

**М.В. Панченко, В.В. Польшкин, Л.П. Голобокова, М.П. Чубаров,
О.Г. Нецветаева, В.М. Домышева**

ВЛИЯНИЕ КОНТИНЕНТА НА ДИСПЕРСНЫЙ И ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ПРИВОДНОГО АЭРОЗОЛЯ АТЛАНТИКИ

По результатам научных исследований, проведенных во время 35-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш», приводятся данные о дисперсном и химическом составе приводного аэрозоля северной и центральной частей Атлантического океана. Обсуждается влияние континентального аэрозоля на состав аэрозоля над океаном.

Введение

В рамках долгосрочной программы Института оптики атмосферы СО РАН по исследованию оптических и микрофизических свойств атмосферного аэрозоля в различных географических районах в том числе над океаном [1–5] в январе-апреле 1995 г. с борта НИС «Академик Мстислав Келдыш» были продолжены работы по изучению химического состава и счетной концентрации приводного аэрозоля [6]. Ранее проведенные исследования показали, что сочетание данных о микроструктуре и химическом составе атмосферных частиц позволяет более обоснованно оценивать вклад тех или иных источников в формирование аэрозоля в приводном слое океана.

Аппаратура и метод исследования

Измерения счетной концентрации частиц аэрозоля проводились с помощью фотоэлектрического счетчика типа АЗ-5, имеющего 12 измерительных диапазонов в интервале диаметров частиц от 0,4 до 10 мкм. Для повышения точности отсчета счетчика применялись электронные пересчетные устройства – частотомеры ЧЗ-63 и ЧЗ-57. Определение дисперсного состава проводилось в дневное время с периодичностью в два часа и эпизодически в ночное время. За период рейса было получено около 800 спектров размеров аэрозольных частиц.

Параллельно измерениям счетной концентрации проводился забор проб аэрозоля на фильтры Петрянова (АФА-ВП-20). Скорость прокачки на фильтры составляла 20 л/мин. Периодичность забора проб аэрозоля составляла 1–2 раза в сутки. В зависимости от аэрозольной и метеорологической обстановки продолжительность забора составляла от 2 до 24 ч. Было получено 54 пробы, анализ которых проводился в лабораторных условиях, где определялся ионный состав: Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , NO_3^- , SO_4^{2-} .

Анионный состав растворимой фракции аэрозолей после экстракции с фильтров бидистиллированной водой определялся методом высокоэффективной жидкостной хроматографии (хроматограф «Миличром» с погрешностью 4–7 %), катионный – атомно-абсорбционным методом (прибор ААС-30, с погрешностью 4–6 %) [7]. Нерастворимая часть аэрозоля исследовалась параллельно другими методами [8] и в настоящей работе не обсуждается.

Районы измерений

Исследование указанных характеристик аэрозоля проводилось на протяжении всего рейса по маршруту, отображенному на рис. 1. Здесь кружками показаны полигоны, где проводились исследования, сплошной жирной линией – маршрут следования судна, стрелкой – основное направление выброса сахарской пыли с Африканского континента. Цифрами на рисунке указаны географические районы с единообразными аэрозольными характеристиками. На последующих рисунках районы, к которым относятся измерения, будут отмечаться цифрами в кружках (1 – г. Калининград, Северное море, Испания; 2 – Канарские острова; 3 – «Пассат»; 4 – «Море мрака»; 5 – «Экватор»).

Географические районы, в которых проводились исследования, выделялись существенным различием аэрозольных характеристик. Краткое описание районов работ с указанием климатических и оптических аэрозольных особенностей приведено в [6]. Контраст аэрозольной обстановки районов дает основания полагать, что существует возможность оценить степень антропогенного и терригенного влияния суши на дисперсный и химический состав аэрозоля.

