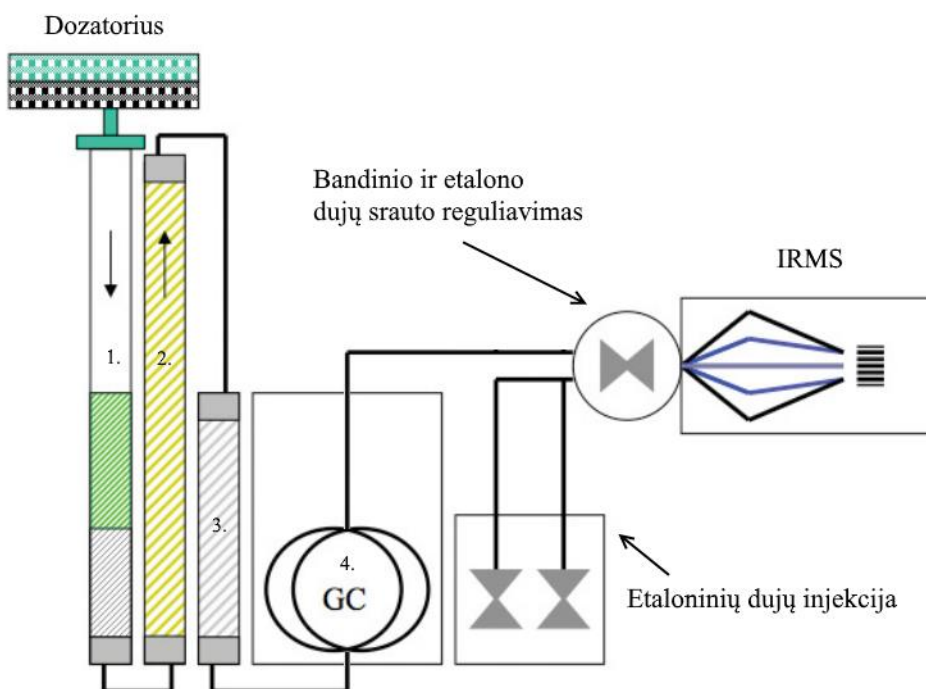
IRMS – Izotopų santykio masių spektrometrija

Izotopų Santykio Masių Spektrometrija pasižymi itin dideliu tikslumu. Skirtingai nei daugelis kitų metodų, IRMS negali tirti didelių molekulių. IRMS gaunamas itin didelis tikslumas pasiekiamas lankstumo sąskaita – šiuo metodu galima tirti tik $^{13}\text{C}/^{12}\text{C}$, $^2\text{H}/^1\text{H}$, $^{15}\text{N}/^{14}\text{N}$, $^{18}\text{O}/^{16}\text{O}$ ir $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ izotopus, be to tiriamą medžiagą privalo būti dujiniame pavidale, atitinkamai H_2 , N_2 , CO_2 , ir SO_2 . Šiuo metodu matuojamas skirtumas tarp izotopų santykių etalone ir tiriamame bandinyje, o ne absoliutus izotopų santykis. Taip daroma, kad būtų sumažinama rezultatų paklaidos priklausomybė nuo aparatūros ir laiko.

IRMS naudojama kartu su dujų chromatografijos šaltiniu. Dujų chromatografas išskiria bandinio molekules pagal jų sudėtį. Priklausomai, kiek stipriai bandinio medžiaga sąveikauja su nešančiomis dujomis, kurios dažniausiai yra helis, ir kanalo sienelėmis, bandinys yra padalijamas į grupes sudarytas iš panašias savybes turinčių molekulių. Šiuo atveju, sąveika priklauso nuo tiriamos medžiagos branduolio masės. Skirtingų masių molekulės turi skirtingas vibracines energijas,

cheminės reakcijos su jomis taip pat vyksta skirtingomis spartomis, o ir difuzijos sparta skiriasi skirtingiems izotopams. Prieš tai molekulės patenka į deginimo reaktorių, kur 1020°C temperatūroje yra sudeginamos oksiduojant.

Po reaktoriaus ir chromatografo, molekulės yra jonizuojamos elektronais. Molekulių srautas yra apšaudomas elektronais kurie pralėkę pro bandinio molekules, išmuša elektronus iš jų ir taip suteikia joms teigiamą krūvį. Jonai patenka į magnetinio sektoriaus analizatorių, yra atlenkiami skirtingais kampais priklausomai nuo masės ir detektuojami faradėjaus taurėmis [12].



5 pav. Elementinio analizatoriaus sujungto su izotopų santykio masių spektrometru (IRMS) schema. 1 – deginimo kolonėlė, 2 – redukcijos kolonėlė, 3 – vandens garų spąstai, 4 – dujų chromatografijos kolonėlė.

Sieros ciklas gamtoje

Siera

Siera yra plačiai gamtoje paplitęs cheminis elementas, randamas tiek grynoje formoje, tiek junginiuose. Normaliomis sąlygomis sierra susijungia į ciklines oktoatomines molekules - S_8 . Siera dažnai randama mineraluose – sulfiduose (pvz. Ag_2S , Cu_2S ir t.t.) ir sulfatuose (pvz. $BaSO_4$, $CaSO_4$ ir t.t.). Siera yra sudedamoji baltymų dalis, todėl yra labai svarbi gyvybiniams procesams [4].

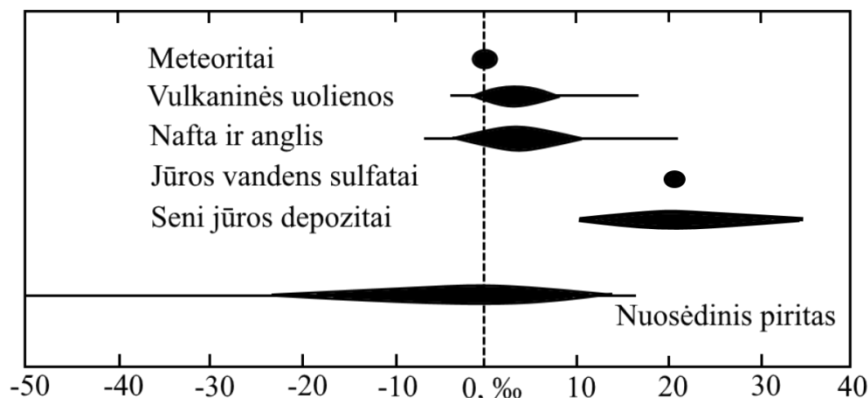
Siera turi 25 izotopus iš kurių 4 yra stabilūs. ^{32}S (lengvoji siera) ir ^{34}S (sunkioji siera) sudaro 99.22% visų žemės sieros išteklių. Iš jų, 95.01% yra ^{32}S ir tik 4.22% yra ^{34}S . Šių dviejų izotopų santykis mūsų saulės sistemoje yra pastovus nuo jos susiformavimo. Negyvybiniai procesai beveik neįtakoja šių dviejų sieros izotopų santykio, o tuo tarpu gyvybinių procesų metu žymiai sparčiau įsisavinama lengvoji siera. Lengvosios ir sunkiosios sieros santykio standartu yra priimta laikyti 22.22. Nukrypimas nuo šio santykio matuojamas promilėmis, laikant kad 22.22 santykis yra $\delta^{34}\text{S} = 0\%$ ir sunkios sieros kiekio padidėjimas žymimas teigiamu nuokrypiu nuo santykio, o lengvosios sieros kiekio padidėjimas žymimas neigiamu nuokrypiu nuo šio santykio. Formulė, naudojama izotopų santykio nuokrypiui skaičiuoti:

$$\delta^{34}\text{S} = \left(\frac{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_s - (^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{ref}}{(^{34}\text{S}/^{32}\text{S})_{ref}} \right) \cdot 1000,$$

4 formulė. Sieros izotopų santykio nuokrypio apskaičiavimas.

Sieros įsisavinimas medžiagų apykaitos metu lemia santykio pokytį iki -18%, o po pakartotinių oksidacijos ir redukcijos ciklų, nukrypimas gali siekti ir -50%. Vidutinis jūros vandens nukrypimas yra apie +21% [6].

Kadangi seniau kaip etalonas naudotas meteoritas „Canyon Diablo Troilite“ buvo sunaudotas, šiuo metu yra taikomas IAEA* pasiūlytas sidabro sulfido šablonas. Nustatytas sidabro sulfido šablono nuokrypis yra -0,3% [8].



6 pav. ^{34}S ir ^{32}S izotopų santykiai įvairiuose bandiniuose.

Siera cirkuliuoja tarp gyvų organizmų, atmosferos ir žemės plutos mineralų. Pagrindiniai sieros ciklo etapai yra:

- Sieros mineralizacija iš grynos formos į neorganinius junginius, pvz H_2S .
- Oksidacija iš sulfidų ir grynos formos į sulfatus (SO_4^{2-}) ir redukcija atgal į sulfidus.
- Sieros įsisavinimas į biologinius junginius ir tolesnė cirkuliacija.

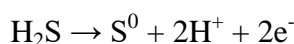
*IAEA – International Atomic Energy Agency

Beveik visų etapų procesų metu kinta sieros izotopinis santykis, ir tai lemia izotopų santykio pasiskirstymą gaunamuose bandiniuose. Cheminių reakcijų metu, procesai vyksta sparčiau, kai dalyvaujančius junginius sudaro lengvoji siera, todėl gyvybiniai procesai ir oksidacija lemia neigiamą nuokrypį.

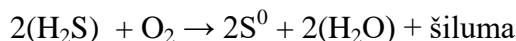
Siera biologiniuose procesuose

Pradiniu sieros šaltiniu galima laikyti žemės uolienas ir vandenynus. Iš žemės uolienų, per dilimą dėl atmosferos ir hidrosferos poveikio, siera reaguoja su deguonimi sudarydama sulfatus.

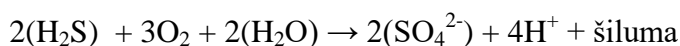
Augalai ir mikrobai įsisavina sulfatus ir sudaro organinius sieros junginius. Vienas sieros įsisavinimo mechanizmų – sieros sulfido redukavimas fotosintezės metu.



Šį procesą vykdo bakterijos, ir tam reikalinga saulės šviesa bei vandenilio sulfido šaltinis. Šios sąlygos išpildomos vandens telkiniuose, kur gilesniuose sluoksniuose pūvant organinėms atliekoms, į viršų kyla vandenilio sulfidas. Aukštesniame sluoksnyje gyvenančios bakterijos vykdo fotosintezę ir naudoja sieros sulfidą kaip elektronų šaltinį. Kitas procesas – sulfidų oksidacija, šiuo atveju gaunama ir šiluminė energija. Vienas oksidacijos proceso kelias:



Kitas oksidacijos proceso kelias:



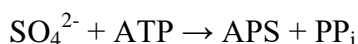
Oksidacijos produktai esant pakankamai vandens, gali jungtis į sieros rūgštį:



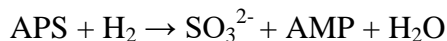
Dėl to, bakterijos vykdančios tokią oksidaciją turi būti atsparios rūgščiai.

Galimas ir oksidacijos kelias nesant deguoniui. Tuomet kaip elektronų akceptoriai gali būti naudojami nitratai (NO_3^-).

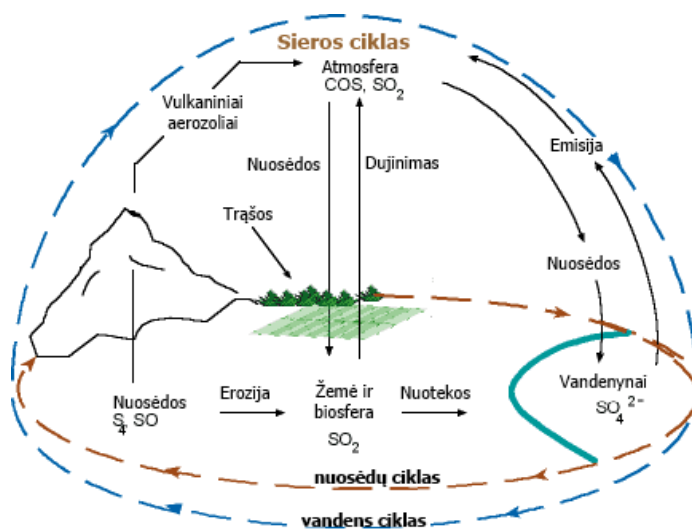
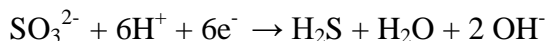
Gyvūnai perima sierą iš augalų ir taip siera keliauja mitybos grandine iki organizmas miršta ir suyra. Kai kurios bakterijos išgyvena vien sulfatų redukcijos į sulfidus pagalba. Redukcijos procesas vyksta keliais žingsniais. Sulfatas, kuris yra stabilus, aktyvuojamas reakcijos metu su adenosino trifosfatu (ATP), gaunant adenosino fosfosulfatą (APS):



Hydrogenazės fermentas atskiria dviatomį vandenilį ir šios reakcijos metu gauti elektronai naudojami redukuoti sierai iš APS, išlaisvinant sulfitą (SO_3^{2-}):

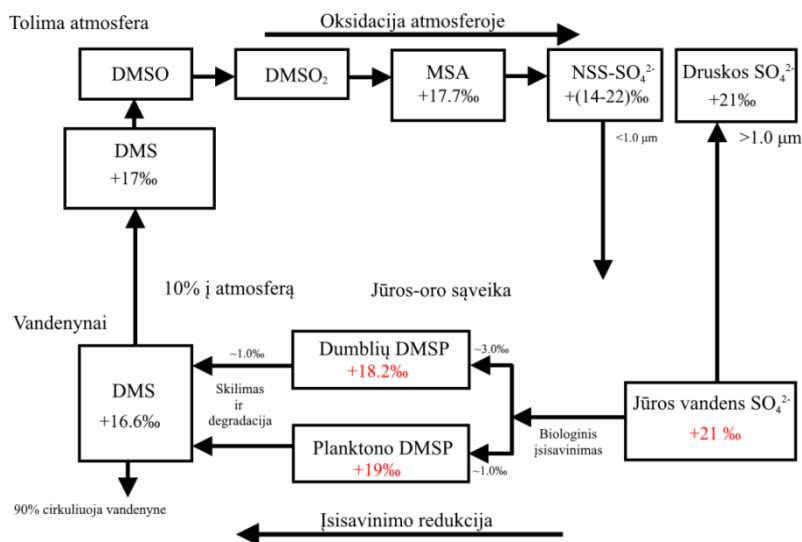


Šiai reakcijai įvykti būtinas elektrono pernešėjas – citochromas C3. Toliau redukuojant sulfitą, naudojant elektronus iš vandenilio, gaunamas sulfidas: [5]



7 pav. Sieros ciklas [13]

Daugiausia sieros į atmosferą patenka dėl industrinės veiklos pvz, iškastinio kuro deginimo ir dėl bakterijų sulfato redukcijos. Taip pat nemažai sieros sulfido į atmosferą patenka iš ugnikalnių [7].



