

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

## **Ионный состав и кислотность атмосферных осадков в Новосибирской области в 2000–2005 гг.**

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

Поступила в редакцию 14.02.2006 г.

Представлены результаты мониторинга ионного состава и кислотности дождевых и снеговых выпадений в Новосибирской области (юг Западной Сибири) в 2000–2005 гг. Сезонные вариации минерализации, кислотности, концентрации и доли отдельных ионов в осадках были существенными. Сделан вывод о том, что основным источником ионов в осадках являются частицы аэрозоля континентального происхождения, а дополнительным источником  $\text{NH}_4^+$  является газообразный  $\text{NH}_3$ . Действие первого усиливается зимой, действие второго — летом. Кислотность осадков повышается по мере снижения их минерализации. Она несколько выше для дождей (среднее значение  $\text{pH} = 5,55$ ), чем для снежных выпадений ( $\text{pH} = 5,87$ ), но в целом остается близкой к нормальной ( $\text{pH} = 5,8$ ). Полученные данные сопоставлены с аналогичными данными за 1996–2001 гг. для тех же пунктов наблюдений, а также с данными для других регионов России и мира.

### **Введение**

Атмосферные осадки (АО) имеют важнейшее значение не только для климата, формирования ландшафтов, функционирования экосистем, но и для вещественного обмена в системе «атмосфера — поверхность», обеспечивая возврат на земную поверхность веществ, вынесенных с нее в атмосферу в различных процессах. Химический состав АО определяется наличием нелетучих и летучих компонентов [1–4]. Источником первых являются атмосферные аэрозоли (АА), служащие центрами конденсации паров воды или захватываемые сформировавшимися каплями в процессах внутри- и подоблачного вымывания. Вторые образуются за счет абсорбции газов атмосферы. Разнообразие условий образования снеговых и дождевых осадков приводит к тому, что их химический состав существенно отличается во времени и пространстве. Помимо природных факторов, все большее влияние на состав АО оказывает человеческая деятельность, проявление которой регистрируется не только в местах сосредоточения населения, промышленности, транспорта, сельскохозяйственного производства, но и на удаленных территориях. Все это способствовало развитию в последние десятилетия исследований по химии АО на региональном уровне.

Значительное место в этих исследованиях уделено изучению ионного состава АО. В определенной степени это связано с известной проблемой кислотных выпадений, поскольку кислотность АО определяется балансом между катионами и анионами водорастворимых солей. Данные по ионному составу АО информативны для оценки потока макроэлементов, поступающих на наземную поверхность с осадками, их переноса из удаленных источников и для других практических и теоретических

аспектов химии атмосферы. В ряде регионов мира организован постоянный мониторинг ионного состава АО, что позволяет выявить долговременные тренды его изменения в связи с изменением уровня загрязнения атмосферы. В частности, отмечена тенденция снижения выпадений сульфатов и (в меньшей степени) нитратов и основных катионов на территории Финляндии и Германии с середины 1980 гг., что связывают с реализацией мер по ограничению техногенных выбросов их предшественников в Европе [5, 6]. Тренды ионного состава АО на территории Японии в 1987–1997 гг. отличались более выраженным увеличением концентрации нитратов и аммония, как полагают, за счет их переноса из других регионов Азии [7, 8]. Для территории России за период 1958–1990 гг. общая концентрация солей в АО увеличилась, причем концентрация основных катионов в большей степени, чем концентрация сульфатов, в результате чего кислотность осадков несколько снизилась [9].

Многочисленные исследования, ограниченные меньшим временным интервалом, выполнены в последнее время в разных регионах мира. В частности, ионный состав снежных осадков на удаленных территориях изучен для Аляски [10] и в высокогорных областях (Эверест) [11], дождевых осадков — в Индии [12], Турции [13], тропической зоне Бразилии [14]. Следует отметить, что сочетание мониторинга состава дискретных (свежевыпавших) проб АО и АА с данными по траекториям переноса воздушных масс позволяет оценить вклад местных и удаленных источников ионов в осадках, выпадающих в точке наблюдений.

На территории Западной Сибири мониторинг ионного состава АО и АА выполняется в рамках междисциплинарного проекта «Аэрозоли Сибири». Результаты наблюдений, выполненных в 1996–

2001 гг., опубликованы в [15]. В данной работе будут представлены результаты, полученные для снежных (СВ) и дождевых (ДВ) выпадений в Новосибирской области в 2000–2005 гг. Тем самым мы имеем возможность проследить тренды ионного состава АО в этом регионе за 10-летний период и сопоставить их с аналогичными данными для других регионов мира.

## Методика выполнения работы

Дискретные пробы СВ (с ноября по май) отбирали в точке, расположенной в 30 км юго-западнее Новосибирска (в окрестностях Академгородка) в разреженном смешанном лесу. На поверхности снега расстилали полиэтиленовую пленку, с поверхности которой сразу после прекращения осадков пробу снега собирали в чистый полиэтиленовый мешочек. Пробу доставляли в лабораторию, взвешивали, растапливали под инфракрасной лампой и фильтровали. До анализа (как правило, не более 2 сут) фильтрат хранили при температуре 2–4 °С в холодильнике. Анализ выполняли методом ионной хроматографии с кондуктометрическим детектированием ( $F^- + HCOO^-$ ,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  – с карбонатным элюентом,  $NH_4^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$  – с элюентом  $HNO_3$ ) и методом кондуктометрического титрования ( $HCO_3^-$ ,  $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ ). Измерения рН и удельной электропроводности (УЭП) выполняли с использованием иономера АНИОН-210 и кондуктометра 5711 фирмы ELWFO. Погрешность анализа АО оценивалась межлабораторной интеркалибрацией; для рН она составляла 0,01–0,02 ед. рН, для УЭП – 0,01 мСм·м<sup>-1</sup>, для концентраций отдельных ионов 5–15% отн. [16]. Дополнительный контроль полноты и правильности определения ионного состава каждой пробы осуществляли сопоставлением баланса эквивалентов суммы катионов и анионов, а также измеренного и расчетного значений УЭП. Как правило, расхождения этих величин не превышали 10–15%, что соответствует критериям, принятым в практике аналогичных исследований.