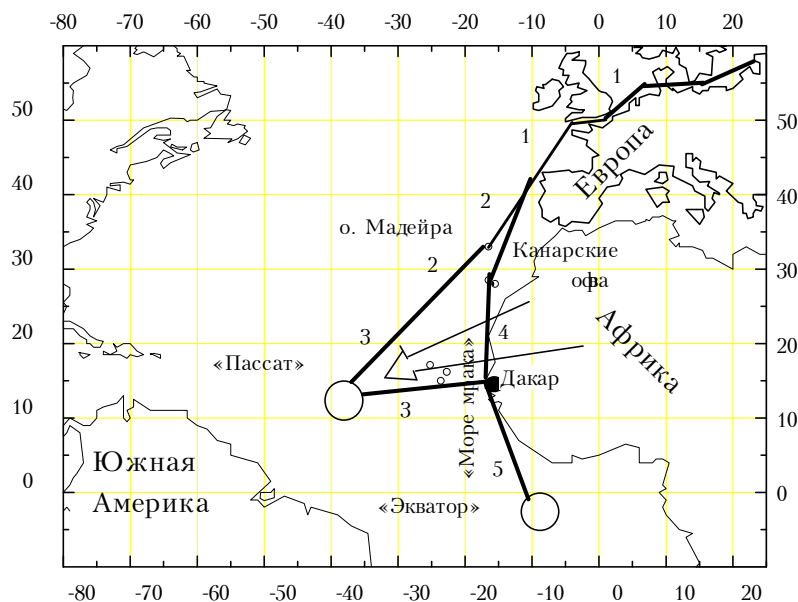


Рис. 1. Карта-схема маршрута исследований в 35-м рейсе НИС «Академик Мстислав Келдыш»

Анализ экспериментальных данных

При анализе полученного экспериментального материала о химическом и дисперсном составе аэрозоля авторами была предпринята попытка разделения вклада в химический состав приводного океанического аэрозоля материала частиц чисто морского происхождения и частиц, возникновение которых связано с континентальными условиями. Важно было оценить связь дисперсности аэрозольных частиц с содержанием отдельных химических элементов в аэрозоле. Эти вопросы имеют важное значение для понимания физико-химических процессов трансформации аэрозолей и выведения их из атмосферы.

Естественно предполагать, что основным источником аэрозоля над океаном являются солевые частицы, образующиеся в результате дробления морских волн и лопания воздушных пузырьков, достигающих морской поверхности. Эти механизмы образования аэрозоля в основном и должны определять его дисперсный и химический состав. Поэтому важным моментом в исследованиях становится определение содержания и взаимных отношений отдельных химических элементов, характерных для морской воды. Это позволяет разделить вклад в химический состав приводного аэрозоля частиц чисто морского происхождения и частиц от других источников, находящихся на континенте.

Ионное содержание морской воды достаточно хорошо изучено и наиболее полно представлено в [9]. Анализ соотношений отдельных химических элементов для наших измерений удобно провести с помощью рис. 2. Заштрихованной зоной на рисунке обозначается область значений, в которой находились экспериментально исследованные соотношения для соответствующих химических элементов у других авторов.

Оценка соотношений для вышеуказанных химических элементов показала, что величина Cl^-/Na^+ практически во всех наших измерениях близка к значению, характерному для морской воды, равному 1,8 [9]. Соотношение ионов хлора и натрия в аэрозоле над морской поверхностью изучалось также в работе [11]. Например, для измерений на о. Сан-Никола (130 км от Лос-Анджелеса) это соотношение принимало значение 2,4, т.е. выше, чем в морской воде. Были случаи и обратного. Наблюдались потери хлора во время измерений в Пуэрто-Рико (13 %

от содержания в морской воде), в заливе Сан-Франциско (54 %). Из установленной линейной связи между потерями хлора и содержанием NO_2 в воздухе делается вывод, что главной причиной потерь хлора является реакция $\text{HNO}_3 + \text{NaCl} \rightarrow \text{HCl} + \text{NaNO}_3$. Подчеркнем, что в наших измерениях соотношение Cl^-/Na^+ принимало значение, попадающее в отмеченный диапазон изменений, варьируя около значения 1,8.