8 pav. Sieros izotopų santykio pokyčiai įvairiuose ciklo etapuose [14]

21‰ nuokrypio jūros vandens sierą įsisavinus smulkiems jūros organizmams, santykis pakinta iki 18.2 – 19.6‰. Tolesnių skilimo ir degradacijos procesų metu, šis santykis toliau kinta iki 16.6‰. Galutinis dimetilsulfato izotopų santykis patenkantis į atmosferą dėl bakterijų veiklos yra 4.4‰ mažesnis už vidutinį jūros vandens izotopų santykį [14].

Sieros įtaka atmosferos aerozolių susidarymui

Svarbiausi sieros junginiai patenkantys į atmosferą – sieros dioksidas (SO_2), vandenilio sulfidas (H_2S), anglies sulfidas (CS_2) ir karbonilo sulfidas (OCS_2). Vandenilio sulfidas taip pat patenka į atmosferą ir iš natūralių šaltinių, bet didžioji dauguma susidaro dėl industrinės veiklos ir deginant iškastinius kurus.

Sieros dioksidas ir vandenilio sulfidas gali reaguoti su deguonimi, azotu ir hidroskidu, ir suformuoti sieros rūgšties junginius (H_2SO_4). Žemesnėse atmosferos dalyse, sieros rūgštis ir kiti junginiai išplaunami lietaus todėl susidaro palyginus maži aerozolių kiekiai. Pagrindinis kiekis susidaro stratosferoje. Dėl aktyvumo, sieros dioksido gyvavimo trukmė viršutinėje troposferoje retai viršija dvi dienas, o žemutinėje – vieną dieną. Ilgiausiai troposferoje gyvuoja karbonilo sulfidas – kelis metus. Dauguma sieros junginių dėl oksidacijos atmosferoje ir fotocheminių procesų gali būti sieros dioksido šaltiniais, kuris galų gale taps sieros rūgštimi.

Sieros junginiai, ypač sieros rūgštis ir vandenilio sulfidas, įtakoja aerozolių formavimąsi atmosferoje – gali būti laikomi aerozolių nukleacijos centrais. Ir sieros rūgštis ir vandenilio sulfidas kondensuojasi į lašelius, kurie gali būti išplaunami arba išgaruoti, palikdami kristalizuotos, prieš tai ištirpusios, medžiagos aerozolius. Taip susidaro aerozolių branduoliai, jie gali toliau augti kondensuodami aplinkoje esančius sieros rūgšties ir vandenilio sulfido garus [10].

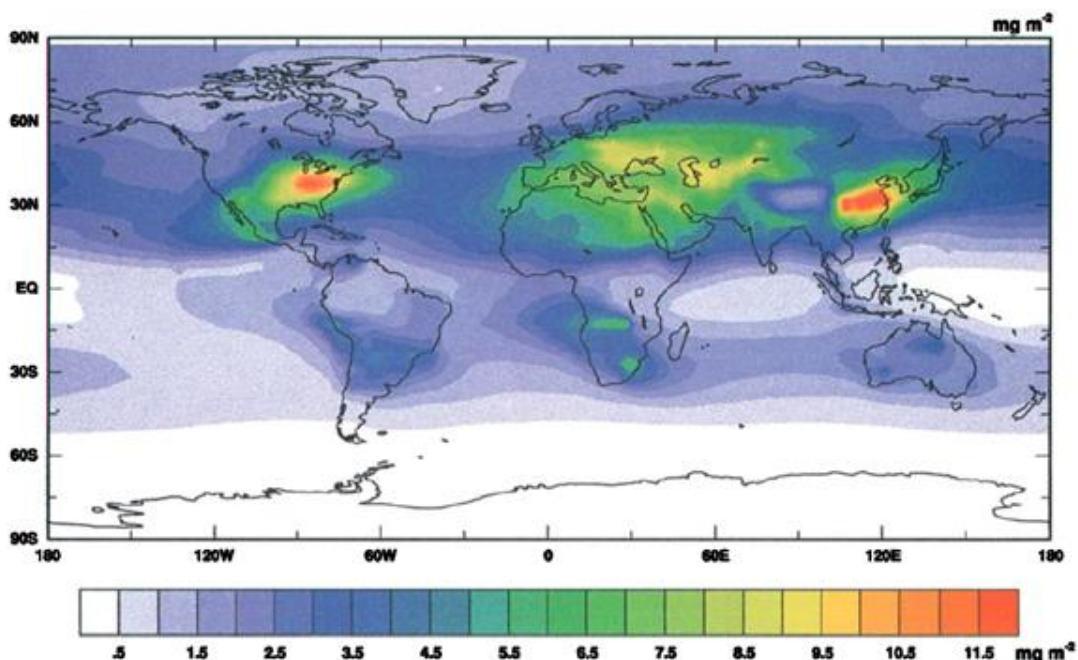
Sieros aerozolių įtaka Žemės klimatui

Į atmosferą patenkančios medžiagos, tiek dujinėje formoje tiek kietųjų dalelių pavidalu, vienaip ar kitaip įtakoja atmosferos sąveiką su Saulės spinduliuote ir šitaip, savo ruožtu, įtakoja visą Žemės klimatą. Dujos, kurios sugeria infraraudonąją saulės spinduliuotės spektro dalį, padidina žemės energijos biudžetą neleidamos daliai iš saulės gaunamos energijos palikti žemės atmosferos ir yra vadinamos šiltnamio dujomis. Stipriausiomis šiltnamio efekto dujomis šiuo metu yra laikomos: H_2O garai, CO_2 , CH_4 , NO_2 , O_3 [19].

Aerozoliai taip pat gana stipriai įtakoja klimatą, bet jų efektas nėra taip paprastai paaiškinamas kaip dujų. Aerozoliai skiriasi savo forma, dydžiu, spalva, gyvavimo trukme skirtinguose atmosferos sluoksniuose, visa tai dar priklauso nuo esamo sezono, ir visais atvejais jų efektas atmosferos energijos biudžetui yra skirtingo dydžio, bet beveik visais atvejais jų efektas žemės klimatui yra priešingas nei šiltnamio efekto dujų.

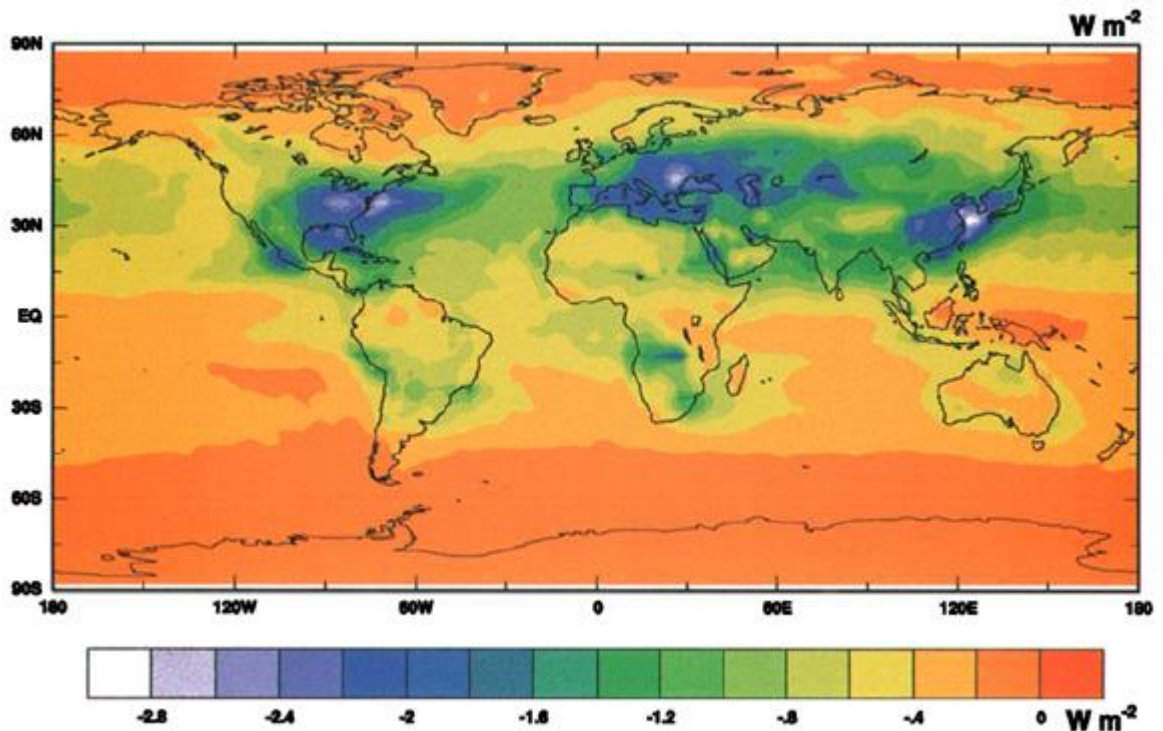
Sieros aerozoliai turi du pagrindinius poveikio klimatui mechanizmus – tiesioginį ir netiesioginį. Tiesioginis poveikis kyla iš tiesioginės sąveikos su saulės spinduliuote, ją sklaidant ir atspindint. Šis poveikis dažniausia yra šaldantis, nes esant sieros aerozoliams, atgal į kosmosą yra atspindima daugiau spinduliuotės, nei jų nesant – padidėja žemės albedas. Netiesioginis poveikis kyla dėl debesų albedo pokyčio. Panašiai kaip ir laisvų aerozolių atveju, į debesis patekę sieros aerozoliai pakeičia debesų sudėtį ir sugeriamos bei atspindimos saulės spinduliuotės kiekį [20]. Netiesioginis poveikis labai skiriasi priklausomai nuo aplinkos sąlygų ir gali būti tiek silpnesnis tiek stipresnis už tiesioginį poveikį, bet jį sunku tiksliai įvertinti.

Aerozolių tiesioginio ir netiesioginio poveikio klimatui tyrimai buvo atlikti naudojant CCM3 (Community Climate Model 3) modelį. Aerozolių kiekis atmosferoje buvo įvertintas atsižvelgiant į pasaulinį sieros junginių išmetimą į atmosferą. Naudoti duomenys grafiškai pateikti 9 pav.



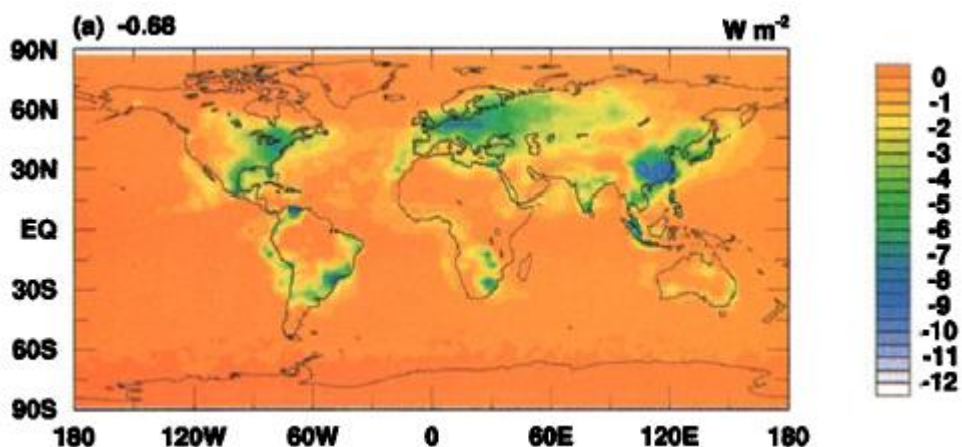
9 pav. Dėl žmogaus veiklos susidarančių į atmosferą išmetamų sieros aerozolių metinio kiekio skirstinys. Skalė – mg m^{-2} . Žemėlapiu skalė – koordinatės. Vidutinė vertė pasauliniu mastu – 2.23 mg m^{-2} [20]

Toliau atlikti skaičiavimai rėmėsi šiais duomenimis, ir atsižvelgiant į aerozolių dydžių pasiskirstymą ir sezoniskumą, gauti vidutiniai metiniai žemę pasiekiančios saulės spinduliuotės pokyčiai pateikti žemiau.

