

Б.С. Смоляков, К.П. Куценогий, Л.А. Павлюк, С.Н. Филимонова, А.И. Смирнова

Мониторинг ионного состава атмосферных аэрозолей в Западной Сибири

*Институт неорганической химии СО РАН,
ИХКиГ СО РАН, г. Новосибирск*

Поступила в редакцию 29.02.2001 г.

Приводятся результаты наблюдений ионного состава атмосферного аэрозоля в четырех точках Западной Сибири в 1997–2000 гг. Обсуждаются закономерности сезонной и пространственной динамики влияния разных источников (газофазного, эрозионного, морского) на формирование аэрозольных частиц. Найдено, что на севере Западной Сибири природные факторы способствуют повышению кислотности аэрозоля.

Введение

Регулярные наблюдения химического состава атмосферных аэрозолей (АА) на глобальном, региональном и локальном уровнях позволяют получить важную информацию о динамике процессов их генерации, трансформации в атмосфере и воздействия на наземные и водные экосистемы [1]. Ионный состав АА характеризует содержание основных катионов и анионов в водорастворимой фракции аэрозолей и поэтому является составной частью полного химического состава, включающего данные по элементному, вещественному составу, содержанию органического углерода и индивидуальных органических соединений в общей массе АА. Ряд обстоятельств способствует высокой информативности сведений по ограниченному набору показателей водорастворимой фракции АА.

Во-первых, из условия электронейтральности водного раствора вытекает необходимость баланса между суммой эквивалентов катионов $\Sigma_{\text{кат}}$ и анионов $\Sigma_{\text{ан}}$. Это позволяет оценивать долевого вклад каждого иона в сумму всех ионов без введения дополнительных внутренних стандартов. Такие характеристики АА можно сопоставлять с аналогичными данными для атмосферных осадков и поверхностных вод, что позволяет выявлять действие различных процессов их формирования.

Во-вторых, среди основных катионов (NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , H^+) и анионов (HCO_3^- , SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , F^- , HCOO^-) можно выделить группы ионов, имеющие разные источники формирования АА [1]. В составе катионов лишь NH_4^+ и H^+ образуются из газовой фазы, тогда как предшественниками Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ являются нелетучие вещества, вынесенные в атмосферу в результате эрозионных процессов или с поверхности морей и океанов. Напротив, практически все анионы имеют газообразных предшественников. Из этого вытекает, что по долевого вкладу ионов разного происхождения можно с доста-

точной уверенностью судить о вкладе разных источников в формирование АА.

Наконец, данные по ионному составу АА имеют особую значимость для диагностики проблемы кислотных выпадений. При дефиците в атмосфере предшественников NH_4^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ , K^+ , нейтрализующих в АА сумму анионов, их избыток компенсируется ионом H^+ . Формирующиеся в таких условиях мокрые выпадения имеют повышенную кислотность, что и является исходной предпосылкой для нарушения функционирования наземных и водных экосистем.

Учитывая эти обстоятельства, в ряде регионов мира налажена сеть станций мониторинга ионного состава АА. На обширной территории Западной Сибири такая сеть отсутствует. В то же время разнообразие природно-климатических зон, степень урбанизации, развития промышленного и сельскохозяйственного производства, транспорта и энергетики в Западной Сибири существенно отличаются от тех регионов, для которых закономерности формирования АА изучены достаточно подробно. Поэтому в рамках комплексного проекта «Аэрозоли Сибири» были организованы систематические исследования ионного состава АА и мокрых выпадений в ряде точек Западной Сибири.

На начальном этапе такие исследования, в основном, выполнялись на юге Западной Сибири [2–5]; данные наблюдений за 1994–1997 гг. обобщены в [5]. Позднее район систематических наблюдений был расширен на север Западной Сибири, до лесотундровой зоны Ямало-Ненецкого автономного округа (ЯНАО). Было установлено влияние таких природных и техногенных факторов формирования АА и мокрых выпадений, как пожары [6], факелы нефтегазовых месторождений [7], обнаружена корреляция между вариациями ионного состава АА и направлений переноса воздушных масс [8]. По совокупности результатов определения ионного состава АА, снежных выпадений и поверхностных вод, а также моделирования со-

стояния металлов в водоемах на севере Западной Сибири был сделан вывод о проявлении проблемы кислотных выпадений в этом регионе [9].

