

Б.С. Смоляков, Л.А. Павлюк, А.М. Немировский, К.П. Куценогий, В.И. Макаров

КИСЛОТНОСТЬ И ИОННЫЙ СОСТАВ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ И АЭРОЗОЛЕЙ В НОВОСИБИРСКОЙ ОБЛАСТИ

Представлены результаты анализа ионного состава 97 дискретных проб свежес выпавших мокрых осадков (дождя и снега) и 73 проб аэрозолей для двух точек Новосибирской области в 1994–1995 гг. Среднее значение pH мокрых выпадений оказалось близким к расчетному (5,6) для равновесия дистиллированной воды с CO₂ атмосферы. Обсуждается долевое распределение ионов в составе аэрозолей и осадков. Высказано предположение о том, что для региона на наблюдений значимую роль играет атмосферный перенос минеральных солей из других регионов.

Введение

Мониторинг ионного состава атмосферных осадков и аэрозолей получил широкое развитие в ряде регионов мира в связи с проблемой «кислотных дождей». Обобщение данных регулярных наблюдений для сети станций, расположенных в «фоновых» и индустриально-урбанизированных зонах, выявило ряд закономерностей по пространственной и временной динамике концентраций отдельных ионов, соотношение которых регулирует кислотность атмосферных выпадений [1–3]. В частности, установлены роль естественных и техногенных источников поступления в атмосферу твердых и газообразных веществ, характеристики основных процессов их трансформации и вымывания осадками. На этой основе разрабатываются модели вещественного обмена в системе «атмосфера–поверхность» с учетом факторов глобального, регионального и локального масштабов.

Таким образом, проблема «кислотных дождей» оказывается тесно связанной с более широким кругом проблем образования, трансформации и переноса компонентов атмосферы и их воздействия на состояние наземных и водных экосистем.

Организация сетевого мониторинга состава компонентов атмосферы в обширном регионе Сибири, играющем заметную роль в глобальных процессах, в ближайшее время нереальна. В то же время особенности региона (географо-климатические, локальное размещение индустриально-урбанизированных зон) определяют его отличия от условий, для которых накоплена достаточно подробная информация о динамике состава компонентов атмосферы.

Программа комплексного проекта «Аэрозоли Сибири» [4], направленная на всестороннее изучение закономерностей процессов формирования, переноса и воздействия компонентов атмосферы в Сибирском регионе на глобальном, региональном и локальном уровнях, включает организацию мониторинга ионного состава в разных точках: «фоновых» и вблизи индустриальных центров. Ранее нами [5] были выполнены исследования ионного состава аэрозолей для разных точек в Новосибирской области. В данной статье представлены результаты синхронных наблюдений состава аэрозолей и осадков, выполнявшихся в летний и зимний периоды 1994–1995 гг.

Методика работы

В качестве «фоновой» точки 1 был выбран участок леса на берегу Новосибирского водохранилища в 80 км к юго-юго-западу от г. Новосибирска, точка 2 была расположена вблизи Академгородка, в 30 км на юго-юго-восток от Новосибирска (примерно 54°с.ш. и 84°в.д.). Свежес выпавшие осадки отбирали в полиэтиленовую посуду и анализировали на содержание ионов аммония, натрия, калия, кальция, магния, фторида, хлорида, нитрата и сульфата мето-

дами ионометрии (NH_4^+ , Na^+ , K^+ , F^- и NO_3^-), ионной хроматографии (F^- , Cl^- , NO_3^- и SO_4^{2-}), кондуктометрического титрования (Ca^{2+} + Mg^{2+}). Кроме того, в этих пробах определяли pH и удельную электрическую проводимость κ . Анализ дождевых вод осуществляли на месте наблюдений сразу после их отбора, анализ снега – после оттаивания пробы в стационарной лаборатории. Использовались переносной иономер-кондуктометр «Анион-210», переносной ионный хроматограф ХПИ и кондуктометр 5711 фирмы ELWFO.

По данным для pH вычисляли равновесную концентрацию ионов H^+ и HCO_3^- ; для проб с $\text{pH} > 5$ последнюю также определяли экспериментально по методике [6]. Данные расчета $[\text{HCO}_3^-]$ удовлетворительно (с точностью 10–20% в зависимости от pH) совпадали с экспериментальными. Следовательно, можно сделать вывод, что основным источником карбонатов в осадках является CO_2 атмосферы, а не их вымывание из твердых частиц наземного происхождения.