Дискретные пробы ДВ отбирали с июня по октябрь в точке, расположенной в 90 км юго-западнее Новосибирска, в лесной зоне на берегу Новосибирского водохранилища. Пробы свежевыпавшего дождя взвешивали и хранили при температуре 2–4 °С в холодильнике. Как правило, в течение 7–10 сут пробы доставляли в лабораторию, где их анализировали методами, указанными выше. Результаты анализа проб СВ и ДВ выражали в экв·л<sup>-1</sup> и в мг·л<sup>-1</sup>, что позволяло оценить ионный баланс, вычислить значение УЭП, долю каждого иона в сумме эквивалентов катионов Cat и анионов An, суммарную минерализацию W.

## Результаты и их обсуждение

### Ионный состав снеговых и дождевых осадков

За каждый сезон в периоды наблюдений отбирали от 21 до 43 дискретных проб СВ и ДВ.

Минимальные, максимальные и среднеарифметические значения рН, W, концентрации ионов за весь период наблюдений приведены в табл. 1.

Таблица 1

Минимальные, максимальные и средние значения минерализации W, мг·л<sup>-1</sup>, рН и концентрации ионов, мкэкв·л<sup>-1</sup>, для дискретных проб свежевыпавших дождевых и снеговых осадков в 2000–2005 гг.

Параметр	Минимальное	Максимальное	Среднее	Минимальное	Максимальное	Среднее
	Дождевые осадки			Снежные осадки		
W	1,37	26,0	6,2	4,38	55,8	11,3
рН	4,57	6,68	5,55	4,28	6,92	5,87
$NH_4^+$	3,9	194	36,6	4,5	93,0	16,5
$Ca^{2+} + Mg^{2+}$	2,1	144	24,1	14,6	397	81,9
$Na^+$	1,3	72,6	13,0	4,0	327	48,4
$K^+$	1,4	52,6	9,5	2,2	97,1	16,3
$HCO_3^-$	5,0	110	25,1	1,0	160	35,9
$F^- + HCOO^-$	1,4	24,2	4,4	0,9	65,1	12,0
$Cl^-$	1,0	45,3	13,3	7,2	292	43,8
$NO_3^-$	1,0	53,1	17,4	2,5	164	31,9
$SO_4^{2-}$	1,7	178	28,5	2,2	248	41,2

Наиболее значительные вариации концентраций (в 100 раз и более) проявились для  $SO_4^{2-}$  и  $HCO_3^-$ , но и для других ионов максимальные и минимальные значения отличаются в десятки раз. Такая изменчивость концентраций ионов в дискретных пробах осадков свидетельствует о высокой динамике процессов формирования их состава. Определенную роль играют такие переменные факторы метеорологической обстановки, как количество, периодичность и продолжительность выпадения осадков, направление переноса воздушных масс, что показано нами ранее для тех же пунктов наблюдений [17]. Кроме того, изменчивость общей минерализации и концентрации разных ионов в осадках сопряжена с неравномерностью действия их летучих и нелетучих предшественников из местных и удаленных источников.

Информация о вкладе разных источников в формирование состава АО может быть получена при анализе доли отдельных ионов в сумме их эквивалентов. В табл. 2 приведены данные для каждого сезона наблюдений о количестве проб N, средних значениях общей минерализации W, рН и концентрации каждого иона (числитель) и его доли (знаменатель) в сумме Cat и An соответственно.

Жирным шрифтом выделены среднесезонные значения этих параметров за весь период наблюдений в 2000–2005 гг. и аналогичные данные за период 1996–2001 гг. Межгодовая изменчивость N и W снежных выпадений в 2000–2005 гг. была небольшой. Однако для СВ проявилась тенденция к росту концентраций  $SO_4^{2-}$ ,  $NO_3^-$  и еще в большей степени катионов ( $Ca^{2+} + Mg^{2+}$ ), что отразилось и в тенденции к росту значений рН. Доля последних составляет ½ суммы эквивалентов всех катионов. В разные сезоны с этими катионами конкурирует

Na<sup>+</sup>, но в среднем за 5 лет его доля оказалась заметно ниже. Вклад K<sup>+</sup> еще ниже, причем его концентрация мало менялась в СВ как в отдельные годы, так и за весь 10-летний период. В сумме ионы Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>, единственным источником которых в АО являются аэрозоли, составляют почти 90% всех катионов в снежных выпадениях, тогда как доля NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, который может иметь дополнительным источником NH<sub>3</sub> из атмосферного воздуха, составляет всего 10%.

В дождях концентрация и доля NH<sub>4</sub><sup>+</sup> оказались значительно более высокими, и это явно указывает на более высокий вклад дополнительной абсорбции NH<sub>3</sub> в летний период дождевыми каплями. Природным источником NH<sub>3</sub> в атмосферном воздухе являются процессы разложения органики на наземной поверхности. Поскольку в условиях Сибири зимой они существенно замедляются из-за низкой температуры и изоляции наземной поверхности снежным покровом, концентрация NH<sub>3</sub> в атмосфере ниже, чем летом. В пользу предположения об увеличении летом вклада абсорбции аммиака из воздуха дождевыми каплями относительно поступления NH<sub>4</sub><sup>+</sup> из аэрозольных частиц говорит и тот

факт, что концентрация NH<sub>4</sub><sup>+</sup> в АА летом ниже, чем зимой [18]. Межгодовая изменчивость концентраций Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> в дождях в 2001–2005 гг. не имела выраженной тенденции. Однако по сравнению с 1996–2001 гг. они оказались ниже, особенно для Ca<sup>2+</sup> + Mg<sup>2+</sup>, что отразилось и в снижении общей минерализации ДВ.

Если в составе катионов АО можно выделить группу ионов, источником которых могут быть только аэрозоли (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup>, Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup>), то источниками всех анионов могут быть и аэрозоли, и газы атмосферы. Как можно судить из данных, представленных в табл. 2, концентрации всех анионов в СВ выше, чем в ДВ, но относительная доля HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> ниже, Cl<sup>-</sup> и (F<sup>-</sup> + HCOO<sup>-</sup>) – выше, а доля NO<sub>3</sub><sup>-</sup> одинакова и в СВ, и в ДВ. Явной тенденции в межгодовой изменчивости концентрации анионов в составе АО не прослеживается. Среднегодовые значения за 2001–2005 гг. для СВ оказались практически теми же, что и в 1996–2001 гг., а для ДВ они уменьшились.

