

ABSTRACT

Air ions (synonym: atmospheric ions) are a traditional research subject of the science of atmospheric electricity, since ions determine the conductivity of atmospheric air close to the ground and therefore affect the processes of the global atmospheric electric circuit. Air ions are important in the formation and electrical charging of aerosol particles, which are an important factor of the Earth's climate.

This thesis summarises the studies of air ion mobility spectra, which were made on the basis of analysis of the data of regular measurements carried out at Tahkuse Observatory during 1993–1994. The spectrum of air ions, or the distribution of the charge density of ions by mobility, was measured in the mobility range of $0.00041\text{--}3.2\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ at a height of about 5 m from the ground. Some of the topics of this thesis, like the classification of air ions, mean mobility of small ions, as well as the balance between the concentrations of aerosol particles and their charged fraction (air ions) has been relatively little studied so far.

A review of the main problems, the basic characteristics of air ions, a balance between the concentrations of aerosol particles and air ions, as well as the role of air ions in the atmospheric processes and their importance as an environmental indicator are given in the preamble of the thesis. A brief historical survey of the works dealing with the measurements of air ion mobility spectra and different classes of air ions is also given. Chapter 2 presents a description of the location of Tahkuse Observatory, and the meteorological characterization of the annual period of the measurements. The appropriateness of Tahkuse Observatory for the background monitoring of atmospheric electric parameters was tested in terms of the anthropogenic atmospheric pollution.

The general layout of the measuring system, a method of air ion mobility spectrum measurements, as well as the description of original air ion and aerosol particle electrical mobility spectrometers designed and built at the University of Tartu are given in Chapter 3. The data measured by means of these spectrometers serves as a basis of the present thesis.

Chapter 4 gives a general description of the air ion mobility spectrum, the statistical characterization of mobility spectra, as well as the concentration of different ion classes (small, intermediate and large ions). Chapter 5 analysis the regularities of the nucleation bursts of intermediate ion concentration, possible mechanisms of particle generation, and influence on the air ion mobility spectrum. A new classification of air ions by electrical mobilities is given in Chapter 6. The natural mean mobility of small ions (not reduced to the standard conditions), its variability and the possible influencing factors are discussed in Chapter 7. Chapters 8 and 9 deal with annual and average diurnal variations in the concentration of air ion classes. The contribution of different air ion mobility classes to the electrical conductivity of air and the effect of the mean

mobility of small ions on the conductivity are estimated in Chapter 10. The final Chapter 11 deals with correlation between the aerosol particles and air ions in a common size range, and with procedures of conversion between the mobility distribution and size distribution in atmospheric conditions.

On the basis of statistically weighty data, 8615 hourly average air ion mobility spectra measured in the range of $0.00041\text{--}3.2\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (diameter range 0.36–79 nm), statistical description of mobility spectra and different ion classes (small, intermediate and large ions) are given. The limiting mobility of $0.5\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (diameter 1.6 nm) appeared as boundary between small (cluster) ions and aerosol ions. A detailed analysis of the structure of an air ion mobility spectrum revealed five ion classes: small cluster, big cluster, intermediate, light large and heavy large ions. The boundaries between the classes are $1.3\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (diameter 0.85 nm), $0.5\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (1.6 nm), $0.034\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (7.4 nm), $0.0042\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (22 nm). Physical characterization of the ion classes is given and correlations between the classes are investigated.

It is found that the photochemical nucleation (gas-to-particle conversion) can initiate bursts of concentration of intermediate ions of sizes 1.6–7.4 nm with maxima up to about 900 cm^{-3} (above the low background 40 cm^{-3}) recorded around noon. Evolution of aerosol ion size spectra (2–80 nm) follows the bursts. Growth of newly generated particles is distinctly observable in the range of the spectrum of 2–20 nm during 2–3 hours. The frequency of occurrence of the bursts (about 80 per year) has peaks in spring and autumn, which can be explained by the inflow of the Arctic high-pressure air masses. The characteristic duration of the burst is about 6 hours, and the spatial scale is about 100–150 km.

The study of annual and diurnal variations in the concentration of air ion classes showed that the variations of small ions are governed by regularities specific to continental areas of high latitudes, which can be explained by the known effect of radon on the ionization rate of air. The small cluster ions ($1.3\text{--}3.14\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) showed different behavior compared with that of the big cluster ions ($0.5\text{--}1.3\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$).