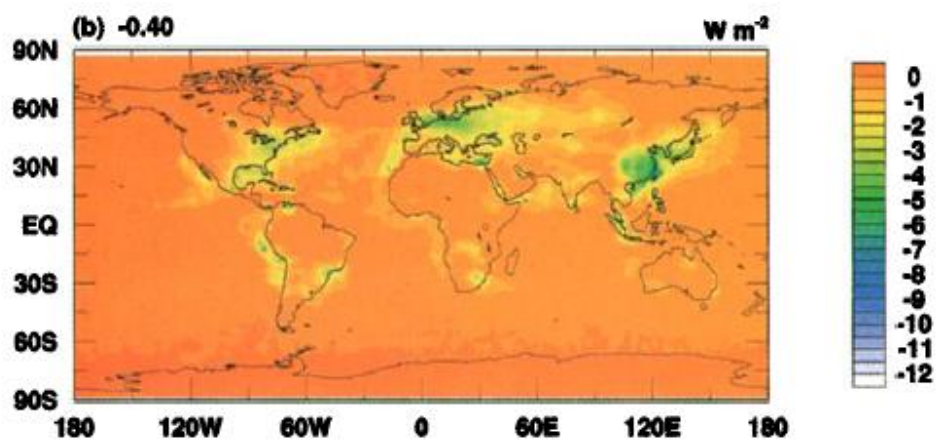


10 pav. Vidutiniai metiniai žemės energijos biudžeto pokyčiai dėl tiesioginės sieros aerozolių įtakos. Skalė – $W m^{-2}$. Žemėlapiu skalė – koordinatės. Vidutinis pokytis - $-0,56 W m^{-2}$ [20]

Netiesioginį aerozolių poveikį klimatui įvertinti sudėtingiau, ir remiantis skirtingomis hipotezėmis gauti rezultatai skiriasi gana stipriai. Aerozoliai debesyse veikia keliais mechanizmais – sklaido ir atspindi šviesą ir skatina lašelių formavimąsi. Nustatyta, kad netiesioginis efektas stipriausiai priklauso nuo debesų optinio laidumo, o šis - nuo lašelių skersmens. Panašiai ir tiesioginis efektas priklauso nuo aerozolių skersmens, tačiau sudėtinga įvertinti vidutinį lašelių skersmenį debesyse, bei kaip priklauso lašelių formavimasis nuo aerozolių dydžio. Buvo remiamasi 4 metodais įvertinant netiesioginį efektą, ir gauti rezultatai pateikti žemiau:

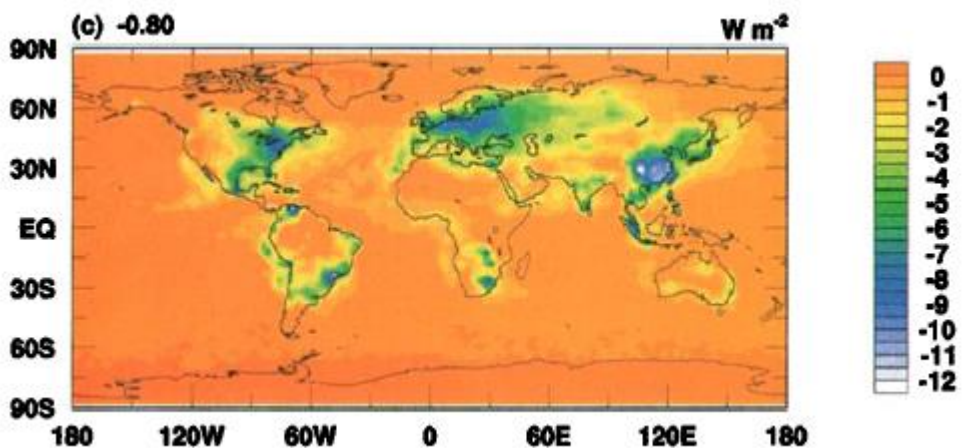


11 pav. Vidutinis metinis žemę pasiekiančios spinduliuotės pokytis dėl netiesioginio aerozolių efekto, remiantis 1 metodu. Žemėlapių skalė – koordinatės. [20]

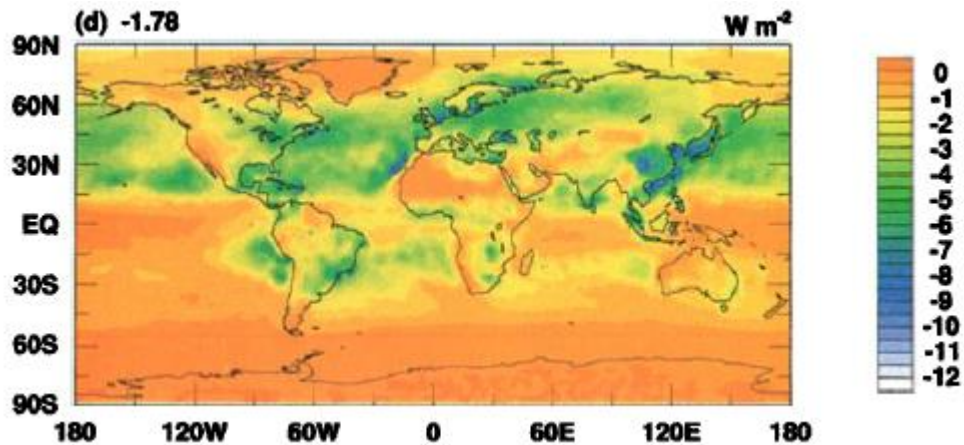


12 pav. Vidutinis metinis žemę pasiekiančios spinduliuotės pokytis dėl netiesioginio aerozolių efekto, remiantis 2 metodu. Žemėlapių skalė – koordinatės. [20]

Pirmieji du metodai remiasi prielaida, kad sieros aerozoliai nėra vienintelė lašelių formavimosi debesyse priežastis, ir naudojamas skirtingas koeficientas aprašant aerozolių svarbą šiam efektui, taigi gaunamos vertės yra lygintinai mažos.



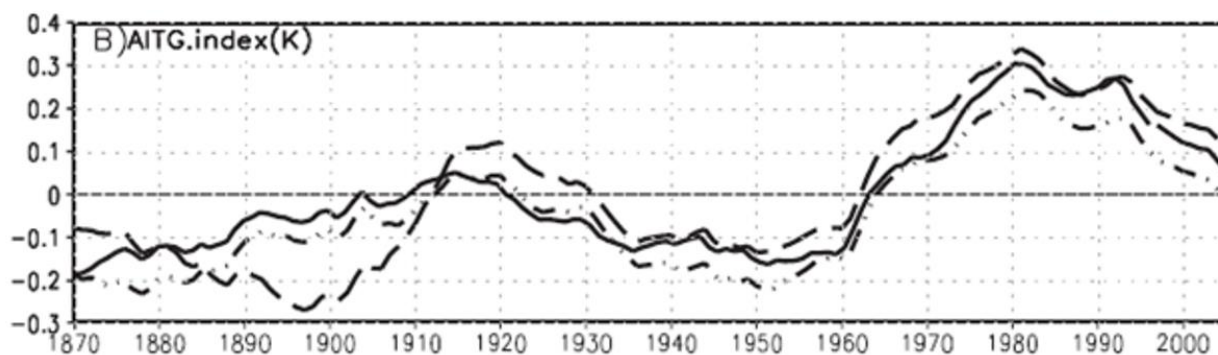
13 pav. Vidutinis metinis žemę pasiekiančios spinduliuotės pokytis dėl netiesioginio aerozolių efekto, remiantis 3 metodu. Žemėlapiu skalė – koordinatės. [20]



14 pav. Vidutinis metinis žemę pasiekiančios spinduliuotės pokytis dėl netiesioginio aerozolių efekto, remiantis 4 metodu. Žemėlapiu skalė – koordinatės. [20]

Vidutinis metinis žemę pasiekiančios saulės spinduliuotės kiekio pokytis dėl sieros aerozolių svyruoja nuo $-0,4$ iki $-1,78 \text{ W m}^{-2}$. Šie neapibrėžtumai kyla dėl to, kad turima mažai informacijos apie antrinį aerozolių poveikį ir tenka daryti nemažai prielaidų.

Sieros aerozolių sukiamas šaldantis efektas neatsveria šiltnamio dujų efekto, taigi galutinis rezultatas yra klimato šilimas, bet dėl aerozolių, šis šilimas yra nevienodas šiaurės ir pietų pusrutuliuose – pietinė šyla greičiau už šiaurinę. Tai sukelia ir papildomus pokyčius žemės klimate. Pasauliniai krituliai ir temperatūra skirtingais metų laikais gana stipriai priklauso nuo Ramiojo vandenyno srovių ir Atlanto vandenyno temperatūrinio gradiento. Geriausiai žinomas pasaulinis reiškinys – ENSO (El Nino Southern Oscillation) dėl kurio labai stipriai kinta pasaulinis klimatas. ENSO labiausiai priklauso nuo temperatūros gradiento tarp rytinių ir vakarinių Ramiojo vandenyno dalių, taigi sieros aerozolių įtakotas temperatūros pokytis šiuo atveju neturi tokio didelio poveikio ENSO. Stipriausias poveikis pasireiškia Tropiciniam Atlanto šiaurės ir pietų pusrutulių paviršiaus vandens temperatūros gradientui. Nuo šio gradiento priklauso klimatas vakarinėje Afrikoje ir šiaurinėje Brazilijoje.



15 pav. Atlanto šiaurinio ir pietinio pusrutulio temperatūros gradientas 1870 – 2000 metais.

Vertikaliajoje ašyje pateikta vandens paviršiaus temperatūra °C [21]

Buvo atlikta daug tyrimų siekiant nustatyti ar šiuos vandens paviršiaus temperatūros pokyčius galima priskirti sieros aerosolių sukeltiems albedo pokyčiams. Vieni teigia kad tai yra natūralūs svyravimai, bet daugelis tyrėjų pastaraisiais metais įrodinėja kad šių pokyčių negalima paaiškinti vien tik šiltnamio dujų sukeltais pokyčiais ir natūraliais ciklais, taigi realiausias variantas yra sieros aerosolių sukelti pokyčiai [21].

Stabilių sieros izotopų santykio atmosferos aerosoliuose tyrimai

Nustačius lengvosios ir sunkiosios sieros izotopų santykį bandinyje galima daryti išvadas apie sieros kilmę atmosferoje bandinio paėmimo metu. Šie rezultatai yra naudingi nustatant taršos šaltinius ir stebint sieros ciklą. Dar 1967 metais buvo atlikti sieros stabilų izotopų atmosferoje tyrimai siekiant nustatyti sieros aerosoliu ir dujų kilmę. JAV ir Japonijoje gauti rezultatai:

1 lentelė. Sieros stabilų izotopų santykis Japonijos krituliuose ir vandenyje [7]

| Bandinio vieta | Bandinys | Sulfatai mg S/l | Izotopų santykis (‰) |
|----------------|----------|-----------------|----------------------|
| Tokijas (A)* | Lietus | 3,0 | 7,3 |
| Tokijas (B)* | Lietus | 2,9 | 7,3 |
| Tokijas (C)* | Lietus | - | 5,0 |
| Nagoja (B)* | Lietus | 0,77 | 5,9 |
| Nagoja (C)* | Lietus | - | 3,2 |
| Vakajama** | Lietus | 1,2 | 7,3 |
| Nara* | Lietus | 0,43 | 6,3 |
| Kurumė (A) | Lietus | 1,0 | 15,6 |
| Kurumė (B) | Lietus | 0,7 | 12,8 |
| Kurumė (C) | Lietus | - | 15,6 |
| Totori (A) | Sniegas | 0,9 | 13,2 |
| Totori (B) | Lietus | 0,77 | 15,1 |
| Matsumoto | Lietus | - | 12,3 |

| | | | |
|-------------------|--------------|---|------|
| Rytų Kinijos jūra | Jūros vanduo | - | 20,7 |
| Vakajama | Jūros vanduo | - | 20,7 |

*Industrinės vietovės **Vietovės artimos industrinėms

2 lentelė. Sieros stabilių izotopų santykis JAV krituliuose ir vandenyje [7]

| Bandinio vieta | Bandinys | Sulfatai mg S/l | Izotopų santykis (‰) |
|---------------------|-------------------|-----------------|----------------------|
| Niu heivenas | Sniegas | 1,2 | 5,9 |
| Pitsfildas | Lietus | 0,23 | 19 |
| Brendfordo įlanka 1 | Vanduo 4,5m | 666 | 20,3 |
| Brendfordo įlanka 2 | Vanduo 5,5m | 640 | 20,5 |
| Long Ailendas | Vanduo 7m | 725 | 20,5 |
| Meksikos įlanka | Vanduo paviršiuje | 881 | 20,6 |
| Meksikos įlanka | Vanduo 3500m | 785 | 20,4 |

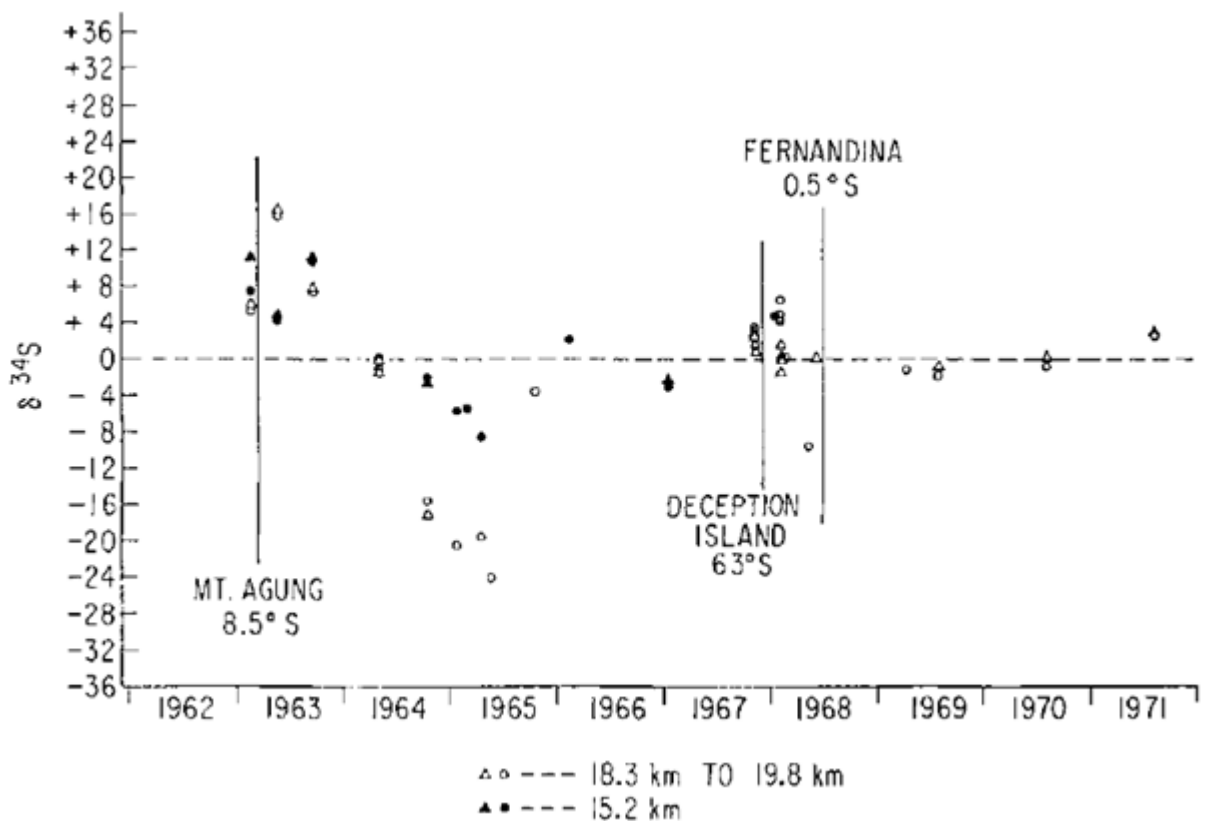
Japonijos bandinių duomenyse aiškiai matyti dviejų rūšių kritulių skirtumas. Industriniuose regionuose izotopų santykis svyravo nuo +3,2‰ iki +7,3‰. Neindustriniuose regionuose – nuo +12,3‰ iki +15,6‰. Vandenyje santykis buvo pastovus: +20,7‰. JAV bandiniuose tokios ryškios koreliacijos nėra. Atsižvelgiant į Japonijos duomenis, nesunku pastebėti, kad industriniuose bandiniuose yra gerokai didesnis lengvosios ^{32}S kiekis. Norint nustatyti šio skirtumo priežastis reikia atsižvelgti ir į sieros atmosferoje kilmę. Trys pagrindinės tiriamos sieros formos atmosferoje: H_2S , SO_2 ir SO_4 . H_2S , į atmosferą patenka dėl ugnikalnių veiklos, ir dėl gyvybinių procesų. Per metus H_2S kiekis ore beveik nekinta net ir stipriai užterštose industrinėse teritorijose. Iš to galima daryti išvadą kad didžioji dalis H_2S yra natūralios kilmės, o SO_2 gaunamas dėl žmonių veiklos ir oksiduojant H_2S . SO_2 gali būti toliau oksiduojamas į SO_3 kuris, tirpdamas atmosferos vandenyje virsta H_2SO_4 ir yra viena iš rūgštaus lietaus priežasčių. Tolimesni tyrimai parodė, kad vidutinis iškastinio kuro sieros izotopų santykis yra +19,6‰ anglims ir +4,6‰ naftai. Atsižvelgiant į tai, kad deginimo metu taip pat didesnė dalis lengvosios sieros tampa SO_2 , šie duomenys paaiškina didelį lengvosios sieros kiekį industriniuose bandiniuose [7].