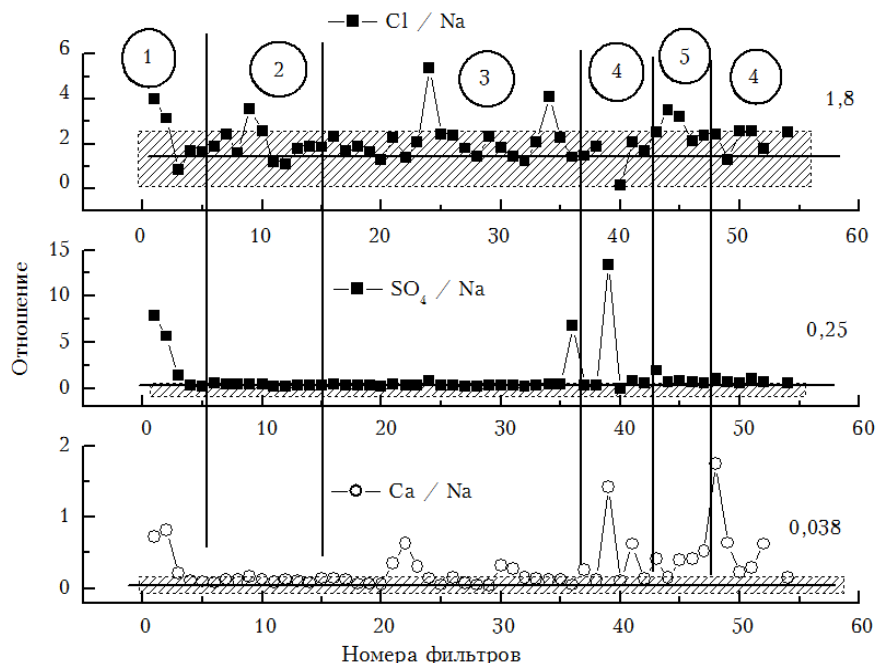


Рис. 2. Соотношение отдельных химических элементов

Соотношение ионов $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ в анализируемых пробах несколько превосходит типичные значения для морской воды – 0,14. Этот факт отмечался и у других авторов [10, 11], проводивших исследование в Атлантике. Избыток сульфатов по отношению к хлоридам нельзя объяснить только процессами фракционирования на морской поверхности. В ряде случаев преобладание сульфатов можно объяснить только наличием ионов континентального происхождения. Для Северной Атлантики [11] соотношение $\text{SO}_4^{2-}/\text{Na}^+$ в морском аэрозоле в 3 раза больше, чем в воде (0,25). Причем 50 % избыточных ионов SO_4^{2-} содержится в частицах с диаметром $< 0,45$ мкм, что, возможно, свидетельствует о газофазных реакциях образования сульфатов над морем [12]. Однако более вероятным являются ион-молекулярные реакции, а также каталитическое и фотокаталитическое окисление сернистых соединений в мелких водных каплях ($\text{SO}_2 + \text{H}_2\text{O} + \text{O}_3 + \text{катализатор}$). Это предположение подтверждается экспериментально наблюдаемой зависимостью концентрации сульфатов в приводном слое атмосферы от относительной влажности [11].

Соотношение $\text{Ca}^{+2}/\text{Na}^+$ в наших измерениях также отличается от соотношения для морской воды (0,038), в особенности для прибрежных районов. Юнге [9] отмечает, что соотношение $\text{Ca}^{+2}/\text{Na}^+$ увеличивается в аэрозолях по сравнению с морской водой в среднем на 153 %, что можно рассматривать как верхний предел фракционирования. В наших измерениях это отношение в ряде случаев значительно выше, что может быть объяснено только влиянием континента.

