

УДК 551.510

Влияние ионизирующего излучения на образование наночастиц в атмосфере

В. В. СМОРНОВ, А. В. САВЧЕНКО

*Институт экспериментальной метеорологии, ГУ НПО “Тайфун”,
проспект Ленина, 82, Обнинск 249038 (Россия)**E-mail: vsmirnov@obninsk.ru*

(Поступила 21.12.04)

Аннотация

Экспериментально оцениваются ресурсы реальной атмосферы на шести контрольных площадках в полярном, горном, аридном и других регионах с позиции ион-стимулированного синтеза аэрозольных частиц. Предварительно обеспыленный воздух ионизировался излучением изотопа плутоний-239 при силе тока ионизации, равной 1 мкА. При физическом верхнем пределе выхода конденсированных продуктов радиолиза, равном 25–40 молекул на 100 эВ поглощенного излучения, достигнуты значения 5–10 молекул/100 эВ в зависимости от времени облучения и состояния приземного воздуха.

ВВЕДЕНИЕ

Эффекты формирования устойчивых аэрозольных частиц в ионизированном воздухе впервые наблюдали при добавлении к обычному воздуху ряда органических газов, в частности, ацетилен, бензола (см. [1]). При содержании этих примесей $M_g = (10^{-1}-1)$ млн⁻¹ выход аэрозоля $M_a = 10$ мг/м³. Но уже при концентрациях (10^2-10^3) млн⁻¹ имело место насыщение $M_a = 40-50$ мг/м³.

В 1960–1990 гг. стали поступать сообщения о фактах формирования частиц нелетучего конденсата (более общее название “радиолитический аэрозоль” (РА)) при ионизации воздуха, очищенного от посторонних газовых и аэрозольных примесей. Таковы опыты с применением α -излучающих изотопов торона-220 [2, 3], актинона-214 [4], полония-210 [5, 6], радона [7] и плутония-239 [3, 8], β -излучающих изотопов таллия-204 [9] и стронция-90 [10, 11], рентгеновского излучения 250 кэВ [9], пучков электронов [12], УФ-излучения [13, 14] и др. (см. [1]).

Постепенно сложилось мнение (см., например, [15–18]) о геофизической значимости ион-стимулированного механизма генерации

аэрозоля, в частности, для более полного учета последствий ядерных катастроф. Так, по данным [8], при энерговыкладах ионизирующей радиации в приземный воздух порядка $10^{11}-10^{12}$ эВ/см³, что характерно для зоны аварии Чернобыльской АЭС, концентрация радиолитического аэрозоля в зоне ионизации может достигать значений, сравнимых и превышающих уровень аэрозольного загрязнения в смогах.

Цель настоящей работы – экспериментальная оценка ресурсов приземного воздуха как источника аэрозольных частиц диаметром более 5 нм при его ионизации радиоактивным излучением. Поскольку существенный вклад в естественную ионизацию воздуха дают изотопы (радон, торон и др.), испускающие α -частицы с энергией порядка 5–7 МэВ, в экспериментах использовался ионизатор на основе нуклида плутоний-239 (средняя энергия излучения 5.4 МэВ).

ПРИБОРЫ И МЕТОДИКИ

Измерения проводились в условиях лесостепи (Украина, район Чернобыльской АЭС, июнь 1986 и 1987 гг.), высокогорья (Памир,

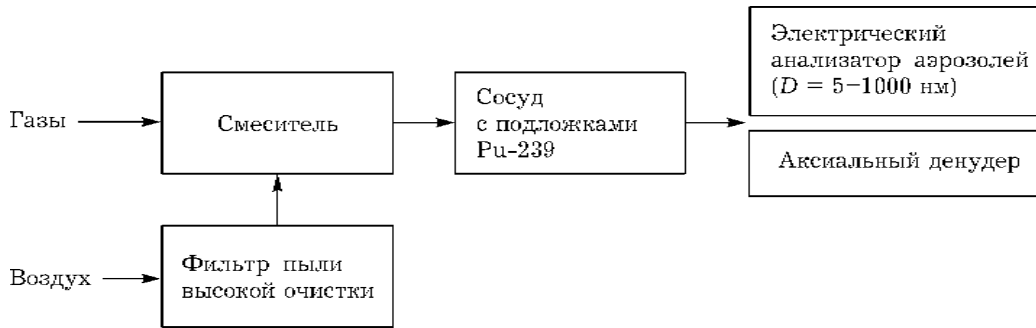


Рис. 1. Упрощенная схема экспериментального модуля для интенсивной ионизации воздуха.