Daugiau tyrimų buvo pradėta įrodžius, kad egzistuoja aerozolių sluoksnis stratosferoje, dar vadinamas Jungo sluoksniu. 1960 metais Kristianas Jungas atrado šį sluoksnį, kuris yra virš tropopauzės (9 – 17 km aukštyje, atitinkamai ašigaliuose ir ekvatoriuje). Jungo sluoksnis atitinkamoje platumoje yra aukštyje tarp troposferos pabaigos ir 30 km aukščio. 1961 metais buvo nustatyta, kad didžioji dalis aerozolių yra susidarę dėl sieros junginių. Kadangi patys tokie aerozoliai nepatenka į reikiamą aukštį, teigiama kad jie susidaro fotooksidacijos pagalba iš dujinių sieros junginių. Dėl šio sluoksnio vietos (aukščio) aerozoliai sklaido saulės spinduliuotę ir sukuria

neigiamą šiltnamio efektą – priklausomai nuo aerozolių dydžio ir sudėties, didelė spinduliuotės dalis gali būti atspindėta atgal į kosmosą.

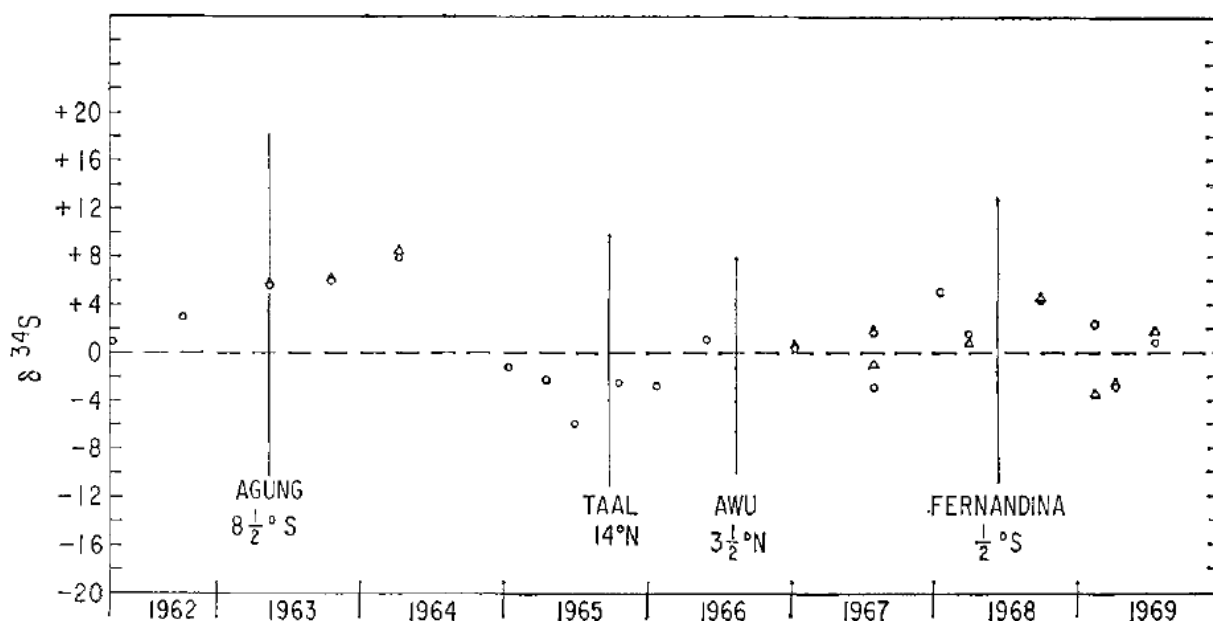
Pagrindinis klausimas tiriant Jungo sluoksnį – kokia tų aerozolių kilmė. Į šį klausimą padeda atsakyti izotopų masės santykio tyrimai. 1970 – 1971 metais buvo atlikti tyrimai iš surinktų atmosferos bandinių, tai buvo palankus metas nes įvyko daug ugnikalnių išsiveržimų, ir bent jau dalis jų galėjo išmesti aerozolių į pakankamą aukštį.

Rezultatai patvirtino, kad dalis aerozolių yra vulkaninės kilmės:



16 pav. Sieros izotopų santykio nuokrypis bandiniuose iš pietinio pusrutulio. Vertikali ašis - $\delta^{34}S$.

Horizontali ašis – metai.



17 pav. Sieros izotopų santykio nuokrypis bandiniuose iš šiaurinio pusrutulio. Vertikali ašis - $\delta^{34}\text{S}$.
Horizontali ašis – metai.

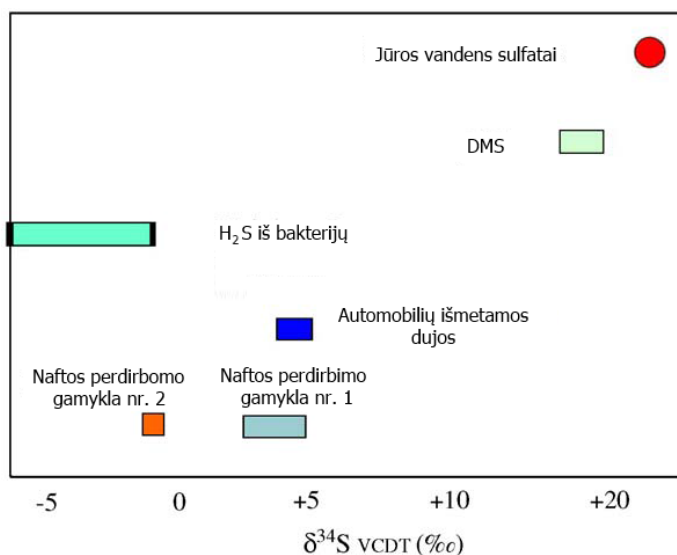
17 ir 18 paveiksluose pavaizduoti matavimų rezultatai. Užpildyti taškai atitinka 15,4 km aukštį, neužpildyti – nuo 18.3 iki 19.8km aukštį. Visais atvejais, pagal ilgumą, aukštis atitinka tropopauzę. Linijos žymi reikšmingus ugnikalnių išsiveržimus.

Atmosferos bandinių sieros izotopų santykių nuokrypiai svyruoja nuo -20 iki +20‰. Atskirai tirtų bandinių paimtų iš vulkanų, izotopų santykio nuokrypis visuomet buvo teigiamas (3 lentelė). Tai leistų teigti, jog po žymių išsiveržimų, atmosferoje esančių aerozolių sieros izotopų santykis turėtų pasislinkti į teigiamą pusę. Tai galima ir pastebėti 17 bei 18 paveiksluose, bet gautų rezultatų negalima priskirti vien sierai patekusiai į atmosferą po ugnikalnių išsiveržimų.

3 lentelė. Sieros izotopų santykiai bandiniuose iš ugnikalnių [15]

| Šaltinis, ugnikalnis | Aprašymas | Izotopų santykis (‰) |
|----------------------|--------------------|----------------------|
| Hekla | Sulfatai iš dūmų | +1,8 |
| Hekla | Sulfatai iš pelenų | +1,8 |
| Blanko | Povandeninė lava | +0,9 |
| Mayono kalnas | Lava | +6,3 |
| Arenalo kalnas | Švieži pelenai | +2,6 |
| Kilea | Pemza | +1,0 |

Kiti tyrimai buvo atlikti šiaurės Amerikoje, siekiant konkrečiau nustatyti sieros izotopų santykius skirtingos kilmės aerozoliuose. Sieros izotopų santykis gali svyruoti dideliame intervale, net nuo -50 iki +50‰, pasauliniu mastu, bet konkrečiuose regioniniuose šaltiniuose, izotopų santykiai turi gana konkrečias vertes kuriomis galima remtis nustatinėjant aerozolių kilmę (19 pav). Jūros vandenyje izotopų santykis yra pastovus, +21‰. Jūros gyvių išmetamas dimetil sulfidas (DMS) yra lengvesnis, dažniausia 15 - 20‰ ribose, vidutiniškai, 18‰. Bedeguonėje aplinkoje bakterijų išmetamas DMS yra dar lengvesnis, apie 0‰. Junginiuose išmetamuose deginant iškastinį kurą, sieros izotopų santykis svyruoja nuo 4 iki 8‰. Automobilių išmetamose dujose nustatytas santykis yra 5‰. Naftos perdirbimo gamyklų išmetamos sieros izotopų santykis vidutiniškai yra -2‰. Šie trys šaltiniai, kartu su jau esančiais „foniniais“ sieros aerozoliais sudarė pagrindinius taršos šaltinius.



18pav. Sieros izotopų santykis skirtinguose šaltiniuose JAV [11]

Naujesniuose tyrimuose atsižvelgiama ne tik į ^{34}S ir ^{32}S santykį bet ir į ^{33}S bei ^{36}S izotopus. Seniau į šiuos izotopus nebuvo atsižvelgiama manant, kad izotopų variacijos priklauso ir nuo izotopų masių skirtumo. Tai yra buvo manoma, kad ^{33}S ir ^{36}S izotopų tyrimai neduos jokios naujos informacijos, nes jų santykis visuomet atitiks santykius tarp kitų izotopų. Tačiau nauji tyrimai atskleidžia vis naujų izotopų santykių pasiskirstymo anomalijų, kurios suteikia papildomos informacijos apie sieros ciklą. Ši informacija leidžia tirti kaip gamtoje vykstančios reakcijos priklauso nuo skirtingų izotopų ir kaip kito sieros ciklas įvairiais žemės gyvavimo laikotarpiais [9].

4 lentelė. Etalono sieros izotopų pasiskirstymo pagal masę nukrypimai ^{33}S ir ^{36}S izotopams [9]

| Bandinys | $\Delta^{33}\text{S}$ | $\delta^{34}\text{S}$ | $\delta^{33}\text{S}$ | $\Delta\delta^{33}\text{S}$ | $\Delta\delta^{36}\text{S}$ |
|----------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| CDT | 2.317 | 4.613 | 8.78 | -0.056 | 0 |
| CDT | 2.53 | 5.05 | 9.37 | -0.067 | -0.24 |
| CDT | 2.538 | 5.012 | 9.57 | -0.04 | 0.03 |
| CDT | 2.738 | 5.38 | 10.23 | -0.029 | -0.02 |
| CDT | 2.581 | 5.111 | 9.32 | -0.048 | -0.41 |
| CDT | 2.603 | 5.129 | 9.54 | -0.036 | -0.22 |
| CDT | 2.885 | 5.665 | 10.9 | -0.028 | 0.1 |
| Vidurkis | 2.6 | 5.14 | 9.67 | -0.043 | -0.11 |
| IAEA S-1 | 2.65 | 5.027 | 8.52 | 0.064 | -1.04 |
| IAEA S-1 | 2.3 | 4.355 | 7.19 | 0.06 | -1.09 |
| IAEA S-1 | 2.623 | 4.967 | 8.51 | 0.068 | -0.94 |
| Vidurkis | 2.52 | 4.78 | 8.07 | 0.064 | -1.02 |
| IAEA S-2 | 14.058 | 27.444 | 52.27 | 0.017 | -0.49 |
| IAEA S-2 | 13.785 | 26.916 | 51.34 | 0.012 | -0.39 |
| IAEA S-2 | 13.821 | 26.988 | 51.41 | 0.012 | -0.47 |
| Vidurkis | 13.89 | 27.12 | 51.67 | 0.014 | -0.45 |
| IAEA S-3 | -14.183 | -27.451 | -52.84 | 0.051 | -1.4 |
| IAEA S-3 | -14.222 | -27.514 | -53.07 | 0.044 | -1.52 |
| IAEA S-3 | -14.335 | -27.734 | -53.3 | 0.046 | -1.33 |
| IAEA S-3 | -13.764 | -26.653 | -51.66 | 0.053 | -1.71 |
| IAEA S-3 | -14.394 | -27.843 | -53.22 | 0.044 | -1.04 |
| Vidurkis | -14.18 | -27.44 | -52.81 | 0.048 | -1.4 |

Duomenys pateikti 20 paveiksle rodo, kad etaloniniuose bandiniuose izotopų santykiai nukrypsta nuo tiesinio modelio iki 1,4‰ ^{36}S ir -0,064‰ ^{33}S . Turint tai omenyje buvo tirti uolienų ir suakmenėjusių iškasenų bandiniai.

