

Б.С. Смоляков, М.П. Шинкоренко

## Сезонная динамика ионного состава атмосферных аэрозолей и осадков в Новосибирской области

*Институт неорганической химии СО РАН, г. Новосибирск*

Поступила в редакцию 27.11.2001 г.

Приводятся данные мониторинга ионного состава атмосферных аэрозолей и проб свежеснеженных снеговых и дождевых осадков в Новосибирской области в 1996 – 2001 гг. Сезонная и временная динамика концентрации и соотношения ионов связана с изменчивостью вклада различных источников (газофазного, терригенного, морского). Кислотность аэрозолей и осадков обсуждается с позиций ионного баланса. В аэрозольных частицах основным анионом является сульфат и в его нейтрализации важную роль играют катионы из терригенных источников, поскольку отношение аммония к сульфату ниже 0,5. Это справедливо и для снежных осадков, хотя доля сульфата в них существенно снижается. Опасность закисления дождевых осадков меньше, поскольку отношение аммония к сульфату в них превышает 1.

### Введение

Формирование атмосферных аэрозолей (АА) и осадков (АО), их трансформация, перенос в атмосфере и сток на наземную поверхность играют важную роль не только для оптических характеристик атмосферы, но и для биогеохимических циклов элементов. В комплексной характеристике химического состава АА и АО изучение их ионного состава имеет и самостоятельное значение, что обусловлено закономерностями химии водных растворов. Кроме того, данные по ионному составу АА и АО представляют интерес в связи с известной проблемой кислотных выпадений [1–4].

С этих позиций систематические исследования ионного состава АА и АО на территории Западной Сибири выполняются в рамках Интеграционного проекта СО РАН с 1997 г. Более детально изучена пространственная и сезонная динамика состава аэрозоля. Показано, что вклады различных источников (эрозийного, морского, газофазного) в их формирование в существенной степени определяются природно-климатическими условиями (длительностью зимнего периода изоляции эрозийных источников снежным покровом, удаленностью от океана, доминирующими направлениями переноса воздушных масс) [5]. На фоне природных факторов выделено действие техногенных источников формирования АА [6, 7].

Сезонная и пространственная динамика АО на территории Западной Сибири изучена в меньшей степени. Это связано с трудностями организации отбора проб свежеснеженных мокрых осадков (снеговых, дождевых) на протяжении всего сезона. Совместное рассмотрение ионного состава АА и АО было выполнено на основании ограниченного натурального материала, либо с привлечением данных по среднему за весь зимний сезон составу снежных выпадений, либо по данным для дискретных проб свежеснеженных снега и дождя, полученным за один сезон в одной точке наблюдений.

В данной статье рассматриваются закономерности сезонных вариаций ионного состава аэрозольных частиц и мокрых выпадений на материале протяженных рядов наблюдений, с 1997 по 2001 г.

### Методика выполнения работы

Ежесуточный отбор проб АА осуществляли вблизи д. Ключи Новосибирской области, примерно в 10 км западнее Академгородка, в четырех сериях наблюдений (зимой, весной, летом, осенью) продолжительностью 30 сут каждая. В летний период пробы свежеснеженных дождей отбирали в точке «Синеморье», расположенной на берегу Новосибирского водохранилища, в 70 км на юго-восток от Академгородка. Свежеснеженные пробы снега отбирали в окрестностях Академгородка (0,5 км к юго-западу).

Аэрозоли отбирали на фильтр АФА-ХА при объемной скорости прокачки воздуха 13 м<sup>3</sup>/ч. Фильтр взвешивали до и после прокачки воздуха, что позволяло получить среднесуточную массу  $M$  аэрозольных частиц в 1 м<sup>3</sup> воздуха. Часть фильтра помещали на сутки в контейнер с деионизованной водой для получения водной вытяжки. Концентрацию ионов  $H^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $NH_4^+$ ,  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ ,  $HCO_3^-$  ( $F^- + HCOO^-$ ),  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$  и  $SO_4^{2-}$  в водной вытяжке определяли методами ионной хроматографии, рН-метрии и титриметрии [8]. Измеренные значения относили к содержанию ионов в аэрозольных частицах в расчете на 1 м<sup>3</sup> воздуха. Сумма найденных концентраций отдельных ионов характеризовала массу  $W$  водорастворимой фракции АА, а отношение  $M/W$  – ее долю в общей массе аэрозольных частиц.

