

УДК 551.510.42

**АНАЛИЗ БИНАРНОЙ  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  И ТЕРНАРНОЙ  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$   
ЖИДКИХ СИСТЕМ ПРИМЕНИТЕЛЬНО К ПОЛЯРНЫМ СТРАТОСФЕРНЫМ АЭРОЗОЛЯМ**

*Т.Д. Саргазаков*

Рассмотрены и сравнены различные методы определения свойств бинарной  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  системы применительно к тернарным аэрозолям. Определены условия существования аэрозолей типа STS.

*Ключевые слова:* водные  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  аэрозоли; давления насыщенных паров; состав азотно-кислотных аэрозолей.

**ANALYSIS OF BINARY  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  AND TERNARY  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$   
LIQUID SYSTEMS WITH RESPECT TO POLAR STRATOSPHERIC AEROSOLS**

*T.D. Sargazakov*

Various methods have been examined and compared to determine properties of binary  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  system applicable for ternary aerosols. The existence conditions for aerosols of STS type have been determined.

*Key words:* aqueous  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  aerosols; equilibrium vapor pressures; composition of nitric acid aerosols.

**Введение.** В полярных областях в зимнее время очень часто появляются полярные стратосферные облака (ПСО) двух типов: 1-й тип – облака, состоящие из переохлажденных капель тернарного раствора  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  (STS – supercool ternary solution) и кристаллов азотно-кислотного тригидрата  $\text{HNO}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  (NAT – nitric acid trihydrat); 2-й тип – ледяные частицы [1]. Причем в арктической зиме преобладают аэрозоли типа STS, а в антарктической – аэрозоли типа NAT и 2-го типа [1]. Общепринятое основное предположение заключается в том [1–3], что при очень низких температурах в полярных областях частицы ПСО не возникают сами, а образуются на основе глобально распространенного серно-кислотного аэрозоля в результате поглощения им паров  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$ . В итоге образуются тернарные аэрозоли типа STS. Как было получено в [4], при температуре 205 К растворимость  $\text{HNO}_3$  в сульфатных аэрозолях является очень низкой, и только когда температура становится ниже 195 К эти аэрозоли начинают поглощать из атмосферы молекулы  $\text{HNO}_3$  и образуются аэрозоли типа STS [2].

Гетерогенные процессы на поверхностях частиц ПСО, приводящие к образованию гигантских озоновых дыр в полярных областях [1], определяются типом, составом и размерами частиц ПСО, и в частности частиц STS. Этим определяется важность рассмотрения этих аэрозолей. В работе [2] при рассмотрении аэрозолей типа STS, сделано обоснованное допущение, что тернарная система в них может рассматриваться как две бинарные системы  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , находящиеся в равновесии относительно паров воды в атмосфере, и взаимодействие между растворенными молекулами в них  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  достаточно слабое.

Бинарные жидкие системы  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  в этом аспекте, характеризуются давлениями насыщенных паров компонент в зависимости от состава и температуры. Существует несколько работ в исследовании этого вопроса [2, 5–7]. В данной работе проводится сравнение результатов этих работ между собой и с лабораторными данными. С помощью выбранного наиболее приемлемого метода получены некоторые характеристики аэрозолей в стратосферных зимних полярных условиях.

**Термодинамический анализ.** Как было показано в работе [4], для бинарных жидких систем равновесные давления компонент будут однозначными функциями молярной доли  $X$  какого-либо компонента и температуры  $T$ , т. е.  $P_i = P_i(X, T)$ ,  $i = 1, 2$  – условный номер компоненты. В нижней стратосфере давления насыщенных паров  $\text{HNO}_3$  и  $\text{H}_2\text{O}$  для чистых аэрозолей превосходит соответствующие парциальные, поэтому существование однокомпонентных аэрозолей невозможно. Но если аэрозоли разбавляются, то упругость паров снижается, равно как и при понижении температуры, и при определенных составах такие аэрозоли

могут существовать. Парциальное давление паров воды здесь выше давления кислоты  $\text{HNO}_3$  в  $\sim 1000$  раз, поэтому соответствующие бинарные аэрозоли будут быстро ориентироваться на равновесие относительно паров воды, определяя их состав. При этом равновесное давление кислоты может быть больше или меньше парциального, и тогда мы наблюдаем конденсацию или испарение аэрозолей соответственно.