5 lentelė. Uolienų ir iškasenų bandinių sieros izotopų masių santykiai. Normalizuota į CDT

| Bandinys | $\delta^{33}\text{S}$ | $\delta^{34}\text{S}$ | $\delta^{36}\text{S}$ | $\Delta\delta^{33}\text{S}$ | $\Delta\delta^{36}\text{S}$ |
|------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------|-----------------------------|
| Kosmoceras | -3.705 | -7.833 | -17.19 | 0.338 | -2.4 |

| | | | | | |
|------------|---------|---------|--------|-------|-------|
| Kosmoceras | -7.178 | -14.496 | -29.64 | 0.316 | -2.35 |
| Kosmoceras | -11.36 | -22.983 | -45.26 | 271 | -2.16 |
| Kosmoceras | -9.665 | -19.225 | -38.4 | 0.285 | -2.28 |
| Kosmoceras | -11.411 | -22.551 | -44.4 | 0.27 | -2.08 |
| Kosmoceras | -6.878 | -13.896 | -28.28 | 0.305 | -2.1 |
| Kosmoceras | -9.259 | -18.446 | -36.61 | 0.286 | -1.92 |
| Kosmoceras | -2.834 | -6.143 | -13.65 | 0.336 | -2.04 |
| Pečiakojis | 0.569 | 0.907 | 1.08 | 0.102 | -0.64 |
| Pečiakojis | -0.803 | -1.769 | -3.96 | 0.109 | -0.6 |
| Pečiakojis | -0.742 | -1.636 | -3.71 | 0.101 | -0.61 |
| Pečiakojis | -0.442 | -1.047 | -2.56 | 0.098 | -0.57 |
| Pečiakojis | -2.04 | -4.133 | -8.36 | 0.09 | -0.52 |
| Pečiakojis | -1.097 | -2.307 | -4.84 | 0.091 | -0.46 |
| Skalūnas | -9.842 | -19.177 | -36.1 | 0.081 | -0.36 |
| Skalūnas | -9.808 | -19.083 | -36.41 | 0.066 | -0.48 |
| Skalūnas | -10.324 | -20.57 | -38.3 | 0.056 | -0.55 |

Gauti vieni didžiausių nukrypimų to laikotarpio iškasenoms. Vienos iškasenos nukrypimai svyravo nuo -23,0 iki -6,1‰, ^{34}S , ir nuo 0,27 iki 0,34‰ ^{33}S masių santykiui. Tai vieni didžiausių verčių iš turimų duomenų apie fanerozojaus laikotarpį. Šie dideli nukrypimai gali būti paaiškinami bakterijų poveikio uždaroje sistemoje [9].

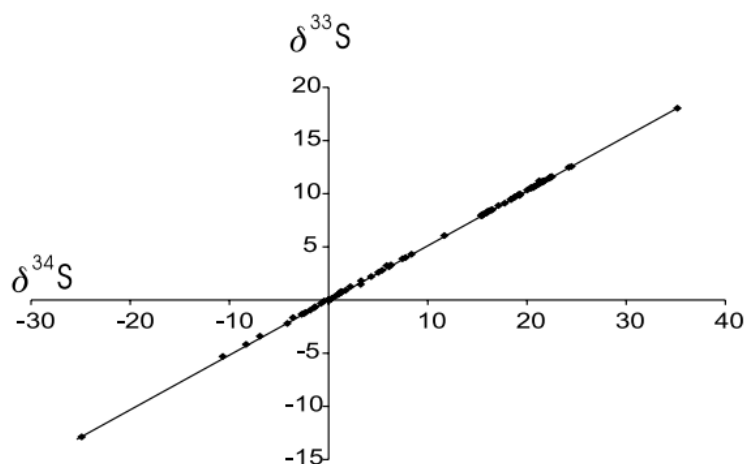
Pastebėjus nuo masės nepriklausomus izotopų santykius uolienose, buvo pradėta daugiau tyrimų ir su atmosferos aerozoliais. Tirtuose bandiniuose, paimtuose iki 2000 metų šiauriniame pusrutulyje taip pat aptikti nukrypimai. Buvo atlikti panašūs tyrimai su atmosferos deguonimi, ir gauti rezultatai sierai, nesutampa su prognozėmis darytomis po deguonies tyrimų, taigi manoma, kad sieros atveju, vyrauja kitoks mechanizmas lemiantis nuo masės nepriklausomus izotopų santykius, nei deguonies izotopams [16].

Sulfatų aerozoliai susidaro ir troposferoje ir stratosferoje, gali migruoti iš vienos į kitą ir yra svarbūs abiejose vietose. Troposferoje aerozoliai veikia žmonių sveikatą per kvėpavimo takus, lemia lietaus rūgštingumą ir įtakoja kiek saulės spinduliuotės yra sugerama atmosferoje. Stratosferos aerozoliai taip pat įtakoja klimatą.

Nuo izotopų masės nepriklausomą izotopų santykį turintys aerozoliai su deguonies junginiais buvo naudojami procesams atmosferoje sekti, taigi tikimasi, kad tą patį galima padaryti ir su sieros junginiais. Kaip bebūtų, prieš pritaikant juos naujiems tyrimams, reikia išsiaiškinti, kodėl atsiranda nukrypimai nuo tiesinio (priklausomo nuo izotopų masės) izotopų santykio. Lyginant atmosferos aerozolių tyrimų rezultatus su seniau atliktais iškastinių uolienų sieros junginių tyrimu rezultatais, buvo padaryta išvada, kad šiuos nukrypimus įtakoja fotocheminiai procesai atmosferoje [17].

Buvo atliktas eksperimentas, kuris patvirtino, kad fotolizė, dėl konkretaus bangos ilgio spinduliuotės poveikio sieros junginiams, atmosferoje lemia izotopų santykio nukrypimą stebimą iškastinėse uolienose. Tai grindžiama tuo, kad laikotarpiams, kai atmosferos sudėtis įtakoja saulės spinduliuotės sugertį buvo panaši į dabartinę, izotopų santykiai gaunami tiriant iškastines uolienas yra panašūs į izotopų santykius gaunamus tiriant aerozolius dabartinėje atmosferoje.

Biologiniai procesai įtakoja izotopų santykių pokyčius, bet jie atitinka izotopų masės santykius visiems izotopams. Taigi dauguma iškastinių arba biologinių bandinių matavimų rezultatų patenka ant vadinamos Masės Frakcionavimo Linijos (Mass Fractination Line):

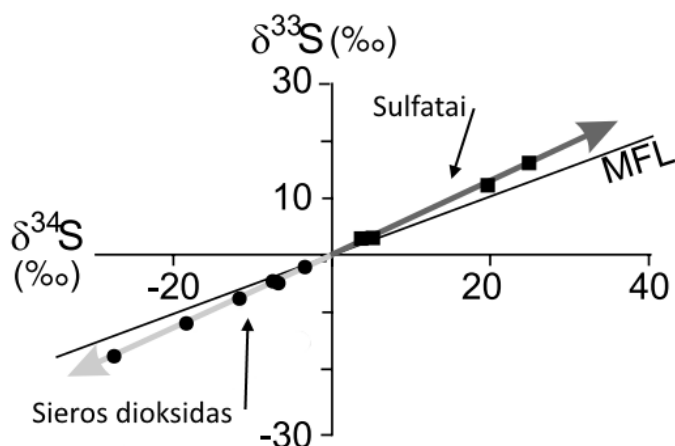


19 pav. Nuo masės priklausomų santykių tiesė, dar vadinama MFL (Mass Fractination Line) [17]

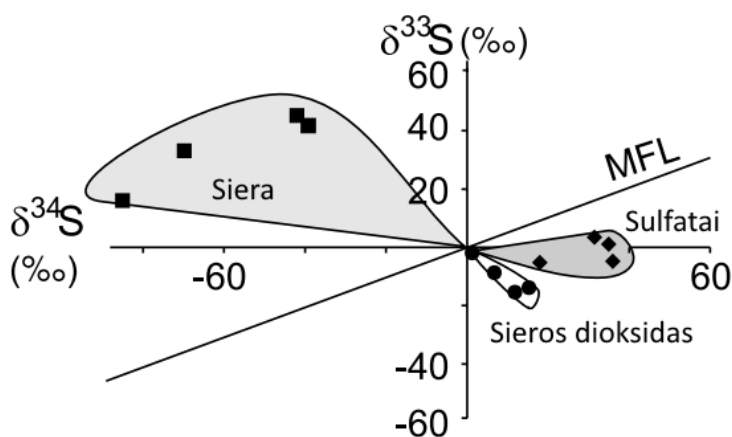
Dėl to teigiama, kad nuo masės nepriklausomi izotopų santykiai nėra biologinių procesų pasekmė.

Norint paaiškinti šį efektą, eksperimentais buvo bandoma atkartoti sąlygas aukštesniuose atmosferos sluoksniuose, ir rezultatai parodė, kad veikiant dujinius sieros junginius ultravioletine (180 – 340 nm) spinduliuote, vyksta fotodisociacija. Po jos vėl formuojasi sulfatai, bet juose jau būna daugiau ^{33}S ir ^{34}S izotopų, palyginus su pradinėmis sąlygomis.

Priklausomai nuo naudotos spinduliuotės bangos ilgio gauti skirtingi rezultatai:



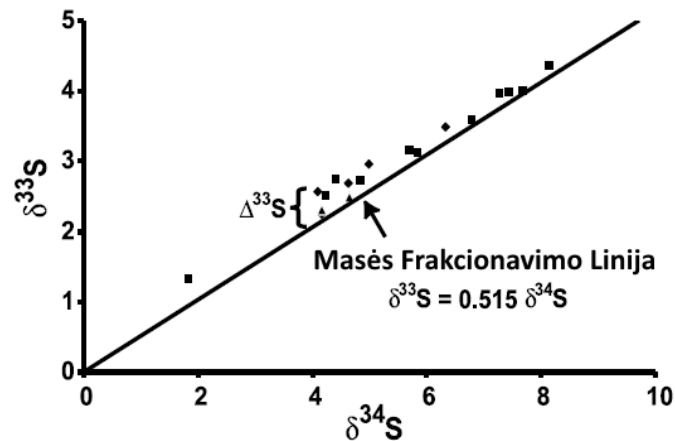
20 pav. Stabilių sieros izotopų santykio matavimo rezultatai gauti paveikus junginius ištisinio spektro spinduliuote, kur bangos ilgis > 220 nm. Nukrypimai nuo MFL nedideli [17]



21 pav. Stabilių sieros izotopų santykio matavimo rezultatai gauti paveikus junginius 248 nm bangos ilgio spinduliuote

Šio eksperimento rezultatai suteikia daugiau informacijos kuriant modelį paaiškinantį sieros reakcijas atmosferoje, dėl kurių gaunami atitinkami rezultatai. Grįžtant prie atmosferos aerozolių tyrimų, juose buvo pastebėta, kad nuo masės nepriklausomus santykius turintys aerozoliai dažniausia yra itin maži ir susidarę konversijos iš dujų proceso metu.[18]. Stambios dalelės dažniausia turi izotopų santykius artimus jūros vandeniui, o didesni ^{33}S kiekiai ateina tik dėl mažesnių dalelių kaupimosi ant jų paviršiaus. Tai duoda pagrindą manyti kad būtent dujinės būsenos sieros junginiai, dalyvaujantys fotocheminėse reakcijose įgauna nuo masės nepriklausomus izotopų santykius [16].

Ištirus atmosferos aerozolius, gauti rezultatai atvaizduoti grafike:



22 pav. Atmosferos aerozolių sieros izotopų santykio nuokrypis. Atvaizduotas nuo masės priklausomas izotopų santykis (linija) ir ištyrus aerozolius gauti sieros izotopų masių santykiai.

2. Tyrimo metodika

Tyrimas buvo atliekamas keliais etapais Fizikos institute, Masių spektrometrijos Laboratorijoje. Darbą sudaro trys pagrindinės dalys:

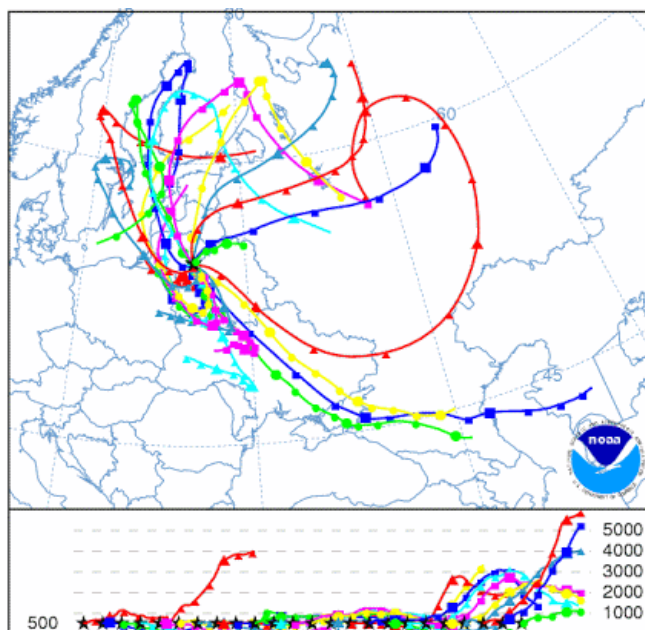
- Bandinių ėmimas – atliktas Fizikos institute, siurblio koordinatės: 54.643465, 25.182954;
- Bandinių paruošimas – atliktas Fizinių ir Technologijų Mokslų centre;
- Matavimo darbai – atlikti Fizinių ir Technologijų Mokslų centre;

Bandinių ėmimas

Bandiniai imami filtruojant žemutinės atmosferos orą, siurbiu Digital DH-77. Filtravimas vidutiniškai truko 72 valandas. Vidutinis oro srautas – 500 l/min. Bandiniai buvo renkami atsižvelgiant į atmosferos oro srautų prognozes. Prieš pradėdant oro filtravimą, atmosferos oro srautai buvo modeliuojami HYSPLIT modeliu [22]. Modeliavimo parametrai:

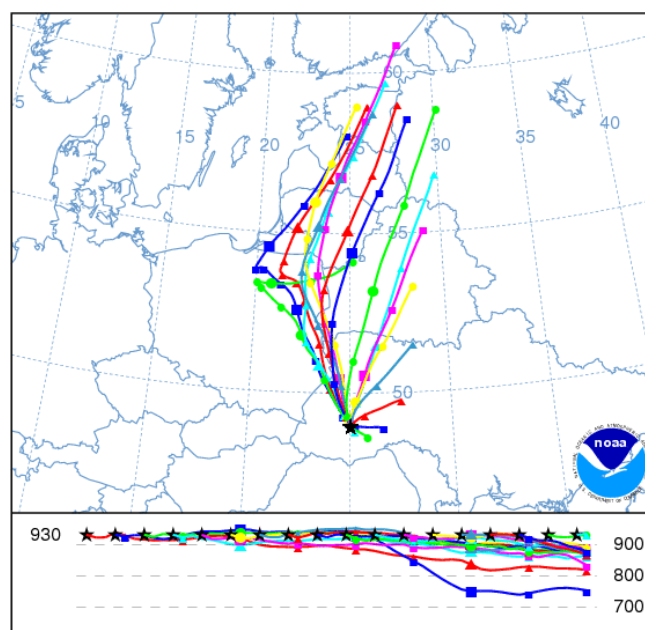
1. Laikas – 72 valandos
2. Naujas taškas kas 3 valandas
3. Pradinis aukštis – 100 metrų

Modeliuojant siekėme surasti trajektorijas, kuriomis iki filtro atkeliautų aerozoliai. Remiantis gautu rezultatu nusprendėme, ar pradėti filtravimą ar laukti palankesnio laiko.