Дискретные пробы снеговых (с ноября по май) и дождевых (с июня по октябрь) осадков отбирали сразу после их выпадения, фильтровали (снег предварительно растапливали) через бумажный фильтр, взвешивали и затем анализировали теми же методами. Концентрацию ионов в осадках относили к 1 л. Для сопоставления ионного состава АА и АО удобно использовать относительные величины – долю каждого иона в сумме эквивалентов катионов или анионов соответственно. Это позволяет привести данные, относящиеся к разным единицам измерений (для АА – содержание иона в 1 м<sup>3</sup> воздуха, для АО – в 1 л осадков), к единой шкале относительных единиц.

Для каждой серии наблюдений ионного состава АА и АО методами статистического (факторного) анализа оце-

нивали ансамбли ионов, коррелирующих в динамике изменения их концентраций. На этой основе по сочетанию определенных ионов в одном ансамбле можно выделять действие эрозионного ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), морского ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ), газофазного ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ) источников за период наблюдений. Вхождение в последний ансамбль иона  $\text{H}^+$  характеризует действие «кислотного» фактора. Усредненные для каждой серии данные по ионному составу АА и АО отражают стехиометрические соотношения ионов и поэтому позволяют оценить вклад разных источников в формирование аэрозолей и осадков.

## Результаты

### Ионный состав аэрозолей

Усредненные для каждой серии наблюдений данные (нг-экв/м<sup>3</sup>) по ионному составу АА суммированы в табл. 1, где также представлены значения массовой концентрации  $M$  и ее водорастворимой фракции  $W$ . В нижней строке приведены среднееголетние значения по наблюдениям за 1997 – 2000 гг., в знаменателе – доли (%) эквивалентов каждого иона в сумме эквивалентов катионов или анионов соответственно. Сопоставляя с ними значения параметров для отдельных серий наблюдений, можно выделить определенную сезонную цикличность как массовой концентрации аэрозоля, так и концентрации отдельных ионов.

Так, общая концентрация  $M$  аэрозольных частиц повышается летом и снижается зимой. Это можно связать с увеличением вклада эрозионных источников в летний период, когда наземная поверхность не изолирована снеж-

ным покровом. Вариации массы  $W$  водорастворимых солей существенно меньше. Очевидно, значительная часть материала АА, вынесенная в атмосферу из местных эрозионных источников, представлена нерастворимыми в воде соединениями.

Концентрация аммония и сульфата, предшественники которых в составе АА являются летучие соединения, в зимний период растет и снижается до минимальных значений в июле – августе. При этом сульфат остается доминирующим в составе анионов почти во всех сериях наблюдений (исключая май 1999 г.), тогда как вклад аммония в составе катионов АА преобладает лишь в зимний период. Противоположна сезонная динамика кальция, магния и гидрокарбоната – ионов, предшественниками которых являются нелетучие продукты эрозии наземной поверхности. Их вклад минимален зимой и достигает максимума летом. Концентрация ионов  $\text{Na}^+$  и  $\text{Cl}^-$  («морской» фактор в формировании АА), а также  $\text{K}^+$ ,  $(\text{F}^- + \text{HCOO}^-)$  и  $\text{NO}_3^-$  не имеет столь выраженной сезонной динамики.

Следует выделить динамику концентрации  $\text{H}^+$ -иона, отражающей уровень кислотности АА. В двух сериях наблюдений (2–3/97 и 1–2/98) сумма эквивалентов катионов  $\text{NH}_4^+$ ,  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$  оказалась недостаточной для нейтрализации суммы анионов. Как следствие, в эти периоды (обе серии зимние) наблюдалась избыточная кислотность АА. В летние сезоны 1997 и 1998 гг. дефицита указанных катионов не было и их концентрация оказалась достаточной для практически полной нейтрализации кислотообразующих анионов. В последующие годы такая ситуация не повторялась ни в зимний, ни в летний периоды.

Таблица 1

Ионный состав атмосферных аэрозолей, нг-экв/м<sup>3</sup>

Период	$\text{NH}_4^+$	(Ca + Mg)	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{H}^+$	$\text{HCO}_3^-$	$(\text{F}^- + \text{HCOO}^-)$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$	$W$ , мкг/м <sup>3</sup>	$M$ , мкг/м <sup>3</sup>
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
1–2/00	31,8	21,9	8,0	8,4	0,1	4,2	1,6	1,9	5,0	57,2	4,9	14,5
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
10/00	16,0	14,3	8,7	3,1	0,4	8,5	1,4	2,3	1,7	32,5	3,2	9,4
Среднего- летние	<b>20,8</b> <b>30,6</b>	<b>32,9</b> <b>48,5</b>	<b>6,7</b> <b>9,9</b>	<b>4,6</b> <b>6,8</b>	<b>2,9</b> <b>4,3</b>	<b>15,3</b> <b>20,7</b>	<b>2,2</b> <b>3,0</b>	<b>1,9</b> <b>2,6</b>	<b>9,0</b> <b>12,2</b>	<b>45,4</b> <b>61,5</b>	<b>5,0</b>	<b>41,4</b>