По результатам анализа расхождение между суммой эквивалентов анионов $\sum \text{An}$ и катионов $\sum \text{Kat}$ не превышало 15% отн., а между измеренным и расчетным значениями удельной электрической проводимости – 20% отн. Это подтверждает не только удовлетворительную точность анализа ионного состава, но и тот факт, что доля каких-либо других ионов в осадках не играет заметной роли.

Ежесуточный отбор аэрозолей на фильтры АФА-ХА производился при объемной скорости прокачки воздуха $6\text{--}13 \text{ м}^3 \cdot \text{ч}^{-1}$ на протяжении 10–15 суток в каждом цикле наблюдений. Фильтры взвешивали до и после экспозиции. После экспозиции часть фильтра отрезали и помещали на сутки в контейнер с 5–10 мл деионизованной воды для получения водной вытяжки. Определение анионов в полученной водной вытяжке осуществляли методом ионной хроматографии, катионов (с предварительным разбавлением в 5 раз) – методами ионометрии и кондуктометрического титрования, аналогично анализу атмосферных осадков. Результаты анализа приводили к содержанию аэрозольных частиц в 1 м^3 воздуха.

Результаты и их обсуждение

Динамика pH и удельной электрической проводимости κ , характеризующей суммарное содержание ионов, в дискретных пробах атмосферных осадков показана на рис. 1 (*a* – июнь – сентябрь 1994 г., точка 1, *b* – декабрь 1994 г. – февраль 1995 г., точка 2, *в* – июнь – сентябрь 1995 г., точка 1). Горизонтальной чертой показаны средние значения за данный период. При вариациях pH в отдельных пробах от 4,5 до 7,4 средние значения для дождевых (*a* – 5,53, *в* – 5,25) и снеговых (*b* – 5,76) выпадений оказались близкими к расчетному (5,6) для равновесия дистиллированной воды с атмосферной CO_2 . Из этого можно заключить, что в пунктах наблюдений отсутствуют постоянные факторы (природные или техногенные), вызывающие «закисление» или «зашелачивание» осадков как в летний, так и в зимний периоды.

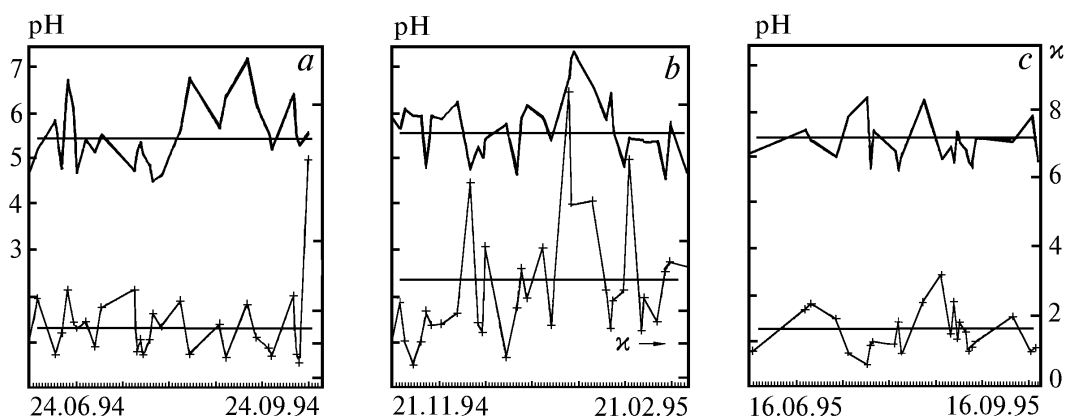


Рис. 1. Динамика pH и удельной электрической проводимости κ , См/м, в дискретных пробах дождевых (*a*, *в*, точка 1) и снеговых (*b*, точка 2) выпадений в 1994–1995 гг.

Средние значения κ (*a* – 1,78, *b* – 3,12, *в* – 1,53 См/м) существенно ниже, чем это отмечается для регионов с явными проявлениями «кислотных дождей» (так, по данным [7] в 1994 г.