В случае тернарной  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  жидкофазной системы в общем случае, согласно правилу фаз Гиббса, количество степеней свободы системы при равновесии  $F = C - P + 2 = 3 - 2 + 2 = 3$ . Если в качестве независимых внутренних переменных системы взять молярные доли двух каких-либо компонент  $X_1$  и  $X_2$  (молярная доля третьей компоненты зависима,  $X_3 = 1 - X_1 - X_2$ ) и температуру  $T$ , то равновесные давления паров компонент над раствором будут однозначными функциями  $X_1$ ,  $X_2$  и  $T$ , т. е.  $P_i = P_i(X_1, X_2, T)$ ,  $i = 1, 2, 3$ . Поэтому при определенных парциальных давлениях, например, воды и азотной кислоты и температуры  $T$  в среде, из двух уравнений для  $P_i$  мы можем найти состав тернарного раствора, т. е.  $X_1$  и  $X_2$ , а значит и  $X_3$ . При этом давление насыщенного пара третьей компоненты  $P_3$  может оказаться либо больше, либо меньше окружающего парциального, и мы будем наблюдать соответственно испарение или конденсацию.

В работе [5] для данной тернарной системы были получены аналитические выражения, связывающие давления и молярные доли компонент в виде

$$T \cdot \log_{10} f_i = \frac{C_i X_2^2 + D_i X_3^2 + E_i X_2 X_3}{(X_1 + F_i X_2 + G_i X_3)^2}, \quad (1)$$

где  $i = 1, 2, 3$  – компоненты (соответственно  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), коэффициент активности  $f_i = 1/X_i \cdot P_i/P_{0,i}$  и  $P_i$  – насыщенное давление компоненты  $i$  над раствором,  $P_{0,i}$  – то же, но над чистой компонентой,  $C_i$ ,  $D_i$ ,  $E_i$ ,  $F_i$ ,  $G_i$  – определенные коэффициенты для компоненты  $i$ . Таким образом, решая первые два уравнения системы (1), например, методом итерации, мы можем определить состав тернарной системы. При решении здесь могут возникнуть математические трудности, связанные с постоянным контролем сходимости итерационного метода (проверка условий Липшица) при изменении термодинамических условий в среде. Также нужно учитывать, что если система может сравнительно быстро прийти в равновесие относительно влаги, то относительно азотной кислоты процесс уравнивания может не успевать за изменяющимися внешними условиями (например, в зимних полярных областях).

Более простой и рациональный подход реализован в [2]. Здесь принимается, что вся тернарная система представляет собой две бинарные системы  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$ , когда взаимодействием между молекулами  $\text{H}_2\text{SO}_4$  и  $\text{HNO}_3$  пренебрегается. При этом отмечается, что взаимодействие это становится заметным, когда содержание кислоты  $\text{H}_2\text{SO}_4$  по весу превосходит 50 %, но при стратосферных условиях растворимость  $\text{HNO}_3$  будет низкой [4] и можно ожидать выполнимость данного допущения. Это же подтверждается рисунком 4 в [5], когда активность  $\text{HNO}_3$  фактически ничем себя не проявляет вплоть до 50 % по весу  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , при содержании  $\text{HNO}_3$  по весу – до 22 %. Необходимо помнить, что в такой тернарной системе каждая из бинарных систем находится в равновесии относительно внешнего давления паров воды.