Динамика минерализации W и концентрации некоторых ионов в АО за весь период наблюдений показана на рис. 1.

Таблица 2

Ионный состав снеговых и дождевых осадков в 2001–2005 гг.

Год	N	W	pH	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup> + HCOO <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<i>Снеговые осадки</i>													
2000–2001	40	10,4	5,77	$\frac{8,4}{4,9}$	$\frac{63}{40,7}$	$\frac{65}{41,3}$	$\frac{17}{11,1}$	$\frac{3,1}{2,0}$	$\frac{28}{17,9}$	$\frac{10,9}{7,1}$	$\frac{57}{37,0}$	$\frac{27}{17,2}$	$\frac{32}{20,9}$
2001–2002	32	11,4	5,71	$\frac{21}{11,8}$	$\frac{62}{34,9}$	$\frac{67}{37,8}$	$\frac{22}{12,4}$	$\frac{5,4}{3,0}$	$\frac{33}{19,3}$	$\frac{8,0}{4,7}$	$\frac{62}{36,3}$	$\frac{27}{15,8}$	$\frac{41}{24,0}$
2002–2003	46	10,1	5,69	$\frac{18}{12,4}$	$\frac{81}{56,2}$	$\frac{29}{20,2}$	$\frac{12}{8,4}$	$\frac{4,1}{2,8}$	$\frac{35}{23,7}$	$\frac{14,6}{9,8}$	$\frac{31}{20,6}$	$\frac{30}{20,2}$	$\frac{39}{25,7}$
2003–2004	43	11,5	6,08	$\frac{21}{13,2}$	$\frac{99}{61,5}$	$\frac{25}{15,7}$	$\frac{14}{8,9}$	$\frac{1,1}{0,7}$	$\frac{37}{21,7}$	$\frac{11,1}{6,7}$	$\frac{29}{17,3}$	$\frac{45}{26,9}$	$\frac{45}{27,4}$
2004–2005	39	13,3	6,08	$\frac{15}{7,6}$	$\frac{104}{54,0}$	$\frac{57}{29,3}$	$\frac{16}{8,4}$	$\frac{1,3}{0,7}$	$\frac{48}{25,0}$	$\frac{15}{8,1}$	$\frac{40}{21,1}$	$\frac{38}{20,1}$	$\frac{49}{25,7}$
2000–2005	<b>40</b>	<b>11,3</b>	<b>5,87</b>	$\frac{16,7}{10,0}$	$\frac{82}{49,5}$	$\frac{49}{28,9}$	$\frac{16,2}{9,8}$	$\frac{3,0}{1,8}$	$\frac{36}{21,5}$	$\frac{11,9}{7,3}$	$\frac{44}{26,5}$	$\frac{33}{20,0}$	$\frac{41}{24,7}$
1996–2001 [15]	<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 осадки</i>													
2001	36	6,5	5,59	$\frac{37}{40,5}$	$\frac{29}{31,7}$	$\frac{12}{12,9}$	$\frac{9,6}{10,6}$	$\frac{3,8}{4,3}$	$\frac{26}{29,2}$	$\frac{1,5}{1,7}$	$\frac{12}{13,8}$	$\frac{24}{27,8}$	$\frac{24}{27,5}$
2002	31	7,6	5,49	$\frac{48}{45,9}$	$\frac{25}{23,8}$	$\frac{13}{12,5}$	$\frac{14}{13,4}$	$\frac{4,7}{4,4}$	$\frac{34}{32,0}$	$\frac{4,0}{3,7}$	$\frac{13}{12,3}$	$\frac{19}{18,2}$	$\frac{36}{33,8}$
2003	21	4,6	5,49	$\frac{26}{37,8}$	$\frac{19}{26,9}$	$\frac{15}{21,7}$	$\frac{4,8}{8,9}$	$\frac{4,7}{6,7}$	$\frac{22}{33,0}$	$\frac{3,4}{5,1}$	$\frac{14}{20,6}$	$\frac{10}{15,3}$	$\frac{17}{26,0}$
2004	30	5,2	5,46	$\frac{26}{37,4}$	$\frac{21}{30,4}$	$\frac{9,5}{13,6}$	$\frac{7,9}{11,3}$	$\frac{5,1}{7,3}$	$\frac{16}{21,0}$	$\frac{5,0}{6,5}$	$\frac{13}{16,7}$	$\frac{16}{20,3}$	$\frac{28}{35,5}$
2005	22	7,3	5,71	$\frac{46}{44,7}$	$\frac{27}{26,5}$	$\frac{16}{15,4}$	$\frac{11}{11,0}$	$\frac{2,4}{2,4}$	$\frac{28}{26,1}$	$\frac{7,9}{7,5}$	$\frac{15}{14,0}$	$\frac{18}{16,8}$	$\frac{38}{35,6}$
2001–2005	<b>28</b>	<b>6,2</b>	<b>5,55</b>	$\frac{37}{41,3}$	$\frac{24}{27,9}$	$\frac{13}{15,2}$	$\frac{9,5}{11,0}$	$\frac{4,1}{4,1}$	$\frac{25}{28,3}$	$\frac{4,4}{4,9}$	$\frac{13}{15,5}$	$\frac{17}{19,7}$	$\frac{29}{31,7}$
1996–2000 [15]	<b>30</b>	<b>10,1</b>	<b>5,74</b>	$\frac{45}{32,7}$	$\frac{58}{43,1}$	$\frac{19}{13,8}$	$\frac{11,6}{8,5}$	$\frac{2,2}{2,1}$	$\frac{38}{31,7}$	$\frac{3,8}{3,2}$	$\frac{18}{15,0}$	$\frac{24}{20,0}$	$\frac{36}{30,1}$

