

Е.В. Моложникова², Е.В. Кучменко¹, О.Г. Нецветаева²,
Н.А. Кобелева², Л.П. Голобокова², Т.В. Ходжер²

Сравнение экспериментальных и расчетных данных ионного состава атмосферных осадков юга Восточной Сибири

¹ *Институт систем энергетики им. Л.А. Мелентьева СО РАН,*

² *Лимнологический институт СО РАН, г. Иркутск*

Поступила в редакцию 25.12.2001 г.

Методами математического моделирования рассмотрено влияние химического состава атмосферного воздуха и ядер конденсации на состав атмосферных осадков (АО). Аэрозоли были представлены в системе в виде твердых солей металлов. Проведен анализ зависимостей химического состава осадков от траекторий движения воздушных масс (ВМ) по материалам 1999 г. Для однозначной оценки влияния рассматриваемых факторов на состав АО необходимо провести аналогичный анализ по материалам нескольких лет.

Постоянные наблюдения за химическим составом атмосферных осадков (АО), проводящиеся ЛИН СО РАН на станциях мониторинга юга Восточной Сибири (ст. Иркутск, Листвянка и Монды), дают возможность оценить особенности ионного состава АО в регионе, а также в какой-то мере определить влияние антропогенного воздействия на формирование химического состава АО. К сожалению, на основании только данных наблюдений сложно разделить вклад естественных и антропогенных источников аэрозолей в концентрацию тех или иных ионов в каплях. Кроме того, при формировании туманов и осадков идет процесс поглощения газовых примесей из воздуха [1]. Проблема поглощения каплями осадков и туманов газообразных примесей остро стоит при оценке влияния аномальных метеоусловий на уровень загрязнения в городах [2].

В данной статье сравниваются экспериментальные данные с результатами численного термодинамического моделирования равновесного состава осадков в «чистой» и «загрязненной атмосфере», а также проводится траекторный анализ данных наблюдений химического состава АО юга Восточной Сибири.

Описание сложных процессов в атмосфере, включающих фазовые переходы и химические взаимодействия, предлагается выполнять с помощью термодинамических моделей. Модель экстремальных промежуточных состояний (МЭПС), приведенная в [3], позволяет описывать не только состояние конечного равновесия реагирующей системы, но и ряд промежуточных (неполных) равновесий, возникновение которых возможно в ходе релаксации системы к состоянию конечного равновесия.

В настоящее время в ИСЭМ СО РАН разрабатываются варианты МЭПС, последовательно детализирующие описание гетерофазных процессов в атмо-

сфере. Первая простейшая модель представляет собой традиционный блок конечного равновесия модели экстремальных промежуточных состояний:

$$\min \left[G = \sum_{j \in J_g} \left(G_j^0 + RT \ln \frac{x_j}{\sigma} \right) x_j + \sum_{j \in J_c} G_j^0 x_j \right] \quad (1)$$

при условиях

$$\mathbf{Ax} = \mathbf{b}, \quad (2)$$

$$x_j \geq 0, \quad (3)$$

где G и G_j^0 – энергия Гиббса системы и стандартная энергия Гиббса моля j -го компонента соответственно; J_g и J_c – множества компонентов газообразной и конденсированной фаз; T – температура; R – универсальная газовая постоянная; \mathbf{x} – n -мерный вектор количеств компонентов реакционной смеси; σ – суммарное количество веществ в газовой фазе; $\mathbf{A} [m \times n]$ – матрица содержания химических элементов в компонентах системы; m – число материальных балансов, \mathbf{b} – вектор количеств элементов.

Как известно, капли воды в атмосфере не являются чистым веществом, так как обводнение твердых частиц (ядер конденсации) требует меньших затрат энергии, чем формирование капельных зародышей чистой воды. Поэтому следующая модификация модели учета возможности присутствия в системе разбавленного раствора электролитов. Реализованная версия МЭПС описывает разбавленные растворы сильных электролитов на основе статистической теории Дебая–Хюккеля [4]. Дальнейшее совершенствование модели предполагает учет составляющих энергии Гиббса, определяемых поверхностным натяжением и электрическим зарядом капель.

Средний анионный состав атмосферных осадков по экспериментальным и расчетным данным, %

Станция, сезон	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ²⁻	NO ₃ ⁻	Cl ⁻
Монды, лето	12,75	33,14	18,90	35,50
Монды, зима	35,97	24,11	14,39	25,52
Иркутск, лето	26,72	46,79	13,24	13,25
Иркутск, зима	24,70	47,40	12,40	15,50
Расчет	24,63	47,28	15,49	12,59

Методами математического моделирования нами был выполнен анализ влияния химического состава атмосферного воздуха и ядер конденсации на состав АО на юге Восточной Сибири. Аэрозоли представлены в системе в виде твердых солей металлов (табл. 1).