Изменчивость действия разных факторов формирования ионного состава АА внутри каждой серии наблюдений можно установить на основе статистического (факторного) анализа, данные которого представлены в табл. 2. В ансамблях ионов с взаимно коррелирующей динамикой концентраций выделены сочетания, характеризующие газофазный ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ), эрозионный ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{HCO}_3^-$ ), морской ( $\text{Na}^+$ ,  $\text{Cl}^-$ ) источники; отдельно выделен «кислотный» фактор ( $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{H}^+$ ). Первый из них выделяется наиболее часто (в 8 из 12 серий), второй – в шести сериях, третий – в

четырёх сериях наблюдений, относящихся к летне-осеннему периоду. Кислотный фактор проявился в одной серии. Кроме этих факторов, в 6 из 12 серий отмечается взаимная корреляция изменчивости концентрации  $\text{H}^+$  и  $\text{HCO}_3^-$ . Это свидетельствует о значимой роли карбонатов в нейтрализации кислотности АА.

В отдельных сериях характерные для отдельных источников сочетания ионов не проявляются и они оказываются в разных ансамблях. Это означает слабую корреляцию в изменчивости их концентраций за данный период наблюдений. Можно предположить, что такие ситуации

возникают либо за счет дополнительного поступления иона из другого источника (например, натрия из эрозийного источника), либо вследствие химических взаимодействий в АА веществ, поступивших из разных источников.

### Ионный состав снеговых и дождевых выпадений

Средние (за сезон) значения параметров ионного состава снеговых и дождевых выпадений приведены в табл. 3 вместе с данными по количеству проб  $N$  и общей минерализации осадков  $\Sigma$  (мг/л).

Таблица 2

Ансамбли (1 – 4) ионов в составе АА с взаимной динамикой концентраций				
Серия	1	2	3	4
2–3/97	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+, \text{NO}_3^-, \text{K}^+$	$\text{H}^+$	Ca + Mg
07/97	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{K}^+, \text{NO}_3^-$	$\text{Na}^+, \text{Cl}^-$	$\text{H}^+, \text{HCO}_3^-$	–
10/97	Ca + Mg, $\text{K}^+, \text{NO}_3^-, \text{F}^- + \text{HCOO}^-$	$\text{H}^+, \text{HCO}_3^-$	$\text{Na}^+, \text{Cl}^-$	–
1–2/98	$\text{NH}_4^+, \text{H}^+, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{F}^- + \text{HCOO}^-$	$\text{Na}^+, \text{K}^+$	Ca + Mg
4–5/98	Ca + Mg, $\text{HCO}_3^-, \text{H}^+, \text{Na}^+, \text{NO}_3^-$	$\text{K}^+, \text{Cl}^-$	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$	–
7–8/98	$\text{SO}_4^{2-}, \text{NO}_3^-, \text{Cl}^-, \text{F}^- + \text{HCOO}^-, \text{K}^+$	$\text{NH}_4^+$	Ca + Mg, $\text{HCO}_3^-$	–
10/98	Ca + Mg, $\text{NO}_3^-, \text{K}^+, \text{Cl}^-$	$\text{H}^+, \text{HCO}_3^-$	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$	–
05/99	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{Na}^+$	Ca + Mg, $\text{HCO}_3^-, \text{H}^+, \text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-, \text{F}^- + \text{HCOO}^-$	–
9–10/99	Ca + Mg, $\text{SO}_4^{2-}$	$\text{Na}^+, \text{Cl}^-, \text{HCO}_3^-, \text{H}^+$	$\text{K}^+$	–
1–2/00	Ca + Mg, $\text{HCO}_3^-, \text{Na}^+, \text{NO}_3^-, \text{K}^+$	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$	–	–
4–5/00	Ca + Mg, $\text{HCO}_3^-, \text{NO}_3^-, \text{K}^+$	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}$	$\text{H}^+, \text{Na}^+$	–
10/00	$\text{NH}_4^+, \text{SO}_4^{2-}, \text{K}^+, \text{H}^+$	Ca + Mg, $\text{HCO}_3^-$	$\text{Na}^+, \text{Cl}^-$	$\text{F}^-, \text{NO}_3^-$