Данная статья посвящена обобщению результатов мониторинга ионного состава АА на территории Западной Сибири за 1997–2000 гг. Основное внимание будет уделено пространственной и временной динамике действия природных факторов формирования АА в различных природно-климатических зонах.

Отбор проб АА и методика их анализа

Наиболее протяженные ряды наблюдений ионного состава АА в 1997–2000 гг. проводились для четырех пунктов:

- пункт 1, вблизи п. Самбург ЯНАО, за Полярным кругом, 67° с.ш. 78° в.д., тундровая зона;
- пункт 2, вблизи пос. Тарко-Сале ЯНАО, 65° с.ш. 78° в.д., примерно в 250 км южнее пункта 1, лесотундровая зона;
- пункт 3, п. Ключи Новосибирской области, 55° с.ш. 83° в.д., лесостепная зона;
- пункт 4, вблизи г. Карасук Новосибирской области, 54° с.ш. 78° в.д., примерно в 500 км юго-западнее пункта 3, степная зона.

Несколько серий наблюдений были выполнены в других пунктах, в частности в с. Красноселькуп ЯНАО (66° с.ш. 83° в.д.) и вблизи д. Завьялово Новосибирской области (54° с.ш. 82° в.д.). Поскольку наблюдения в этих пунктах были более ограничены по времени, их результаты в данной статье не приводятся.

В пунктах 1–4 в разные сезоны на фильтры АФА-ХА отбирали суточные пробы приземного аэрозоля в сериях наблюдений продолжительностью 30 сут. Объем воздуха, прокачиваемого через фильтр, составлял 190–310 м³/сут. Каждый фильтр взвешивали до и после экспозиции; по разности веса определяли массовую концентрацию Σ аэрозольных частиц, которую относили к общей массе АА в 1 м³ воздуха.

Часть (1/2) фильтра после экспозиции использовали для получения водной вытяжки, для чего ее помещали в контейнер с 10 мл деминерализованной воды. В водных вытяжках определяли рН, удельную электропроводность и концентрацию основных катионов ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$, Na^+ , NH_4^+ , K^+ , H^+) и анионов (HCO_3^- , $\text{F}^- + \text{HCOO}^-$, Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-}) методами ионной хроматографии, кондуктометрического титрования и потенциометрии [2]. Из этих данных рассчитывали вклад эквивалентов отдельных ионов в солевой состав водорастворимой фракции АА, ее концентрацию W и долю в общей массе Σ аэрозольных частиц. Методами статистического анализа данных по варибельности концентрации ионов для каждой серии наблюдений оценивали коэффициенты парных корреляций и ансамбли ионов, имеющих общие источники в формировании АА. Эти данные, в сочетании с усредненными значениями концентраций ионов (в форме эквивалентов, их долей в $\Sigma_{\text{кат}}$ и $\Sigma_{\text{ан}}$, массо-

вой концентрации), заносили в банк данных по характеристикам АА.

Баланс между $\Sigma_{\text{кат}}$ и $\Sigma_{\text{ан}}$, как правило, соблюдался с погрешностью, не превышающей 10%. Такое согласие свидетельствует о достаточной полноте определения ионного состава АА, что, в свою очередь, определяет достоверность оценки долевого вклада каждого иона в $\Sigma_{\text{кат}}$ и $\Sigma_{\text{ан}}$.

Сезонная и пространственная динамика ионного состава АА

В табл. 1 приведены средние значения параметров ионного состава АА для каждой серии наблюдений в пунктах 1–4 в 1997–2000 гг., а также усредненные за весь период данные для каждой точки. Массовая концентрация аэрозольных частиц Σ для каждой точки варьирует в широких пределах, достигая максимальных значений в летний период. Сезонные вариации массы W водорастворимой фракции АА значительно меньше, при этом ее доля в общей массе аэрозоля Σ в зимний период достигает 54%, а летом падает до 4–6%. Этот факт можно объяснить сезонным характером действия наземных эрозийных источников: изоляция наземной поверхности снежным покровом в зимний период приводит к снижению выноса в атмосферу продуктов эрозии.

Минимальные значения Σ и W характерны для самой северной точки (Самбург); они заметно выше в Тарко-Сале – точке, расположенной на 250 км южнее, а при дальнейшем продвижении на юг растут не столь значительно. Из сопоставления средних значений концентрации сульфатов и нитратов за весь период наблюдений с данными [10], пункт 1, 2 можно отнести к геохимически чистым регионам, а 3, 4 приближаются к уровню промышленных регионов.