The annual and average diurnal variations in the concentration of aerosol ions (1.6–22 nm) are strongly affected by the nucleation bursts. In the warm season during days of nucleation, the average diurnal variation in the concentration of heavy large ions (22–79 nm) was marked with an increase in the afternoon (as a consequence of particle growth towards large sizes).

The monthly mean concentrations of large ions (charged Aitken particles of 22–79 nm) showed significant changes in the cold season which were correlated negatively with the amount of monthly precipitation, and can be explained as a consequence of the wet removal of aerosol particles from the atmosphere. The average diurnal variation in the concentration of large ions (22–79 nm) in the cold season is in the opposite sense to that in the warm season, in general. The

different processes of aerosol particle generation (combustion versus radiolytic processes) probably explain the contrast.

The potential factors which are related to the variation of the natural mean mobility of small ions are: solar radiation, the concentration aerosol particles in air, and nucleation events. They are closely correlated to variables actually measured, namely, the relative humidity of air, the concentration of heavy large ions (52–79 nm) and intermediate ions (1.6–7.4 nm). These together can explain, on average, about 50% of the variance in mean mobility. Diurnal variation in mean mobility can take place during anticyclonic weather (mostly in the warm season). Marine Arctic high pressure air masses are characterized by a mean mobility of small ions lower than the average, whereas during periods of high precipitation (anticyclones), in the winter, the mean mobility is above average. The annual variation in mean mobility (reduced to standard conditions) is in the first approximation opposite in phase to change in air temperature.

Measurements of air conductivity confirm the fact that conductivity is mainly caused by small ions. The contribution of a relatively larger concentration of large ions is small because of their low electrical mobility. In some cases the contribution of intermediate and light large ions (1.6–22 nm) can still be up to 26%. Deviation of the mean mobility of small ions from the average could cause changes in air conductivity from about –12% to +15% and from –14% to +26% for positive and negative polarity, respectively

Simultaneous measurements of aerosol particle and aerosol ion spectra in the size range of 10–79 nm showed a good correlation between the coinciding fractions (the correlation coefficients are in the range of 93–98%). The estimated mean values of the percentages of charged fractions of aerosol particles (air ions) are 6.6, 10 and 19% for size fractions 10–18, 18–32, 32–56 nm, respectively, which is in general accordance with the steady state bipolar charging probability for a single charge on a particle. The aerosol particle size distribution measured directly by the electrical aerosol particle spectrometer and calculated from the aerosol ion (10–79 nm) measurements (according to the appropriate procedures of conversion between mobility distribution and size distribution) showed satisfactory agreement. Therefore the air ion mobility spectra measurements in rural areas away from anthropogenic pollution sources could give essential information about the aerosol particle (10–56 nm) size distribution.

SUMMARY IN ESTONIAN

Aeroioonide liikuvusspekter maapiirkonnas

Aeroioonid (sünonüüm atmosfääri ioonid) on atmosfääri elektriliste nähtustega tegelevate teadusharude traditsiooniline uurimisobjekt, kuna ioonid on aluseks maapinnalähedaste õhukihtide elektrijuhtivusele, mille kaudu mõjutavad globaalseid atmosfääri elektrilisi protsesse. Teiselt poolt on aeroioonidel täita teatav osa atmosfääriaerosooli, kliima olulise faktori, tekkimisel ja aerosooliosakeste elektrilisel laadumisel.

Käesolevas töös on esitatud kokkuvõtte aeroioonide liikuvusspektrite alastest uurimustest, mis on tehtud aastatel 1993–1994 Tahkuse Õhuseirejaamas läbi viidud süstemaatiliste mõõtmiste käigus kogutud materjali alusel. Aeroioonide liikuvusspektrid (ioonide laengutiheduse jaotus elektrilise liikuvuse alusel) on mõõdetud liikuvusvahemikus $0.00041\text{--}3.2\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ maapinnalähedases õhus (5 m kõrgusel). Mitmed töös käsitletud leidnud teemad, nagu ioonide klassifikatsioon, kergete ioonide keskmine liikuvus, aerosooliosakeste ja selle laetud fraktsiooni (aeroioonide) kontsentratsiooni bilanss atmosfääris, on senini olnud suhteliselt vähe uuritud valdkonnad.

Dissertatsiooni sissejuhatavas osas antakse ülevaade aeroioone iseloomustavatest põhilistest karakteristikutest, ioonide ja aerosooli bilansist ja aeroioonide rollist atmosfääris toimuvates protsessides ning nende osast keskkonna indikaatorina. On esitatud retrospektiivne ülevaade aeroioonide erinevate klasside ja liikuvusspektrite mõõtmist käsitlevatest töödest. Töö teises peatükis on esitatud mõõtmiskoha, Tahkuse Õhuseirejaama, kirjeldus ja aastase mõõtmisperioodi meteoroloogiline iseloomustus. On hinnatud jaama asukoha sobivust õhuelektrilisteks foonimõõtmisteks õhusaaste seisukohalt.