3000 м, сентябрь 1989 г.), песчаной пустыни (южный Таджикистан, пос. Шаартуз, сентябрь 1989 г.), приполярного моря (Кольский залив, декабрь 1989 г.), лиственного леса и небольшого города (100 км юго-западнее Москвы, г. Обнинск, март–июнь 1986 г.). Методика эксперимента заключалась в измерении концентрации, дисперсного и химического составов аэрозолей, формируемых на выходе проточного ионизатора. На вход ионизатора поступал наружный воздух, предварительно очищенный от пыли.

Ионизатор (рис. 1) представляет собой цилиндрический бокс поперечным сечением 40 см^2 и длиной 10 см. На стенках бокса помещались шесть пластин изотопа Pu-239 общей активностью 400 мкКи. Сила тока ионизации I при нормальных атмосферных условиях составляла $(1 \pm 0.25) \text{ мкА}$. Усредненная по объему бокса $V = 400 \text{ см}^3$ интенсивность ионообразования $q_i = I/(Ve)$ не превышала $1.5 \cdot 10^{10} \text{ см}^{-3} \text{ с}^{-1}$, где e – заряд иона, равный $1.6 \cdot 10^{-19} \text{ Кл}$. Атмосферный воздух и контрольные газы поступали в смеситель и далее в ионизатор после тонкой очистки от фоновых аэрозольных частиц. Измерения дисперсности велись с помощью электрического анализатора аэрозолей модели 3030 фирмы Thermo-Systems Inc., USA.

Расход воздуха через ионизатор был равен расходу аэрозоля через электрический анализатор, так что минимальное время облучения составляло примерно 5 с. Увеличение времени облучения до 1000 с достигалось прекращением подачи воздуха в камеру на заданное время. Затем насос включался, и в течение нескольких секунд производилась запись сигнала ионного тока при заданном напряжении на сепараторе подвижностей ана-

лизатора. Измерения повторялись при ступенчатом изменении потенциала сепаратора от 20 до 11 000 В по числу градаций размеров аэрозоля (в данных опытах – 11 градаций).

Пробы воздуха и аэрозоля на выходе ионизатора отбирались также в газовый аксиальный денудер для последующего анализа методом высокоэффективной жидкостной хроматографии.

ОСНОВНЫЕ ПРОДУКТЫ ИОНИЗАЦИИ

Достаточно интенсивная биполярная ионизация обычного воздуха, как известно, приводит к изменениям ионного, аэрозольного и газового составов воздуха. В свою очередь, состояние воздуха оказывает влияние на выход продуктов радиолиза [1]. Поэтому для решения поставленной задачи необходимо иметь сведения об изменчивости выхода этих продуктов как функции метеорологических и других локальных факторов. В качестве исходных рассмотрим результаты измерений, проведенных с помощью ионизатора в условиях лесистой местности вблизи г. Обнинска.

Диаграмма на рис. 2 иллюстрирует состояние в ионизаторе газовых (озон, оксид и диоксид азота), ионных (легкие и средние ионы) и аэрозольных продуктов, сформированных при времени облучения около 6 с в пробах наружного воздуха. Для сопоставления приведены данные об этих же компонентах, усредненные для невозмущенного приземного слоя атмосферы, т. е. при естественной ионизации. Расчетные данные для нейтральных кластеров ионов будут обсуждаться ниже.

Согласно имеющимся представлениям (см., например, [15, 19, 20]), начальными продук-

