

Б.С. Смоляков, М.П. Шинкоренко, Л.А. Павлюк, С.Н. Филимонова

Динамика ионного состава атмосферных аэрозолей в Западной Сибири в 1996–2004 гг.

Институт неорганической химии им. А.В. Николаева СО РАН, г. Новосибирск

Поступила в редакцию 27.11.2005 г.

Представлены данные по динамике ионного состава атмосферных аэрозолей за 1996–2004 гг. для четырех пунктов наблюдений в Западной Сибири, отличающихся по природно-климатическим условиям и уровню техногенной нагрузки. Выделены две группы ионов в составе аэрозолей, формирующиеся из летучих и нелетучих предшественников. Факторы, определяющие сезонную и пространственную изменчивость концентрации первой группы ионов, являются общими для всех пунктов и имеют региональный характер. Для второй группы их действие зависит от локальных условий. Соотношение вкладов обеих групп ионов определяет и уровень кислотности аэрозолей. Обсуждается влияние техногенных источников промышленного центра (г. Новосибирск) на ионный состав аэрозолей.

Введение

Процессы генерации, трансформации, переноса и стока атмосферных аэрозолей (АА), играющие важную роль для радиационного баланса и климата Земли, а также для вещественного обмена в системе «атмосфера–поверхность», подвержены существенным вариациям во времени и в пространстве [1–4]. Это обусловлено изменчивостью действия летучих и нелетучих предшественников АА из природных и техногенных источников, а также условий протекания разнообразных реакций их превращений в атмосфере. Изучению химического состава приземных аэрозолей в различных регионах мира, а также анализу тенденций его изменения во времени в последние годы посвящены многочисленные исследования. Некоторые из них обобщены в [5]. В значительной степени такие исследования стимулированы известной проблемой кислотных выпадений, что определило повышенное внимание к изучению ионного состава АА в разных регионах мира.

Действие природных и техногенных факторов на формирование ионного состава АА для региона Сибири остается недостаточно изученным. За последние годы в этом регионе были выполнены лишь единичные исследования ионного состава атмосферных выпадений, ограниченные по срокам и пунктам наблюдений [6–9]. Это затрудняет выявление факторов формирования АА из разных источников и долгосрочных тенденций их изменения в Сибири. Целью данной работы был анализ динамики ионного состава и кислотности АА в Западной Сибири за достаточно протяженный период (с 1996 по 2004 г.).

Отбор и анализ проб атмосферных аэрозолей

Пробы АА отбирали в разные сезоны (зима – весна – лето – осень) в следующих пунктах на севере и на юге Западной Сибири:

1 – вблизи пос. Тарко-Сале (64°56' с.ш., 77°26' в.д.), примерно в 170 км южнее Северного полярного круга, Ямало-Ненецкий автономный округ, лесотундровая зона;

2 – пос. Ключи (55°10' с.ш., 83°30' в.д.), примерно в 30 км к юго-востоку от г. Новосибирска, лесостепная зона;

3 – вблизи г. Карасук (53°50' с.ш., 78°00' в.д.), примерно на 500 км юго-западнее г. Новосибирска, степная зона;

4 – г. Новосибирск (55°10' с.ш., 82°49' в.д.), крупный промышленный центр.

Наиболее полные данные за период с июня 1996 г. по февраль 2004 г. были получены для пунктов 1–3, а в пункте 4 они были ограничены периодом с апреля 2000 г. по февраль 2004 г. К сожалению, в разных пунктах не удалось отобрать пробы АА в некоторые сезоны и в представленных ниже результатах для них отсутствуют данные за такие периоды. Тем не менее общий характер изменчивости ионного состава АА проявился достаточно отчетливо.

Суточные пробы АА получены при прокачке 200–300 м³ воздуха через фильтры АФА-ХА. Каждый фильтр высушивали в эксикаторе до и после прокачки воздуха, взвешивали и по разности массы оценивали массу аэрозоля M в 1 м³ воздуха. Для получения водной вытяжки АА часть экспонированного фильтра ($\frac{1}{4}$ или $\frac{1}{2}$) помещали в контейнер с 10 мл бидистиллированной воды на 24 ч, после чего фильтр вынимали, а раствор использовали для анализа ионного состава по методике [8].