Очевидно, что близкое соотношение ионов Cl^- и Na^+ в морской воде [9] и в приводном аэрозоле (наши измерения) позволяет взять его в качестве базисного для расчета вклада в приводный аэрозоль материала частиц чисто морского происхождения. С этой целью для наших данных были рассчитаны нормированные «превышения» содержания ионов в аэрозоле по сравнению с морской водой по формуле

$$\Delta R_i = (R_i - k \cdot \text{Na}) / (k \cdot \text{Na}),$$

где R_i – концентрация i -го иона в аэрозоле; Na – концентрация ионов натрия в аэрозоле; k – соотношение содержания R_i и Na в морской воде [9]. Результаты полученных расчетов приводятся на рис. 3.

Отметим, что избыток сульфатов и кальция отчетливо проявляется для измерений вблизи портов (Калининград), где также наблюдается превышение Mg^{+2} и K^+ , и в периоды, соответствующие моментам пылевых выбросов с Западной Африки.

Для разделения вкладов в общий состав приводного аэрозоля частиц чисто морского и иного происхождения было проведено сопоставление суммарного фактора заполнения $V_{\text{сум}}$ и $V_{\text{конт}}$ – «фактора заполнения за вычетом удельного объема аэрозоля, образовавшегося из морской воды», который вычислялся по формуле

$$V_{\text{конт}} = V_{\text{сум}} \left\{ \frac{\sum_i (R_i - k \text{Na})}{\sum_i R_i} \right\},$$

где $\sum_i R_i$ – суммарная концентрация всех измеренных ионов в аэрозоле, а $\sum_i (R_i - k \text{Na})$ – суммарная концентрация всех ионов за вычетом ионов, образовавшихся из морской воды.

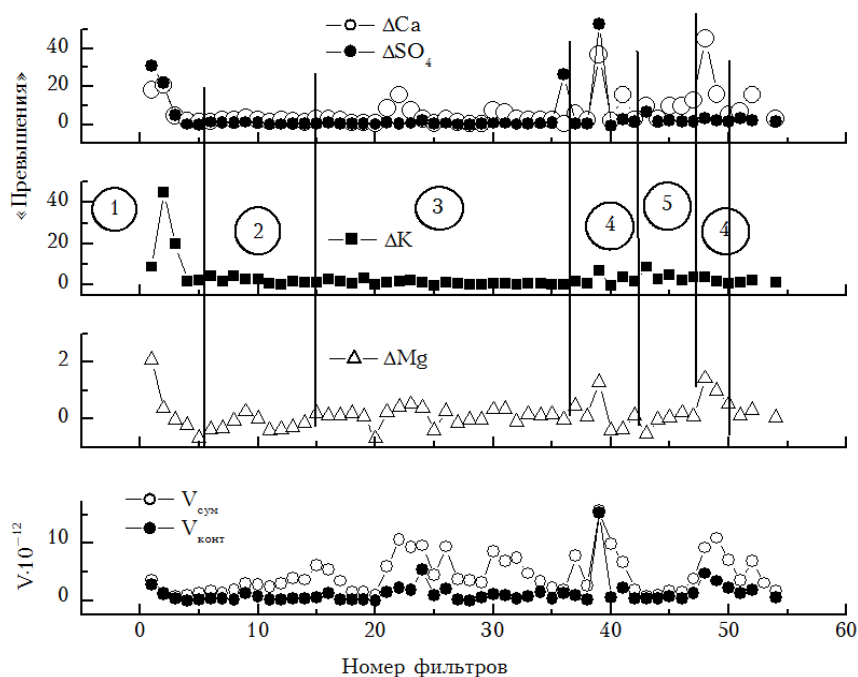


Рис. 3. Нормированные «превышения» содержания ионов в аэрозоле по сравнению с морской водой

Поведение суммарного фактора заполнения и $V_{\text{конт}}$ приведено на рис. 3. Из рисунка видно, что наличие «превышений» для кальция и сульфатов соответствует моментам, когда $V_{\text{сум}}$ и $V_{\text{конт}}$ близки по своим значениям, т.е. когда состав приводного аэрозоля в основном определяется аэрозолем не морского происхождения. Эти моменты как раз соответствуют измерениям около европейского континента и максимумам выносов аридного аэрозоля с Африканского континента.