Kolmas peatükk annab ülevaate mõõtmiskompleksist, aeroioonide liikuvusspektrite mõõtmise meetodist ja aparatuurist. On kirjeldatud Tartu Ülikoolis välja töötatud unikaalseid aeroioonide ja aerosooli liikuvusspektromeetreid, mille abil saadud tulemused on käesoleva töö aluseks.

Peatükis neli antakse aeroioonide liikuvusspektri üldine kirjeldus, liikuvusspektrite ja erinevate iooniklasside (kergete, keskmiste ja raskete ioonide) kontsentratsioonide statistiline iseloomustus. Peatükis viis analüüsitakse atmosfääris aset leidvate nukleatsioonijuhtude (keskmiste ioonide kontsentratsiooni puhangute) esinemise seaduspärasusi, osakeste tekke võimalikke mehhanisme ja mõju aeroioonide liikuvusspektrile. Peatükis kuus on esitatud aeroioonide uus klassifikatsioon elektrilise liikuvuse alusel ja iooniklasside füüsikaline iseloomustus. Peatükk seitse annab ülevaate kergete ioonide naturaalse (standardtingimustele taandamata) keskmise liikuvuse variatiivsusest ja seda mõjutavatest faktoritest. Peatükid kaheksa ja üheksa käsitlevad erinevate iooniklasside kontsentratsioonide ööpäevase ja aastase variatsiooni seaduspärasusi. Peatükis kümme hinnatakse erinevate iooniklasside

ja kergete ionide keskmise liikuvuse osa atmosfääri elektrijuhtivuse kujundamisel. Viimane, üheteistkümnnes peatükk käsitleb atmosfääri aerosooli ja selle laetud fraktsiooni (aeroioonide) vahelist sõltuvust, aerosooli mõõtmesspektri ja aeroioonide liikuvusspektri vahelisi seoseid (teisendusprotseduure).

Statistiliselt kaaluka andmestiku – 8615 tunnikeskist mõõtmistulemust – alusel on esitatud liikuvusvahemikus $0.00041\text{--}3.2\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (diameetrite vahemik $0.36\text{--}79\text{ nm}$) mõõdetud aeroioonide spektrite ja erinevate ioniklasside (kergete, keskmiste ja raskete ionide) kontsentratsioonide statistiline kirjeldus. Liikuvus $0.5\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (diameeter 1.6 nm) on piiriks klasterioonide ja laetud aerosooliosakeste ehk aerosoolsete ionide vahel. Spektri struktuuri detailsema analüüsi tulemusena on ionide liikuvusspekter jaotatud viieks klassiks: väikesed ja suured klasterioonid, keskmised ionid, kerged ja rasked suured ionid (traditsioonilised nimetused). Klasside vahelised piirid on $1.3\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (diameeter 0.85 nm), $0.5\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (1.6 nm), $0.034\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (7.4 nm) ja $0.0042\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$ (22 nm). On antud nende klasside füüsikaline iseloomustus, uuritud ioniklasside kontsentratsioonide vahelisi korrelatsioone.

On leitud, et fotokeemiline nukleatsioon (aine üleminek gaasilisest faasist aerosoolsesse) võib põhjustada atmosfääris keskmiste ionide (diameetriga $1.6\text{--}7.4\text{ nm}$) kontsentratsiooni puhanguid (madala fooni 40 cm^{-3} taustal) maksimumiga kuni 900 cm^{-3} keskpäeva paiku. Puhangutega kaasneb aerosoolsete ionide mõõtmesspektri ($2\text{--}80\text{ nm}$) evolutsioon – osakeste kasv, mis on selgemini jälgitav vahemikus $2\text{--}20\text{ nm}$ $2\text{--}3$ tunni kestel. Puhangute sageduse (ca 80 aastas) sesoonses käigus ilmneb maksimum kevadel ja sügisel, mis on seletatav mereliste arktiliste kõrgrõhkkondade sissetungiga. Puhangute karakterne kestvus on 6 tundi, mastaap $100\text{--}150\text{ km}$.