23 pav. Pietinė pernaša, kai oro srauto kryptis kito per stipriai. Apačioje atvaizduojamas aukštis, į kurį pakyla dalelės. 2016 metų Vasario 1 dienos prognozė.

Tinkamomis, laikydavome sąlygas, kai trajektorija stipriai (daugiau nei 30°) nesikeisdavo, ir gautuose filtruose būtų surenkami aerozoliai atkeliavę iš tos pačios geografinės vietovės, pageidaujama, iš kuo toliau. Tiriant tokius bandinius tikimasi pastebėti stabilių sieros izotopų santykių skirtumus bandiniuose, priklausomai nuo jų kilmės vietovės.



24 pav. Pietinė pernaša, kai oro srauto kryptis kito pakankamai mažai. Apačioje atvaizduojamas aukštis, į kurį pakyla dalelės. 2016 metų Vasario 18 dienos prognozė.

Bandinių paruošimas

Seniau atliktame eksperimente buvo naudojama ši metodika: Filtruojant gauti 150 mm skersmens filtrai sukarpomi į keturias dalis, kiekviena iš jų patalpinama į stiklinę su 50 ml distiliuoto vandens. Stiklinės tuomet 30-čiai minučių patalpinamos į ultragarsinę vonelę, kur visos filtro nuosėdos perkeliamos į distiliuotą vandenį, Distiliuotas vanduo su jame esančiomis nuosėdomis filtruojamas, taip šalinant stambias nuosėdas ir šiukšles. Po pirminio filtravimo, vandenyje lieka sieros aerozoliai ir kitos smulkios dalelės bei tirpios medžiagos. Mus dominanti siera yra vandenilio sulfato pavidale ir iš jos pirmiausia reikia gauti nuosėdas, po to jas perkelti ant membraninio filtro. Į 50 ml vandens, įlašinama 3 ml, 25% BaCl₂ tirpalo. Pateikta lygtis aprašo mus dominančių jonų sąveiką su BaCl₂ tirpale:



Esant pakankamam sieros ir bario kiekiui tirpale galėtų būti stebimos baltos nuosėdos, susidarančios reaguojant bario chloridui su vandenilio sulfatu. Šiuo atveju nuosėdos nebuvo pastebimos. Tirpalas su BaSO₄ filtruojamas membraniniu filtru, kad sieros junginiai liktų šiame filtre. Membraniniai filtrai yra 20-24 valandas džiovinami žemoje temperatūroje. Taip užtikrinama kad jokie reikalingi junginiai nepasišalina iš filtro. Išdžiovintas bandinys yra patalpinamas į alavo apvalkalą ir vėliau yra analizuojamas masių spektrometru. Pagrindinis šio perkėlimo tikslas – sumažinti pašalinių organinių junginių kiekį bandinyje. Deginant organines medžiagas susidaro anglies dioksidas, kuris nusėda tolimesniame filtre bei chromatografinėje kolonėlėje, bei trukdo sierai patekti į masių spektrometrą. Tai įtakoja gaunamus rezultatus.

Ištyrus bandinius paruoštus šiuo metodu nebuvo aptiktas sieros signalas, taigi ieškant priežastingumo nusprendėme išbandyti patį bandinių ruošimo metodą, paruošdami bandinių imitaciją. Remiantis seniau atliktais tyrimais [23], pagal Preiloje paimtus bandinius buvo apskaičiuota, kad ore Lietuvoje yra apie 0,72 mikrogramų SO₄ aerozolių viename kubiniame metre oro. Atsižvelgiant į tai, kad Vilniuje oras yra labiau užterštas sieros junginiais, bet dalis jų nenusėda filtre, darėme prielaidą, kad mūsų imtuose bandiniuose, filtruojant orą 72 valandas 500 l/min srautu, bus bent 0,00108 gramų sieros iš aerozolių. Jeigu patalpinę šį sieros kiekį į bandinį aptiksime sieros signalą, metodas yra tinkamas.

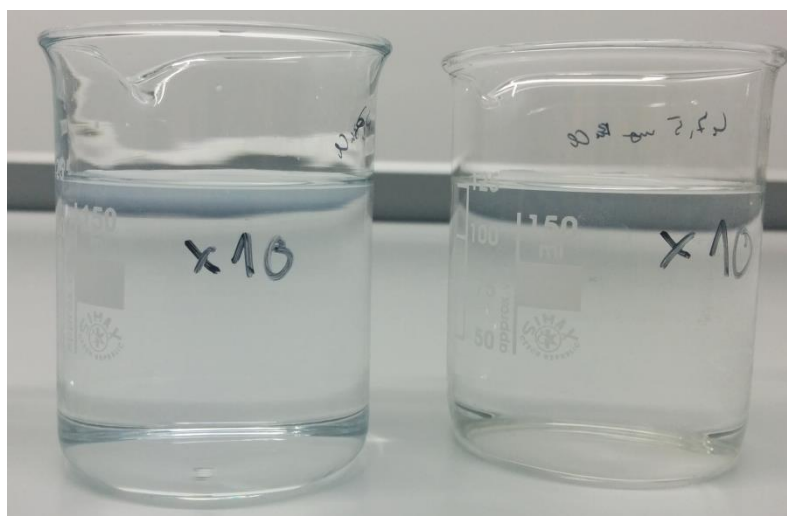


25 pav. Bandinių imitacijos tirpalas, kuriame yra 0,00108 g sieros. Nuosėdos nestebimos.

Buvo paruošti 6 bandiniai:

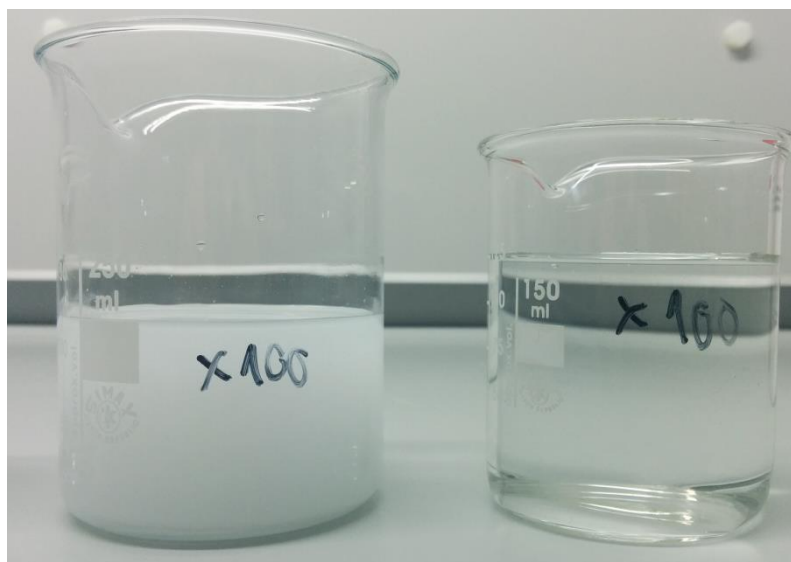
2 bandiniai, kuriuose būtų ne daugiau nei 0,00108 gramų sieros. Šie bandiniai buvo ruošiami į 100 ml 25% BaCl tirpalą įlašinant sieros rūgštis. Į 100 ml BaCl tirpalo buvo įlašinta 0,6 μ l sieros rūgštis. Nuosėdos nebuvo pastebėtos plika akimi.

Skirtingai nei prieš tai naudotame metode, buvo pasirinkta naudoti BaCl perteklių lyginant su moliniu sieros rūgštis kiekiu, kad sureaguotų visa siera. BaCl yra tirpus vandenyje ir filtruojant membraniniu filtru, kurio porėtumas yra 0,43 μ m, jame pasiliks tik BaSO₄ dalelės, kurioms sulaikyti pakanka 10-16 μ m porėtumo filtrų. [24]. Sekantys du bandiniai buvo paruošti naudojant 10 kartų daugiau sieros. Šiuo atveju buvo stebimos baltos nuosėdos susidaranti lašinant sieros rūgštį.



26 pav. Bandinių imitacijos tirpalas, kuriame yra 0,0108 g (10 kartų daugiau nei realiame bandinyje) sieros. Nuosėdos pastebimos tirpalo paviršiuje.

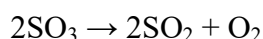
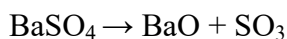
Trečia bandinių grupė buvo du bandiniai, kuriuose sieros kiekis 100 kartų didesnis nei realiuose bandiniuose. Reakcija vyko itin sparčiai, aiškiai matomos BaSO₄ nuosėdos.



27 pav. Bandinių imitacijos tirpalas, kuriame yra 0,108 g (100 kartų daugiau nei realiame bandinyje) sieros. Dešinėje pusėje, BaSO₄ nuosėdos. Kairėje pusėje BaCl tirpalas be sieros rūgšties.

Matavimai

Sieros izotopų santykiai buvo matuojami elementiniu analizatoriumi sujungtu su izotopų santykio masių spektrometru. Paruošti bandiniai, kurie yra patalpinti į alavo kapsules yra deginami elementinio analizatoriaus krosnelėje 1020 °C temperatūroje. Deginimo metu taip pat sudaromas aukštas deguonies srautas, dėl kurio, BaSO₄ yra paverčiamas į sieros dioksidą. Deginimo reaktoriuje vyksta šios reakcijos:



Siekdami išvengti bandinių taršos, paruošėme naują reaktorių (28 pav.).



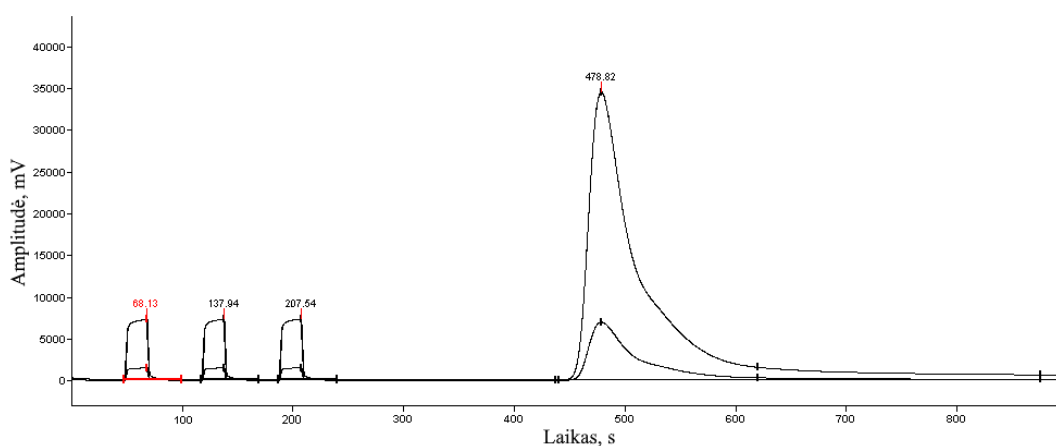
28 pav. Užpildyta kolonėlė sieros izotopų santykio matavimui. Nuo apačios – 50mm kvarco vilnos, 110 mm elektrolitinio vario vielučių, 0,3 mm skersmens, 10 mm kvarco vilnos, 50mm volframo oksido, 10 mm kvarco vilnos.

Iš deginimo kameros, dujos patenka į redukcijos kamerą, kur pašalinamas deguonies perteklius. Nors bandinys prieš tai yra džiovinamas, bet pirolizės metu vis tiek susidaro vandens garų, kurie turi būti pašalinami. SO_2 reaguojant su vandens garais susidarytų sieros rūgštis, kuri stipriai kenkia eksperimento įrangai. Dėl šios priežasties, visame redukavimo procese negali būti metalinių detalių, kurias galėtų ėsdinti sieros rūgštis. Tai pasiekama, plieninius vamzdelius, skirtus anglies, azoto ir vandenilio tyrimams pakeičiant tefloniniais vamzdeliais.

Vanduo taip pat neigiamai įtakoja jonizacijos procesą, nes esant jam, gali vykti tiriamų dujų protonacija, o tai kenktų rezultatų tikslumui. Vandens garai šalinami Nafiono vamzdelių pagalba. Šių vamzdelių pagrindas yra fluorinti polimerai, kurie veikia kaip pusiau laidži membrana. Vanduo per ją pasišalina, o visi kiti pirolizės produktai lieka nešančiose dujose. Pašalinus vandenį, viskas patenka į dujų chromatografą, kur dėl skirtingos molekulių sąveikos su chromatografo sienelėmis ir nešančiomis dujomis yra atskiriami skirtingi junginiai. Šiuo atveju atskiriama CO_2 , N_2 ir SO_2 . Po to viskas yra jonizuojama elektronais ir analizuojama magnetinio sektoriaus analizatoriumi. Per visą

sistemą tiriamas dujas neša helio dujos, kurių srautas juda 120 mL/min greičiu ir yra tiekiamas iš išorinio dujų baliono.

Su paruoštomis bandinio dujomis į jonizacijos šaltinį leidžiamos ir etaloninės dujos, kurių izotopų santykis yra žinomas ir tiriamo bandinio izotopų santykis yra skaičiuojamas atsižvelgiant į etaloninių dujų izotopų santykį. Iš jonizacijos šaltinio, jonizuotos dujos magnetinio sektoriaus analizatoriuje lekia skirtingomis trajektorijomis ir priklausomai nuo savo masės patenka į atitinkamas detektoriaus Faradėjaus taures. Detektoriuose sukuriama įtampa, kuri registruojama analoginės elektronikos, taip sukuriant signalą. Signalas siunčiamas į kompiuterį kur yra apdorojama informacija ir realiu laiku pateikiami spektrai.