Таблица 1

Пример расчета состава атмосферных осадков при $T = 298 \text{ К}$ и $P = 1 \text{ атм}$

Вещество	Энергия Гиббса G^0 , Дж/моль	Концентрация, моль/кг	
		начальная	равновесная
<i>Газовая фаза</i>			
N ₂	-57072	26,7	26,7
O ₂	-61110	7,15	7,15
CO ₂	-457182	$1,19 \cdot 10^{-2}$	$1,19 \cdot 10^{-2}$
H ₂ O	-298051	1,22	1,06
O ₃	70614	$1,42 \cdot 10^{-6}$	0,0
NO ₂	-37345	$4,26 \cdot 10^{-7}$	$3,40 \cdot 10^{-11}$
NO	28487	$6,04 \cdot 10^{-12}$	0,0
HNO ₃	-213410	$5,09 \cdot 10^{-8}$	$1,81 \cdot 10^{-11}$
CH ₃ Cl	-151824	$3,50 \cdot 10^{-7}$	0,0
SO ₂	-370743	$3,49 \cdot 10^{-7}$	$2,48 \cdot 10^{-11}$
<i>Твердая фаза</i>			
C: CaSO ₄	-1466387	$3,49 \cdot 10^{-7}$	0
C: Na ₂ CO ₃	-1169418	$3,49 \cdot 10^{-7}$	0
<i>Жидкая фаза</i>			
H ₂ O	-306714	$3,49 \cdot 10^{-4}$	0,165
H ⁺ · NO ₃ ⁻	-243873	0	$1,96 \cdot 10^{-7}$
Ca ²⁺ · 2NO ₃ ⁻	-1027536	0	$6,35 \cdot 10^{-8}$
Na ⁺ · NO ₃ ⁻	-508125	0	$1,54 \cdot 10^{-7}$
CO ₂	-713359	0	$8,47 \cdot 10^{-7}$
Ca ²⁺ · 2HCO ₃ ⁻	-1966506	0	$8,94 \cdot 10^{-9}$
Na ⁺ · HCO ₃ ⁻	-977610	0	$3,53 \cdot 10^{-8}$
2H ⁺ · SO ₄ ²⁻	-900192	0	$2,68 \cdot 10^{-7}$
Ca ²⁺ · SO ₄ ²⁻	-1439981	0	$2,33 \cdot 10^{-7}$
2Na ⁺ · SO ₄ ²⁻	-1428694	0	$1,96 \cdot 10^{-7}$
H ⁺ · Cl ⁻	-177537	0	$1,46 \cdot 10^{-7}$
Ca ²⁺ · 2Cl ⁻	-894863	0	$4,32 \cdot 10^{-8}$
Na ⁺ · Cl ⁻	-441788	0	$1,16 \cdot 10^{-7}$
Масса системы, кг		0,0286	0,0286
G, Дж		-68335,8	-68336,6

Рассматривалась гетерогенная, но пространственно однородная система – размеры частиц аэрозолей и капель не принимались во внимание. Расчет имитировал процесс обводнения твердого ядра, которое сопровождается его растворением и поглощением газообразных загрязнителей. Этот пример представляет собой загрязненную атмосферу, так как содержание оксида серы в ней превышает 0,6 ПДК, а концентрация аэрозоля составляет почти 2 ПДК для пыли неорганической (в Иркутске концентрация пыли неорганической: средняя – 1,3, максимальная – 3 ПДК; оксида серы: средняя – 0,3, максимальная – 1 ПДК) [5, 6].

В табл. 2 сопоставляются результаты расчетов для загрязненной атмосферы (см. табл. 1) с данными замеров в исследуемом регионе.

Следует отметить, что соотношение анионов модельного примера соответствует тому, что наблюдается в АО на ст. Иркутск в зимний период. Расчетная равновесная концентрация раствора (сумма растворенных ионов) оказывается в 5 раз выше средней и в 2 раза выше максимальной, измеренной в АО на ст. Иркутск. При анализе результатов необходимо учесть следующие обстоятельства:

- в исходных данных расчетного примера задавались концентрации основных загрязнителей существенно выше средних значений для г. Иркутска;

- химический состав твердой фазы (аэрозоля) принимался условно, причем не учитывалось, что реальные частицы содержат и нерастворимые соединения кремния, алюминия, железа и пр.

Таким образом, согласование измеренных и расчетных величин концентрации осадков на данном этапе можно считать вполне удовлетворительным.

В расчете, выполненном для «чистой атмосферы» (количество твердой фазы соответствует естественной концентрации аэрозоля), равновесная концентрация солей в осадках уменьшается на порядок по сравнению с загрязненной атмосферой и с точностью до порядка величин соответствует минерализации осадков на ст. Монды.