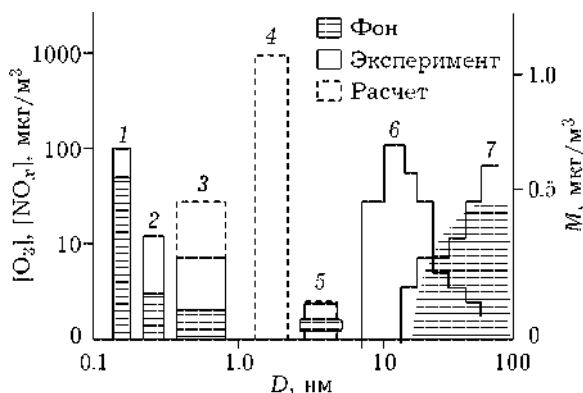


Рис. 2. Сопоставление массовых концентраций газов, ионов (M_{\pm}), нейтральных кластеров ($M_{n.c.}$) и аэрозолей (M_a) до и после интенсивной ионизации воздуха излучениями изотопа Pu-239 (активность 400 мкКи, сила тока ионизации 1 мкА, температура воздуха $(21 \pm 2)^\circ\text{C}$, относительная влажность $(60 \pm 10)\%$, давление (950 ± 30) гПа): 1 – O_3 , 2 – NO_x , 3, 5 – легкие и средние ионы соответственно, 4 – кластеры, 6, 7 – новый и фоновый аэрозоли соответственно; расчетные значения $M_{n.c.}$ и M_{\pm} получены по формулам (1) и (2).

тами ионизации воздуха являются молекулярные ионы (N_2^+ , O_2^+ , NO_x^+ , CO_2^+ , H_3O^+), а также некоторые газы (O , N , O_3 , NO_x и др.). Вследствие гидратации за время порядка и менее миллисекунды образуются легкие ионы, содержащие 3–5 молекул водяного пара. Основной характер образующихся связей – ион-дипольный, размер – порядка утроенного размера молекулы воды или другого лиганда. При времени жизни легкого иона порядка и более 1 с место центрального ядра занимают молекулы более сильных электроотрицательных газов и паров (в частности, оксиды азота, галогены и др.) и протоноакцепторные газы (водяной пар, некоторые кислоты).

При достаточной интенсивности ионизации в ходе ион-молекулярных реакций образуются также оксиды азота N_2O , NO_2 , NO и молекулы HNO_3 . При временах облучения ~ 1 с в атмосфере появляются ионные комплексы $\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n$, $\text{NO}_3^-\text{HNO}_3\text{H}_2\text{O}$, $\text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_m$ и др. [20]. Подвижность u_{\pm} этих ионов лежит в интервале $1\text{--}3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, а моды отрицательных и положительных легких ионов хорошо разрешаются спектрометром: $u_+ \sim 1.3 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$, $u_- \sim 1.6 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$.

Следуя [1, 15], будем считать, что в результате столкновения подобных разнополярных легких ионов формируется устойчивый

нейтральный комплекс или ионная пара диаметром порядка удвоенного диаметра легкого иона ($D_{\pm} \approx 1.5\text{--}2$ нм) и массой, равной массе 10–15 молекул воды. Комплекс имеет структуру диссоциированной молекулы азотной кислоты: $[\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n + \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_m]$ или $[\text{NO}_3^-(\text{H}_2\text{O})_n + \text{H}_3\text{O}^+(\text{H}_2\text{O})_m]$. Поскольку характер связи комплекса комбинированный (кулоновский плюс водородный), последний обладает всеми свойствами физического кластера, прежде всего устойчивостью.

Характерное время образования нейтральных кластеров $\tau_{n.c.}$ можно оценить, пренебрегая другими стоками легких ионов: $\tau_{n.c.} \approx (q_i \gamma_{n.c.})^{-1/2} = 0.3\text{--}0.5$ с, где $\gamma_{n.c.}$ – константа коагуляции частиц нанометрового размера, примерно равная $5 \cdot 10^{-10} \text{ см}^3/\text{с}$. В этих приближениях равновесные счетная и массовая концентрации нейтральных кластеров $N_{n.c.}$ и $M_{n.c.}$ в воздухе оцениваются как довольно существенные:

$$\begin{aligned} N_{n.c.} &\approx (q_i/\gamma_{n.c.})^{1/2} = 5 \cdot 10^9 \text{ см}^{-3}, \\ M_{n.c.} &\approx 2N_{n.c.}m_i \sim 1 \text{ мкг/м}^3 \end{aligned} \quad (1)$$

где m_i – масса легкого иона, приблизительно равная $(1\text{--}2) \cdot 10^{-22}$ г.