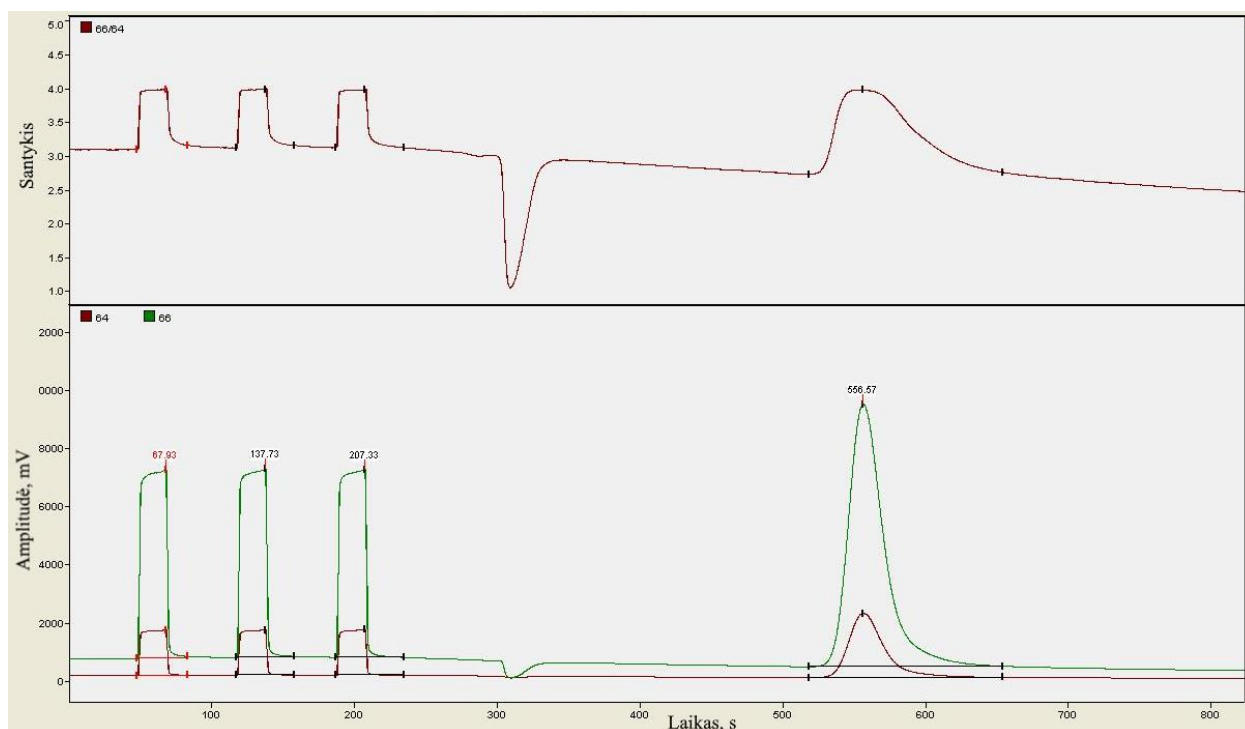
29 pav. IAEA S-4 etalono masių spektras. Pirmosios trys smailės atspindi etaloninių dujų impulsus.

Ketvirtoji smailė yra bandinio dujos.

Gautuose izotopų masių santykio spektruose pirmosios trys smailės atspindi etalonines dujas. Etaloninių dujų izotopų santykis skaičiuojamas pagal „IAEA S-4“ etaloną kurio $\delta^{34}\text{S}$ yra 16,9‰. Etalono bandinio matavimų spektras pateiktas 29 pav.

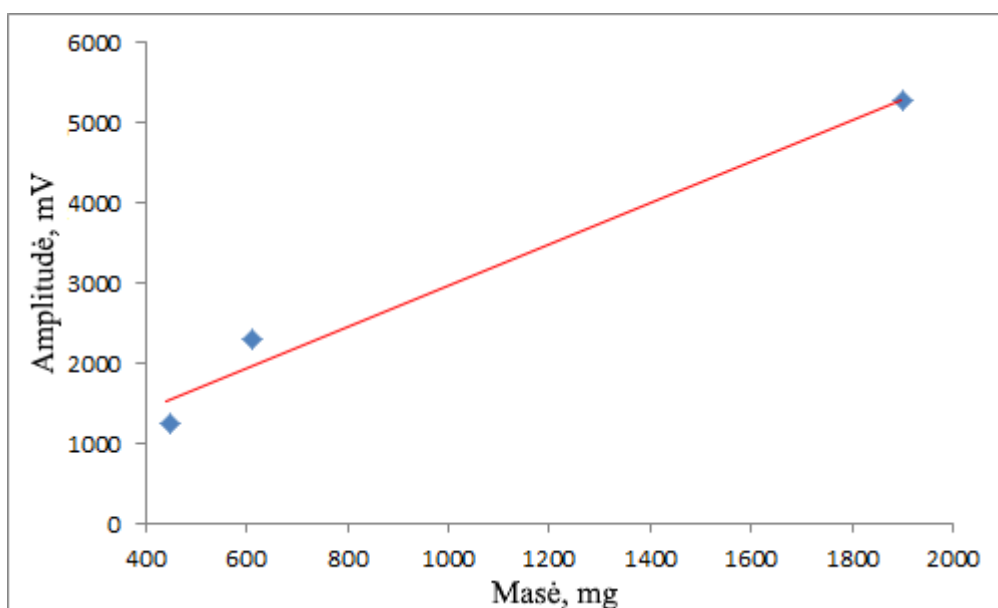
3. Rezultatai

Atliekant pirmuosius matavimus, naudojome organinį sieros junginį BBOT su žinomu sieros kiekiu (7%).



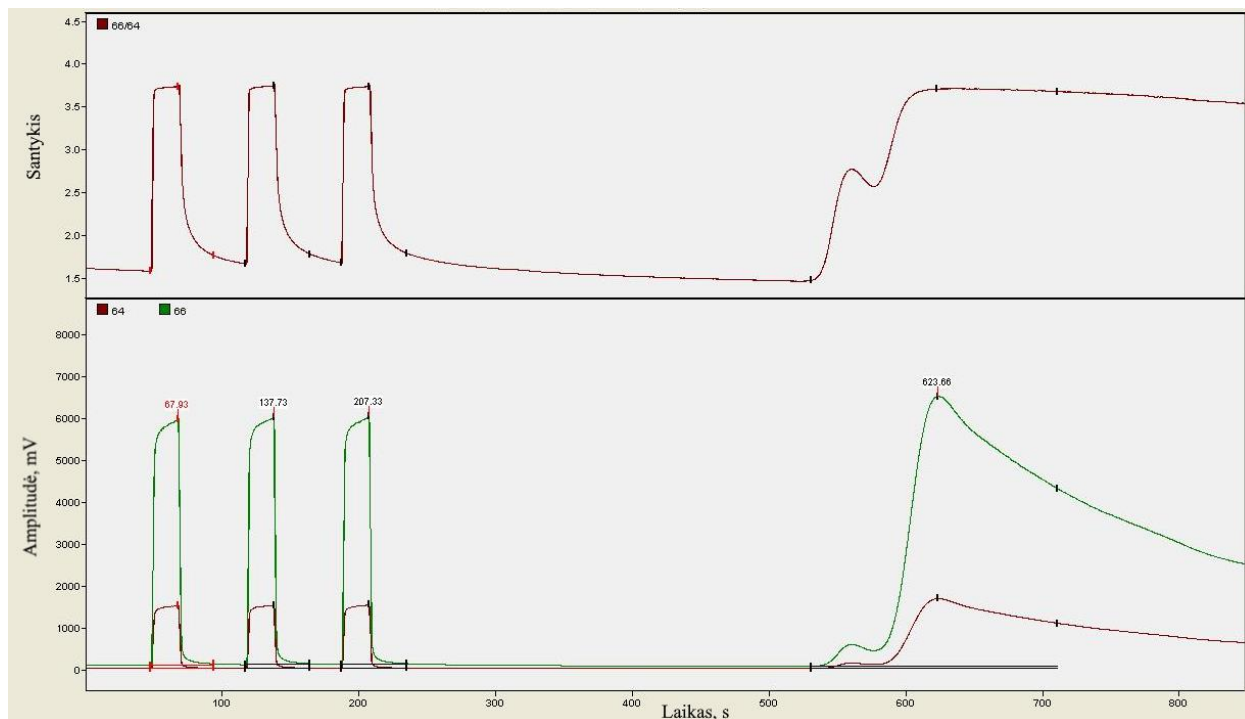
30 pav. Organinio bandinio su žinoma sieros dalimi masių spektras. Bandinio masė: 692 μg , amplitudė: 2206 mV. Viršutinis spektras – $^{34}\text{S}/^{32}\text{S}$ santykis.

Viso buvo išmatuoti 3 tokio tipo bandiniai, siekiant patikrinti spektrometro teikiamų rezultatų nuoseklumą. Gauti rezultatai buvo patenkinami, pagal juos teigiame, kad spektrometras teikia tinkamus duomenis.



31 pav. Pirmųjų bandinių amplitudė ir bandinio masės santykis.

Įsitikinusi, kad spektrometras teikia nuoseklius rezultatus, išbandėme BaSO₄ bandinį. Į analizatorių patalpinome 3 grupės bandinio dalį, norėdami įsitikinti, kad bus užfiksuotas šios medžiagos spektras. Patalpinome apie 2000 mg gryną BaSO₄ nuosėdų alavo kapsulėje ir užfiksavome spektrą, pateiktą 34 pav.



34 Pav. Gryno BaSO₄ bandinio masių spektras.

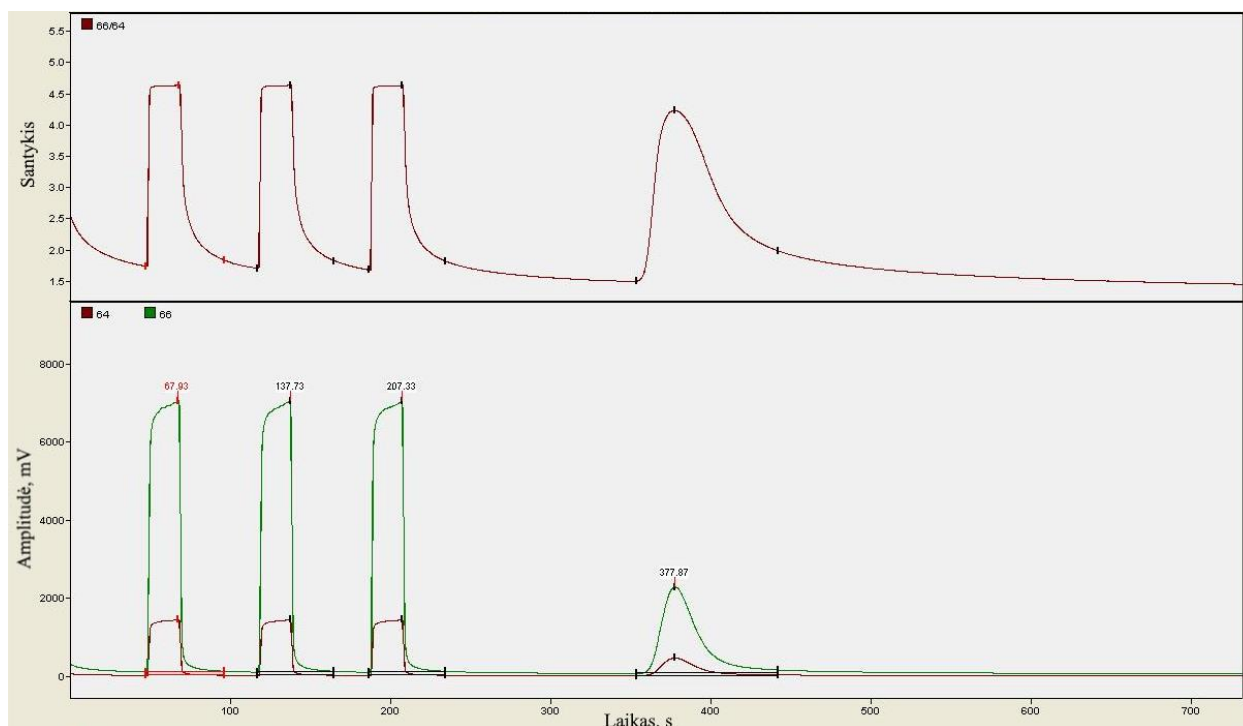
Šis matavimas parodė, kad grynas BaSO₄ nėra tinkamas tyrimui mūsų turima įranga. Yra trys pagrindinės to priežastys:

1. Matomi du maksimumai – pirminis maksimumas stebimas, kai alavo kapsulė sudega ir kartu su ja sudega dalis BaSO₄ bandinio. Pirminei intensyviai reakcijai pasibaigus, nusilpsta ir SO₂ išsiskyrimas. Vėliau bandiniui įkaitus iki 1020°C reakcija vėl spartėja, bet vyksta nepakankamai greitai.
2. Iš viršutinės spektro dalies, kur atvaizduojamas sieros izotopų santykis, matome, kad į detektorių atkeliaujančių jonų masių santykis taip pat kinta. Dėl palyginus lėtos reakcijos vyksta frakcionavimas ir lengvesni sieros atomai reaguoja greičiau, taigi ³⁴S/³²S santykis mažėja.
3. Kadangi pati BaSO₄ medžiaga yra nedegi, mūsų paruoštame reaktoriuje liko nesudegusios medžiagos, kuri kenktų tolesniems matavimams, tai matoma ir iš lėtai krentančios amplitudės.

Dėl reaktoriaus taršos dėl BaSO₄ liekanos, atliekant tolimesnius matavimus, visuomet buvo stebimas šio bandinio fonas, taigi nusprendėme paruošti naują reaktorių prieš tiriant bandinius.

Siekdami išvengti prieš tai aprašytos situacijos, BaSO_4 miltelius sumaišėme su V_2O_5 milteliais. Vanadžio oksidas žymiai paspartina reakciją ir reaktoriuje bario sulfatas sudega beveik iškart. Tai leidžia stebėti daug tikslesnį izotopų santykį, bei išvengti taršos.

Iš pradžių tyrėme jau paruoštus BaSO_4 miltelius, juos sumaišę su V_2O_5 santykiu 1:15. Gautų spektrų smailių forma buvo panaši į organinio bandinio spektrą, taigi matome jog vanadis pakankamai paspartino reakciją ir bario sulfatas sudegė pilnai.



33 pav. BaSO_4 ir V_2O_5 mišinio santykiu 1:15 masių spektras.