Результаты и обсуждение

Массовая концентрация АА и вклад водорастворимых солей

Концентрация ионов в ежесуточных пробах АА варьировала в широких пределах, что обусловлено

динамичностью атмосферных процессов, в том числе изменениями метеорологической обстановки (направления переноса воздушных масс, периодическими выпадениями осадков). Влияние этих факторов рассмотрено отдельно [10]. В данной работе мы использовали среднесуточные значения M , W и концентраций отдельных ионов для каждой серии наблюдений, представляющие среднеарифметические значения для 30 дискретных суточных проб. Динамика средних значений M и доли водорастворимых солей W/M в общей массе АА для пунктов наблюдений 1–3 за период 1996–2004 гг., показанная на рис. 1, имеет циклический сезонный характер. Максимальные значения массовой концентрации АА, характерные для летнего периода, достигают 50–70, а в отдельные периоды 150 $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$. В зимний период значения M снижались до 20–30 $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$; в Карасуке и Ключах они оказались минимальными за весь период наблюдений в октябре 2000 г. (7,7 и 9,4 $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$ соответственно), а в Тарко-Сале – в феврале 2003 г. (9,9 $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$). Среднегодовые значения M в этих пунктах наблюдений оказались близкими (34,3; 40,1 и 33,1 $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$ в Тарко-Сале, Ключах и Карасуке соответственно). Более высокими (56,3 $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$) они оказались в Новосибирске.

Интересно сопоставить эти значения с данными, полученными для разных регионов земного шара, обобщенными в [5]. Минимальные значения M (3,4 $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$) регистрировались в Антарктике; их можно считать глобальными фоновыми значениями. Более высокие среднегодовые значения M (40–83 $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$) характерны для территорий США и Центральной Европы. Отсюда можно заключить, что массовая концентрация АА в пунктах 1–3 временами снижалась до уровня, близкого к глобальному фону, а в летний период повышалась до зна-

чений, характерных для континентальных урбанизированных территорий. Во всех пунктах наблюдений суммарная концентрация водорастворимых солей W значительно меньше массовой концентрации АА: в зимний период достигала 6–11 и снижалась до 2–5 $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$ в летне-осенний период. По данным для концентрации отдельных ионов в составе АА значение W в Антарктике составляет 1,43, а для континентальных урбанизированных территорий оно возрастает до 20–30 $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$ [5]. Следовательно, количество водорастворимых солей в составе АА в Западной Сибири в летне-осенний период приближается к глобальному фоновому уровню, а зимой превышает его в 5–8 раз, но остается в 2–3 раза меньше, чем для территорий с интенсивной хозяйственной деятельностью. Доля W в M летом падает до 4–6%, тогда как зимой она достигает 20–30% и более (61% в феврале 1999 г. в Карасуке). Это означает, что в летний период более 90% общей массы приземного аэрозоля составляют нерастворимые в воде соединения.

Столь выраженные вариации массовой концентрации аэрозольных частиц и вклада растворимых и нерастворимых соединений можно связать с сезонным характером действия разных источников формирования состава АА. При формировании аэрозольных частиц из газов атмосферы и морских источников образуются растворимые в воде соли (сульфат и нитрат аммония, хлориды натрия, магния, кальция). Нерастворимые и малорастворимые в воде соединения (алюмосиликаты, силикаты, карбонаты) в составе АА характерны для веществ, поступающих в атмосферу с наземной поверхности из эрозионных источников. В зимний период, продолжительность которого в пунктах наблюдений составляет 6–8 мес, наземная поверхность изолирована снежным покровом, что сводит к минимуму

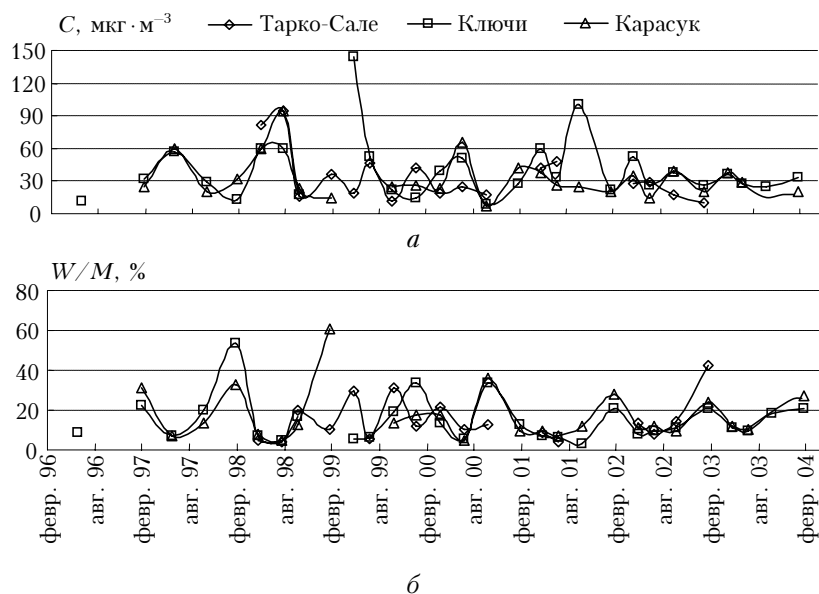


Рис. 1. Динамика массовой концентрации M , $\text{мкг}\cdot\text{м}^{-3}$ (а), доли водорастворимых солей W/M , % (б), в пунктах 1–3 в 1996–2004 гг.