После столкновения нейтральных кластеров с легкими ионами образуются первичные средние ионы [1]. Их заряд единичный, а средний диаметр $D_{\pm} = 2.5\text{--}3.5$ нм (см. рис. 2). Время формирования среднего иона τ_{\pm} оценим в кинетическом приближении по известной формуле: $\tau_{\pm} \sim (\pi c_i D_{n.c.}^2 N_{n.c.}/4)^{-1} = 0.2\text{--}0.5$ с, где c_i – тепловая скорость легкого иона, равная $3 \cdot 10^4 \text{ см/с}$, $D_{n.c.}$ – диаметр кластера, равный $2 \cdot 10^{-7}$ см.

Из “рекомбинационного” соотношения $N_{\pm} \sim (n_i/\alpha_{\pm}\tau_{\pm})^{1/2}$ нетрудно получить оценки равновесных счетной $N_{\pm} = 3 \cdot 10^7 \text{ см}^{-3}$ и массовой концентрации средних ионов

$$M_{\pm} \approx 3N_{\pm}m_i \sim 10^{-2} \text{ мкг/м}^3 \quad (2)$$

где n_i – текущая концентрация легких ионов, приблизительно равная 10^8 см^{-3} , α_c – константа рекомбинации (ассоциации) средних ионов [15], равная $(2\text{--}4) \cdot 10^{-7} \text{ см}^3/\text{с}$.

Разнополярные средние ионы также достаточно быстро ассоциируют за счет кулоновских сил и образуют нейтральные частицы размерами $D = 5\text{--}10$ нм, которые могут быть зафиксированы электрическими анали-

затрами. В целом средние ионы занимают полосу подвижности от 1 до $0.01 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ с двумя хорошо разрешаемыми модами при 0.1 и $0.05 \text{ см}^2/(\text{В} \cdot \text{с})$ [1, 20].

В итоге в результате столкновений легких и средних ионов, а также в результате протекания нуклеационных процессов [21] образуются достаточно устойчивые аэрозольные частицы. Концентрация и спектр их размеров определяются энерговыделением в ионизаторе:

$$E = I \epsilon_1 t_{i,r} / (Ve) \quad (3)$$

где $\epsilon_1 = 15 \text{ эВ}$ – затраты энергии на образование молекулярного иона, $t_{i,r}$ – время облучения, V – объем ионизатора. Диаграмма на рис. 2 получена для источника ионизации с силой тока $I = 1 \text{ мкА}$, так что при времени облучения $t_{i,r} = 6 \text{ с}$ минимальный энерговыделением составит $\sim 10^{12} \text{ эВ/см}^3$.

В рамках сделанных допущений представляет интерес оценить удельную производительность W_{max} по синтезу аэрозольного вещества идеального ионизатора, т. е. в предположении, что в формировании аэрозоля участвуют все возникающие легкие ионы. Имея в виду, что число всех молекул в состаренном легком ионе может достигать $m^* \approx 4-6$, получаем оценку: $W_{\text{max}} = m^*/\epsilon_1$, примерно равную 25–40 молекул/100 эВ. Ниже будет показано, что в нормальных атмосферных условиях $W = 5-10$ молекул/100 эВ.

Обратимся к результатам анализа химического состава газовых и аэрозольных продуктов, полученным при интенсивной ионизации обеспыленного воздуха в объеме 400 см^3 .

Содержание оксидов азота в проточном ионизаторе при энерговыделении $E \sim 10^{12} \text{ эВ}$ от источника излучения на основе Pu-239 составляет, мкг/м^3 : в аэрозолях $1.7 \pm 0.2 \text{ NO}_2$, $1.1 \pm 0.1 \text{ NO}$; в газовой фазе $16 \pm 2 \text{ NO}_x$. Общая концентрация оксидов NO_2 и NO в конденсате достигает $\sim 3 \text{ мкг/м}^3$. Если иметь в виду, что в рамках представленной выше физической модели каждый легкий ион на основе оксидов азота связывает в зависимости от состояния воздуха еще 3–5 молекул водяного пара, то нетрудно получить расчетную оценку удельной массы конденсата, сосредоточенного на легких ионах: $M^* = Mm = 10-15 \text{ мкг/м}^3$. Как будет показано ниже (см. рис. 2), эта оценка соответствует значениям M_a , наблюдаемым при интен-

сивной ионизации в природных условиях: $2-20 \text{ мкг/м}^3$.