среднегодовые значения $\kappa = 5,26$ См/м, $\text{pH} = 4,22$ для пункта наблюдений Uhlirska Catchment в Центральной Европе), хотя и значительно выше, чем для «чистых» снегов Антарктиды ($\kappa = 0,15$ См/м [8]). Интересно отметить, что для региона Антарктиды установлена явная связь между pH и κ , которая не проявляется в Новосибирской области по данным для 97 дискретных проб осадков, показанных на рис. 1. Отсутствует и корреляция между pH и концентрацией сульфата и нитрата, контролирующих кислотность осадков в обширной зоне Северного полушария [1]. Можно полагать, что избыток или дефицит свободных ионов H^+ (относительно расчетной концентрации для равновесия дистиллированной воды с CO_2 атмосферы) в нашем случае обусловлен незначительным нарушением баланса между ΣAn и ΣKat (без H^+), не связанным с явным загрязнением атмосферы оксидами S и N.

Это подтверждает сопоставление наших данных по долевному распределению эквивалентов ионов в осадках, усредненных для месячных периодов наблюдений, с рассчитанными нами из данных [7] по среднегодовым значениям концентраций ионов (мг/л) для региона с «кислотными дождями» (рис. 2). Доля хлоридов в наших наблюдениях оказывается неизменно выше, чем в этом регионе, в отдельные периоды достигая и даже превосходя суммарный вклад сульфатов и нитратов. При этом в составе катионов заметно выше доля натрия (особенно в зимний период, когда снижается доля аммония, кальция и магния). Доля свободных ионов H^+ , восполняющая разность между ΣAn и ΣKat , в наших наблюдениях не может явно ассоциироваться с избытком сульфата, как это отчетливо видно для данных [7], или какого-либо другого аниона.

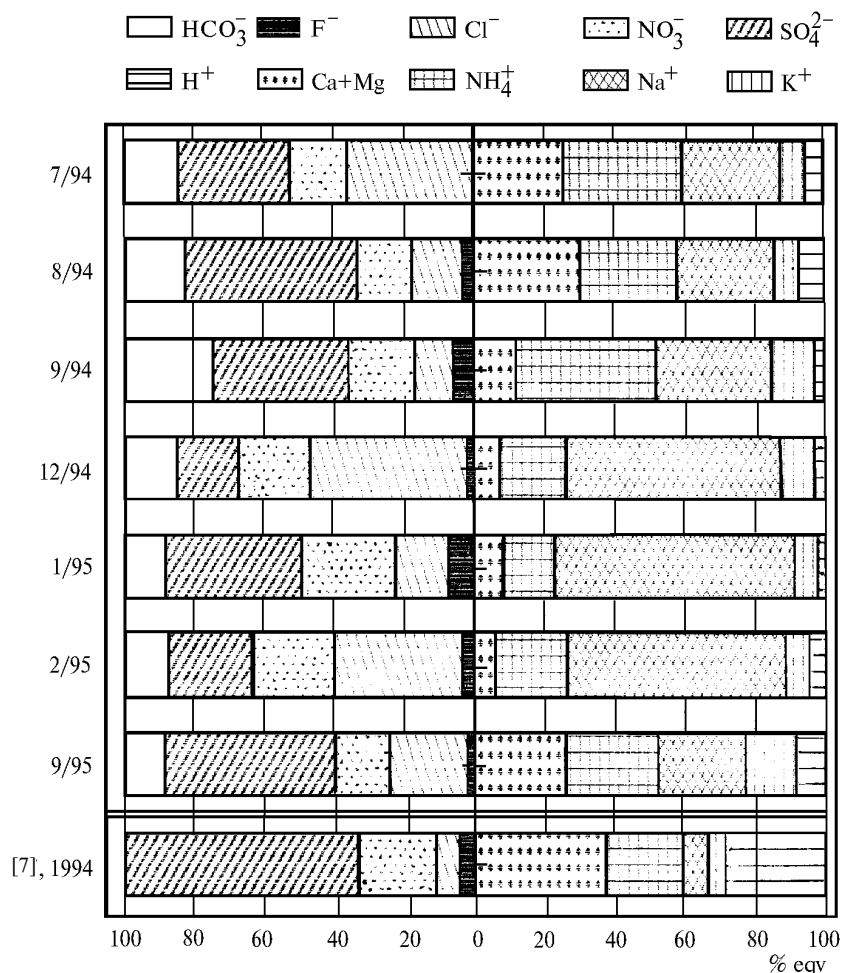


Рис. 2. Долевое распределение эквивалентов ионов в мокрых выпадениях в Новосибирской области (наши данные) в сравнении с данными [7] для региона Центральной Европы