вклад местных эрозионных источников. Их вклад становится значимым летом, особенно в периоды сухой погоды, что проявляется ростом M и вклада нерастворимых веществ. Таким образом, в наблюдаемой на территории Западной Сибири динамике M и W отражается сезонное изменение соотношения вкладов разных источников формирования аэрозолей.

Ионный состав АА

Среднегодовые значения концентрации отдельных ионов и их доли в сумме катионов (Cat) или анионов (An) за период 1996–2004 гг. суммированы в таблице. Здесь же приведены данные для Антарктики (Nut Point, научная станция McMurdo), пересчитанные нами из работы [11].

Из этих данных можно заключить, что в целом содержание водорастворимых солей (Cat + An) было достаточно близким для АА на севере и на юге Западной Сибири и было примерно в 3 раза выше, чем для глобального фонового уровня (Антарктика).

Суммарный вклад в АА катионов из летучих и нелетучих предшественников, вынесенных с наземной поверхности ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{NH}_4^+ + \text{K}^+$), составляет в Западной Сибири 85–90% эквивалентов всех катионов, тогда как в Антарктике лишь 47,4%. Эти отличия обусловлены более высоким вкладом морских солей в антарктических АА, за счет чего доля Na^+ в них достигает 52,6%. Заметим, что доля другого маркера морского аэрозоля (Cl^-) на севере Западной Сибири (Тарко-Сале) составляет 7,2%, а на юге Сибири (Ключи, Карасук, Новосибирск) – всего 3% в сумме An против 39% в Антарктике. Для других регионов, где доля Na^+ и Cl^- существенно выше, обычно учитывают вклад морского источника в концентрацию таких ионов, как SO_4^{2-} , Ca^{2+}

и K^+ , основываясь на соотношении их эквивалентов к Na^+ в морской воде (0,12 для $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$, 0,043 для $\text{Ca}^{2+}/\text{Na}^+$, 0,021 для K^+/Na^+) [12]. В этом приближении найдем, что в составе АА в Антарктике морское происхождение могут иметь: Ca^{2+} – 7%, SO_4^{2-} – 13% и K^+ – 51%, на юге Западной Сибири соответственно 1, 2 и 4%, а на севере Западной Сибири (Тарко-Сале) – 2,5, 4 и 8%. Следовательно, формирование АА в Сибири отвечает типичным континентальным условиям и происходит в основном за счет летучих и нелетучих предшественников наземного происхождения из природных и техногенных источников при малом (особенно на юге) вкладе морских источников.

В составе анионов водорастворимых солей АА и в Сибири, и в Антарктике основная роль принадлежит SO_4^{2-} , доля которого в Карасуке достигает 77% суммы всех анионов. Хотя концентрация SO_4^{2-} в аэрозолях Новосибирска близка к другим пунктам наблюдений в Сибири, его доля оказалась ниже за счет более высокого вклада HCO_3^- . Эти и другие отличия ионного состава АА в индустриальном центре будут рассмотрены ниже. Доля нитрата, предшественником которого также являются газы атмосферы, в 6–10 раз меньше. Суммарный вклад остальных анионов в состав водорастворимых солей АА в Западной Сибири составляет 6–10%. Для Антарктики весомый вклад в состав анионов вносит Cl^- , который, однако, с избытком нейтрализуется катионом Na^+ .

Для дальнейшего анализа факторов, определяющих ионный состав АА в Западной Сибири, целесообразно выделить две группы ионов, образующихся из летучих и нелетучих предшественников. Динамика концентрации наиболее значимых ионов первой группы (SO_4^{2-} , NO_3^- и NH_4^+) за весь период наблюдений оказалась очень похожей в пунктах 1–3 (рис. 2).

Средние значения концентрации C_i (нг-экв · м⁻³) и доли (%) эквивалентов, ионов в АА в Западной Сибири и в Антарктике

Параметр	Западная Сибирь								Антарктика	
	пос. Тарко-Сале		пос. Ключи		г. Карасук		г. Новосибирск		Nut Point [11]	
	C_i	%	C_i	%	C_i	%	C_i	%	C_i	%
NH_4^+	16,1	30,4	16,0	25,8	25,4	39,5	9,1	9,9	2,66	13,4
$\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$	20,3	38,4	31,8	51,3	23,8	37,0	70,6	76,5	6,24*	31,5
Na^+	11,9	22,5	8,2	13,2	7,8	12,1	8,4	9,1	10,4	52,6
K^+	3,1	5,9	4,6	7,4	5,1	7,9	4,0	4,3	0,49	2,5
H^+	1,5	2,8	1,4	2,3	2,2	3,4	0,2	0,2	–	–
Cat	52,9	100	62,0	100	64,3	100	92,3	100	19,8	100
HCO_3^-	9,8	17,2	13,7	20,6	5,3	7,8	39,3	42,9	–	–
$\text{F}^- + \text{HCOO}^-$	2,1	3,7	2,2	3,3	1,9	2,8	2,4	2,6	–	–
Cl^-	4,1	7,2	2,2	3,3	1,8	2,7	2,7	2,9	6,77	39,0
NO_3^-	2,9	5,1	7,0	10,5	6,1	9,0	4,7	5,1	0,95	5,5
SO_4^{2-}	38,0	66,7	41,5	62,3	52,9	77,3	42,5	46,4	9,63	55,5
An	57,0	100	66,6	100	67,9	100	91,6	100	17,4	100