Для оценки влияния континента на химический состав приводного аэрозоля представляет интерес проанализировать ионное содержание проб частиц, собранных с верхней мачты судна (высота ≥ 20 м над уровнем океана) в период наиболее интенсивных пылевых выносов с Африканского континента.

Так как забор аэрозоля на фильтры осуществлялся на борту судна, в непосредственной близости от морской поверхности (около 4–5 м), а пробы частиц собирались на значительно большей высоте, можно ожидать различий в их ионном составе. По-видимому, следует полагать, что химический состав частиц, собранных на мачте, в большей степени должен приближаться к реальному составу пыли в пустыне, чем на аэрозольных фильтрах. Весовая и относительная концентрации отдельных химических элементов приведены в таблице. Сравнение содержания химических элементов, которое можно провести для ионов морской воды [9] и пыли, показывает, что относительное (нормированное на концентрацию Na^+) содержание K^+ , Mg^{+2} , Cl^- , SO_4^{-2} сопоставимо по величине для морской воды и пыли. Резко отличается содержание Ca^{+2} в пыли. Сравнивая

относительное содержание кальция для районов «Пассат», «Море мрака» и сахарской пыли, собранной с мачты, можно сделать вывод, что оно возрастает от района «Пассат», находящегося на большем расстоянии от Африки, к району «Море мрака» вблизи континента, и достигает значения 0,4 для пыли, собранной на мачте. Этот факт еще раз указывает на то, что основным поставщиком кальция в приземный слой атмосферы над океаном является сахарская пыль.

Весовая концентрация и относительное содержание отдельных химических элементов для морской воды и сахарской пыли, собранной с верхней мачты судна. Относительное содержание химических элементов в аэрозоле для районов «Пассат» и «Море мрака»

Химический элемент	Весовая концентрация (мг/г)		Относительное содержание			
	Пыль Сахары	Морская вода [8]	«Пассат»	«Море мрака»	Пыль Сахары	Морская вода [8]
Na ⁺	60,0	10,56	1	1	1	1
K ⁺	3,2	0,38	0,066	0,044	0,05	0,036
Mg ²⁺	6,8	1,27	0,11	0,09	0,11	0,120
Ca ²⁺	23,2	0,40	0,13	0,22	0,40	0,038
Cl ⁻	185,5	18,98	1,81	0,81	3,09	1,800
SO ₄ ²⁻	21,7	2,65	0,41	0,18	0,36	0,250

При анализе таблицы обратим внимание на то, что относительное содержание сульфатов в аэрозоле для района «Пассат» выше, чем для «Моря мрака». По-видимому, это обусловлено тем, что мелкодисперсный аэрозоль, в большей степени обогащенный сульфатами, чем крупнодисперсный, переносится на большие расстояния и к тому же пополняется сульфатным антропогенным аэрозолем севера Африки и Европы.

Причины различия химического состава аэрозольных частиц разных размеров обусловлены главным образом особенностями рождения и формирования распределения по размерам аэрозольных частиц из различных источников, избирательностью процессов удаления из атмосферы. Химический состав мелкодисперсной фракции определяется в основном веществом частиц, образующихся в процессе газозольных превращений. Крупные частицы образуются в результате механического разрушения пород. Так, Юнге [9], исследуя содержание SO₄²⁻, NH₄⁺ и Cl⁻ в аэрозоле, отмечает, что содержание первых двух типов ионов приблизительно одинаково, что свидетельствует о содержании этих ионов в атмосфере в основном в виде частиц сульфата аммония с максимумом распределения по размерам в области радиусов меньше 1 мкм. Для хлоридов максимум распределения смещен в сторону более крупных частиц.