Иная ситуация характерна для долевого распределения анионов в аэрозольных частицах. Как видно из данных, показанных на рис. 3, вне зависимости от сезона в составе аэрозолей

доминирует сульфат даже в те периоды наблюдений, когда его доля в мокрых выпадениях была ниже, чем вклад хлоридов или нитратов. В [5] нами было показано, что значительная часть сульфатов содержится в частицах размером меньше 3 мкм, а основная часть нитратов, хлоридов и фторидов – в более крупных частицах. Это распределение ионов в аэрозолях отмечено и в [1]. Поскольку частицы разных размеров имеют разное время жизни, то на формирование ионного состава аэрозолей будут по-разному влиять и атмосферные процессы разного масштаба, в частности дальнего переноса.

В таблице представлены данные для ионного состава аэрозолей в точке 1 в начале и конце летнего сезона 1995 г. Здесь же указана доля водорастворимых солей в общей массе аэрозолей на фильтре. Снижение содержания аэрозолей в воздухе к концу летнего периода, очевидно, обусловлено вымывающим эффектом дождей; при этом несколько уменьшается и доля водорастворимой части в общей массе аэрозольных частиц.

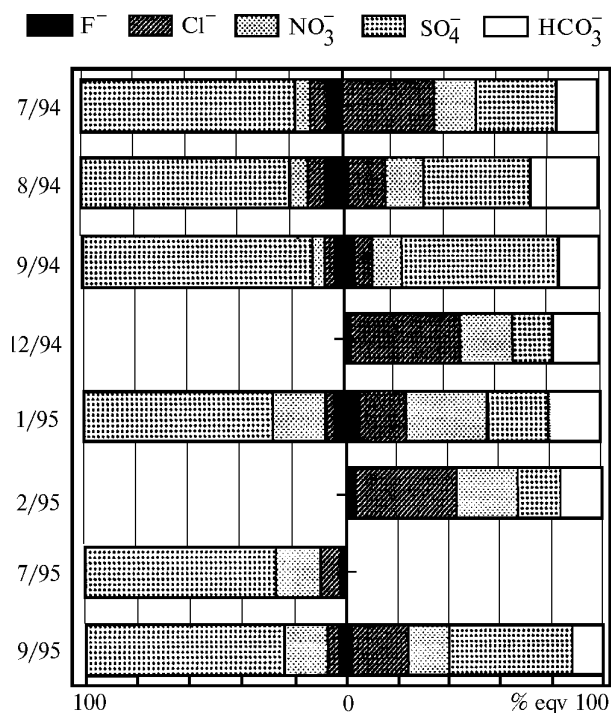


Рис. 3. Долевое распределение анионов в аэрозолях (слева) и мокрых выпадениях (справа) в разные периоды наблюдений

Обращает на себя внимание низкая доля аммония в составе анионов, среди которых основной вклад дают натрий, кальций и магний, при доминирующем вкладе сульфатов в составе анионов. Это нехарактерно как для континентальных аэрозолей, основную массу водорастворимой части которых составляет сульфат аммония, так и для океанических с высокой долей хлорида натрия [8]. Очевидно, тот факт, что в наших наблюдениях водорастворимая часть аэрозольных частиц главным образом состоит из сульфатов натрия, кальция и магния, указывает на наличие специфического источника поступления этих солей в атмосферу. Заметим, что и в составе катионов мокрых выпадений вклад натрия, кальция и магния высокий, причем в зимний период доминирующее положение занимает натрий (рис. 2).

Ионный состав водной вытяжки аэрозолей в точке 1 (числитель – мкг/м³, знаменатель – % эквивалентов)

Период	F ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	ΣAn	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	ΣKat	Σ _{общ}	% от массы аэрозолей
24.06–13.07.95	$\frac{0,029}{2,4}$	$\frac{0,19}{7,6}$	$\frac{1,08}{16,8}$	$\frac{3,07}{73,1}$	$\frac{4,37}{100}$	$\frac{0,049}{1,9}$	$\frac{1,06}{44,4}$	$\frac{1,43}{45,4}$	$\frac{0,45}{8,4}$	$\frac{2,99}{100}$	$\frac{7,36}{-}$	14,2
21.08–07.09.95	$\frac{0,017}{3,0}$	$\frac{0,06}{4,7}$	$\frac{0,44}{16,2}$	$\frac{1,51}{76,2}$	$\frac{2,03}{100}$	$\frac{0,15}{12,0}$	$\frac{0,44}{35,7}$	$\frac{0,80}{48,9}$	$\frac{0,09}{3,3}$	$\frac{1,48}{100}$	$\frac{3,51}{-}$	9,1