Следуя [2], для равновесного давления  $\text{HNO}_3$  имеем

$$P_N = \frac{m_N}{H^*}, \quad (2)$$

где  $H^*$  – эффективная константа закона Генри (в моль/кг/атм),  $m_N$  – моляльность  $\text{HNO}_3$  (в моль/кг  $\text{H}_2\text{O}$ ), т. е. количество молей  $\text{HNO}_3$  на 1 кг воды в тернарном растворе,  $P_N$  – давление в атм. Для двух бинарных систем  $\text{HNO}_3\text{--H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{--H}_2\text{O}$  в [2] вводятся эффективные константы Генри для компоненты  $\text{HNO}_3$  в виде

$$\ln(H_{\text{NNb}}^*, H_{\text{NSb}}^*) = q_1 + q_2 T_r^2 + (q_3 + q_4 T_r + q_5 T_r^2 + q_6 T_r^3) P_r + (q_7 + q_8 T_r + q_9 T_r^2 + q_{10} T_r^3) P_r^2 + q_{10} T_r P_r^3, \quad (3)$$

где  $T_r = 104(1/T - 1/230)$ ,  $P_r = \ln P_w + 18,4$ ,  $P_w$  – парциальное давление паров воды (в атм),  $H_{\text{NNb}}^*$ ,  $H_{\text{NSb}}^*$  – константы Генри (в моль/кг/атм) и  $q_1\text{--}10$  – постоянные коэффициенты, разные для двух бинарных систем, данных в таблице 2 в [2].

Полная эффективная константа Генри для  $\text{HNO}_3$  в тернарной системе аппроксимируется выражением

$$H^* = \frac{H_{\text{NNb}}^* m_n + H_{\text{NSb}}^* m_s}{(m_n + m_s)}, \quad (4)$$

где  $m_s$  – моляльность  $\text{H}_2\text{SO}_4$  в тернарной системе. Для данного состава тернарного аэрозоля и для определенной температуры и давления паров воды из уравнений (3) и (4) можно определить  $H^*$ , и при тех же условиях из уравнения (2) можно определить давление насыщенного пара  $\text{HNO}_3$  над аэрозолем.

Составы бинарных растворов в зависимости от давления паров воды  $P_w$  и температуры  $T$  определяются по формуле

$$X_{N_b}, X_{S_b} = \frac{-k_1 - \frac{k_2}{T} - \left[ \left( k_1 + \frac{k_2}{T} \right)^2 - 4 \left( k_3 + \frac{k_4}{T} \right) \left( k_5 + \frac{k_6}{T} + k_7 \ln T - \ln P_w \right) \right]^{\frac{1}{2}}}{2 \left( k_3 + \frac{k_4}{T} \right)}, \quad (5)$$

где  $P_w$  в атм,  $X_{N_b}$  и  $X_{S_b}$  – молярные доли кислот соответственно в бинарных растворах  $HNO_3-H_2O$  и  $H_2SO_4-H_2O$ ,  $k_{1-7}$  – постоянные коэффициенты, различные для двух бинарных систем, данные в таблице 2 в [2]. Эти формулы применимы для  $X_{S_b}$  в диапазоне температур  $\max\{T_{ice} - 3, 185\text{ K}\} < T < 240\text{ K}$  и для  $X_{N_b}$  – в диапазоне  $\{T_{ice} - 3, 185\text{ K}\} < T < 215\text{ K}$ . Диапазон применимости формул (3) здесь устанавливается для температуры, в интервале  $\{T_{ice} - 3, 185\text{ K}\} < T < 215\text{ K}$  и для давления паров воды – в интервале  $2 \cdot 10^{-5} \text{ mb} < P_w < 2 \cdot 10^{-3} \text{ mb}$ . Здесь  $T_{ice}$  – температура конденсации паров воды в лед в стратосферных условиях. При данных  $P_w$  и  $T$ , определяя  $X_{N_b}$  по формуле (5) и  $H_{NNb}^*$  по формуле (3), мы можем определить давление насыщенного пара  $HNO_3$  над бинарным азотно-кислотным аэрозолем по формуле (2). При этом молярность связывается с молярной долей, соотношением  $m_N = 55,509 \cdot X_{N_b} / (1 - X_{N_b})$ . Для серно-кислотного аэрозоля при данных  $P_w$ ,  $T$  и парциального давления  $HNO_3$ , определяя  $X_{S_b}$  из формулы (5) и  $H_{NSb}^*$  по формуле (3), мы можем определить молярность или относительное количество  $HNO_3$  в таком аэрозоле. Для определения весовой доли из молярной в соответствующих бинарных системах можно использовать соотношения:  $CS = X_{S_b} / (0,1837 + 0,8163 X_{S_b})$  – для серной кислоты;  $C_N = X_{N_b} / (0,285894 + 0,714106 X_{N_b})$  – для азотной.

