

Химия атмосферных осадков: 60 лет регулярных наблюдений

кандидат географических наук П.Ф.Свистов¹, Е.С.Семенец¹, М.Т.Павлова¹

¹Главная геофизическая обсерватория имени А.И.Воейкова (Санкт-Петербург, Россия)

В 2018 г. исполняется 60 лет наблюдениям за химическим составом осадков в нашей стране. В статье рассказывается об истории становления этих работ, о наиболее важных достижениях и основных результатах, полученных за истекший период. Так, показано, что около 80% загрязняющих веществ от локальных и региональных источников вымываются атмосферными осадками. Самоочищающий эффект атмосферы проявляется через пространственные и временные изменения химического состава и кислотности сухих и влажных выпадений из воздуха. Установлены их ранее неизвестные особенности в российском Заполярье. Показана высокая степень зависимости закисления осадков от природных и антропогенных факторов и прикладное значение этих работ.

Ключевые слова: атмосферные осадки, кислотность, сумма ионов, величина pH, минерализация, окружающая среда, влажные выпадения.

В 1958 г. профессора Главной геофизической обсерватории имени А.И.Воейкова (ГГО) Евгения Семеновна Селезнева и Петр Алексеевич Воронцов впервые предложили организовать наблюдения за химическим составом атмосферных осадков на значительной территории СССР. Инициативу поддержали директор ГГО Михаил Иванович Будыко, его заместитель Владислав Яковлевич Никандров и руководитель Гидрометслужбы СССР академик Евгений Константинович Федоров. Благодаря этим выдающимся организаторам и ученым в ГГО открылась специальная химическая лаборатория. Так было положено начало широким исследованиям по этой немаловажной проблеме, затрагивающей сферу интересов метеорологии, гидрохимии, почвоведения и охраны окружающей природной среды.

С самого начала группа исполнителей проекта состояла из метеорологов и химиков-аналитиков. В нее входили В.М.Дроздова, О.П.Петренчук, Т.Г.Бондаренко, Р.Ф.Лавриненко и автор этой статьи П.Ф.Свистов. В дальнейшем в работах участвовали Л.А.Васильченко, А.М.Бовыкина, Л.И.Неввонен, Л.П.Грязновская,



Петр Филиппович Свистов, кандидат географических наук, старший научный сотрудник отдела мониторинга и исследований химического состава атмосферы Главной геофизической обсерватории имени А.И.Воейкова (Санкт-Петербург), химик-аналитик. Область научных интересов — химическая география атмосферных вод.
e-mail: svistov.pf@gmail.com



Елена Сергеевна Семенец, младший научный сотрудник той же обсерватории. Занимается анализом пространственно-временного изменения кислотности осадков на территории Российской Федерации.



Маргарита Тихоновна Павлова, ведущий химик-аналитик информационно-аналитического центра той же обсерватории. Научные интересы связаны с разработкой и совершенствованием методов химического анализа природных вод.

Е.В.Савельева, Л.Э.Устинова, О.Н.Ефимова, М.А.Кузнецова, Э.И.Каява, Л.И.Буряк, С.М.Немец, Т.А.Грибова, Г.М.Святкина и Т.А.Соколова. Этот коллектив, включавший также и аналитиков региональных гидрохимических лабораторий, обслуживал более 300 станций в стране. На каждой из них был налажен специальный сбор атмосферных осадков, которые подвергались химическому, электрохимическому и спектральному анализу на 11 основных компонентов (сульфаты, хлориды, нитраты, гидрокарбонаты, аммоний, натрий, калий, кальций, магний, величина pH и удельная электропроводность), а в ГГО определялись еще и тяжелые металлы. Все региональные аналитики работали по единым методикам измерений, разработанным в нашей обсерватории, а надежность их проверялась в межлабораторных и ежегодных международных сравнениях методов химического анализа осадков. Важно отметить имена пионеров проекта в региональных лабораториях: это А.А.Сурмава и Н.В.Кахидзе (Тбилиси), Г.Ф.Галенко и Р.И.Слук (Киев), В.М.Носенко и А.А.Фишер (Алма-Ата), а также Л.Г.Пилипушка и О.И.Зими́на (Владивосток).

В конце 1980-х годов наши исследования попытались свернуть. Своим существованием в современном виде сеть мониторинга химического состава осадков обязана поддержке председателя Государственного комитета по гидрометеорологии и контролю природной среды СССР Ю.А.Израэ́ля и заместителя директора ГГО А.С.Зайцева, в дальнейшем широко пропагандировавшего за рубежом результаты этих отечественных наблюдений.