* В [11] отсутствуют данные для Mg^{2+} , здесь приведены значения лишь для Ca^{2+} . Прочерк означает отсутствие данных.

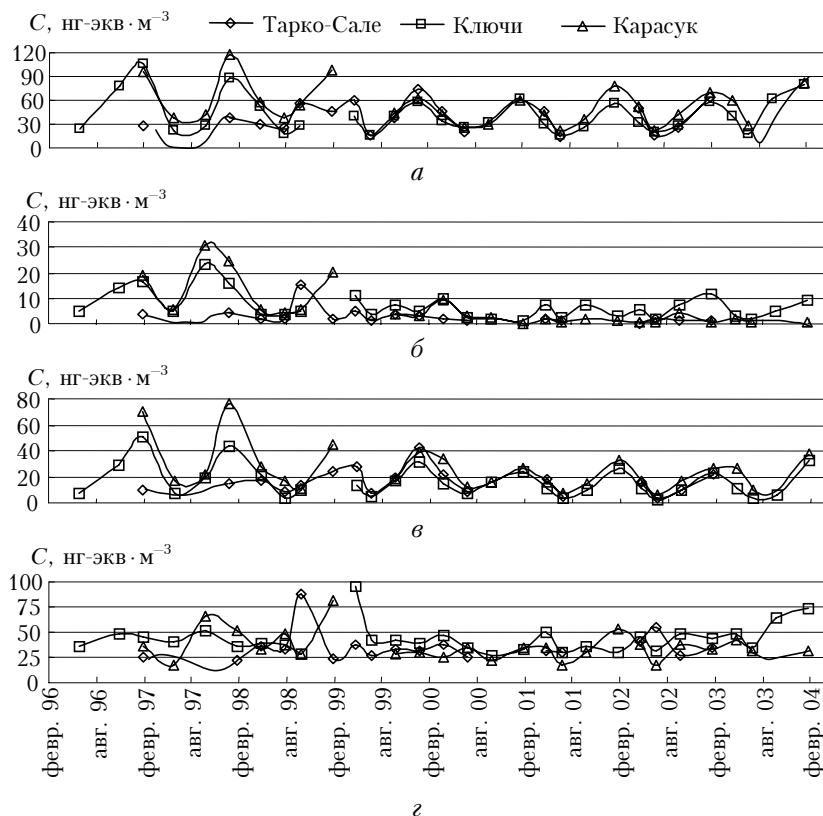


Рис. 2. Динамика концентрации ионов в АА в пунктах 1–3 в 1996–2004 гг., мг-экв·м⁻³: а – SO₄²⁻; б – NO₃⁻; в – NH₄⁺; г – (Ca²⁺ + Mg²⁺ + Na⁺ + K⁺)

Для SO₄²⁻ и NH₄⁺ отчетливо проявляется сезонная цикличность с максимумами в зимний период при высокой корреляции их совместной изменчивости в каждом пункте наблюдений ($r^2 = 0,959$ в Ключах, 0,921 в Карасуке и 0,872 в Тарко-Сале). Следует отметить, что наличие такой корреляции не сопряжено с сезонной динамикой концентрации их летучих предшественников (SO₂ и NH₃) в атмосферном воздухе. Концентрация NH₃ в воздухе максимальна летом, когда концентрация NH₄⁺ в АА, напротив, минимальна.

Факт различия сезонной изменчивости концентраций NH₄⁺ в АА и NH₃ в воздухе отмечен и для других регионов, в частности для Японии [13]. В то же время максимум концентрации SO₄²⁻ в АА в зимний период коррелирует с максимумом концентрации SO₂ в воздухе над Северным полушарием. Можно полагать, что концентрация NH₄⁺ в АА лимитируется процессами образования SO₄²⁻ в аэрозольных частицах, а не концентрацией NH₃ в воздухе.