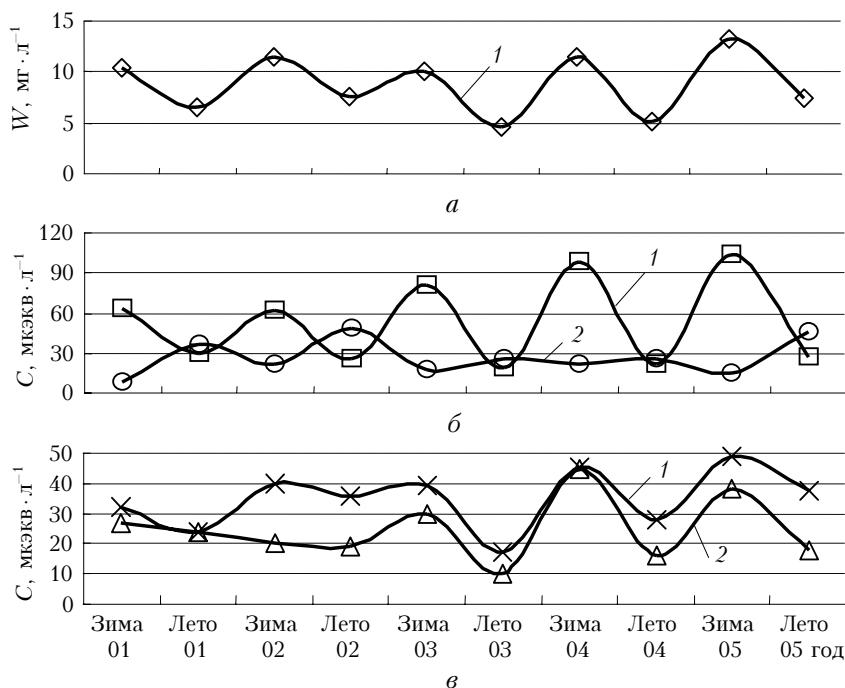


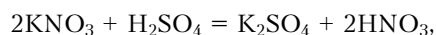
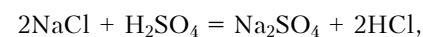
Рис. 1. Изменчивость параметров ионного состава атмосферных осадков в Новосибирской области в летние и зимние сезоны 2000–2005 гг.: а – общая минерализация  $W$  (1); б – концентрация катионов  $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$  (1) и  $\text{NH}_4^+$  (2); в – концентрация анионов  $\text{SO}_4^{2-}$  (1) и  $\text{NO}_3^-$  (2)

Для изменчивости  $W$  (рис. 1,а) и  $(\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+})$  (рис. 1,б) характерна одинаковая сезонная цикличность при высокой взаимной корреляции ( $r^2=0,927$ ), тогда как динамика концентрации  $\text{NH}_4^+$  была совершенно иной ( $r^2 = -0,567$ ). Циклические вариации (с максимумом в зимний период) концентрации  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ , как и других катионов ( $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ ), имеющих единственным источником АА, можно связать с более высокой способностью захвата аэрозольных частиц снежинками, чем дождевыми каплями в процессах внутри- и подоблачного вымывания. Действие второго фактора формирования состава катионов, абсорбции газообразного  $\text{NH}_3$  из воздуха, проявляется значимо лишь в летний период и мало отражается на значении  $W$ .

Сезонная динамика концентрации анионов в составе АО показана на рис. 1,в для  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{NO}_3^-$ . Высокое значение коэффициента корреляции между изменениями  $W$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  ( $r^2 = 0,874$ ),  $W$  и  $\text{NO}_3^-$  (0,802) оказалось характерным и для других анионов: 0,866 для  $\text{HCO}_3^-$ , 0,831 для  $(\text{F}^- + \text{HCOO}^-)$ . Аналогичный результат мы отметили выше для динамики концентрации катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$ ,  $\text{Na}^+$  и  $\text{K}^+$ , не имеющих летучих предшественников, но не для  $\text{NH}_4^+$ , дополнительным источником которого в АО может быть абсорбция  $\text{NH}_3$ .

Эти факты позволяют заключить, что основным источником анионов в АО являются частицы АА, а не свободные газы атмосферы. Однако ранее мы установили существенное отличие соотношения анионов в составе АА и АО в Новосибирской области: в АА доминируют сульфаты, доля которых превышает 60% суммы всех анионов, тогда как в АО она резко снижается за счет повышения доли

$\text{Cl}^-$  и  $\text{NO}_3^-$  (с 2,6 до 15% и с 12,2 до 20% соответственно) [15]. Казалось бы, этот факт свидетельствует о различных источниках анионов в АА и АО. В частности, высокую долю  $\text{Cl}^-$  в АО можно было бы связать с действием морского, а  $\text{NO}_3^-$  – техногенного источников. При обсуждении такого предположения следует учитывать возможность протекания в частицах АА реакций типа



летучие продукты которых ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HNO}_3$  и др.) переходят с поверхности аэрозоля в атмосферу и затем могут абсорбироваться осадками. В результате аэрозоли «обедняются», а осадки «обогащаются» анионами  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{NO}_3^-$ , тогда как  $\text{SO}_4^{2-}$  накапливается в аэрозолях. На этом основании можно полагать, что различие в составе анионов АА и АО в регионе Западной Сибири обусловлено трансформацией АА с выделением летучих продуктов и их абсорбцией осадками. Таким образом, мы считаем основным источником как анионов, так и катионов (кроме  $\text{NH}_4^+$ ) в составе АО частицы континентального аэрозоля при незначительном вкладе аэрозолей морского происхождения. Дополнительным источником  $\text{NH}_4^+$  в АО, особенно в летний период, является газообразный  $\text{NH}_3$ .