Для определения давления насыщенного пара воды над бинарными растворами в зависимости от составов  $X_{N_b}$  и  $X_{S_b}$  и температуры  $T$  задается формула (обратная формуле 5)

$$\ln P_w = \left( k_1 + \frac{k_2}{T} \right) X + \left( k_3 + \frac{k_4}{T} \right) X^2 + k_5 + \frac{k_6}{T} + k_7 \ln T, \quad (6)$$

где  $P_w$  – в атм.

Однако полученные в [2] результаты подразумевают быстрое термодинамическое равновесие относительно  $HNO_3$  без учета эволюционного конденсационного роста тернарных аэрозолей в полярной стратосфере, что составляет отдельную тему исследования, не рассматриваемую здесь.

**Результаты расчетов.** В таблицах 1 и 2 рассчитаны для сравнения давления насыщенных паров воды и азотной кислоты над бинарными жидкими растворами различных составов и температур, выполненных по различным методикам. Это сравнение показывает, что для воды соответствие между работами [2] и [5] вполне приемлемое, но для азотной кислоты данные в [5] занижены примерно в 2 раза, относительно [2].

В таблице 2 приведены давления паров воды и кислоты для различных температур и составов, полученные по методике [2], и по эмпирическим формулам, полученным из лабораторных измерений в [6, 7]. Эти данные показывают, что как для воды, так и для кислоты, совпадение очень близкое. Поэтому для определения различных характеристик бинарной системы применительно к тернарным аэрозолям в полярных условиях мы использовали методику, разработанную в [2].

Как отмечалось ранее, в работах [1, 2] показано, что в полярных областях в нижней стратосфере в холодные зимы возможны образования тернарных  $H_2SO_4-HNO_3-H_2O$  жидких аэрозолей. При этом аэрозоли рассматриваются как две бинарные жидкие  $HNO_3-H_2O$  и  $H_2SO_4-H_2O$ , слабо взаимодействующие системы. Такое приближение допустимо из-за слабой растворимости  $HNO_3$  в сульфатных аэрозолях в полярных зимних условиях [4]. С понижением температуры увеличивается растворимость  $HNO_3$ , и сульфатные аэрозоли разбавляются, уменьшая вероятность взаимодействия молекул  $HNO_3$  и  $H_2SO_4$ . Так, в крайне холодных возможных условиях Арктики для вертикальных профилей температуры и концентрации  $HNO_3$ , взятых из измерений в [8], а для концентрации воды – из [10] (см. таблица 6 в [4]), в серно-кислотной бинарной части аэрозоля на одну молекулу  $H_2SO_4$  приходится от 7 до 20 молекул воды, при  $Z < 22\text{ км}$ , а для азотно-кислотной бинарной части на одну молекулу  $HNO_3$  приходится от 5 до 10 молекул воды соответственно при  $Z < 22\text{ км}$ , т. е. кислотные молекулы в таких аэрозолях фактически окружены молекулами  $H_2O$ .

Из таблицы 3 видно, что в обычных зимних полярных условиях при вертикальных профилях  $T$ ,  $N_b$  концентрация воздуха и  $H_2O$ , взятых из [9, 10] (как и в таблице 6 в [4]), бинарная азотно-кислотная часть не может присутствовать в аэрозолях, так как давление насыщенных паров  $HNO_3$  превышает давление парциальных на всех рассматриваемых высотах. Здесь же представлены конденсационные температуры и соответствующие составы  $HNO_3$  бинарной части аэрозолей. Эта температура есть температура бинарной  $HNO_3$ -

Таблица 1 – Давления насыщенных паров воды и кислоты (мм рт. ст.) при  $T = 213$  К над бинарными растворами различного весового содержания (%) кислоты, рассчитанные различными методами