Сезонная динамика концентрации NO₃⁻ оказалась несколько иной, не имеющей четкого максимума в зимний период. Возможно, причиной смещения в отдельные годы максимума концентрации NO₃⁻ на осенний или весенний периоды является сжигание растительных остатков, поскольку при таких ситуациях концентрация этих ионов в АА увеличивается [14]. С этой причиной может быть связана и менее выраженная корреляция изменчивости в АА концентраций NO₃⁻ и NH₄⁺ ($r^2 = 0,565$

в Ключах, 0,615 в Карасуке и 0,109 в Тарко-Сале), чем отмеченная выше взаимная изменчивость SO₄²⁻ и NH₄⁺. Кроме того, концентрация NO₃⁻ в АА была существенно ниже, чем концентрация SO₄²⁻ (см. рис. 2). Таким образом, формирование сульфатного аэрозоля было главным фактором, определяющим концентрацию аммония в АА в Западной Сибири в 1996–2004 гг.

Динамика суммарной концентрации ионов другой группы (Ca²⁺ + Mg²⁺ + Na⁺ + K⁺), предшественниками которых в АА являются нелетучие соли, как можно видеть из представленных на рис. 2 данных, не имеет выраженной сезонности и индивидуальна для каждого пункта наблюдений. Это можно объяснить наложением действия разных источников этих ионов, как местных, так и удаленных. К местным источникам следует отнести почвенно-эрозионные, действие которых усиливается в весенне-осенний период и ослабляется зимой при длительной изоляции земной поверхности снежным покровом, а также техногенные выбросы в атмосферу, главным образом, предприятий теплоэнергетики.

Действие удаленных источников может проявляться при переносе солей наземного или морского происхождения из других регионов. В частности, на юге Западной Сибири при юго-западном направлении ветра в АА увеличивается концентрация Ca²⁺, а на севере Западной Сибири при северном направлении ветра – концентрация Na⁺ [10]. Важно отметить отличие сезонной изменчивости катионов

этой группы и аммония — единственного катиона в составе АА, имеющего предшественником летучее соединение, проявляющееся во всех пунктах наблюдений.

Данные, представленные на рис. 2, показывают, что в составе АА за период наблюдений действие факторов формирования ионов из летучих предшественников на севере Западной Сибири оставалось более стабильным, чем на юге. Зимние максимумы концентраций SO_4^{2-} , NO_3^- и NH_4^+ в АА для Ключей и Карасука снизились в 2000–2004 гг. по сравнению с 1996–1999 гг. при сохранении уровня их содержания в АА в летние периоды. За счет этого снизились и среднегодовые концентрации указанных ионов, в меньшей степени для сульфатов и аммония, и самым значительным (в 2 раза в Ключах и более чем в 6 раз в Карасуке) было снижение концентрации нитратов. Причина этого снижения не ясна; возможно, она связана с уменьшением в 2000–2004 гг. объема техногенных выбросов оксидов серы и азота в регионе.

Влияние индустриального центра (г. Новосибирск) на ионный состав АА

Сопоставление данных по составу проб АА, отобранных одновременно в г. Новосибирске и в двух точках, удаленных от него на расстояние 30 км (Ключи) и 500 км (Карасук), позволяет выявить роль техногенных источников формирования аэрозолей. Как можно видеть из данных, показанных на рис. 3, в 2000–2004 гг. значения M в Новосибирске, как правило, выше, а W/M — ниже, чем в Ключах и Карасуке.

Выраженный сезонный характер изменчивости SO_4^{2-} и NH_4^+ — двух основных ионов, имеющих летучие предшественники, — одинаков во всех пунктах. Очевидно, это обусловлено природными факторами. Близкий уровень концентраций SO_4^{2-} указывает на малый вклад его техногенных источников в Новосибирске. В составе АА этого индустриального центра концентрация аммония ниже, чем в удаленных пунктах, это значит, что предшественник NH_4^+