При общем увеличении Σ в направлении с севера на юг концентрации отдельных ионов меняются по-разному. В составе катионов средняя концентрация аммония, кальция, магния, калия растет, а концентрация натрия падает до минимального значения в пункте 3 (Ключи) и несколько растет в пункте 4. В составе анионов при росте концентрации HCO_3^- , NO_3^- , SO_4^{2-} аналогично (с минимумом в пункте 3) снижается концентрация хлоридов. Такое отличие в пространственной динамике концентрации Na^+ и Cl^- можно связать с ослаблением действия морского источника формирования АА по мере удаления от побережья океана и региона Аральского моря. Это подтверждает предположение о проявлении на юге Западной Сибири эффекта дальнего атмосферного переноса солей морского происхождения из региона Аральского моря, которое было высказано нами ранее [2].

Из ионов – продуктов газофазных реакций в атмосфере – обращает на себя внимание увеличение средней концентрации NO_3^- на юге Западной Сибири, а в самой южной точке (Карасук) – комбинации ионов NH_4^+ , NO_3^- , SO_4^{2-} . Для этих ионов в пунктах 3 и 4

Таблица 1

Средние концентрации ионов, нг-экв/м³, массовая концентрация аэрозольных частиц Σ и водорастворимой фракции W , мкг/м³

Дата	NH ₄ ⁺	Ca ²⁺ + Mg ²⁺	Na ⁺	K ⁺	H ⁺	HCO ₃ ⁻	F ⁻ +HCOO ⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	W	Σ
<i>Самбург</i>												
10–11/97	15,4	9,1	13,9	2,0	8,7	3,0	1,1	5,2	3,6	34,7	3,1	6,6
4–5/98	14,1	11,9	12,1	3,6	8,1	6,4	4,3	2,3	1,4	39,9	3,5	7,7
7/98	18,0	10,2	7,3	3,9	7,9	3,5	2,5	2,0	0,8	49,0	3,6	9,6
9–10/98	5,1	8,3	11,6	1,2	9,6	4,6	3,1	4,3	1,2	25,1	2,3	11,5
07/99	6,0	6,8	5,9	1,7	0,1	7,6	2,4	2,2	0,8	9,5	1,5	26,8
10/99	6,9	10,2	13,8	1,2	0,1	6,7	1,7	6,3	1,6	17,3	2,3	6,7
01/00	20,0	9,2	9,7	4,2	4,5	1,6	2,5	2,2	1,0	46,1	3,4	10,0
Среднее	12,2	9,4	10,6	2,5	5,6	4,8	2,5	3,5	1,5	31,7	2,8	25,4
<i>Тарко-Сале</i>												
12/97	14,8	11,8	7,5	3,3	13,3	0	1,1	0,8	4,2	37,2	2,9	8,3
5–6/98	16,8	25,5	8,4	2,3	0,1	18,2	1,6	2,5	1,8	30,3	3,8	8,1
7–8/98	9,0	24,7	6,0	2,4	0,1	19,7	2,4	2,4	2,0	25,3	3,5	9,5
9–10/9	12,6	11,3	12,5	2,1	2,7	10,1	3,5	3,5	2,1	28,8	3,1	15,5
1/99	24,1	12,5	7,6	4,1	0,1	10,4	2,9	3,3	1,9	46,2	3,8	36,6
4/99	27,6	15,4	16,1	4,8	0,1	13,2	1,6	3,6	5,0	60	5,5	18,3
07/99	7,8	17,1	7,7	1,6	0,1	19,2	1,2	1,9	1,3	15,1	2,7	46,4
11/99	20,0	13,2	16,5	2,6	0,7	7,8	1,9	3,8	4,8	37,6	3,8	12,2
01/00	42,4	12,5	10,9	7,1	1,2	4,0	3,7	3,5	3,3	73,5	5,7	24,0
Среднее	19,5	16,0	10,4	3,4	2,0	11,4	2,2	2,8	2,9	39,3	3,9	41,1
<i>Ключи</i>												
2–3/97	51,1	31,8	8,9	4,4	8,9	2,5	2,8	1,2	16,4	106	7,1	31,8
6–7/97	6,9	33,6	4,3	3,4	0,5	13,8	1,2	1,9	5,1	21,6	4,1	56,6
10/97	19,7	40,0	5,5	6,8	3,3	25,8	4,8	3,7	23,3	28,0	5,9	29,2
1–2/98	43,2	25,1	4,5	6,4	19,1	1,9	1,7	0,5	16,1	88,4	7,0	13,0
4–5/98	22,2	29,1	7,6	2,8	0,6	13,6	0,6	0,9	3,7	51,2	4,7	60,3
7–8/98	3,9	31,7	4,5	1,9	0,3	19,2	3,1	1,5	3,5	17,7	3,1	59,5
10/98	10,0	19,5	4,8	3,3	1,6	7,1	1,3	1,5	5,0	27,4	2,9	17,3
05/99	13,5	78,8	10,7	6,2	0,1	48,5	3,6	3,1	11,3	40,9	7,9	144
9–10/99	16,8	33,3	6,1	3,4	0,1	12,1	2,2	1,9	7,7	40,2	4,4	22,4
4–5/00	14,5	35,9	7,2	4,6	0,2	25,8	2,5	1,9	9,6	34,1	5,1	38,7
Среднее	20,2	35,9	6,4	4,3	3,5	17,0	2,4	1,8	10,2	45,6	5,2	47,3
<i>Карасук</i>												
2–3/97	63,7	21,7	6,5	4,3	3,8	1,8	0,7	0,9	16,0	80,6	8,0	25,3
5/97	17,5	24,7	5,5	5,1	5,8	5,6	2,3	2,6	0,5	39,0	4,3	60,4
10–11/97	22,2	40,3	12,7	12,7	9,0	5,7	4,6	6,5	31	42,3	6,5	48,7
1–2/98	75,8	22,0	9,7	18,5	6,1	4,7	3,0	1,2	24,8	119	10,3	31,4
5/98	27,4	18,5	9,2	4,5	0,3	10,0	2,2	1,0	5,8	57,1	5,0	60,3
8/98	16,8	34,4	8,3	5,2	1,3	17,1	3,6	2,5	4,3	38,3	4,6	94,8
10/98	11,1	16,9	7,1	4,5	1,0	4,0	0,8	1,1	5,6	53,3	3,1	23,6
02/99	45,4	69,1	6,7	5,3	0,2	10,0	1,8	1,7	20,3	97,6	9,0	14,7
Среднее	35,0	31,0	8,2	7,5	3,4	7,4	2,4	2,2	13,5	65,9	6,4	44,9