Таблица 3

### Ионный состав снеговых и дождевых выпадений в 1996–2001 гг.

Год	N	$\Sigma$	pH	$\text{NH}_4^+$	Ca + Mg	$\text{Na}^+$	$\text{K}^+$	$\text{H}^+$	$\text{HCO}_3^-$	$\text{F}^- + \text{HOOC}^-$	$\text{Cl}^-$	$\text{NO}_3^-$	$\text{SO}_4^{2-}$
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
<i>Снеговые выпадения</i>													
1996–1997	40	10,9	5,50	$\frac{29}{16,9}$	$\frac{106}{61,6}$	$\frac{21,5}{12,5}$	$\frac{9,1}{5,3}$	$\frac{6,1}{3,6}$	$\frac{24}{15,4}$	$\frac{14}{8,8}$	$\frac{29}{18,2}$	$\frac{39}{24,4}$	$\frac{53}{33,1}$
1997–1998	37	9,0	5,26	$\frac{17}{12,8}$	$\frac{50}{37,3}$	$\frac{43}{31,9}$	$\frac{17}{12,6}$	$\frac{7,2}{5,3}$	$\frac{19}{4,2}$	$\frac{11}{8,5}$	$\frac{40}{30,6}$	$\frac{27}{20,4}$	$\frac{34,5}{26,2}$
1998–1999	39	10,7	5,73	$\frac{14}{6,9}$	$\frac{84}{44,8}$	$\frac{69}{36,3}$	$\frac{20}{10,3}$	$\frac{3,1}{1,6}$	$\frac{29}{15}$	$\frac{17}{8,7}$	$\frac{61}{31,1}$	$\frac{38}{19,3}$	$\frac{51}{26,2}$
1999–2000	36	14,2	6,19	$\frac{26}{13,1}$	$\frac{100}{49,8}$	$\frac{53}{26,6}$	$\frac{21}{10,3}$	$\frac{1,0}{0,5}$	$\frac{64}{30,4}$	$\frac{28}{13,3}$	$\frac{50}{23,5}$	$\frac{31}{14,9}$	$\frac{38}{17,8}$
2000–2001	40	10,4	5,77	$\frac{8,4}{4,9}$	$\frac{63}{40,7}$	$\frac{65}{41,3}$	$\frac{17}{11,1}$	$\frac{3,1}{2,0}$	$\frac{28}{17,9}$	$\frac{11}{7,1}$	$\frac{57}{37,0}$	$\frac{27}{17,2}$	$\frac{32}{20,9}$
Среднегоголетние	<b>38</b>	<b>11,0</b>	<b>5,69</b>	$\frac{19,0}{10,9}$	$\frac{80,6}{46,8}$	$\frac{50}{29,7}$	$\frac{17}{9,9}$	$\frac{4,7}{2,6}$	$\frac{33}{18,6}$	$\frac{14}{9,3}$	$\frac{47}{28,1}$	$\frac{32}{19,2}$	$\frac{42}{24,8}$
<i>Дождевые выпадения</i>													
1996	34	7,8	5,44	$\frac{42}{35,7}$	$\frac{46}{39,1}$	$\frac{16}{13,6}$	$\frac{11}{9,4}$	$\frac{3,6}{3,1}$	$\frac{32}{28,3}$	$\frac{4}{14,5}$	$\frac{16}{14,2}$	$\frac{18}{15,9}$	$\frac{43}{38,1}$
1997	39	16,8	5,79	$\frac{83}{37,6}$	$\frac{80}{36,3}$	$\frac{34}{15,4}$	$\frac{22}{10}$	$\frac{1,6}{0,7}$	$\frac{88}{40,2}$	$\frac{6,8}{3,1}$	$\frac{27}{12,3}$	$\frac{36}{16,5}$	$\frac{61}{27,9}$
1998	23	12,3	5,83	$\frac{38}{24,7}$	$\frac{87}{56,5}$	$\frac{18}{11,7}$	$\frac{9,6}{6,2}$	$\frac{1,4}{0,9}$	$\frac{72}{51,3}$	$\frac{0,7}{0,5}$	$\frac{12,6}{9,0}$	$\frac{24}{17,1}$	$\frac{31}{22,1}$
1999	20	11,9	6,04	$\frac{47}{30,3}$	$\frac{72}{46,5}$	$\frac{23}{14,8}$	$\frac{12}{7,7}$	$\frac{0,9}{0,6}$	$\frac{58}{35,8}$	$\frac{6,2}{3,8}$	$\frac{22}{13,6}$	$\frac{31}{19,1}$	$\frac{45}{27,7}$
2000	23	5,1	5,74	$\frac{19}{27,1}$	$\frac{34}{48,6}$	$\frac{10}{14,3}$	$\frac{5,2}{7,4}$	$\frac{1,8}{2,6}$	$\frac{29}{39,7}$	$\frac{3,1}{4,2}$	$\frac{18}{24,7}$	$\frac{10,5}{14,4}$	$\frac{12,4}{17,0}$
2001	37	6,5	5,59	$\frac{37}{40,5}$	$\frac{29}{31,7}$	$\frac{12}{12,9}$	$\frac{9,6}{10,6}$	$\frac{3,8}{4,3}$	$\frac{26}{29,2}$	$\frac{1,5}{1,7}$	$\frac{12}{13,8}$	$\frac{24}{27,8}$	$\frac{24}{27,5}$
Среднегоголетние	<b>30</b>	<b>10,1</b>	<b>5,74</b>	$\frac{45}{32,7}$	$\frac{58}{43,1}$	$\frac{19}{13,8}$	$\frac{11,6}{8,5}$	$\frac{2,2}{2,1}$	$\frac{38}{31,7}$	$\frac{3,8}{3,2}$	$\frac{18}{15,0}$	$\frac{24}{20,0}$	$\frac{36}{30,1}$