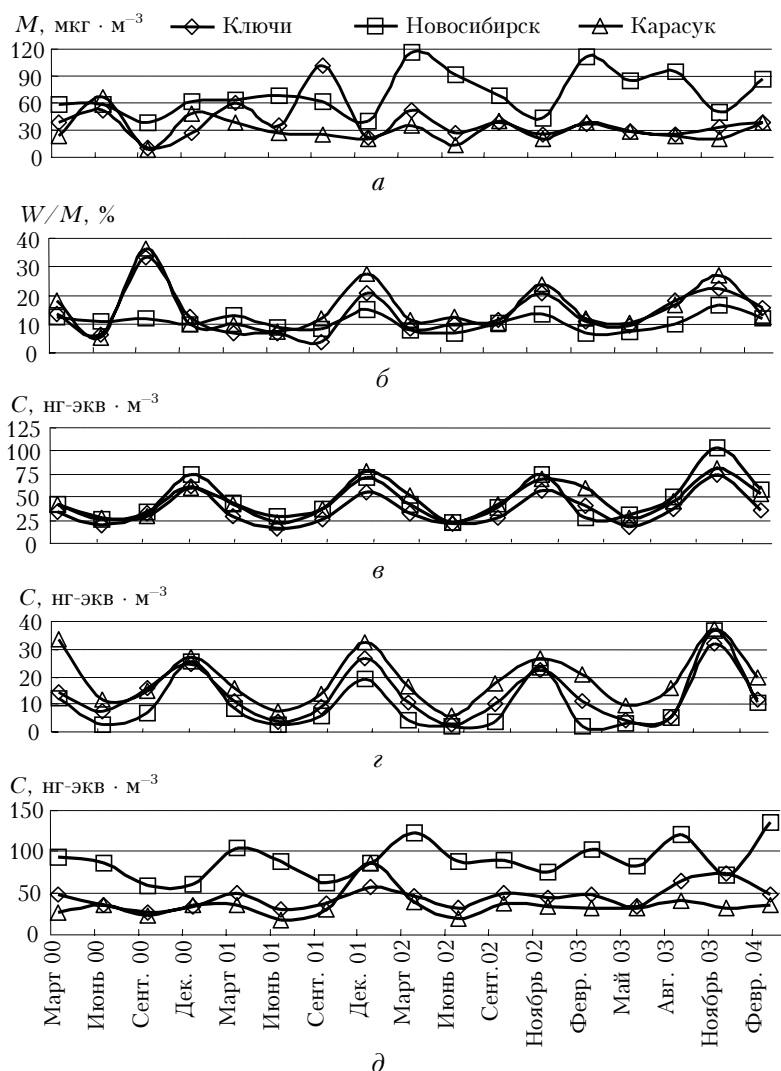


Рис. 3. Сопоставление изменчивости параметров АА в Ключах, Карасуке и Новосибирске в 2000–2004 гг.: а — массовая концентрация M , $\text{мкг} \cdot \text{м}^{-3}$; б — доля водорастворимых солей W/M , %; в — концентрация SO_4^{2-} ; г — NH_4^+ ; д — $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+)$, $\text{нг-экв} \cdot \text{м}^{-3}$

в АА (газообразный NH_3) имеет биогенное, а не техногенное происхождение. И зимой, и летом в Новосибирске в АА концентрация суммы ионов ($\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$), не имеющих летучих предшественников, намного выше, чем в Ключах и Карасуке. Поскольку ее значение выше в летний период, а не с наступлением отопительного сезона, мы полагаем, что их техногенным источником являются не объекты энергетики, а дорожная пыль. Тот факт, что влияние техногенных источников АА в атмосфере Новосибирска наиболее значимо проявляется повышением концентрации не кислотообразующих анионов, а нейтрализующих их катионов, отражается и в кислотности аэрозолей.

Кислотность АА в Западной Сибири

Среднегодовое значение рН водной вытяжки АА за период наблюдений составило 5,66; 5,79; 5,24 и 6,55 в пунктах 1–4 соответственно, т.е. в пунктах 1, 2 они были близки к «норме» для чистой атмосферы (рН = 5,8 [3]), в пункте 3 – ниже, а в пункте 4 – выше. На первый взгляд, логично связать значение рН с концентрацией SO_4^{2-} – основного кислотообразующего аниона в составе АА. Однако такая взаимосвязь не подтверждается при сопоставлении средних значений рН и концентрации SO_4^{2-} в пунктах 1–4. Действительно, по данным таблицы, в пунктах 1, 2 концентрация SO_4^{2-} была ниже, чем в пункте 4, что должно было сопровождаться и более высоким значением рН для этих пунктов наблюдений. Приведенные выше данные свидетельствуют об обратном. Кроме того, изменчивость концентрации SO_4^{2-} в разных пунктах (см. рис. 1) по-разному коррелирует с изменчивостью значений рН ($r^2 = -0,676$ в Ключах, $-0,612$ в Новосибирске, $-0,226$ в Тарко-Сале и $-0,192$ в Карасуке). Это заставляет более детально оценить действие факторов, определяющих уровень кислотности АА.

Из данных по ионному составу АА в Западной Сибири (см. таблицу) можно заключить, что основными кислотообразующими анионами являются SO_4^{2-} и NO_3^- , образующиеся из летучих предшественников. Концентрация единственного катиона, предшественником которого также являются газы атмосферы, NH_4^+ , составляет не более половины суммы эквивалентов SO_4^{2-} и NO_3^- . С учетом отмеченной выше высокой корреляции концентраций SO_4^{2-} , NO_3^- и NH_4^+ это означает, что аэрозольные частицы, образующиеся из летучих предшественников, постоянно имеют избыточную кислотность. Ее целесообразно представить как потенциал закисления аэрозольных частиц А ($A = [\text{SO}_4^{2-}] + [\text{NO}_3^-] - [\text{NH}_4^+]$). Для эффективной нейтрализации потенциала А необходимо наличие катионов из других, нелетучих, предшественников. Такими катионами являются Ca^{2+} , Mg^{2+} , Na^+ и K^+ , поскольку в Западной Сибири их суммарная концентрация в АА намного выше концентрации иных анионов, кроме SO_4^{2-} и NO_3^- (см. таблицу). Это позволяет в первом приближении представить сумму этих катионов как потенциал нейтрализации В ($B = \text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+} + \text{Na}^+ + \text{K}^+$). При превышении А относительно В в водной вытяжке

АА остается избыток кислотообразующих анионов, что должно приводить к пониженным значениям рН.