проявляется эффект сезонных вариаций с максимумом в зимний период. Иная сезонная зависимость проявляется для концентрации (Ca²⁺ + Mg²⁺): минимальные значения наблюдаются зимой, максимальные – в сезон проведения сельскохозяйственных работ. Это подтверждает тот факт, что основными предшественниками данных ионов в пунктах 3 и 4 являются продукты эрозии наземной поверхности, а не предприятия энергетики, выбросы которых в атмосферу в летний период минимальны.

Помимо анализа динамики абсолютных концентраций ионов в водорастворимой фракции АА, представляет интерес оценка их долевого вклада в общий ионный состав. Эти данные, рассчитанные по средним значениям концентраций за период наблюдений в 1997–2000 гг., приведены в табл. 2. Вклад аммония и

сульфатов имеет примерно одинаковую значимость во всех точках наблюдений, при этом вклад SO₄²⁻ оказывается доминирующим в составе анионов. Вклад Na⁺ в состав катионов сопоставим с вкладом (Ca²⁺ + Mg²⁺) на севере, и это соотношение резко меняется в АА на юге Западной Сибири. Доля последних максимальна (51%) в пункте наблюдений Ключи. В этом же пункте наибольшего значения достигает доля HCO₃⁻. Такое сочетание указывает на важную роль эрозионных источников формирования АА.