6 lentelė. Sieros izotopų santykio matavimai, kuomet gauti rezultatai, naudojant BaSO_4 ir V_2O_5 , santykiu 1:15.

| Bandinio nr. | Bandinio masė, mg | Amplitudė 64, mV | Amplitudė 66, mV | $\delta^{34}\text{S}$ santykis, ‰ |
|--------------|-------------------|------------------|------------------|-----------------------------------|
| 1 | 0,3 | 274 | 1338 | 14,4 |
| 2 | 0,6 | 65 | 316 | 15,1 |
| 3 | 0,7 | 109 | 536 | 15,3 |
| 4 | 1,2 | 312 | 1529 | 15,1 |
| 5 | 1,4 | 452 | 2215 | 14,7 |
| 6 | 1,6 | 256 | 1254 | 14,8 |
| 7 | 3,2 | 1523 | 7465 | 15 |
| Vidurkis | | | | 14,9±0,3 |

Dėl mišinio nehomogeniškumo, beveik neįmanoma tiksliai įvertinti kiek BaSO_4 pateks į bandinį, todėl stebimas nenuoseklumas rezultatuose.

Įsitikinus, kad BaSO_4 matavimai yra sėkmingi naudojant vanadžio oksidą, perėjome prie savo ruožto bario chlorido. Maišėme santykiu 1:10, dėl mažesnės sieros koncentracijos bandinyje.

7 lentelė. Sieros izotopų santykio matavimai BaSO_4 ir V_2O_5 mišinyje, esant santykiu 1:10. BaSO_4 gautas laboratorijoje sumaišius sieros rūgštį su bario chloridu.

| Bandinio nr. | Bandinio masė, mg | Amplitudė 64, mV | Amplitudė 66, mV | $\delta^{34}\text{S}$ santykis, ‰ |
|--------------|-------------------|------------------|------------------|-----------------------------------|
| 1 | 0,4 | 64 | 314 | 11,2 |
| 2 | 0,7 | 324 | 1581 | 9,3 |
| 3 | 0,9 | 236 | 1281 | 9,3 |
| 4 | 1,1 | 227 | 1108 | 9,4 |
| 5 | 1,2 | 339 | 1654 | 9,6 |
| 6 | 1,2 | 325 | 1582 | 9,4 |
| 7 | 1,3 | 657 | 3203 | 9 |
| 8 | 1,7 | 557 | 2713 | 9,4 |
| Vidurkis | | | | 9,6±0,7 |

Iš 6 ir 7 lentelių matome, kad sieros izotopų santykis yra skirtingas sieroje esančioje pirktiniame bario sulfate ir sieroje iš sieros rūgšties. Iš sieros izotopų santykio skirtumo tose dviejose medžiagose galime teigti, kad minėtose medžiagose sieros prigimtis yra skirtinga.

Iš 34 ir 35 pav. pateiktų spektrų matome, kad bario sulfatas tinkamas tyrimams tik naudojant papildomą katalizatorių. Norint pilnai sudeginti bandinį, reikalingas didelis kiekis katalizatoriaus. Atsižvelgiant į tai, kad turima įranga tiriamų bandinių matmenys negali viršyti net 5 milimetrų skersmens, ruošiant bandinius, juose turi išlikti didelė dalis sulfatų ir jie turi būti itin gerai koncentruoti.

Tai apsunkina sieros tyrimus aerozoliuose. Pirminio filtro į kurį tiesiogiai surenkami aerozoliai tirti beveik neįmanoma, nes ten sieros koncentracija, atsižvelgus į pašalines surenkamas medžiagas bei filtrą, yra per maža, kad siera būtų aptinkama tiesiog deginant filtrą, kurio tik maža dalis gali būti tiriama vienu metu. Pašalinės medžiagos taip pat įtakoja gaunamus rezultatus.

Dėl šių priežasčių naudojama sulfatų perkėlimo į bario sulfatą metodika. Organinių bandinių tyrimo metu su šia problema nesusiduriama, nes organinės medžiagos 1020°C temperatūroje puikiai dega ir be katalizatorių.

4. Išvados

Nustatyta, kad norint matuoti sieros izotopų santykį sulfatuose iš aerozolių dalelių, reikalingas sulfatų perkėlimas į bario sulfato nuosėdas. Šiame darbe nustatytos sąlygos, kurioms esant galima išmatuoti sieros izotopų santykį bario sulfate, taigi ir aerozolio dalelėse.

Nustatyta, kad BaSO_4 yra sunkiai tirinama medžiaga, todėl ją būtina deginti naudojant katalizatorių V_2O_5 .

Patikrinta ir įsisavinta bandinių ruošimo metodika, perkeliant bandinyje esančią sierą į bario sulfato nuosėdas, kuri bus naudojama tiriant pagal oro prognozes surinktų aerozolių sulfatus.

Išmatuotos sieros izotopų santykio vertės sieros rūgštyje ir komerciškai prieinamame bario sulfate. $\delta^{34}\text{S} = 9,6 \pm 0,7 \text{ ‰}$ (sieros rūgštyje), $\delta^{34}\text{S} = 14,9 \pm 0,3 \text{ ‰}$ (bario sulfate). Skirtingos izotopų santykio vertės rodo, jog minėtų medžiagų kilmė yra skirtinga.

Skirtingai nei BaSO_4 bandiniuose, sieros izotopų santykio vertės organiniuose junginiuose gali būti matuojamos nenaudojant katalizatoriaus.

5. Literatūros sąrašas

- [1] R. Graham Cooks. *Ion Trap Mass Spectrometry, Department of Chemistry Purdue University* (December 1997)
- [2] J. Kathleen Lewis, Jing Wei, and Gary Siuzdak. Matrix-assisted Laser Desorption/Ionization Mass Spectrometry in Peptide and Protein Analysis, *Encyclopedia of Analytical Chemistry* R.A. Meyers (Ed.) pp. 5880–5894
- [3] E. Uggerud, S. Petrie, D. K. Bohme, F. Turecek, D. Schröder, H. Schwarz, D. Plattner, T. Wytttenbach, M. T. Bowers, P. B. Armentrout, S. A. Truger, T. Junker, G. Suizdak, Mark Brönstrup., *Topics in Current Chemistry: Modern Mass Spectroscopy*, pp. 1-302, 225. *Springer-Verlag* (Berlin 2003)
- [4] Greenwood, N. N.; & Earnshaw, A. *Chemistry of the Elements* (2nd ed.), Oxford:Butterworth-Heinemann. ISBN 0-7506-3365-4 (1997)
- [5] Stefan Franzen. *Environmental Chemistry, The Sulfur Cycle*, Adam Mickiewicz University (2008)
- [6] Schlesinger, W.H. *Biogeochemistry an analysis of global change*, 2nd edition: Academic Press, San Diego, California (1997)
- [7] Nobuyiuki Nakai, Mead Leroy Jensen. *Sources of atmospheric sulfur compounds*, Department of Earth Sciences, Faculty of Science, Nagoya University, *Geochemical Journal*, Vol. , pp 199 to 210 (December 15 1967)
- [8] Robert R. Seal. *Sulfur Isotope Geochemistry of Sulfide Minerals*, U.S. Geological Survey (2006)
- [9] Shuhei Ono, Boswell Wing, David Johnston, James Farquhar, Douglas Rumble. *Mass-dependent fractionation of quadruple stable sulfur isotope system as a new tracer of sulfur biogeochemical cycles* (January 2006)
- [10] R. P. Turco, P. Hamill, O, B, Toon, R. C. Whitten, C. S. Kiang. *A One-Dimensional Model Describing Aerosol Formation and Evolution in the Stratosphere: I . Physical Processes and Mathematical Analogs*. (April 1979)
- [11] Ann-Lise Normana, Kurt Anlauf, Katherine Hayden, Bruce Thompson, Jeffrey R. Brook, Shao-Meng Li, Jan Bottenheim. *Aerosol sulphate and its oxidation on the Pacific NW coast: S and O isotopes in PM2.5* (September 2005)

- [12] W. Meier-Augenstein *Applied gas chromatography coupled to isotope ratio mass spectrometry*
- [13] The Azimuth Project Sulfur cycle
<http://www.azimuthproject.org/azimuth/show/Sulfur+cycle> Žiūrėta 2015.01.18
- [14] Sulfur isotope variability of oceanic DMSP generation and its contributions to marine biogenic sulfur emissions
<http://www.pnas.org/content/109/23/9012/F3.expansion.html> Žiūrėta 2015.01.18
- [15] A. W. Castleman, Jr. H. R. Munkelwitz, B. Mantowitz. *Isotopic studies of the sulfur component of the stratospheric aerosol layer*. Brookhaven National Laboratory, Upton, New York 11973, USA (July 1973)
- [16] Alvaro B. Romero and Mark H. Thiemens. *Mass-independent sulfur isotopic compositions in present-day sulfate aerosols* (April 2003) *Journal of geophysical research*, vol 108, no D16
- [17] James Farquhar, Joel Savarino, Sabine Airieau, and Mark H. Thiemens. *Observation of wavelength-sensitive mass-independent sulfur isotope effects during SO₂ photolysis: Implications for the early atmosphere* (December, 2001) *Journal of geophysical research*, vol 106, no E12, p 32829 - 32839
- [18] Charles F. Clement, Ian J. Ford. *Gas-to-particle conversion in the atmosphere: I. Evidence from empirical atmospheric aerosols* (July 1998)
- [19] World Meteorological Organization *Greenhouse Gas Bulletin* (September 2014)
- [20] J. T. Kichl, T. L. Schneider, P. J. Rasch, and M. C. Barth. *Radiative forcing due to sulfate aerosols from simulations with the National Center for Atmospheric Research Community Climate Model, Version 3* (January 20, 2000) *Journal of geophysical research*, vol 105, no. D1, p 1441-1457,
- [21] C. Y. Chang, J. C. H. Chiang, M. F. Wehner, A. R. Friedman, R. Reudy. *Sulfate Aerosol Control of Tropical Atlantic Climate over the Twentieth Century* (December 2010) *Journal of climate* vol. 24, p 2540 to 2554.
- [22] HYSPLIT - Hybrid Single Particle Lagrangian Integrated Trajectory Model
<http://ready.arl.noaa.gov/HYSPLIT.php>
- [23] m. d. Dalia Jasinevičienė, darbų vadovė vyr. m. d. Raselė Girgždienė vyriaus. m. d. Kęstutis Kvietkus vyr. m. d. Jonas Šakalys m. d. Darius Valiulis m. d. Jelena Andriejauskienė inž. Stanislava Žukienė inž. Laima Burneikaitė.

Tolimųjų Oro Teršalų Pernašų Iš Kitų Valstybių Poveikio Bendram Lietuvos Oro Baseino Užterštumo Lygiui Ir Radiologinės Aplinkos Bei Atmosferos Užterštumo Radionuklidais Lietuvoje Įvertinimas. 2013 m. 15 psl.

[24] Heraeus filtrų katalogas

https://www.heraeus.com/media/media/hqs/doc_hqs/products_and_solutions_8/plates/Glass_Filter_Discs_EN.pdf Žiūrėta 2016.05.03

Santrauka

Antanas Burneika

Stabilių sieros izotopų santykio matavimai

Šiame darbe aptariamas sieros ciklas atmosferoje, sieros kelias biologiniuose procesuose, sieros junginių įtaka atmosferos aerozoliams, aerozolių įtaka klimatui.

Pagrindinis darbo tikslas buvo praktiškai išbandyti sunkiai tiriamų sieros izotopų santykio aplinkos bandiniuose tyrimo metodiką, sierą perkeliant į bario sulfato nuosėdas. Darbo tikslui pasiekti buvo suformuluoti sekantys uždaviniai: Surinkti oro pernašų prognozę, ir ja remiantis imti aplinkos aerozolių mėginių bandinius; išmatuoti sieros izotopų santykį bario sulfate ir sieros rūgštyje; įvertinti katalizatoriaus įtaką sieros izotopų santykio matavimui.

Nustatyta, kad sieros izotopų santykio vertės organiniuose junginiuose gali būti matuojamos nenaudojant katalizatoriaus. BaSO_4 yra sunkiai tirinama medžiaga, todėl ją būtina deginti naudojant katalizatorių V_2O_5 . Išmatuotos sieros izotopų santykio vertės sieros rūgštyje ir komerciškai prieinamame bario sulfate: $\delta^{34}\text{S} = 9,6 \pm 0,7 \text{ ‰}$ (sieros rūgštyje), $\delta^{34}\text{S} = 14,9 \pm 0,3 \text{ ‰}$ (bario sulfate). Skirtingos izotopų santykio vertės rodo, jog minėtų medžiagų kilmė yra skirtinga.

Norint matuoti sieros izotopų santykį sulfatuose iš aerozolių dalelių, reikalingas sulfatų perkėlimas į bario sulfato nuosėdas. Šiame darbe nustatytos sąlygos, kurioms esant galima išmatuoti sieros izotopų santykį bario sulfate, tuo pačiu ir aerozolio dalelėse.

Summary

Antanas Burneika

Stable sulfur isotope ratio measurements

This work describes sulfur cycle in the atmosphere, sulfur exchanges in biological processes, influence of sulfur compounds to atmospheric aerosol formation, sulfur aerosol impact on climate.

The main aim of this work was to practice sulfur isotope ratio measurement methodology of environmental samples, by transferring sulfur from environmental oxides and sulfuric acid to the form of barium sulfate. Main objectives were: to collect atmospheric transport forecast, and to collect aerosol samples according to those forecasts; measure the sulfur isotope ratio of barium sulfate and sulfuric acid; measure the sulfur isotope ratio of barium sulfate to assess the influence of the catalyst used in sulfur isotope ratio measurement.

It was found that sulfur isotope ratios can be measured in organic samples without using a catalyst. It is difficult to measure sulfur isotope ratios in BaSO₄ because of its difficult combustion, and therefore it is necessary to use a catalyst, for example V₂O₅. Measured sulfur isotope ratio values of the sulfuric acid and commercially available barium sulfate were: $\delta^{34}\text{S} = 9.6 \pm 0.7 \text{ ‰}$ (sulfuric acid), $\delta^{34}\text{S} = 14.9 \pm 0.3 \text{ ‰}$ (barium sulfate). Different isotope ratio values indicate that the origin of sulfur in said materials is different.

In order to measure the sulfur isotope ratio of sulfates of aerosol particles it is required to transfer sulfates to the form barium sulfate. This work lays out the conditions under which you can measure the sulfur isotope ratio of barium sulfate, which can be made from sulfur in aerosol particles.