Концентрации оксидов азота в газовой фазе в ионизаторе оказываются значительными ($14-18 \text{ мкг/м}^3$), в частности, по сравнению с содержанием их в приземной атмосфере: $[\text{NO}_2] \sim 1-5 \text{ млрд}^{-1}$ ($1 \text{ млрд}^{-1} = 1.88 \text{ мкг/м}^3$), $[\text{NO}] \sim 0.1-1 \text{ млрд}^{-1}$ ($1 \text{ млрд}^{-1} = 1.23 \text{ мкг/м}^3$) [21]. Соответственно, целесообразно оценить степень кислотности и гигроскопичности образующегося радиолитического аэрозоля и рассмотреть возможность протекания конденсационных процессов в ионизаторе.

Выше отмечалось, что на первом этапе ионизации в преобладающих концентрациях формируются частицы нанометрового интервала размеров. Фактически они представляют собой микрокапельки азотной кислоты. Согласно [21], в водных кластерах, содержащих более 45 молекул H_2O (что соответствует диаметру частиц порядка и более 1.5 нм), вода проявляет свойства, характерные для жидкого состояния. Химическая активность кластеров, в частности их кислотные свойства, будет определяться степенью диссоциации молекул HNO_3 . Известно, что степень диссоциации 62 %-й (так называемой технической) азотной кислоты не превышает 9.6 %. В нашем случае, когда на молекулу азотной кислоты в кластере приходится 3–5 молекул воды, концентрация раствора должна находиться в интервале от 10.5 до 8 моль/л. Соответствующие значения степени диссоциации составляют 10–12 %, так что искомым раствор лишь частично диссоциирован. Это обстоятельство заметно усложняет анализ электростатических взаимодействий между наночастицами и окружающими ионами, которые в значительной мере определяют скорость переноса зарядов и массы в системе [22].

Гигроскопичность новых наночастиц определяется соотношением P/P_∞ , где P – давление водяного пара у поверхности частицы, P_∞ – давление насыщенного водяного пара на бесконечности. Согласно оценкам по известной формуле Томсона–Кельвина, для однозарядных и нейтральных частиц диаметром 10 нм это соотношение составляет 1.1–1.4. Последнее означает, что гигроскопические свойства формируемых наночастиц заметно проявляются не должны.

Таким образом, биполярно ионизированный воздух при энерговкладах порядка 10^{12} – 10^{14} эВ/см³ содержит в повышенных количествах озон и оксиды азота, легкие ионы диаметром 0.8–1.2 нм, нейтральные кластеры диаметром 1.5–2 нм, средние ионы диаметром 2.5–3.5 нм и аэрозольные частицы диаметром 3–10 нм и более. Преобладающий материал ионов и аэрозольных частиц – слабо диссоциированный водный раствор азотной кислоты. Ключевым механизмом образования нового аэрозольного материала является кулоновская ассоциация разнополярных легких ионов.

РОЛЬ ГЕОГРАФИЧЕСКИХ И МЕТЕОРОЛОГИЧЕСКИХ ФАКТОРОВ

Для оценки географического и метеорологического факторов в 1986–1990 гг. в регионах с континентальным, морским, горным и аридным климатом проведены измерения дисперсного состава аэрозолей на выходе ионизатора (см. рис. 1). Результаты измерений обобщены на рис. 3. Для сопоставлений здесь же приведена расчетная зависимость максимальной суммарной объемной концентрации радио-

литического аэрозоля на выходе ионизатора как функции его характеристик

$$V[\text{мкм}^3/\text{см}^3] = 2 \cdot 10^{-12} I m_i t_{i,r} / (e B \rho_a) \quad (4)$$

где ρ_a – плотность вещества аэрозоля, приблизительно равная 1.5 г/см³, $t_{i,r}$ – время облучения или время действия радиации, равное 1–1000 с.

Наблюдаемые на рис. 3 функциональные связи $V(t_{i,r})$ можно в первом приближении формально увязать с действием географических факторов, а именно:

1. В районах с горным, степным и морским климатом измеренные объемные концентрации нового аэрозоля V при временах облучения более 10 с группируются вблизи расчетной прямой, построенной по физической модели (4). Согласно этой модели аэрозольное вещество нарабатывается без потерь в результате кулоновской ассоциации легких ионов разной полярности. Важно, что на удаленных измерительных площадках влияние сезонных факторов и локальных метеорологических условий было незначительным.