Специального внимания заслуживает высокий вклад H⁺ в составе катионов в самом северном пункте наблюдений (Самбург). Это означает, что здесь, несмотря на наиболее «чистую» атмосферу (минимальные значения Σ и W , см. табл. 1) наблюдается избыток анионов в составе АА, или, точнее, дефицит

Таблица 2

Долевое распределение, % экв, катионов и анионов в АА в разных точках наблюдений

Пункт	NH_4^+	$(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$	Na^+	K^+	H^+	HCO_3^-	$\text{F}^- + \text{HCOO}^-$	Cl^-	NO_3^-	SO_4^{2-}
Самбург	30,3	23,3	26,3	6,2	13,9	10,9	5,7	8,0	3,4	72,0
Тарко-Сале	38,0	31,2	20,3	6,6	3,9	19,5	3,8	4,8	4,9	67,1
Ключи	28,7	51,1	9,1	6,1	5,0	22,1	3,1	2,3	13,2	59,2
Карасук	41,1	36,4	9,6	8,8	4,0	8,1	2,6	2,4	14,8	72,1

катионов, нейтрализующих сумму анионов. Как результат, в этом пункте складываются условия для избыточной кислотности компонент атмосферы (аэрозольных частиц, мокрых выпадений). Доля H^+ в остальных пунктах наблюдений заметно ниже. Следует подчеркнуть, что сказанное относится к средним значениям параметров ионного состава за достаточно протяженный период; отдельные кратковременные ситуации закисления компонент атмосферы могут проявляться в разных пунктах.

Поскольку основным анионом в составе АА во всех пунктах наблюдений является сульфат, представляет интерес оценка вклада разных катионов в нейтрализацию SO_4^{2-} . Эти данные приведены в табл. 3 в виде отношения эквивалентов основных катионов к эквиваленту сульфата, вычисленного по данным о среднем ионном составе АА в каждом пункте.

Таблица 3

Отношение эквивалентов катионов и сульфата в разных точках наблюдений

Пункт	$[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$	$[\text{Na}^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$
Самбург	0,38	0,30	0,33
Тарко-Сале	0,50	0,41	0,26
Ключи	0,44	0,79	0,14
Карасук	0,53	0,47	0,12

Вклады катионов газофазного (NH_4^+), эрозионного ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$) и морского (Na^+) происхождения в нейтрализацию сульфата примерно одинаковы в Самбурге, в остальных пунктах доля двух первых растет, а доля натрия уменьшается. Ни один из них не может полностью нейтрализовать концентрацию сульфата в аэрозоле, которая составляет 59–72% суммы эквивалентов анионов (см. табл. 2). Вклад морского источника закономерно убывает, а эрозионного – растет в направлении с севера на юг Западной Сибири; наиболее высокое значение отношения $[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]/[\text{SO}_4^{2-}]$ достигается в пункте Ключи. Ресурсы газофазных источников в нейтрализации сульфатов (отношение $[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$) варьируют не столь существенно для разных природно-климатических зон Сибири. Из этого сопоставления вытекает, что для эффективной нейтрализации кислотообразующих анионов необходимо совместное участие разных источников формирования АА.

Факторы формирования ионного состава АА

Как показано выше, изменчивость стехиометрических соотношений ионов в составе АА обусловлена

пространственной и сезонной динамикой действия различных источников. О том, как проявляются их вариации во времени, можно судить по данным статистического (факторного) анализа результатов определения ионного состава в каждой серии наблюдений в конкретном пункте. Эти данные представлены в табл. 4 как сочетание ионов, концентрации которых коррелировали за период наблюдений (обычно 30 сут). Если бы образование АА происходило за счет одного общего источника, вариации концентраций определялись бы лишь интенсивностью его действия и все ионы образовывали бы одну группу. При наличии разных источников такой результат может иметь место лишь при синхронной динамике их действия.

Следует отметить, что высокая корреляция или ее отсутствие для изменчивости концентрации тех или иных ионов не связана с их долей в стехиометрическом составе АА. Действительно, ионы с малым вкладом в суммарный ионный состав могут иметь общий источник. Вариации интенсивности его действия одинаково проявляются в динамике концентрации таких ионов, что приведет к высокому значению фактора корреляции. Напротив, ионы, доля которых в составе АА высокая, но имеющие разные источники (например, газофазный и эрозионный), с разной динамикой их действия, могут оказаться в разных факторах. Следовательно, информация о действии разных источников формирования состава АА, получаемая при статистическом анализе данных ежесуточного отбора проб, основана на других закономерностях по сравнению со стехиометрическим составом АА.