В числителе приведены концентрации отдельных ионов (мкг-экв/л), в знаменателе – доля (%) их эквивалентов в сумме эквивалентов катионов или анионов соответственно. Жирным шрифтом выделены среднееголетние значения за период наблюдений с 1996 по 2001 г. Отклонения в ту или другую сторону значений за отдельные сезоны, очевидно, связаны не только с общим числом и количеством выпавших осадков, но и с иными метеорологическими особенностями. Наиболее наглядно это видно по данным для дождевых выпадений. Так, за лето 1997 г. было собрано 39 проб отдельных дождей и их средняя минерализация оказалась самой высокой за весь период наблюдений (16,8 мг/л), тогда как в засушливое лето 2000 г. было собрано всего 23 пробы, но их минерализация оказалась в 3 раза ниже (5,1 мг/л). В такой ситуации для выявления роли разных источников формирования состава АО целесообразно оперировать не абсолютными концентрациями отдельных ионов, а относительными долями в сумме эквивалентов. Действительно, средняя концентрация аммония в дождях в 1997 и 2000 гг. различается более чем в 4 раза, но его доля в сумме катионов отличается существенно меньше (37,6 и 27,1% соответственно).

Среднееголетние значения суммарной минерализации снега несколько выше, а значения pH – несколько ниже, чем для дождевых осадков. В целом значения pH близки к расчетному (5,8) для конденсации паров воды в атмосфере с фоновым содержанием CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> и NH<sub>3</sub> [1]. Это говорит о том, что в атмосфере над точкой наблюдений не проявляются постоянно действующие факторы закисления АО. Однако отдельные выпадения имели повышенную кислотность: максимальная для дождя (pH 4,18) была 5 – 6 сентября 1999 г., для снега (pH 4,33) – 23 февраля 1997 г.

Если сравнить долевое распределение разных ионов в составе снеговых и дождевых осадков, то можно выделить 3 группы ионов. Первую составляют (Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>), K<sup>+</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, концентрация которых практически совпадает в снегах и дождях. Доля второй группы (NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) в снеговых выпадениях существенно ниже, чем в дождях. Третью группу составляют ионы Na<sup>+</sup>, Cl<sup>-</sup> и (F<sup>-</sup> + HCOO<sup>-</sup>), доля

которых в снеге существенно выше, чем в дождях. В эту же группу можно включить и сульфат, хотя его концентрация возрастает в меньшей степени.

Очевидно, что столь заметные различия в ионном составе АО второй и третьей групп обусловлены сезонными изменениями мощности разных источников. Изоляция наземной поверхности снежным покровом и снижение интенсивности биотических процессов в зимний период закономерно проявляются снижением эмиссии аммиака и выноса карбонатных продуктов из эрозионных источников.

Обратная сезонная динамика для ионов третьей группы, вероятно, имеет иные причины. Увеличение концентрации характерных для морского источника ионов Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> в снежных выпадениях можно связать с действием удаленного источника (солончаковых районов Северного Казахстана, Аральского и Каспийского морей), расположенных к юго-западу от точки наших наблюдений. Такое предположение было высказано нами ранее [9] на основании того, что именно в зимний период в Новосибирской области преобладают ветры юго-западного направления [10]. Этим же можно объяснить и рост концентрации сульфатов, поскольку в эоловом выносе с наземной поверхности в солончаковых районах Северного Казахстана значительную часть составляет тенардит Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> [11].