### Кислотность снеговых и дождевых осадков

Динамика ионного состава СВ и ДВ отражается и в их кислотности. Расчетное значение pH воды, конденсирующейся из паров в атмосфере при

фоном содержания в ней  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  и  $\text{NH}_3$ , составляет 5,8 [3]. Это значение принимают как «нормальное» для атмосферных осадков. Более низкие значения pH указывают на присутствие в АО иных кислотных, более высокое — щелочных компонентов. В таких ситуациях нарушается баланс между суммой анионов An и катионов Cat (без учета  $\text{H}^+$ ), в первом случае — в пользу An, во втором — в пользу Cat. С учетом этого данные по распределению числа  $N$  дискретных проб АО по величинам pH с интервалом 0,5 ед. pH, показанные на рис. 2, свидетельствуют о непостоянстве действия факто-

ров, определяющих баланс между An и Cat. Наибольшие вариации этих факторов проявились в 2000–2003 гг., особенно в зимние периоды, более стабильным было их действие на протяжении двух последующих лет. Обращает на себя внимание факт смещения числа дискретных проб СВ со значениями  $\text{pH} > 5,8$  в зимние периоды 2003/04 и 2004/05 гг. В отличие от СВ, распределение дискретных проб ДВ постоянно смещено к значениям  $\text{pH} < 5,8$ . Эти эффекты отразились и в средних значениях pH за отдельные сезоны и за весь период наблюдений (см. табл. 2).

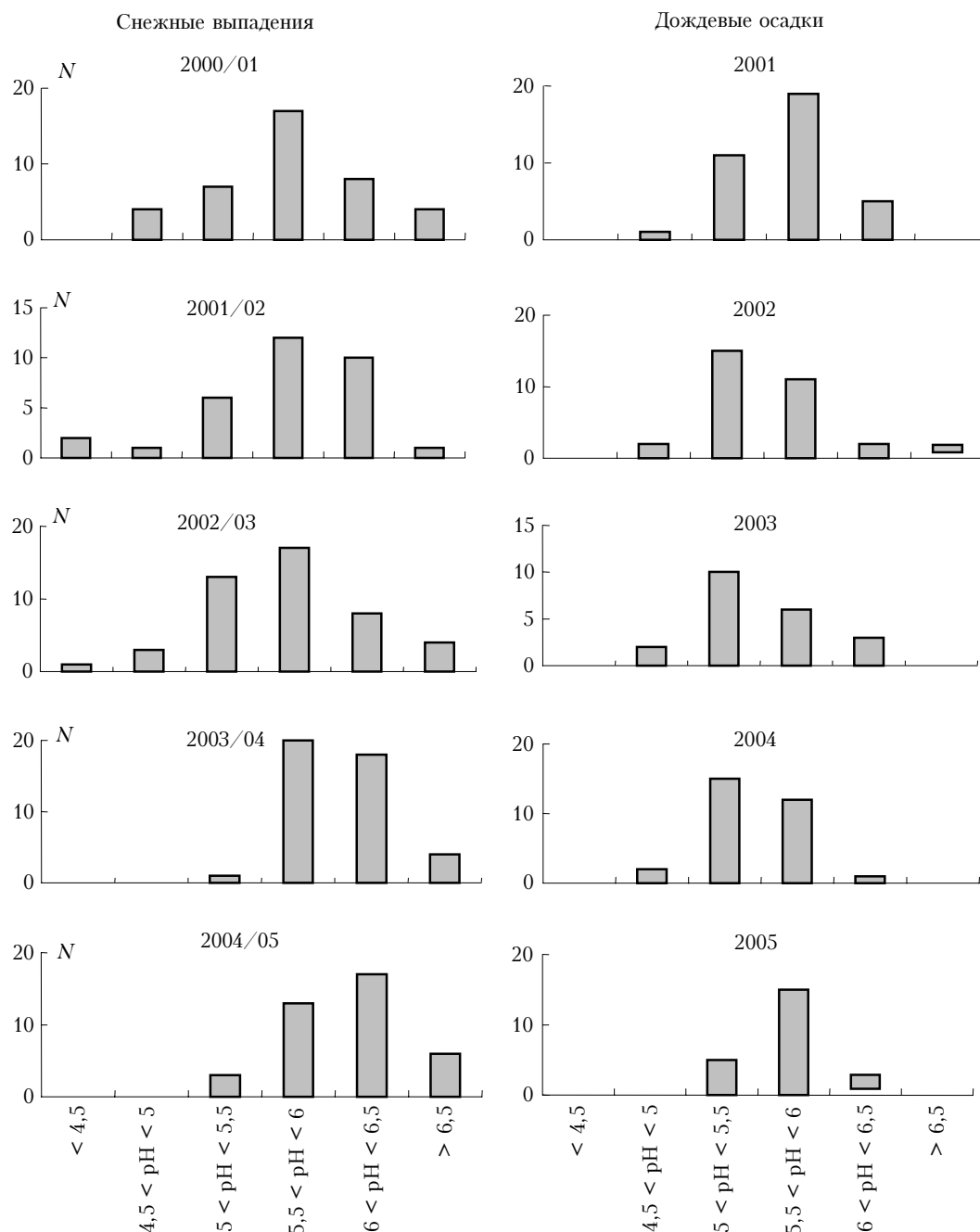


Рис. 2. Распределение числа дискретных проб снеговых и дождевых осадков по величинам pH

Из данных табл. 2 следует, что среднемноголетние значения рН дождевых осадков были ниже, чем для снежных выпадений, и в том же соотношении были значения концентраций ряда ионов и суммарной минерализации  $W$ . Это подтверждают и высокие значения коэффициентов корреляции изменчивости рН осадков за 2001–2005 гг. с изменчивостью  $W$  ( $r^2 = 0,868$ ),  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  (0,905),  $SO_4^{2-}$  (0,791),  $HCO_3^-$  (0,780).

Было найдено, что взаимосвязь между рН и  $W$ , рН и концентрацией катионов  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  можно отразить уравнениями:

$$pH_{расч} = 5,13 + 0,065W, \quad (1)$$

$$pH_{расч} = 5,38 + 0,006(Ca^{2+} + Mg^{2+}). \quad (2)$$

Сопоставление наблюдаемых (средних за каждый сезон) и рассчитанных по уравнениям (1), (2) значений рН с данными для  $W$  и  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  показано на рис. 3. Отчетливо проявляется общий для ДВ и СВ факт, что чем выше минерализация осадков и содержание в них  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$ , тем ниже уровень их кислотности (выше значения рН).