Ioniklasside kontsentratsioonide aastase ja ööpäevase variatsiooni uurimisel on leitud, et kergete ionide variatsioonid järgivad kontinentaalsetele tingimustele suurtel laiuskraadidel iseloomulikke seaduspärasusi, mis on seletatavad radooni teadaoleva mõjuga ionitekke intensiivsusele maapinnalähedases õhukihis. Väikeste ($1.3\text{--}3.14\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) ja suurte klasterioonide ($0.5\text{--}1.3\text{ cm}^2\text{V}^{-1}\text{s}^{-1}$) variatsioonides ilmnevad erinevused.

Aerosoolsete ionide ($1.6\text{--}22\text{ nm}$) kontsentratsiooni aastane ja keskmine ööpäevane käik on tugevasti mõjustatud nukleatsioonijuhtude esinemis-sagedusest. Soojal poolaastal on nukleatsioonijuhtudega päevadel märgatav ka raskete ionide ($22\text{--}79\text{ nm}$) keskmises ööpäevases käigus kontsentratsiooni tõus pärastlõunasel ajal, mis on aerosooliosakeste ilmse kasvamise tagajärg.

Raskete ionide (laetud Aitkeni osakesed diameetritega $22\text{--}79\text{ nm}$) kuu keskmistes kontsentratsioonides ilmnevad olulised muutused külmal aastaajal, mis on korreleeritud negatiivselt kuu keskmise sademete hulga ja seletatavad muutustega aerosooliosakeste märgsadenemise intensiivsuses (väljapesemisega atmosfäärist). Raskete ionide ($22\text{--}79\text{ nm}$) keskmised ööpäevased käigud

külmal ja soojal poolaastal on ligikaudu vastasfaasis, mis on tõenäoliselt põhjustatud aerosooliosakeste erinevatest genereerimise mehhanismidest (põlemisprotsessid talvel ja radiolüütilised protsessid suvel).

Kergete ionide naturaalse (standardtingimustele taandamata) liikuvuse varieeruvust põhjustavateks potentsiaalseteks faktoriteks on päikese kiirgus, aerosooli kontsentratsioon õhus ja nukleatsiooni puhangud. Neid faktoreid esindavad reaalselt mõõdetud suurused: õhu relatiivne niiskus, raskete ionide ($52\text{--}79\text{ nm}$) ja keskmiste ionide ($1.6\text{--}7.6\text{ nm}$) kontsentratsioon kirjeldavad koos keskmiselt 50% kergete ionide keskmise liikuvuse variatiivsusest. Keskmine liikuvus võib omada ööpäevast käiku antitsükloonaalse ilmastiku tingimustes (peamiselt soojal poolaastal). Merelistele arktilistele kõrgrõhkkondadele on iseloomulik keskmisest madalam ja sademeterikastele (tsükloonaalse ilmastikuga) perioodidele talvel keskmisest kõrgem kergete ionide keskmine liikuvus. Keskmise (standardtingimustele taandatud) liikuvuse aastane käik on esimeses lähenduses vastasfaasis temperatuuri käiguga.

Õhu elektrijuhtivuse mõõtmised kinnitavad fakti, et elektrijuhtivus on määratud peamiselt kergete ionide kontsentratsiooniga õhus. Raskete ionide suhteliselt suurem kontsentratsioon ei kompenseeri nende elektrilise liikuvuse vähenemist. Aerosoolsete ionide ($1.6\text{--}22\text{ nm}$) osa õhu elektrijuhtivuses võib teatud situatsioonides olla siiski kuni 26% . Kergete ionide keskmise liikuvuse kõrvalekalded keskväärtusest võivad põhjustada muutusi õhu elektrijuhtivuses -12% kuni $+15\%$ positiivse polaarsuse korral ja -14% kuni $+26\%$ negatiivse polaarsuse korral.

Atmosfääri aerosooli ja aerosoolsete ionide spektrite samaaegsed mõõtmised diameetrite vahemikus $10\text{--}79\text{ nm}$ näitavad kokkulangevate fraktsioonide korral head kooskõla (korrelatsioonikoefitsiendid on vahemikus $93\text{--}98\%$). Aerosooliosakeste laetud fraktsiooni (ioonide) osakaalude keskväärtuste hinnangud osakeste diameetrite vahemike $10\text{--}18$, $18\text{--}32$, $32\text{--}56\text{ nm}$ jaoks on vastavalt 6.6 , 10 ja 19% . Need hinnangud on kooskõlas statsionaarse bipolaarse laadumise tõenäosusega elementaarlaengu esinemiseks osakesel. Elektrilise aerosoolispektromeetri abil mõõdetud aerosooliosakeste suurusjaotuse ja aerosoolsete ionide ($10\text{--}79\text{ nm}$) mõõtmistulemuste alusel hinnatud suurusjaotuse (kasutades vastavaid teisendusprotseduure liikuvus- ja mõõtmesspektri vahel) kooskõla on rahuldav. Seega võivad maapiirkonnas, eemal antropogeensetest saasteallikatest, aeroioonide spektri mõõtmised anda olulist informatsiooni aerosooliosakeste ($10\text{--}56\text{ nm}$) suurusjaotuse kohta.