В пользу версии о повышении роли удаленного морского источника в зимний период свидетельствуют данные статистического (факторного) анализа изменчивости концентрации ионов в дискретных пробах АО, представленные в табл. 4. Сочетание ионов Na<sup>+</sup> и Cl<sup>-</sup> проявляется в каждом зимнем периоде и лишь в половине летних серий. Действие эрозионного фактора (совместная динамика концентраций кальция, магния, гидрокарбоната) проявляется в трех летних сезонах и лишь в одном зимнем. Изменения концентрации (F<sup>-</sup> + HCOO<sup>-</sup>), как правило, не коррелируют с другими ионами. Из этого можно предполагать, что их источник в составе АО имеет иную, отличную от других ионов, природу.

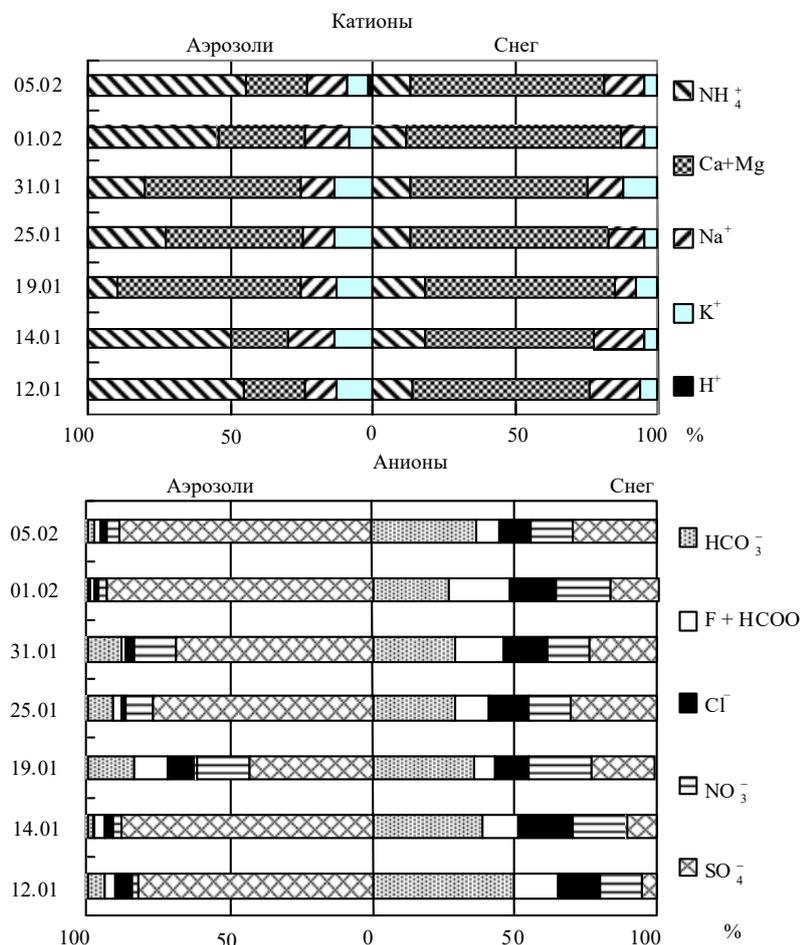
Таблица 4

Ансамбли (1 – 4) ионов в составе снеговых и дождевых осадков				
Период	1	2	3	4
	<i>Снеговые выпадения</i>			
1996–1997	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , K <sup>+</sup>	H <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca+Mg, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	
1997–1998	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Ca + Mg, NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , F <sup>-</sup> + HCOO <sup>-</sup>	H <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup> + HCOO <sup>-</sup>
1998–1999	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup> + HCOO <sup>-</sup>	
1999–2000	Ca+Mg, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sup>+</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	
2000–2001	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , K <sup>+</sup>	Ca+Mg, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	H <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup> + HCOO <sup>-</sup>
	<i>Дождевые выпадения</i>			
1996	Ca+Mg, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , Cl <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup> + HCOO <sup>-</sup>	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup>
1997	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , K <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca+Mg, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>		
1998	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca+Mg, HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , K <sup>+</sup>	
1999	Ca+Mg, NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca+Mg, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	F <sup>-</sup> + HCOO <sup>-</sup>	
2000	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , K <sup>+</sup> , HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Ca+Mg, SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup> + HCOO <sup>-</sup>	
2001	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup> , SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> , Na <sup>+</sup> , Cl <sup>-</sup> , Ca+Mg K <sup>+</sup> , NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> , H <sup>+</sup>		

### Сопоставление ионного состава аэрозолей, снеговых и дождевых выпадений

Ионный состав атмосферных аэрозолей, снежных и дождевых осадков можно сопоставить, если оперировать долевым распределением эквивалентов

отдельных ионов в сумме эквивалентов катионов или анионов соответственно. На рисунке показано такое распределение ионов в аэрозолях и снежных выпадениях, отобранных в одни и те же дни в январе – феврале 2001 г., т.е. при одном и том же состоянии атмосферы.