При высокой корреляции значений рН и концентрации ряда ионов, источником которых в АО являются частицы АА, она отсутствовала между рН и концентрацией  $NH_4^+$  ( $r^2 = -0,497$ ). Основываясь на этом, можно констатировать, что кислотность осадков в регионе наблюдений тем выше, чем меньшую роль в их составе играют частицы АА. Тот факт, что повышение кислотности АО в Новосибирской области происходит не за счет увеличения содержания в них растворимых солей, а напротив, при снижении  $W$ , свидетельствует об определяющей роли природных, а не техногенных факторов. При этом чем выше вклад аэрозолей в ионный состав АО, тем ниже опасность их закисления.

### Сопоставление ионного состава АО в Новосибирской области и других регионах

Полученные данные по ионному составу СВ и ДВ в Новосибирской области интересно сопоставить с аналогичными данными для других регионов. Для того чтобы выявить вклад разных источников в формирование АО, удобно использовать не абсолютные концентрации ионов, которые существенно отличаются в разных пунктах наблюдений, а их долю в сумме эквивалентов Cat и An. Поскольку в разных работах концентрации ионов в осадках приведены в разных единицах (доли эквивалентов,  $мг \cdot л^{-1}$ ,  $экв \cdot л^{-1}$ ,  $экв \cdot м^2 \cdot год^{-1}$ ), они пересчитаны нами и представлены в табл. 3.

Для работы [8], в которой приведены данные по концентрации некоторых ионов в АО за вычетом вклада морского источника, мы рассчитали их фактическую концентрацию по методике, указанной авторами. При минимальном содержании солей в СВ в удаленных пунктах Аляски ( $1,89 \text{ мг} \cdot л^{-1}$ ) их кислотность оказалась повышенной ( $pH = 5,28$ ) по сравнению с СВ на юге Западной и Восточной Сибири (5,87 и 6,27 соответственно). Во всех этих пунктах наблюдений доля  $NH_4^+$  невелика и основную (в высокогорном пункте Монды в Восточной Сибири — определяющую) роль в нейтрализации анионов СВ играют катионы  $Ca^{2+}$  и  $Mg^{2+}$ , источником которых являются аэрозоли. Их дефицит в снегах Аляски и приводит к закислению осадков, несмотря на то что общая их минерализация и, соответственно, содержание кислотообразующих анионов в этом удаленном регионе оказались самыми низкими.

Еще более закисленными оказались дождевые осадки в Бразилии ( $pH = 4,5$ ), также отличающиеся

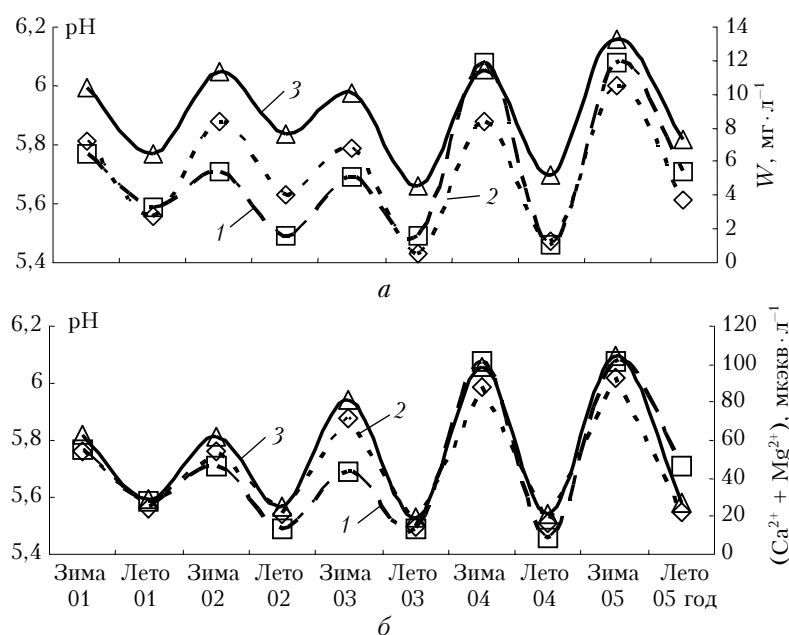


Рис. 3. Динамика наблюдаемых  $pH_{набл}$  (кривая 1) и рассчитанных значений  $pH_{расч}$  (кривая 2) для атмосферных осадков в 2000–2005 гг. в сопоставлении с данными для  $W$  (а) и  $(Ca^{2+} + Mg^{2+})$  (б) (кривая 3)

Сопоставление ионного состава атмосферных осадков в разных регионах мира

Место и период наблюдений	W	pH	NH <sub>4</sub> <sup>+</sup>	Ca <sup>2+</sup> + Mg <sup>2+</sup>	Na <sup>+</sup>	K <sup>+</sup>	H <sup>+</sup>	HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	F <sup>-</sup> + HCOO <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>
<i>Снеговые осадки</i>												
Западная Сибирь, наши данные	11,3	5,87	10,0	49,5	28,9	9,8	1,8	21,5	7,3	26,5	20,0	24,7
Восточная Сибирь, Монды, 1998–2002 [19]	–	6,27	16,4	71,8	7,2	3,8	1,8	40,6	–	11,4	13,0	33,6
Аляска, Alert, 1990–1994 [10]	1,89*	5,28*	5,2	56,1	21,7	1,4	15,7	–	3,3**	39,1	13,8	43,8
<i>Дождевые осадки</i>												
Западная Сибирь, наши данные	6,2	5,55	41,3	27,9	15,2	11,0	4,1	28,3	4,9	15,5	19,7	31,7
Восточная Сибирь, Монды, 1998–2002 [19]	–	5,45	42,0	31,8	5,4	2,8	20,8	8,8	–	11,8	30,0	44,2
Индия, Hyderabad, 2000 [12]	9,7	6,4	20,4	56,2	16,2	6,7	0,5	17,4	–	52,1	19,2	11,3
Бразилия, Campinas [14]	2,9	4,5	27,5	8,9	4,8	6,1	52,9	0,5	5,6	12,9	38,6	42,3
<i>Среднегодовые данные для пунктов наблюдений в Финляндии (1) и России (2–5)</i>												
1. Центральная часть, 1991–2000 [8]	–	4,90	34,9	20,1	14,9	7,5	22,3	–	–	15,4	31,6	53,0
2. Воейково, 1990 [9]	12,0	5,3	39,6	34,5	15,9	7,7	3,0	9,2	–	14,4	17,8	58,6
3. Барабинск, 1990 [9]	34,9	6,7	15,7	52,8	23,8	7,8	0,04	41,9	–	20,3	6,8	31,0
4. Аян, 1990 [9]	130,4	6,6	2,0	31,1	63,9	2,8	0,01	4,6	–	84,2	0,3	10,8
5. Норильск, 1990 [9]	242,6	6,8	2,7	92,2	3,1	2,0	0	6,1	–	4,8	0,5	88,6