Приведенные в табл. 2 экспериментальные данные получены на основании первичной статистической обработки результатов химических анализов. Рассматривались только данные за 1999 г. (три пункта – Иркутск, Монды и Листвянка). Очевидно, в Иркутске резко увеличивается количество сульфат-иона в осадках по сравнению с фоновыми районами юга Восточной Сибири (например, ст. Монды) [7].

На рис. 1 приведены осредненные за год данные наблюдений (химический состав АО) и осредненные по природным зонам средние многолетние характеристики [8]. Из рис. 1 видно, что в исследуемом регионе по сравнению со средними зональными концентрация ионов натрия ниже, а кальция и аммония – выше. Что касается анионов, то аналогичный анализ показал, что на ст. Иркутск и Листвянка возрастает количество SO₄²⁻. Их заметный прирост, особенно в зимний период, связан с ухудшением условий рассеивания антропогенных примесей.

Показателем антропогенного воздействия можно считать и тот факт, что в АО на ст. Иркутск в зимний период возрастают концентрации гидрокарбонат-ионов, ионов кальция, натрия и других, присутствующих в выбросах предприятий теплоэнергетики. На ст. Монды

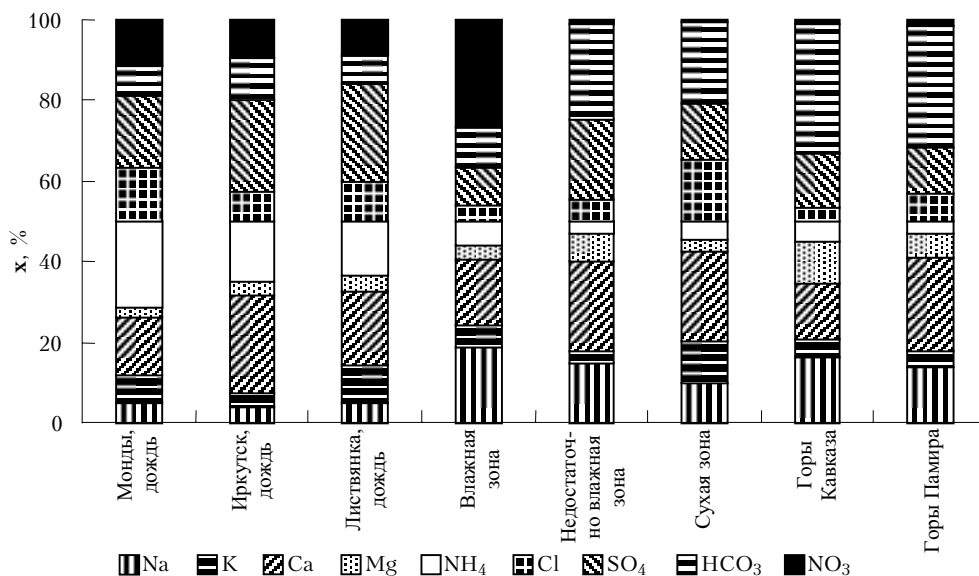


Рис. 1. Химический состав атмосферных осадков

в зимнее время существенно увеличивается сумма основных ионов, но в среднем она ниже, чем в АО, выпавших на ст. Иркутск, в 5 раз. Возможно, здесь большое значение имеют незначительное количество выпадающего снега (20–25 мм), а также усиливающиеся в зимний период скорость ветра и перенос почвенных аэрозолей.

Очевидно, что химический состав и концентрация ионов в АО зависят от состава атмосферы как в пункте их выпадения, так по пути следования воздушных масс (ВМ). Для дней с осадками, выпавшими в 1999 г., был проведен анализ обратных траекторий с помощью траекторной модели и информации, представленной в Интернете (<http://www.arl.noaa.gov>). Было выделено 7 различных типов траекторий для воздушных масс на высоте 3000 и 5000 м. При осреднении весьма характерна картина, представленная на рис. 2.

На ст. Иркутск максимальная концентрация ионов Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- наблюдается при северо-западном типе траекторий, т.е. когда формирование осадков происходит над промышленными районами Иркутской области и Красноярского края. Когда осадки приходят с юга и юго-запада, содержание ионов в них минимально. На ст. Монды наибольшее содержание основных ионов отмечается в АО, принесенных с юго-запада – из Монголии и Казахстана. Из [9] известно, что запыленность воздушных масс и естественная минерализация осадков возрастают с севера на юг.