Как видно из данных факторного анализа (см. табл. 4), в сериях наблюдений ионного состава АА в Западной Сибири обычно имеются три (реже два или четыре) ансамбля ионов с взаимной корреляцией концентраций, причем их состав варьирует. В этих группах нами выделены сочетания (факторы), характерные для разных предшественников ионов в АА: газофазные реакции могут проявиться сочетанием в одном ансамбле NH_4^+ , H^+ , SO_4^{2-} («кислотный фактор») или NH_4^+ , SO_4^{2-} (хорошо «состарившийся» аэрозоль) [11], эрозионные источники – сочетанием ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$), HCO_3^- , а морской источник – сочетанием Na^+ , Cl^- . Все эти сочетания наблюдаются в разных пунктах, причем в отдельных сериях – в виде самостоятельных факторов. Наиболее часто (в шести из восьми серий) кислотный фактор проявляется в самом северном пункте (Самбург), причем в пяти сериях – в первом ансамбле, наиболее весомом в общей динамике концентраций ионов. В этом же пункте, а также в Тарко-Сале наиболее часто проявляется морской фактор (в четырех из восьми и в пяти из девяти

Ансамбли ионов в составе аэрозоля с общей динамикой концентраций

Дата	Ансамбль 1	Ансамбль 2	Ансамбль 3	Ансамбль 4	
		<i>Самбург</i>			
11/97	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{F}^-$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$	K^+	–	
4–5/98	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{F}^-$	–	
07/98	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-, \text{Na}^+$	$\text{K}^+, \text{NO}_3^-, \text{F}^-$	–	–	
09/98	$\text{H}^+, \text{HCO}_3^-, \text{F}^-$	$\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$	
10/98	$\text{H}^+, \text{HCO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+, \text{F}^-$	–	
07/99	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-$	$\text{K}^+, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$	F^-	–	
10/99	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^-$	Na^+, Cl^-	K^+	–	
1–2/00	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{HCO}_3^-$	Cl^-, F^-	Na^+, K^+	–	
		<i>Тарко-Сале</i>			
12/97	$\text{Na}^+, \text{NO}_3^-, \text{F}^-$	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{K}^+$	H^+, Cl^-	–	
5–6/98	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-, \text{H}^+$	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$	Na^+, Cl^-	–	
7–8/98	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{K}^+$	$\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-$	F^-, Cl^-	–	
10/98	$\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-$	–	
01/99	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-, \text{NO}_3^-$	H^+, K^+	Na^+, Cl^-	–	
04/99	$\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{HCO}_3^-, \text{H}^+$	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{K}^+$	$\text{NO}_3^-, \text{F}^-$	–	
07/99	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{NO}_3^-, \text{K}^+$	$\text{H}^+, \text{HCO}_3^-, \text{F}^-$	Na^+, Cl^-	
11/99	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{K}^+, \text{HCO}_3^-$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-$	F^-	–	
1–2/00	$\text{NH}_4^+, \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NO}_3^-$	$\text{H}^+, \text{HCO}_3^-, \text{SO}_4^{2-}$	Cl^-	–	
		<i>Ключи</i>			
03/97	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+, \text{NO}_3^-, \text{K}^+$	H^+	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	
07/97	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{K}^+, \text{NO}_3^-$	Na^+, Cl^-	$\text{H}^+, \text{HCO}_3^-$	–	
10/97	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{K}^+, \text{NO}_3^-, \text{F}^-$	$\text{H}^+, \text{HCO}_3^-$	Na^+, Cl^-	–	
1–2/98	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-$	Na^+, K^+	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	
4–5/98	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{H}^+, \text{HCO}_3^-, \text{Na}^+, \text{NO}_3^-$	K^+, Cl^-	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$	–	
7–8/98	$\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{F}^-, \text{K}^+$	NH_4^+	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-$	–	
10/98	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{NO}_3^-, \text{K}^+, \text{Cl}^-$	$\text{H}^+, \text{HCO}_3^-$	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$	–	
05/99	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{Na}^+$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-, \text{H}^+, \text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-, \text{F}^-$	–	
9–10/99	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+, \text{HCO}_3^-, \text{H}^+, \text{Cl}^-$	K^+	–	
4–5/00	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-, \text{NO}_3^-, \text{K}^+$	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$	H^+, Na^+	–	
		<i>Карасук</i>			
03/97	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{NO}_3^-$	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{F}^-$	–	
07/97	$\text{SO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{NO}_3^-, \text{K}^+, \text{F}^-$	$\text{H}^+, \text{HCO}_3^-, \text{Cl}^-$	Na^+	–	
10/97	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{F}^-$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-, \text{Na}^+$	NO_3^-	–	
1–2/98	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{K}^+$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{F}^-$	NO_3^-	–	
4–5/98	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-, \text{Na}^+, \text{NO}_3^-$	K^+	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$	–	
08/98	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{NO}_3^-$	Cl^-, F^-	$\text{H}^+, \text{HCO}_3^-$	–	
10/98	$\text{SO}_4^{2-}, \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{F}^-$	$\text{H}^+, \text{HCO}_3^-$	$\text{NH}_4^+, \text{Cl}^-$	–	
02/99	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{K}^+$	$\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{F}^-$	$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-$	–	