Примечание. Прочерк означает отсутствие данных; \* – рассчитано нами из данных по концентрации ионов; \*\* – данные авторов для суммы примесных анионов, включая анионы органических кислот.

низкой минерализацией (2,9 мг·л<sup>-1</sup>). Как и в других регионах, в дождях доля NH<sub>4</sub><sup>+</sup> и его роль в нейтрализации анионов более значимы, чем в СВ, но его содержания оказывается недостаточно, что в совокупности с низким вкладом Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup> и приводит к закислению ДВ в Бразилии.

Иная ситуация складывается в Индии, где минерализация дождей выше при более высоком вкладе Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup>, за счет чего уровень кислотности осадков ниже «нормы» (рН = 6,4). При этом в ДВ в Индии доля SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и NO<sub>3</sub><sup>-</sup> была значительно меньше, чем в Бразилии. На территории юга Западной и Восточной Сибири доля этих анионов в дождях меньше, чем в Бразилии, но выше, чем в Индии, а доля NH<sub>4</sub><sup>+</sup> оказалась существенно больше, чем в этих регионах. Вероятно, это отражает более высокую эффективность абсорбции NH<sub>3</sub> дождевыми выпадениями в Сибири. Однако для полной нейтрализации кислотообразующих анионов этого недостаточно, как и более высокой, чем в Бразилии, доли других нейтрализующих катионов (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup>), и значения рН дождей в Сибири оказались более низкими, чем в дождях на территории Индии.

Таким образом, различие вклада нелетучих и летучих предшественников ионного состава СВ и ДВ, обусловленное различием условий их формирования в разных регионах, отражается и в вариациях кислотности осадков. Действие этих факторов хорошо прослеживается и для среднегодовых данных для осадков в целом, представленных в табл. 3 для

пяти пунктов наблюдений: 1 – в Центральной части Финляндии, 2–5 – на территории России (2 – зона избыточного, 3 – недостаточного увлажнения, 4 – приморская зона, 5 – индустриальная зона с интенсивным загрязнением атмосферы). Среднегодовое значение минерализации осадков в этих пунктах наблюдений менялось от 12 до 242,6 мг·л<sup>-1</sup>. В широких пределах менялась не только концентрация отдельных ионов, но и их долевой вклад в ионный состав АО. В зонах избыточного увлажнения (пункты 1–2), несмотря на низкую минерализацию осадков и высокую долю NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, регистрировалась самая высокая кислотность, обусловленная, главным образом, наличием сульфатов. Пониженная кислотность АО наблюдалась в пунктах 3–5, но причины отсутствия закисления в каждом из них были разные. Общим для этих пунктов является рост вклада катионов (Ca<sup>2+</sup>, Mg<sup>2+</sup> и Na<sup>+</sup>), источником которых в АО служат аэрозоли природного (эрозионного в пункте 3 и морского в пункте 4) или техногенного (в пункте 5) происхождения.

Роль состава техногенных выбросов для кислотности АО ярко проявляется при сопоставлении данных для СВ на Аляске и для АО в пункте 5 (г. Норильск), расположенных в зонах, близких по природно-климатическим условиям. Минерализация снега, содержание и доля основного кислотообразующего аниона – сульфата в снегах Аляски намного ниже, чем в АО Норильска, но в первом из этих пунктов наблюдается закисление, а во втором – защелачивание осадков. Причина этого эф-

фекта заключается в высоком содержании нейтрализующих катионов  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Mg}^{2+}$  в осадках на территории Норильска, аномально высокая доля которых очевидным образом указывает на их техногенный источник.

### Заключение

Ионный состав атмосферных осадков в Новосибирской области подвержен значительным вариациям за короткие промежутки времени, что характеризуют данные для дискретных (свежевыпавших) осадков. Такие вариации определяются динамикой метеорологических условий (количества и периодичности выпадающих осадков, смены направления переноса воздушных масс). Общее содержание солей, концентрация отдельных ионов и кислотность осадков в летний и зимний периоды заметно отличаются. В 2000–2005 гг. для СВ проявляется тенденция к росту концентраций  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и еще в большей степени катионов ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ), которая не наблюдается для ДВ. Вместе с тем среднееголетние значения параметров ионного состава СВ за этот период оказались близкими к данным за 1996–2001 гг. Напротив, для ДВ суммарная минерализация, концентрация  $\text{SO}_4^{2-}$ ,  $\text{NO}_3^-$  и особенно катионов ( $\text{Ca}^{2+} + \text{Mg}^{2+}$ ) оказались меньше, а кислотность осадков — выше. Таким образом, тренды ионного состава СВ и ДВ в Новосибирской области в 1996–2005 гг. не совпадали. Они отличались от тенденций роста  $W$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$ , основных катионов и снижения кислотности АО на территории России в 1958–1990 гг. [9].