Вероятно, эти закономерности можно связать с влиянием выноса в атмосферу значительных количеств солей с солончаковых зон Кулунды и Прикаспия, в том числе интенсивного развевания тенардита Na_2SO_4 , поток которых оценивают 4–7 тыс. т/(км²·год) [9]. При изоляции наземной поверхности снежными выпадениями в точках наших наблюдений (декабрь – март) местное поступление литофильных элементов (натрия, кальция, магния, калия) за счет эрозионных процессов резко снижается, что должно привести к уменьшению их содержания в аэрозолях и осадках. Наблюдаемое увеличение общей минерализации и особенно концентрации натрия в снеге, как и высокая его доля в летних аэрозолях, на наш взгляд, свидетельствуют о существенной роли транспорта минеральных солей с атмосферными потоками из регионов юго-западнее пунктов наблюдений в Новосибирской области.

Заключение

Анализ ионного состава аэрозолей, дождевых и снеговых выпадений для двух точек наблюдения в Новосибирской области на протяжении 1994–1995 гг. позволяет сделать вывод, что в этом регионе сохраняются условия, не приводящие к повышенной загрязненности атмосферы. Средняя кислотность осадков близка к «фоновой», а их суммарная минерализация существенно ниже, чем в регионах с явным проявлением «кислотных дождей». По долевого распределению ионов можно сделать вывод о заметном вкладе процессов естественного, а не техногенного характера, причем значимую роль, вероятно, играет атмосферный транспорт минеральных солей из иных регионов. Эти выводы, конечно, не относятся к локальным воздействиям индустриально-урбанизированных зон, влияние которых в дальнейшем можно оценивать с учетом данных, полученных нами для относительно «чистых» участков региона Новосибирской области.

Исследования проводились при финансовой поддержке INTAS (грант INTAS–93–182), РФФИ (грант 94–05–17181) и СО РАН.

1. Acidic Precipitation. Formation and Impact on Terrestrial Ecosystems. (1987) / Ed. by C.J. Brandt. VDI-Kommission. Dusseldorf. 281 p.
2. Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я., Ровинский Ф.Я., Рябошапка А.Г. Кислотные дожди. Л.: Гидрометеоздат, 1989. 269 с.
3. Кислотные выпадения. Долговременные тенденции / Пер. под ред. Ф.Я. Ровинского, В.И. Егорова. Л.: Гидрометеоздат, 1990. 439 с.
4. Куценогий К.П. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. № 8. С. 1815–1819.
5. Куценогий К.П., Буфетов Н.С., Киров Е.И., Куценогий П.К., Макаров В.И., Немировский А.М., Смоляков Б.С., Шуйский С.И. // Метеорология и гидрология. 1994. № 8. С. 38–43.
6. Методические указания по определению химического состава осадков. Л.: Ротапринт ГГО, 1980. С. 11.
7. Acidification in the Black Triangle Region. 5th Int. Conference on Acidic Deposition. Goteborg, Sweden, 26–30 June 1995. (1995) / Ed. by J. Cerny and T. Paces. P. 27.
8. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнений снежного покрова. Л.: Гидрометеоздат, 1985. 181 с.
9. Глазovская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высшая школа, 1988. 70 с.

Институт неорганической химии,
Институт химической кинетики и горения СО РАН,
г.Новосибирск

Поступила в редакцию
26 января 1996 г.

**V.S. Smolyakov, L.A. Pavlyuk, A.N. Nemirovskii, K.P. Koutsenogii,
V.I. Makarov. Acidity and Ionic Composition of Precipitations and Aerosol in Novosibirsk Region.**

Experimental data for the ionic composition of 97 discrete rain and snow samples and 73 aerosol samples for two sites in Novosibirsk region observed during 1994–1995 years are presented. The mean value pH of wet precipitations was close to the calculated value (5,6) for equilibrium of the distilled water with the atmospheric CO_2 . The shares of different ions in aerosol and wet precipitations are discussed. It was proposed that the atmospheric transport of mineral salts from other region plays an appreciable role in Novosibirsk region.