Долевое распределение (%) эквивалентов катионов и анионов в дискретных пробах аэрозолей и снега в январе – феврале 2001 г.

Как видно из этих данных, в составе катионов снежных выпадений в этот период доминировали ионы кальция и магния. Их доля в аэрозолях, как правило, была ниже, а доля аммония и калия – выше. Состав анионов отличается в еще большей степени: доминирующая роль сульфатов в АА исчезает в снеге, где растет вклад всех остальных ионов. Аналогичная картина наблюдается и для других серий наблюдений.

Таблица 5

Соотношения эквивалентов ионов, характерных для разных источников в аэрозолях и осадках

Выпадения	$[\text{NH}_4^+]/[\text{SO}_4^{2-}]$	$\frac{[\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}]}{[\text{HCO}_3^-]}$	$[\text{Na}^+]/[\text{Cl}^-]$
Аэрозоли	0,46	2,15	3,53
Снег	0,45	2,44	1,06
Дождь	1,25	1,53	1,06

Анализ различий в ионном составе АА и АО можно провести при сопоставлении стехиометрических соотношений между ионами, характерными для газофазных, эрозийных и морских источников, по среднесезонным

значениям концентраций соответствующих ионов (см. табл. 1 и 3). Эти данные приведены в табл. 5.

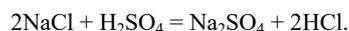
В аэрозолях и в снеге аммоний нейтрализует лишь половину сульфатов, и значительная их часть нейтрализуется катионами, не входящими в состав летучих соединений. Такими являются Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup>, концентрация которых оказывается «избыточной» относительно HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и Cl<sup>-</sup> соответственно. По данным табл. 1, разность (SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> – NH<sub>4</sub><sup>+</sup>) составляет 24,6, (Ca<sup>2+</sup>+Mg<sup>2+</sup> – HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>) – 17,6, а (Na<sup>+</sup> – Cl<sup>-</sup>) – 4,8 нг-экв/м<sup>3</sup>. Отсюда вытекает, что вклад эрозийного источника в нейтрализацию сульфата (71,5%) намного превышает вклад морского источника (19,5%).

Это обстоятельство имеет особое значение для кислотности аэрозолей в зимний период, когда в их составе увеличивается содержание SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Поскольку дефицит NH<sub>4</sub><sup>+</sup> для полной нейтрализации доминирующих в их составе сульфатов должен покрываться продуктами эрозийного происхождения, поступление которых в атмосферу из местных источников лимитировано снежным покровом, важ-

ную роль играет дальний атмосферный перенос нелетучих солей наземного происхождения в Новосибирскую область, о чем было сказано выше.

Для кислотности снежных осадков эта ситуация несколько менее драматична, поскольку сульфаты в их составе не играют доминирующей роли. Однако в снеге растет доля нитратов, которые лишь наполовину могут быть нейтрализованы калием. Основную роль в нейтрализации  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$  должны играть кальций и магний, избыток которых относительно  $\text{HCO}_3^-$  в снеге выше, чем в аэрозолях. Ситуация для дождевых осадков отличается тем, что в них значительно растет доля аммония, но снижается избыток ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ). Очевидно, нарушение соотношения этих катионов и анионов в дискретных пробах может приводить к избыточной кислотности АА и АО.

Изменения в соотношении различных катионов и анионов в составе аэрозолей и мокрых выпадений можно связать с несколькими факторами. В работе [12] было показано, что отношение катионов (без  $\text{H}^+$ ) к анионам варьирует для частиц аэрозоля разных размеров и для АА, отобранных в разных зонах (фоновых, урбанизированных, промышленных). Для фоновых регионов оно достигает минимума и становится меньше 1 в аккумуляционной моде (0,2–0,8 мкм аэродинамического диаметра частиц), что определяет их повышенную кислотность. В присутствии значительного количества сульфатов такое соотношение катионов к анионам может наблюдаться и для частиц больших размеров в результате вытеснения летучих хлоридов из частиц морского источника в результате реакции



Подобные реакции с другими солями в составе АА могут приводить к «обогащению» аэрозольных частиц сульфатами и «обеднению» их другими анионами.

Для промышленных и урбанизированных регионов отношение катионов к анионам также минимально для частиц в аккумуляционной моде, но этот минимум близок к 1. Для частиц больших размеров оно существенно превышает 1, что в значительной степени связано с наличием в их составе карбонатов из наземных источников.