Примечание. $\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}$ – кислотный фактор, $\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$ – «состарившийся» аэрозоль, $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}, \text{HCO}_3^-$ – эрозионный фактор, Na^+, Cl^- – морской фактор.

серий соответственно). На юге Западной Сибири частота повторения этих факторов меньше, а эрозионного фактора – больше (в четырех из десяти серий в Ключах и в трех из восьми серий в Карасуке). Газофазные механизмы генерации АА в пунктах Ключи и Карасук чаще проявляются не кислотным фактором, а сочетанием NH_4^+ с SO_4^{2-} . Это можно объяснить отсутствием дефицита в составе аэрозольных частиц веществ, вынесенных с наземной поверхности, реагирующих с избытком серной кислоты – продукта газозофазных реакций.

Сочетания ионов в ансамблях, выделенных по корреляции вариаций их концентрации, видимо, отражают наложение действия разных источников фор-

мирования АА в заданной точке за определенный промежуток времени наблюдений. В таких ситуациях дополнительную информацию можно извлечь из величин коэффициентов корреляции между парами ионов. Так, в серии наблюдений в Тарко-Сале, выполненных в октябре 1998 г., четко разделились морской, кислотный и эрозионный факторы. Соответственно катионы $\text{Na}^+, \text{NH}_4^+$ и $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ оказались в разных ансамблях по результатам факторного анализа (см. табл. 4). Коэффициенты корреляции в парах $\text{Na}^+ - \text{NH}_4^+, \text{Na}^+ - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}), \text{NH}_4^+ - (\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ не превышали 0,15. Для той же точки в декабре 1999 г. газозофазный и эрозионный факторы оказались в одном ансамбле, а морской – в другом.

Этому соответствовала высокая корреляция (0,779) в изменчивости концентрации NH_4^+ и $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$, тогда как значения коэффициента корреляции этих ионов с Na^+ были $-0,28$ и $-0,29$ соответственно.

Можно полагать, что различия во временной динамике действия разных источников формирования АА для заданного пункта наблюдений определяются вариациями не только их интенсивности (например, сезонными), но и переноса воздушных масс. В этой связи представляет интерес соотнесение данных по динамике ионного состава АА с оценкой траекторий атмосферного транспорта по метеорологическим данным. Возможность такого соотнесения для выявления возможного влияния техногенного источника выбросов в атмосферу характерных примесей, удаленного на значительное расстояние от района наблюдений, иллюстрируется в [8, 12]. Аналогичный подход предполагается использовать для оценки местонахождения природных источников формирования ионного состава АА.

Заключение

Мониторинг ионного состава АА в разных природно-климатических зонах Сибири позволяет выделить ряд особенностей формирования аэрозольных частиц. В этом регионе существенную роль играет сезонная неравномерность действия эрозионных наземных источников, что проявляется в сезонной динамике массовой концентрации, доли растворимой фракции, стехиометрическом составе и соотношении ионов, имеющих предшественниками газообразные компоненты атмосферного воздуха и вещества, вынесенные с наземной поверхности. Вклад газофазных, эрозионных и морских источников в состав катионов АА примерно одинаков в крайней северной точке наблюдений, но сумма их эквивалентов недостаточна для нейтрализации кислотообразующих анионов. Как следствие, в этой точке, при минимальной концентрации АА, складываются условия для закисления компонент атмосферы. По мере продвижения к югу вклад морского источника ослабевает до пункта наблюдений Ключи в Новосибирской области, но затем проявляется тенденция его роста, вероятно, под действием воздушного транспорта солей из региона Аральского моря. В ионном составе АА на юге Западной Сибири значительно увеличивается вклад эрозионных процессов, что способствует снижению уровня кислотности компонент атмосферы.