В заключение следует отметить, что результаты сравнения экспериментальных данных с результатами численного термодинамического моделирования, а также траекторный анализ данных наблюдений химического состава АО юга Восточной Сибири показали:

- полученные с помощью термодинамического моделирования данные хорошо согласуются с измеренными с точки зрения процентного соотношения основных катионов и анионов;

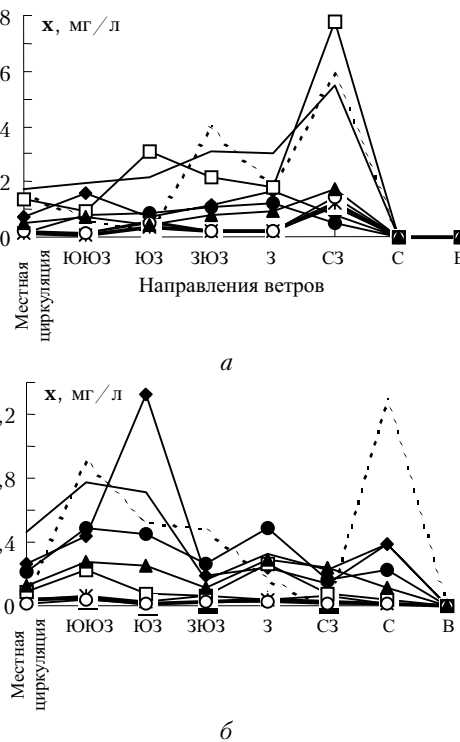


Рис. 2. Зависимость химического состава атмосферных осадков от переноса воздушных масс: а – ст. Монды; б – ст. Иркутск; HCO_3^- ; — SO_4^{2-} ; —◆— NO_3^- ; —●— Cl^- ; —■— Na^+ ; —*— K^+ ; —○— Ca^{2+} ; —○— Mg^{2+} ; — — NH_4^+

- наиболее загрязненные АО на ст. Иркутск выпадают при северо-западном переносе, а когда АО приходят с юга и юго-запада, содержание ионов в них минимально;

- на ст. Монды наибольшее содержание основных ионов отмечается в АО, принесенных с юго-запада;

- в пунктах, подверженных антропогенному влиянию (Иркутск, Листвянка), по сравнению с фо-

новыми данными (ст. Монды) увеличивается сумма основных ионов, т.е. возрастает доля ионов Ca^{2+} , SO_4^{2-} , HCO_3^- .

Таким образом, при наличии достаточно продолжительного ряда наблюдений термодинамическое моделирование позволяет оценить значение антропогенных и естественных механизмов минерализации осадков. Дальнейшее развитие термодинамических моделей, возможно, позволит исследовать явления на поверхности жидких и твердых аэрозолей, а также обеспечить более точное описание свойств реальных растворов.

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований, проект № 01-02-16643.

1. Степанов А.С., Захарова И.М., Новикова Л.Д. Моделирование процессов накопления загрязняющих веществ в каплях туманов // Метеорол. и гидрол. 1997. № 4. С. 25–36.
2. Безуглая Э.Ю. Метеорологический потенциал и климатические особенности загрязнения воздуха городов. Л.:

Гидрометеоиздат, 1985. 352 с.

3. Горбань А.Н., Каганович Б.М., Филиппов С.П. Термодинамические равновесия и экстремумы. Анализ областей достижимости и частичных равновесий в физико-химических и технических системах. Новосибирск: Наука, 2001. 296 с.
4. Каганович Б.М., Филиппов С.П. Равновесная термодинамика и математическое программирование. Новосибирск: Наука, 1995. 236 с.
5. О состоянии окружающей природной среды в Иркутской области в 1999 г. / Под ред. А.Л. Малевского. Иркутск: изд. Администрации Иркутской области, 2001. 295 с.
6. Ежегодник состояния загрязнения атмосферы в городах на территории России 1999 г. / Под ред. Э.Ю. Безуглой. Санкт-Петербург: ГГО, 2000. 280 с.
7. Нецветова О.Г., Ходжер Т.В., Оболкин В.А., Кобелева Н.А., Голобокова Л.П., Коровякова И.В., Чубаров М.П. Химический состав и кислотность атмосферных осадков в Прибайкалье // Оптика атмосф. и океана. 2000. Т. 13. № 6–7. С. 612–617.
8. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высшая школа, 1988. 325 с.
9. Пивоварова З.И. Радиационные характеристики климата СССР. Л.: Гидрометеоиздат, 1977. 335 с.

E.V. Molozhnikova, E.V. Kuchmenko, O.G. Netsvetaeva, N.A. Kobeleva, L.P. Golobokova, T.V. Khodzher.

Comparison of experimental and calculated data on ion composition of precipitation in the East Siberia.

The mathematical modeling methods were used to analyze the impact of chemical composition of the atmospheric air and condensation nuclei on the AP composition. Aerosols were represented in the form of solid salts of metals. A good agreement between the calculated and experimental characteristics was observed. The paper analyzes the relationships between the chemical composition of precipitation and air mass traveling trajectories based on the 1999 data. To evaluate unambiguously the effect of the considered factors on the AP composition, it is necessary to carry out a similar analysis based on the data for several years.