2. В вегетирующих лесах Подмосквья и вблизи автодорог значения V оказывались в десятки и более раз сниженными по сравнению с оптимальными.

3. При небольших временах облучения ($t_{i,r} < 10$ с) выход радиолитического аэрозоля был чаще всего уменьшенным по сравнению с оптимальным и не зависел от региона измерения. При этом влияние метеорологических условий по температуре и относительной влажности было существенным.

Инструментальный анализ показал, что на площадках первой группы (п. 1) концентрация углеводородов в воздухе обычно не превышала средний глобальный уровень. Площадки второй группы концентрация углеводородов была в 5–10 раз выше. Возможным объяснением ингибирующего действия некоторых углеводородов может быть известный факт, что предельные углеводороды формируют эффективный канал стока оксидов азота. Например, известна реакция возбужденных молекул NO_2 с алкильными радикалами CH_3 , которые образуются при радиолизе ряда сложных углеводородов: $\text{CH}_3 + \text{NO}_2 \rightarrow \text{CH}_3\text{O} + \text{NO}$. В результате концентрация молекул NO_2 снижается. При продолжительном дей-

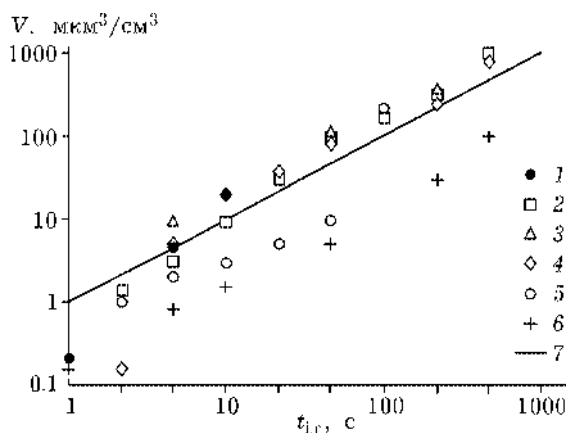


Рис. 3. Объемная концентрация аэрозолей V как функция времени облучения $t_{i,r}$ при ионизации воздуха излучением изотопа Pu-239 ($I = 1$ мкА) в различных регионах: 1 – высокогорье (Памир, 3000 м, сентябрь 1989 г., $T = (10 \pm 10)$ °С, $H = (50 \pm 20)$ %); 2 – море (Кольский залив, декабрь 1989 г., $T = (-7 \pm 3)$ °С, $H = (70 \pm 20)$ %); 3 – лесостепь (Украина, район Чернобыльской АЭС, июнь 1986 г. и июнь 1987 г.); 4 – пустыня (Таджикистан, сентябрь 1989 г., $T = (25 \pm 3)$ °С, $H = (30 \pm 10)$ %); 5 – лес (вблизи г. Обнинска, июнь 1986 г., $T = (20 \pm 5)$ °С, $H = (70 \pm 20)$ %); 6 – шоссе (вблизи г. Обнинска, март 1986 г., $T = (5 \pm 3)$ °С, $H = (80 \pm 10)$ %); 7 – расчет по ур. (4).

ствии ионизатора начинает эффективно работать собственный радиохимический механизм производства оксидов азота, так что влияние многих внешних факторов на эффективность радиолитического нивелируется.

В целом с учетом погрешностей определения ионного тока $\pm 25\%$ и измерения дисперсности аэрозолей $\pm 20\%$ есть основание сделать вывод, что зависимость (4), полученная в рамках рекомбинационной модели, достаточно адекватно описывает процесс наработки радиолитического аэрозоля при временах облучения от 10 до 10^3 с.

ВЫВОДЫ

1. Интенсивная ионизация воздуха заметно модифицирует его ионный, аэрозольный и газовый состав. Так, в проточном ионизаторе на основе изотопа плутоний-239 (активность 400 мкКи, время облучения 5–10 с) в десятки раз увеличивается концентрация озона, оксидов азота и паров азотной кислоты. Концентрации легких и средних ионов обеих полярностей возрастают от 10^3 и 10^2 см⁻³ до 10^9 и 10^7 см⁻³ соответственно. Формируются нелетучие аэрозольные частицы нанометрового интервала размеров: $D = 3-10$ нм. Их массовая концентрация достигает 3–5 мкг/м³, а счетная – 10^6-10^7 см⁻³ и выше, т. е. в 1000 и более раз превышает уровни, характерные для приземной атмосферы.