На основе рассмотрения вкладов ионов, имеющих предшественниками в составе ДВ и СВ летучие и нелетучие компоненты атмосферы, и сопоставления с аналогичными данными для других регионов мира можно выделить региональные особенности действия этих факторов на юге Западной Сибири. Определяющую роль в формировании ионного состава атмосферных осадков в этом регионе играют природные факторы. Основным источником водорастворимых солей в составе АО являются частицы аэрозолей континентального происхождения. В летний период вклад этого источника снижается за счет меньшей эффективности захвата АА дождевыми каплями, чем снежными выпадениями. Это приводит к нарушению баланса между кислотообразующими анионами и нейтрализующими их катионами в сторону закисления АО, тем большему, чем меньше концентрация солей, источником которых являются аэрозоли. Вклад другого источника — газообразного  $\text{NH}_3$ , напротив, летом увеличивается за счет более высокой эмиссии с наземной поверхности. Как результат, доля  $\text{NH}_4^+$  в дождях на юге Западной Сибири достигает 40% эквивалентов всех катионов, способных нейтрализовать кислотообразующие анионы. Однако ослабление вклада АА в формирование состава ДВ оказывается более значимым, и дефицит общей суммы катионов приводит к большей кислотности осадков в летний период по сравнению со снежными выпадениями.

Работа выполнена при поддержке Президиума СО РАН (Интеграционные проекты № 64,169).

1. Батчер С., Чарлсон Р. Введение в химию атмосферы. М.: Мир, 1977. 270 с.
2. *Acidic precipitations*. Formation and impact on terrestrial ecosystems / Ed. by C.J. Brandt. VDI-Kommission. Dusseldorf, 1987. 281 p.
3. Брумблжумб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 352 с.
4. Исидоров В.А. Экологическая химия. СПб.: Химиздат, 2001. 303 с.
5. Vuorenmaa J. Long-term changes of acidifying deposition in Finland (1973–2000) // *Environ. Pollut.* 2004. V. 128. N 3. P. 351–362.
6. Zimmermann F., Lux H., Maenhaut W., Matschullat J., Plessow K., Reuter F., Wienhaus O. A review of air pollution and atmospheric deposition dynamics in southern Saxony, Germany, Central Europe // *Atmos. Environ.* 2003. V. 37. N 5. P. 671–691.
7. Seto S., Nakamura A., Noguchi I., Ohizumi T., Fukuzaki N., Toyama S., Maeda M., Hayashi K., Hara H. Annual and seasonal trends in chemical composition of precipitation in Japan during 1989–1998 // *Atmos. Environ.* 2002. V. 36. N 21. P. 3505–3517.
8. Fujita S.-I., 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.
9. Zverev V.P., Varvarina O.Yu., Putilina V.S. Trends in the rainfall composition over Russia's territory // *Environ. Geosci.* 1998. V. 1. N 2. P. 100–106.
10. Toom-Sauntry D., Barrie L.A. Chemical composition of snowfall in the high Arctic: 1990–1994 // *Atmos. Environ.* 2002. V. 36. N 15–16. P. 2683–2693.
11. Marinoni A., Polesello S., Smiraglia C., Valsecchi S. Chemical composition of fresh snow samples from the southern slope of Mt. Everest region (Khumbu-Himal region, Nepal) // *Atmos. Environ.* 2001. V. 35. N 18. P. 3183–3190.
12. Kulshrestha U.C., Kulshrestha M.J., Sekar R., Sastri G.S.R., Vairamani M. Chemical characteristics of rainwater at an urban site of south-central India // *Atmos. Environ.* 2003. V. 37. N 21. P. 3019–3026.
13. Tuncer B., Bayar B., Yesilyurt C., Tuncel G. Ionic composition of precipitation at the Central Anatolia (Turkey) // *Atmos. Environ.* 2001. V. 35. N 34. P. 5989–6002.
14. Lara L.B.L.S., Artaxo P., Martinelli L.A., Victoria R.L., Canero P.B., Kruhe A., Ayers G.P., Ferraz E.S.B., Ballester M.V. Chemical composition of rainwater and anthropogenic influences in the Piracicaba River Basin, Southeast Brazil // *Atmos. Environ.* 2001. V. 35. N 29. P. 4937–4945.
15. Смоляков Б.С., Шинкоренко М.П. Сезонная динамика ионного состава атмосферных аэрозолей и осадков в Новосибирской области // *Оптика атмосф. и океана*. 2002. Т. 15. № 5–6. С. 464–470.
16. Смоляков Б.С., Ходжер Т.В., Шинкоренко М.П., Павлюк Л.А., Фильмонова С.Н., Домьшьева В.М., Голобокова Л.П., Нецветова О.Г., Погодаева Т.В. Межлабораторное сопоставление методов анализа атмосферных осадков и аэрозолей // *Химия в интересах устойчивого развития*. 2004. Т. 12. № 5. С. 559–568.
17. Шинкоренко М.П., Смоляков Б.С. Влияние метеорологической обстановки на ионный состав атмосферных аэрозолей и осадков в Западной Сибири //



- Химия в интересах устойчивого развития. 2004. Т. 12. С. 651–660.
18. Смоляков Б.С., Шинкоренко М.П., Павлюк Л.А., Филимонова С.Н. Динамика ионного состава атмосферных аэрозолей в Западной Сибири в 1996–2004 гг. // Оптика атмосф. и океана. 2006. Т. 19. № 6. С. 492–498.
19. Нецветова О.Г., Голобокова Л.П., Макухин В.Л., Оболкин В.А., Кобелева Н.А. Экспериментальные и теоретические исследования ионного состава атмосферных осадков в регионе Южного Байкала // Оптика атмосф. и океана. 2003. Т. 16. № 5–6. С. 432–437.

*B.S. Smolyakov, M.P. Shinkorenko, L.A. Pavluik, S.N. Filimonova.* **Ionic composition and acidity of atmospheric precipitations in the Novosibirsk region during 2000–2005.**

Results of monitoring of ionic composition and acidity in Novosibirsk region (southern West Siberia) during the period 2000–2005 are presented. Seasonal variation in mineralization, acidity, concentration and in amounts of different ions in precipitations were marked. We can conclude that the main source for ions in precipitations is the continental aerosol particles, and the additional source for  $\text{NH}_4^+$  is the volatile  $\text{NH}_3$ . Action of the first enhances in winter whereas action of the second – in summer. Precipitation acidity rises as its mineralization reduces. Acidity of rainfall (mean pH = 5,55) is somewhat higher than acidity of snowfall (pH = 5,87) but on the whole it remain near standard level (pH = 5,8). Results are related with similar data obtained for the same sites in 1996–2001 as well as with data for another areas in Russia and World.