Применение статистического анализа к данным по ионному составу АА для серий продолжительных наблюдений в каждом пункте позволяет выделить ситуации раздельного и совместного действия газофазного, эрозионного и морского источников. Высказано предположение о возможности получения более детальной информации об их местоположении путем

сочетания этих данных с данными о переносе воздушных масс.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке президиума СО РАН (Интеграционный проект № 64-00).

1. Бримблкунд П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 307 с.
2. Смоляков Б.С., Павлюк Л.А., Немировский А.М., Куценогий К.П., Макаров В.И. Кислотность и ионный состав атмосферных осадков и аэрозолей в Новосибирской области // Оптика атмосф. и океана, 1996. Т. 9. № 6. С. 773–779.
3. Смоляков Б.С., Павлюк Л.А., Куценогий К.П., Конченко И.Ю., Смирнова А.И. Сопоставление ионного состава атмосферных аэрозолей и мокрых выпадений на юге Западной Сибири // Оптика атмосф. и океана, 1996. Т. 10. № 6. С. 656–663.
4. Смоляков Б.С., Павлюк Л.А., Куценогий К.П., Куценогий П.К., Макаров В.И., Конченко И.Ю. Особенности формирования ионного состава атмосферных аэрозолей и осадков на юге Западной Сибири // Химия в инт. устойч. развития. 1997. Т. 5. № 2. С. 193–200.
5. Смоляков Б.С., Куценогий К.П., Павлюк Л.А., Филимонова С.Н., Смирнова А.И., Макаров В.И., Прийдак Н.В. Мониторинг ионного состава атмосферных аэрозолей и осадков в Новосибирской области в 1994–1997 гг. // Оптика атмосф. и океана, 1998. Т. 11. № 7. С. 723–728.
6. Smolyakov B.S., Pavlyuk L.A., Makarov V.I. and Koutsenogii K.P. Influence of biomass burning on changes ionic composition and carbonaceous in aerosols of West Siberia // J. Aer. Sci. 1998. V. 29. S. 1. P. 2. P. 737–738.
7. Ратуа В.Ф., Смоляков Б.С., Куценогий К.П. Оценка содержания нитратов и сульфатов в снегу окрестностей нефтегазового факела // Сиб. экологич. ж. 2000. Т. 7. № 1. С. 103–108.
8. Ратуа В.Ф., Смоляков Б.С., Куценогий К.П., Смирнова А.И., Ярославцева Т.В. Анализ временной динамики изменения состава атмосферного аэрозоля на севере Западной Сибири // Сиб. экологич. ж. 2000. Т. 7. № 1. С. 97–102.
9. Смоляков Б.С., Куценогий К.П., Ратуа В.Ф., Осипова Л.П., Павлюк Л.А., Филимонова С.Н. Проблема кислотных выпадений на севере Западной Сибири: региональный и глобальный аспекты // Оптика атмосф. и океана, 2000. Т. 13. № 6. С. 612–617.
10. Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я., Ровинский Ф.Я., Рябошапка А.Г., Филиппова Л.М. Кислотные дожди. Л.: Гидрометеиздат, 1989. С. 12.
11. Sievering H. Midwest/western/eastern U.S. precipitation and aerosol sulfate: differences attributable to natural source inputs? // Atmos. Environ. 1987. V. 21. N 12. P. 2525–2530.
12. Куценогий К.П., Смирнова А.И., Смоляков Б.С., Чуркина Т.В. Использование комплексного подхода к оценке загрязнения северных территорий выбросами Норильского горно-металлургического комбината // Всерос. конф. «Научные аспекты экологических проблем России». М., 13–16 июня 2001. Тезисы докл. СПб.: Гидрометеиздат, 2001 С. 198.

B.S. Smolyakov, K.P. Koutsenogii, L.A. Pavluik, S.N. Filimonova, A.I. Smirnova. Monitoring of ion composition of atmospheric aerosol in West Siberia in 1997–2000.

Results of the ion composition of atmospheric aerosol obtained from 4 sites in West Siberia within 1997–2000 years are presented. Regularities in a seasonal and spatial dynamics of action of different sources (gas-phased, erosion, sea) on aerosol particles formation are discussed. It is found that the natural factors promote the higher acidity of aerosol in the north of West Siberia.

Мониторинг ионного состава атмосферных аэрозолей в Западной Сибири

14. Оптика атмосферы и океана, № 6–7.