В частности, измерения с применением многокаскадного импактора в районе г. Осака показали, что Al и Ca находятся главным образом в частицах размерами больше 3 мкм, а Na, Cl, K, Mn, Fe имеют два максимума в распределении, которые чаще наблюдаются в интервале размеров 1–3 мкм. Измерения в г. Нагое выявили различную природу частиц, имеющих разные размеры: модальный диаметр в распределении частиц по массе ~ 0,5 мкм обусловлен наличием сульфата аммония и характерен для измерений в зимние месяцы, а модальный диаметр ~ 40 мкм – наличием частиц нитратов и наблюдается отчетливо летом [11]. П.Ф. Свистовым [13] были предложены модели химического растворимого вещества аэрозолей для двух диапазонов размеров частиц: для грубодисперсной фракции с радиусом больше 1 мкм с основными ионами Na⁺, K⁺, Ca²⁺, CO₃²⁻, SO₄²⁻ и среднедисперсной фракцией с радиусом меньше 1 мкм с основными ионами H⁺, NH₄⁺, SO₄²⁻, OH⁻.

Для анализа поведения мелко- и крупнодисперсных частиц в различных ситуациях, их связей с отдельными химическими элементами весь измерительный диапазон фотоэлектрического счетчика был разбит на два диапазона: 0,4–1 и 1–10 мкм по диаметру, соответствующих мелко- и крупнодисперсному аэрозолю. Факторы заполнения для указанных диапазонов вычислялись по формуле

$$V = \frac{4}{3} \pi \sum_{i=1}^n N_i r_{cp}^3,$$

где N_i – концентрация частиц в i -м поддиапазоне (частиц/л); r_{cp} – среднее значение радиуса частиц в i -м поддиапазоне; n – количество поддиапазонов в одном из двух отмеченных выше диапазонов.

На рис. 4 приводятся кривые, соответствующие отношению факторов заполнения мелко- и крупнодисперсных частиц. Кривая 1 иллюстрирует преобладание объемного содержания крупных частиц над мелкими, а кривая 2, наоборот, мелких над крупными. Пики на первой кривой соответствуют моментам пылевых выбросов аридного аэрозоля с Африканского кон-

тинента, которые наблюдались как около северо-западной части Африки (район Канарских островов), так и в зоне постоянно дующих пассатных ветров, выносящих большое количество пыли далеко в Атлантический океан. Резкое начальное возрастание кривой 2 соответствует измерениям в порту г. Калининграда, в Северном море, в западной части побережья Испании.

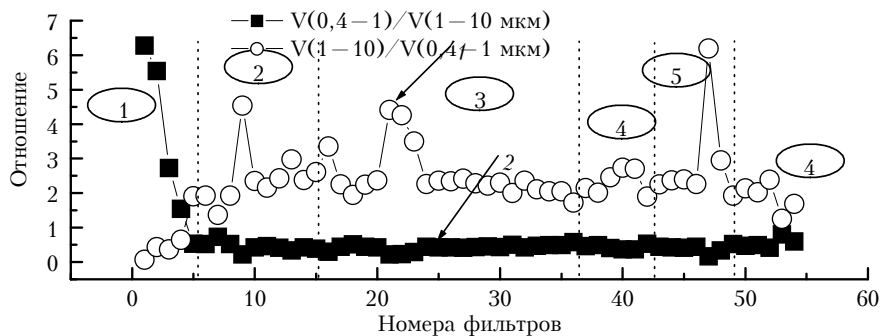


Рис. 4. Отношения факторов заполнения для мелко- и крупнодисперсной фракций приводного аэрозоля Атлантики

Сопоставление поведения факторов заполнения аэрозоля и нормированных «превышений» содержания ионов Ca^{+2} и SO_4^{-2} над морской поверхностью (рис. 5 и 6) показало следующее.