Следует отметить, что понятия потенциалов закисления и нейтрализации нередко используют для выявления факторов, определяющих уровень кислотности атмосферных осадков. Оно логично вытекает из условия баланса катионов и анионов в водном растворе. В зависимости от относительного вклада разных ионов выбор тех из них, которые оказываются значимыми для оценки потенциалов А и В, в принципе, может быть различным. Так, для оценки величины А в атмосферных осадках в Японии выбрана сумма $\text{SO}_4^{2-} + \text{NO}_3^-$, а величины В – сумма $\text{Ca}^{2+} + \text{NH}_4^+$ [15]. Этот же подход можно использовать и для водной вытяжки твердых аэрозолей. Однако в нашем случае выбор иных ионов для оценки величин А и В отражает различную роль, которую играют летучие и нелетучие предшественники состава АА для кислотности аэрозолей.

При сопоставлении динамики значений рН и отношения В/А в 1996–2004 гг. оказалось, что обе величины во всех пунктах наблюдений варьируют в достаточно широких пределах и неплохо коррелируют между собой ($r^2 = 0,534$ в Тарко-Сале, $0,595$ в Карасуке, $0,763$ в Ключах и $0,619$ в Новосибирске). Следует отметить, что корреляция между изменчивостью рН и значениями кислотного потенциала А либо отсутствует ($r^2 = -0,017$ в Тарко-Сале, $-0,250$ в Ключах), либо выражена слабее ($-0,652$ в Карасуке, $-0,380$ в Новосибирске). Из этого вытекает, что нейтрализующее действие катионов из нелетучих предшественников оказывается наиболее значимым для кислотности водной вытяжки АА в Тарко-Сале и Карасуке. Однако в последнем пункте его все же недостаточно, и среднегодовое значение рН в Карасуке (5,24) намного ниже, чем в Тарко-Сале (5,66), в Ключах (5,79) и Новосибирске (6,55). Эти значения рН хорошо согласуются со значениями В/А в тех же пунктах (1,06 в Карасуке, 1,39 в Ключах, 1,65 в Тарко-Сале и 2,26 в Новосибирске).

Таким образом, оценка потенциалов закисления и нейтрализации в той форме, как это сделано нами, позволяет лучше понять, какие факторы определяют уровень кислотности АА для разных пунктов наблюдений.

Заключение

Наблюдения ионного состава приземных АА, выполненные в 1996–2004 гг. на севере и на юге Западной Сибири, позволяют выявить основные факторы формирования АА и тенденции их изменения в этом регионе. Относительно других регионов мира, не столь удаленных от океана, с более мягким климатом и испытывающих более интенсивную техногенную нагрузку, можно выделить некоторые особенности состава АА. Одна из них состоит в значительных сезонных вариациях массовой концентрации АА и доли в ней водорастворимых солей. Такие вариации происходят вследствие того, что ведущими факторами формирования АА являются образование аэрозольных частиц из летучих предшественников и вынос в атмосферу терригенных продуктов при незначительном вкладе солей морского происхождения. Роль первого значительно увеличивается

в зимний период, когда наземная поверхность изолирована снежным покровом. В этот период доля водорастворимых солей в общей массе АА достигает 20–30%, а в некоторых ситуациях — до 60%. Основную их часть составляют соли, образующиеся из летучих предшественников — оксидов серы и азота, а также аммиака. Она снижается до 4–6% летом, когда резко увеличивается массовая концентрация АА за счет увеличения вклада малорастворимых продуктов эрозионного происхождения.

Длительные синхронные наблюдения, выполненные в пунктах, удаленных на значительные расстояния друг от друга и испытывающих разную по интенсивности техногенную нагрузку, выявили общность процессов и источников формирования АА из летучих предшественников на региональном уровне. Об этом свидетельствует высокая корреляция между изменчивостью во времени концентраций SO_4^{2-} , NO_3^- и NH_4^+ во всех пунктах. Концентрации этих ионов в АА максимальны зимой, когда в атмосфере максимальна концентрация оксидов серы и азота, но минимальна концентрация аммиака — летучего предшественника NH_4^+ . Поскольку концентрация SO_4^{2-} в АА намного выше концентрации NO_3^- , можно полагать, что образование сульфатного аэрозоля контролируется летучими предшественниками серы, а не аммиаком.