ACKNOWLEDGEMENTS

I am very thankful to Professor Hannes Tammet who provided the basis for this work, designed the mobility spectrometers and initiated the air ion measurements at Tahkuse. I wish to thank all my colleagues in the Air Electricity Laboratory for their contribution to building up the measuring system. I am also thankful to my colleagues at the Institute of Environmental Physics for the daily friendly atmosphere which promoted scientific investigation.

I wish to thank Professor Hannes Tammet and Jaan Salm for supervision, for their useful scientific discussions and comments which helped me to complete this thesis.

My special thanks go to Hilja Iher for assistance in the measurements during the many years, and also to her family who made my frequent stay at Tahkuse very convenient and enjoyable.

I wish to thank Aadu Mirme, Toomas Bernotas, Aivo Reinart and Feliks Miller for their consultations and assistance on technical issues and computers.

I wish to thank Eduard Tamm and Aadu Mirme for cooperation in the field of atmospheric aerosols, their initiative in arranging aerosol measurements at Tahkuse and providing the measurement data.

I wish to thank Marika Liivamägi and Leo Kaagjärv for correction the English manuscript.

I am very thankful to Aleksandra Linnas and Karin Tuvikene for their kindly help during editing the thesis.

I am grateful to my colleagues Ülle Kikas, Madis Noppel, Aare Luts, Tiia-Ene Parts, Piia Post, Anu Reinart and Marko Vana for helpful discussions and support. I am also grateful to Jaan Maasepp, Ilmar Liping and Toomas Koger for their invaluable help on technical problems.

Finally, I am very thankful to my wife Karin, my son Kristo, daughter Kätlin and mother-in-law Helgi for their patience and ever-present support.

Support for this work has been provided by the Estonian Science Foundation (grants 3050, 3326, 3903, and 4622) and the International Science Foundation, which is gratefully acknowledged.

CURRICULUM VITAE

URMAS HÕRRAK

Nationality: Estonian
Date of birth: November 1, 1961
Personal status: Married, two children
Address: Institute of Environmental Physics, University of Tartu, Ülikooli 18, 50090, Tartu
Phone: +372 7 375 857
Fax: +372 7 375 556
E-mail: urmas.horrak@ut.ee

Education

1970–1980 Tartu Secondary School No 1
1980–1985 University of Tartu, Faculty of Physics and Chemistry
Diploma in physics (geophysics)
1994 MSc degree in physics, University of Tartu
1995–2000 University of Tartu, Institute of Environmental Physics,
PhD student

Employment

1985–1993 Air Electricity Laboratory, University of Tartu, research
associate
1993–present Institute of Environmental Physics, University of Tartu,
research associate

Scientific work

Main topics: Air ion mobility spectra measurement, automated data acquisition systems; atmospheric aerosols and air ions, nucleation bursts of nanometer particles, charge distribution on aerosol particles.

ELULUGU

URMAS HÖRRAK

Rahvus: eestlane
Sünniaeg: 1. november 1961
Perekonnaseis: abielus, kaks last
Aadress: Keskkonnafüüsika instituut, Tartu Ülikool, Ülikooli 18,
50090, Tartu
Telefon: +372 7 375 857
Faks: +372 7 375 556
E-post: urmas.horrak@ut.ee

Hariduskäik

1970–1980 Tartu 1. Keskkool
1980–1985 Tartu Ülikool, füüsika-keemiateaduskond, geofüüsika eriala
1994 Tartu Ülikool, MSc füüsikas
1995–2000 Tartu Ülikool, keskkonnafüüsika instituut, doktorantuur

Teenistuskäik

1985–1993 Tartu Ülikool, aeroelektrilaboratoorium, teadur
1993–tänapäevani Tartu Ülikool, keskkonnafüüsika instituut, teadur

Teadustegevus

Peamised töösuunad: aeroioonide liikuvusspektromeetria, automatiseeritud andmehõive süsteemid; atmosfääriaerosool ja aeroioonid, nanomeeterosakeste nukleatsioonipuhangud, laengujaotus aerosooliosakestel.