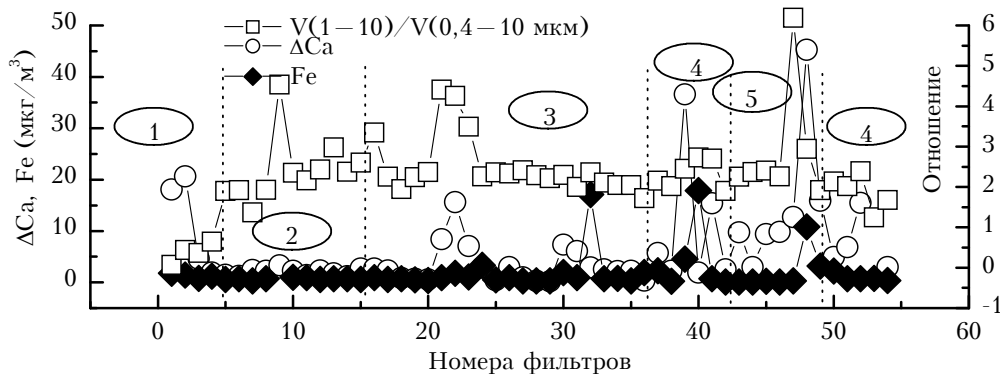


Рис. 5. Сравнение «превышения» содержания кальция и абсолютного содержания Fe с отношением факторов заполнения крупно- и мелкодисперсного аэрозолей

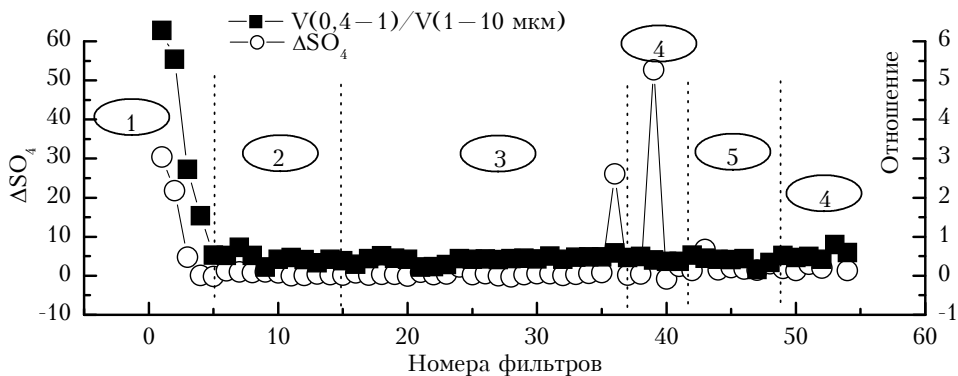


Рис. 6. Сравнение «превышения» содержания сульфатов и отношения факторов заполнения мелко- и крупнодисперсного аэрозолей

Повышенное содержание сульфатов в веществе частиц соответствует, в основном, большему относительному содержанию мелкодисперсного аэрозоля в морском воздухе и наблюдается в основном вблизи Европейского континента, где, по-видимому, преобладает аэрозоль антропогенного происхождения.

Превышение содержания кальция соответствует, в основном, моментам пылевых выбросов с Африканского континента, в составе которых преобладают частицы крупнодисперсного

диапазона. Рис. 5 иллюстрирует также поведение абсолютного содержания в растворимой части вещества ионов Fe. Отметим, что максимумы значений концентрации Fe приходятся на районы, где пылевой аэрозоль Сахары играет значительную роль в образовании общей массы аэрозольного вещества над океаном.

Заключение

Проведенный анализ показал, что, располагая количественными данными об ионном составе растворимой части приводного аэрозоля над океаном и используя в качестве базисного отношение содержаний отдельных ионов (в нашем случае Cl^- и Na^+), можно разделить вклады в состав аэрозоля частиц, рождающихся непосредственно из морской воды, и вещества, доставленного в район измерений с континента. Рассматривая изменчивость удельного объема приводного аэрозоля и фактора заполнения частиц неморского происхождения, можно количественно оценить вклад вещества, попадающего с континента, в состав приводного аэрозоля.