Образование АА из нелетучих предшественников в Западной Сибири в большей степени обусловлено действием местных источников. Наиболее характерными ионами в составе АА, характеризующими эти источники, являются Ca^{2+} , Mg^{2+} и K^+ . Динамика их концентрации в разных пунктах наблюдений слабо коррелирует между собой и не имеет четких сезонных вариаций. Вероятно, помимо местных эрозионных источников, действие которых существенно ограничено в зимний период, они могут поступать из техногенных (местных и удаленных) источников, действие которых увеличивается зимой. Их действие четко проявляется при анализе ионного состава АА в г. Новосибирске. Сопоставление ионного состава проб АА, отобранных синхронно в индустриальном центре и удаленных от него пунктах, позволяет выделить влияние техногенных факторов загрязнения атмосферы на фоне естественных природных процессов.

Подводя итоги выполненной работы, можно отметить, что данные мониторинга ионного состава АА на юге Западной Сибири позволяют выявить особенности вещественного обмена в системе «атмосфера — поверхность» для данного региона.

Авторы выражают признательность К.П. Куценогому за предоставление проб атмосферных аэрозолей.

B.S. Smolyakov, M.P. Shinkorenko, L.A. Pavluik, S.N. Filimonova. Annual and seasonal trends in ion composition of atmospheric aerosol in West Syberia during 1996–2004.

Annual and seasonal trends are presented for ion composition of atmospheric aerosol in four sites in West Syberia differing in their natural climatic conditions and technogenic activity. Two groups of ions formed from volatile and nonvolatile precursors are prominent in aerosol composition. Factors depending in seasonal and spatial dynamics of concentrations of the first group were common for all sites, and they had a regional scale. For the second group of ions their action depends on local conditions. The relation of contribution of both groups of ions dictates also the aerosol acidity. Action of technogenic sources in industrial center (Novosibirsk) on the ion composition of aerosol is discussed.

Работа выполнена при поддержке Президиума СО РАН (Интеграционный проект 169).

1. Батчер С., Чарлсон Р. Введение в химию атмосферы. М.: Мир, 1977. 270 с.
2. Ислев Л.С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 366 с.
3. Бримблжумб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 352 с.
4. Исидоров В.А. Экологическая химия. СПб.: Химиздат, 2001. 303 с.
5. Qin Y., Oduyemi K. Chemical composition of atmospheric aerosol in Dundee, UK // Atmos. Environ. 2003. V. 37. N 1. P. 93–104.
6. Ходжер Т.В., Голобокова Л.П., Оболкин В.А., Потемкин В.Л., Нецветова О.Г. Межсезонная и сезонная изменчивость ионного состава атмосферных аэрозолей на юге Восточной Сибири // Оптика атмосф. и океана. 1997. Т. 10. № 6. С. 650–655.
7. Оболкин В.А., Потемкин В.Л., Ходжер Т.В. Сравнительные данные о химическом составе аэрозолей континентальных и арктических районов Восточной Сибири // Оптика атмосф. и океана. 1998. Т. 11. № 6. С. 632–635.
8. 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.
9. Смоляков Б.С., Шинкоренко М.П. Сопоставление ионного состава атмосферных аэрозолей, отбравшихся синхронно в разных точках Западной Сибири // Оптика атмосф. и океана. 2002. Т. 15. № 5–6. С. 441–445.
10. Шинкоренко М.П., Смоляков Б.С. Влияние метеорологической обстановки на ионный состав атмосферных осадков и аэрозолей в Западной Сибири // Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. № 5. С. 651–660.
11. Mazzeza D.M., Lowenthal D.H., Chow J.C., Watson J.G., Grubisic V. PM₁₀ measurements at McMurdo Station, Antarctica // Atmos. Environ. 2001. V. 35. N 10. P. 1891–1902.
12. Алекин О.А., Ляхин Ю.И. Химия океана. Л.: Гидрометеониздат, 1984. 343 с.
13. Yamamoto N., Nishiura H., Honjo T., Ishikawa Y., Suzuki K. A long-term study of atmospheric ammonia and particulate ammonium concentrations in Yokohama, Japan // Atmos. Environ. 1995. V. 29. N 1. P. 97–103.
14. Смоляков Б.С., Куценогий К.П., Макаров В.И., Ковальская Г.А., Смирнова А.И., Павлюк Л.А., Филимонова С.Н. Влияние лесных пожаров на химический состав аэрозоля // Оптика атмосф. и океана. 1999. Т. 12. № 6. С. 523–527.
15. Fujita S., Takahashi A., Hayami H., Sakurai T. Long-term trends in the chemical composition of precipitation over Western Japan // Water, Air and Soil Pollut. 2001. V. 130. N 1–4. P. 415–420.