Таким образом, неравномерность действия во времени (и тем более в разные сезоны) различных источников формирования АА может определять вариации их дисперсности и, следовательно, ионного состава. Следует принимать во внимание и разную гигроскопичность частиц разного размера в последующей трансформации их ионного состава, а также разную способность инициировать конденсацию паров воды и вымываться мокрыми выпадениями. Поэтому закономерно, что ионный состав АА и АО отличается.

### Заключение

Накопление в рамках проекта «Аэрозоли Сибири» натурного материала по ионному составу атмосферных аэрозолей и осадков в Новосибирской области определило возможность анализа динамики сезонных факторов их фор-

мирования. Оказалось, что ионный состав снеговых и дождевых осадков существенно отличается; в свою очередь, состав водорастворимой фракции аэрозолей отличается от состава мокрых выпадений. Сезонные вариации ионного состава АА и АО обусловлены изменениями соотношения вкладов газофазного, эрозийного и морского источников. Как в летний, так и в зимний периоды действие газофазного источника формирования АА характеризуется превышением концентрации сульфатов относительно аммония. Это приводит к дефициту катионов и, как следствие, к избыточной кислотности. Действие местных эрозийных источников, способных восполнить дефицит катионов и нейтрализовать избыточную кислотность аэрозолей, существенно растет в летний период, о чем свидетельствует значительный рост массы водонерастворимой фракции. Ослабление их действия в зимний период компенсируется дальним атмосферным переносом солей наземного происхождения и солей, характерных для морских источников. Эти природные факторы способствуют снижению опасности кислотных выпадений в Новосибирской области, хотя дискретные снеговые и дождевые осадки могут иметь повышенную кислотность.

Работа выполнена при поддержке Президиума СО РАН, в рамках Интеграционного проекта 64-00.

1. Бримблжумб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
2. Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д. Мониторинг загрязнений снежного покрова. Л.: Гидрометеоздат, 1985. 181 с.
3. *Acidic Precipitation. Formation and Impact on Terrestrial Ecosystems.* / Ed. by C.J. Brandt. VDI-Kommission, Dusseldorf, 1987. 281 p.
4. Израэль Ю.А., Назаров И.М., Прессман А.Я., Ровинский Ф.Я., Рябошапко А.Г., Филиппова Л.М. Кислотные дожди. Л.: Гидрометеоздат, 1989. 269 с.
5. Смоляков Б.С., Куценогий К.П., Павлюк Л.А., Филимонова С.Н., Смирнова А.И. Мониторинг ионного состава атмосферных аэрозолей в Западной Сибири // Оптика атмосфер. и океана. 2001. Т. 14. № 6–7. С. 572–577.
6. Рапута В.Ф., Смоляков Б.С., Куценогий К.П. Оценка содержания нитратов и сульфатов в снегу окрестностей нефтегазового факела // Сиб. экологич. журнал. 2000. Т. 7. № 1. С. 103–108.
7. Рапута В.Ф., Смирнова А.И., Куценогий К.П., Смоляков Б.С., Ярославцева Т.В. Исследование выноса загрязняющих примесей от Норильского горно-металлургического комбината на север Западной Сибири // Оптика атмосфер. и океана. 2000. Т. 13. № 6–7. С. 656–659.
8. 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 атмосфер. и океана. 1997. Т. 10. № 6. С. 656–663.
9. 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 атмосфер. и океана. 1996. Т. 9. № 6. С. 773–779.
10. *Климат Новосибирска* / Под ред. С.Д. Коминского, К.М. Хайруллина, Ц.А. Швеца. Л.: Гидрометеоздат, 1979. С. 28.
11. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высшая школа, 1988. 70 с.
12. Kerminen V.M., Hillamo R., Teinilä K., Pakkanen T., Allegrini I., Sparapani R. Ion balance of size-resolved tropospheric aerosol samples: implications for the acidity and atmospheric processing of aerosols // Atmos. Environ. 2001. V. 35. P. 5255–5265.

*B.S. Smolyakov and M.P. Shinkorenko. Seasonal dynamics of ionic composition of atmospheric aerosol and precipitations in the Novosibirsk region.*

Data on ionic composition of atmospheric aerosol and precipitations (snow and rain) in the Novosibirsk Region in 1996–2001 are presented. Seasonal and temporal dynamics of ion concentration and their ratio are associated with a variable share of different sources (gas-phased, terrigenous, sea-salt). Acidity of aerosol and precipitations is discussed in a view of their ion balance. Sulfate is the main anion in aerosol particles, and cations from terrigenous sources are of great concern in its neutralization, because the ratio of ammonium to sulfate (the main anion in aerosol particles) is less than 0,5. The same is true for snow precipitations although a share of sulfate there is substantially reduced. The ratio of ammonium to sulfate is more than 1 for rain precipitations and the danger of their acidity is less.