W, %	H <sub>2</sub> O <sup>a</sup>	HNO <sub>3</sub> <sup>a</sup>	H <sub>2</sub> O <sup>b</sup>	HNO <sub>3</sub> <sup>b</sup>
10	2,14E-02	1,39E-08	1,35E-02	4,04E-09
20	1,53E-02	1,25E-07	1,21E-02	4,91E-08
30	1,04E-02	9,10E-07	9,94E-03	4,13E-07
40	6,50E-03	6,31E-06	7,32E-03	3,20E-06
50	3,68E-03	4,25E-05	4,56E-03	2,45E-05
60	1,82E-03	2,68E-04	2,22E-03	1,88E-04
70	7,41E-04	1,45E-03	7,43E-04	1,35E-03

Примечание: а – рассчитаны по методу [2], по формулам (2), (3), (5), (6); б – взяты из [5].

Таблица 2 – Давления насыщенных паров воды  $P_w$  и кислоты  $P_N$  (мм рт. ст.) над растворами различных молевых долей  $X_{Nb}$ , при различных температурах

$X_{Nb}$	T, К	$P_N^a$	$P_N^b$	$P_w^a$	$P_w^b$
0,2	2,10E+02	1,04E-05	6,63E-06	3,15E-03	4,62E-03
	2,00E+02	1,13E-06	1,04E-06	8,40E-04	1,24E-03
	1,90E+02	1,31E-07	1,34E-07	1,81E-04	2,92E-04
0,25	2,10E+02	4,44E-05	3,02E-05	1,99E-03	3,02E-03
	2,00E+02	6,13E-06	5,40E-06	5,21E-04	7,91E-04
	1,90E+02	8,04E-07	8,04E-07	1,10E-04	1,80E-04
0,4	2,10E+02	8,98E-04	9,74E-04	4,89E-04	5,51E-04
	2,00E+02	1,98E-04	2,31E-04	1,07E-04	1,27E-04
	1,90E+02	3,44E-05	4,71E-05	1,84E-05	2,52E-05

Примечание: а – рассчитаны по формулам (6), (3) и (2), согласно [2]; б – рассчитаны по эмпирическим формулам [6, 7].

Таблица 3 – Характеристики HNO<sub>3</sub>-H<sub>2</sub>O бинарной части тернарных аэрозолей в полярных зимних областях

Z, km	HNO <sub>3</sub> , μ	$X_N$	$C_N$ , %	$P_N^{нас}$ , mb	$P_N$ , mb	$T_{кон}$ , К	$X_{кон}$
10	2,50E-09	0,206	467,57	3,43E-05	5,83E-07	207,2	0,133
12	4,50E-09	0,245	53,18	6,10E-05	7,59E-07	204,2	0,157
14	5,70E-09	0,305	60,51	1,70E-04	6,95E-07	199,7	0,180
16	6,80E-09	0,363	66,61	3,88E-04	5,97E-07	195,1	0,201
18	8,00E-09	0,382	68,41	3,93E-04	5,04E-07	192,5	0,212
20	8,00E-09	0,402	70,20	3,95E-04	3,60E-07	189,7	0,219
22	7,30E-09	0,433	72,75	6,14E-04	2,35E-07	187,6	0,219
24	5,50E-09	0,506	78,19	2,15E-03	1,27E-07	185,4	0,214
26	3,00E-09	0,606	84,30	7,98E-03	4,98E-08	182,9	0,202
28	1,50E-09	0,729	90,39	2,81E-02	1,81E-08	180,3	0,186

Примечание. Здесь: HNO<sub>3</sub>, μ – вертикальный профиль отношение смеси азотной кислоты в полярной области, из [8];  $X_N$  и  $C_N$  – молярная и весовая доля азотной кислоты, соответственно в бинарной системе в полярных условиях, при профилях  $T$ ,  $N$  и  $H_2O$ , данных в [4] в таблице 6;  $P_N^{нас}$  и  $P_N$  – давления насыщенных паров над бинарной частью и парциальное давление в атмосфере HNO<sub>3</sub>, соответственно, в миллибарах;  $T_{кон}$  – температура конденсации, т. е. та температура, при которой бинарные HNO<sub>3</sub> аэрозоли будут в равновесии относительно паров воды и азотной кислоты, в полярных условиях;  $X_{кон}$  – молярная доля HNO<sub>3</sub> в таких аэрозолях.