2. Новые частицы представляют собой преимущественно микрокапельки водного раствора азотной кислоты.

3. В воздухе удаленных морских, горных и аридных регионов при энерговыкладах в ионизируемый объем от 10^{12} до 10^{14} эВ/см³ массовая концентрация нового аэрозоля увеличивается по линейному закону с 50 до 5000 мкг/м³ с увеличением времени облучения от 10 до 1000 с.

4. В оптимальных атмосферных условиях степень конверсии “излучение – конденсат” достигает 5–10 молекул/100 эВ. Это означает, что приземный слой атмосферы обладает зна-

чительными ресурсами для ион-стимулированной генерации аэрозольного вещества.

5. Модель радиолитического аэрозоля как продукта ассоциации разнополярных легких атмосферных ионов с образованием нейтральных кластеров и средних ионов адекватно описывает натуральный эксперимент.

Работа частично поддержана Российским фондом фундаментальных исследований (грант № 04-05-64925).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. В. Смирнов, Ионизация в тропосфере, Гидрометиздат, С-Пб, 1992.
- 2 J. Bricard, F. Billard, G. Madelain, *J. Geophys. Res.*, 73 (1968) 4487.
- 3 M. Cabane, C. Fausot, G. Madelaine, J. Bricard, *C. R. Acad. Sci.*, 12 (1975) 209.
- 4 M. L. Perrin, J. P. Maigne, G. J. Madelaine, *J. Aerosol Sci.*, 9, 5 (1978) 429.
- 5 T. Sekikawa, H. Fujiwara, *Meteor. and Geophys.*, 10, 10 (1968) 554.
- 6 K. G. Vohra, M. C. Subba Ramu, K. N. Vasudevan, Proc. 7 Int. Conf. on Condensation and Ice Nuclei, Academia, Prague, 1971, p. 157.
- 7 Б. И. Стыро, Н. В. Орлова, *Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана*, 7, 3 (1971) 309.
- 8 V. Smirnov and A. Savchenko, Proc. 14 Int. Conf. on Nucleation and Atmospheric Aerosols, Helsinki, Finland, 1996, p. 542.
- 9 W. J. Megaw, R. D. Wiffen, *J. Geophys. Pura et Appl.*, 50 (1961) 118.
- 10 E. Hart, K. Schmidt, K. Vasudevan, *Science*, 180 (1973) 1064.
- 11 K. H. Schmidt, *Discuss. Farad. Soc.*, 6 (1978) 641.
- 12 R. A. Barnes, J. P. Friend, *Trans. Amer. Geophys. Union*, 59, 12 (1978) 1076.
- 13 J. Bricard, G. Madelaine, D. Vigla, Proc. 7th Int. Conf. on Condensation and Ice Nuclei, Academia, Prague-Vienna, 1969, p. 173.
- 14 S. Twomey, *J. de Rech. Atmos.*, 11 (1977) 1.
- 15 В. В. Смирнов, *Изв. РАН. Физика атмосферы и океана*, 28, 9 (1992) 958.
- 16 R. Harrison, *J. Atmos. Environ.*, 36 (2002) 159.
- 17 В. В. Смирнов, Я. Й. Сальм, Ю. М. Мякеля, Ю. Паатеро, *Оптика атмосферы и океана*, 17, 1 (2004) 71.
- 18 J. Salm, V. V. Smirnov, J. M. Mäkelä, Nucleation and Atmospheric Aerosols-2004, 16th Int. Conf., Kyoto, Japan, 2004, pp. 316–319.
- 19 V. Smirnov, J. Mäkelä, Proc. 12th Int. Conf. on Atmospheric Electricity, Versailles, France, 2003, p. 397.
- 20 Я. Сальм, Химия плазмы, Москва, 1993, вып. 17.
- 21 H. Carlon, *J. Phys. D: Appl. Phys.*, 17 (1984) 1221.
- 22 А. В. Савченко, П. Н. Свиркунов, В. В. Смирнов, *Коллоид. журн.*, 45, 6 (1983) 1205.