Анализируя изменения факторов заполнения для различных фракций частиц аэрозоля и сравнивая их с поведением «превышений» отдельных химических элементов, можно с достаточной степенью достоверности говорить о преобладающем содержании отдельных химических элементов в этих фракциях аэрозольных частиц.

Реализация такого подхода показывает, что в исследуемых районах Атлантики вклад континентальных источников в формирование состава приводного аэрозоля достаточно заметен.

Для «Моря мрака» вклад пылевого грубодисперсного аэрозоля составляет от 30 до 100 %, в зоне «Пассата» от 10 до 30 % и на экваторе в среднем около 30 %. Аэрозоль антропогенного происхождения ощутимо проявляется вблизи побережья Европы, где в приводном слое его содержание в среднем составляет около 25 % (от общего объема) и более 60 % от удельного объема субмикронных частиц.

1. Панченко М. В., Тумаков А. Г. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 7. № 7. С. 886–893.
2. Сакерин С. М., Игнатов А. М., Кабанов Д. М. // Оптика атмосферы и океана. 1993. Т. 6. № 8. С. 913–620.
3. Korotaev G. K., Sakerin S. M., Ignatov A. M., Stowe L. L., McClain E. P. // Journal of Atmospheric and Oceanic Technology. 1993. V. 10. № 5. P. 725–735.
4. Сакерин С. М., Афонин С. В., Еремина Т. А., Игнатов А. М., Кабанов Д. М. // Оптика атмосферы. 1991. Т. 4. № 7. С. 695–704.
5. Сакерин С. М., Игнатов А. М., Дергилева И. Л., Кабанов Д. М. // Оптика атмосферы и океана. 1994. Т. 6. № 10. С. 1241–1242.
6. Сакерин С. М., Кабанов Д. М., Полькин В. В. // Оптика атмосферы и океана. 1995. Т. 8. № 12. С. 1767–1777.
7. Ходжер Т. В., Буфетов Н. С., Голобокова Л. П. и др. Исследование дисперсного и химического состава аэрозолей на Южном Байкале // География и природные ресурсы. Иркутск, 1996. № 1.
8. Лукашин В. Н., Иванов Г. В., Полькин В. В., Гурвич Е. Г. О геохимии аэрозолей в тропической Атлантике (по результатам 35-го рейса НИС «Академик Мстислав Келдыш») // Геохимия. 1996. Т. 10.
9. Юнге Х. Химический состав и радиоактивность атмосферы. М.: Мир, 1965. 423 с.
10. Петренчук О. П. Экспериментальные исследования атмосферного аэрозоля. Л.: Гидрометеоздат, 1979. 364 с.
11. Ивлев Л. С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982. 368 с.
12. Gravenhorst G. The sulphate component in aerosol samples over North Atlantic // Meteor / Forschungsergebn. 1975. Bd 10. H. 1. S. 22–31.
13. Свистов П. Ф. Исследование состава и некоторых физико-химических свойств атмосферного аэрозоля над равнинными районами: Автореф. канд. дис. Л., 1967. 18 с.

Институт оптики атмосферы СО РАН,
Томск

Поступила в редакцию
29 декабря 1996 г.

M. V. Panchenko, V. V. Polkin, L. P. Golobokova, M. P. Chubarov, O. G. Netsvetaeva, V. M. Domyshva. **Continent Affect on Disperse and Chemical Contents of Atlantic Maritime Aerosol.**

The data on disperse and chemical contents of maritime aerosol in northern and central Atlantic are presented which have been obtained during the 35-th voyage of scientific ship «Akademic Mstislav Keldysh». The influence of continental aerosol on composition of marine one is under discussion.