системы, когда давления HNO<sub>3</sub> и H<sub>2</sub>O в окружающей среде сравниваются с соответствующими насыщенными давлениями. Здесь мы не учитываем изменением эффективной константы Генри, согласно формуле (4), так как для этого необходимо знать молярность  $m_N$  в тернарных аэрозолях, которая зависит от развития конденсационных процессов на них во времени. Эта проблема здесь не рассматривается.

Для давления паров воды  $P_w$  и температуры  $T$  в среде из формулы (5) можно получить состав бинарной системы  $X_{Nb}$ , а затем и  $m_N$ . Далее, определяя из (3) эффективную константу Генри  $H_{NNb}^*$ , мы можем из (2)

определить насыщенное давление паров  $P_N$ . Варьируя температуру, можно получить конденсационную температуру, когда насыщенные давления сравниваются с соответствующими парциальными. Сравнивая крайне холодные температуры (таблица 6 в [4]) с конденсационными (таблица 3), мы видим, что тернарные аэрозоли будут образовываться при этом на высотах ниже 22 км.

Таким образом, для бинарной системы  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  сравнительный анализ различных методик показал, что метод расчета характеристик такой системы, принятый в работе [2], близко совпадает с методиками и измерениями других авторов. Здесь мы приняли эту методику для расчета различных характеристик бинарной системы применительно к тернарным аэрозольям в полярных условиях. Проверена допустимость рассмотрения тернарных  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  жидких аэрозолей как двух бинарных жидких  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{O}$  и  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$ , слабо взаимодействующих систем, принятая в [2]. В полярных зимних условиях такое допущение возможно. Рассчитанная конденсационная температура азотно-кислотной бинарной части таких аэрозолей показывает, что в обычных полярных условиях эта часть не может присутствовать в аэрозольях, но в крайне холодных условиях образование тернарных аэрозолей возможно на высотах ниже 22 км.

Все расчеты в данной работе проведены в системе Excel в кодах VBA.

#### Литература

1. Scientific assessment of ozone depletion: 2010, WMO, Global ozone research and monitoring project. Report N 52, 516 p., Geneva, 2011.
2. Carslaw K.S., B. Luo, T. Peter. An analytic expression for the composition of aqueous  $\text{HNO}_3\text{-H}_2\text{SO}_4$  stratospheric aerosols including gas phase removal of  $\text{HNO}_3$ . J. Geophys. Res. Lett., v. 22, N. 14, p. 1877–1880, 1995.
3. Смышляев С.П. Моделирование изменчивости газовых и аэрозольных составляющих в стратосфере полярных районов / С.П. Смышляев, В.Я. Галин и др. // Известия РАН. ФАО. 2010. Т. 46. № 3. С. 291–306.
4. Саргазаков Т.Д. Анализ бинарной  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}$  жидкой системы применительно к стратосферным аэрозольям / Т.Д. Саргазаков // Вестник КРСУ. 2014. Т. 14. № 2. С. 155–161.
5. Jaecker-Voirol A., J.L. Ponche, P. Mirabel. Vapor pressures in the ternary system water-nitric acid-sulfuric acid at low temperatures. J. Geophys. Res., v. 95, N. D 8, p. 11857–11863, 1990.
6. Hanson D., K. Mauersberger. Vapor pressures of  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  solutions at low temperatures. J. Phys. Chem., v. 92, N. 21, p. 6167–6170, 1988.
7. Hanson D. The vapor pressures of supercooled  $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$  solutions. J. Geophys. Res. Lett., v. 17, N. 4, p. 421–423, 1990.
8. Rozen J.M., S.J. Oltmans, W.F. Evans. Balloon borne observations of PSCs, frost point, ozone and nitric acid in the north polar vortex. Geophys. J. Res. Lett., v. 16, N. 8, p. 791–794, 1989.
9. Атмосфера: справочник (справочные данные, модели). Л.: Гидрометеиздат, 1991.
10. Poole L.R., M.P. McCormick. Polar stratospheric clouds and the Antarctic ozone hole. J. Geophys. Res., v. 93, N. D 7, p. 8423–8430, 1988.