Сотрудники ГГО принимали участие в организации химической лаборатории и сети наблюдений при Институте метеорологии Кубы. В обязанности лаборатории входила организация постов и проведение измерений загрязнения воздуха в Гаване и на никелевых комбинатах Моа и Никаро в провинции Орьенте. Сотрудники лаборатории обеспечили аналитические измерения для выбора территории под строительство атомной электростанции на Кубе. Двое из них защитили кандидатские диссертации.

С самого начала в химической лаборатории ГГО занимались также разработкой методов улавливания и химическим анализом аэрозолей, определением коррозионной активности атмосферы, а на некоторых станциях параллельно регистрировали концентрацию ядер конденсации Айткена (частиц с радиусом менее 0.1 мкм) [1]. Уникальные данные собраны в экспедициях, в том числе при самолетном зондировании атмосферы, в котором участвовали М.А.Беляшова, С.М.Немец, В.А.Ионин и Л.И.Неввонен. По результатам экспедиционных и сетевых наблюдений Селезнева сформулировала два положения: о наличии глобального фона минерализации осадков и о преобладающей зависимости их химического состава на фоновых и региональных станциях от природной зоны [2]. Кроме того, было установлено, что

примерно десятидневный период формирования химического состава осадков в равной степени отражает все основные уровни круговорота веществ в природе — глобальный, региональный и локальный. Этот комплекс работ привлек внимание геологов, гидрологов и различного рода проектировщиков, которые регулярно стали привлекать специалистов ГГО к совместным исследованиям. Из наиболее крупных работ в этом плане следует отметить сопровождение изыскательских и проектных мероприятий при строительстве приливной электростанции на Кольском п-ове (первой в мире и действующей в настоящее время), при проектировании атомных электростанций в Ливии и на Кубе, при реконструкции и строительстве второй очереди атомной станции в Ленинградской обл., при поиске источников повышенной атмосферной коррозии оптических телескопов на станциях слежения за спутниками, а также несколько проектов по обследованию загрязнения территорий, водоемов и колодцев от удаленных и локальных источников. Наиболее масштабным из них следует признать участие в международном российско-финско-норвежском проекте «Экогеохимия Баренцева региона».

Расскажем о результатах некоторых наших исследований. Независимо от конечной цели работа всегда начинается с обследования существующего состояния различных объектов окружающей природной среды, состава и количественного или полук количественного содержания выбранных компонентов, наружных наблюдений за возможными повреждениями растительности. Детально рассматривается режим и химические характеристики атмосферных осадков, аэрозолей и поверхностных вод.

Строительство приливной электростанции само по себе относится к неординарным событиям и связано, учитывая близость незамерзающего Баренцева моря, с необходимостью иметь материалы высокого качества. Линия электропередачи должна функционировать в условиях высокой коррозионной активности атмосферы. Источником солевой компоненты атмосферных аэрозолей служит поверхность морей и океанов. Особенно интенсивно соли выносятся у берегов, в зонах прибоев и приливов. Этой темой занимаются представители различных областей науки: метеорологи — с точки зрения микрофизики облаков и осадков, гидрохимии и гидрогеологии — при оценке солевого баланса планеты, а на ограниченных территориях — при рассмотрении засоления почв и вод суши. Сотрудники ГГО выполнили целый ряд исследований, дающих представление о выносе солей на берегах Черного, Каспийского, Аральского и Баренцева морей [3].

Попробуем составить характеристику распределения солевых частиц морского и континентального происхождения на северо-восточном побережье Кольского п-ова. Поскольку преобла-

дающей составной частью морской воды служат хлориды, их содержание в воздухе на разном расстоянии от берега рассматривается как показатель распространения солей. При отсутствии прямых исследований состава воздуха и аэрозолей для оценки изменения количества хлоридов в воздухе можно привлечь данные о химическом составе атмосферных осадков. На Кольском п-ове пробы осадков на химический анализ доставляла только одна метеорологическая станция — Дальние Зеленцы (позже ее закрыли). Она находилась на берегу одной из бухт и прекрасно отражала влияние незамерзающего Баренцева моря. Чтобы получить представление о составе атмосферных осадков на разном удалении от берега, в дополнение к данным Дальних Зеленцов были отобраны пробы озерной воды. В этом районе не все небольшие озера имеют гранитное ложе. Вообще же, состав воды тундровых болот и озер определяется главным образом выпадающими осадками. Поэтому минерализация озерной воды может характеризовать их средний многолетний химический состав. Так, содержание хлоридов в осадках и озерной воде резко снижается в первых километрах, даже сотнях метров от берега (рис.1).

Помимо хлоридов, как основного компонента морских солей, интересно обратить внимание на сульфаты — характерный континентальный загрязнитель воздуха. В осадках прибрежных районов сульфатов обычно содержится мало. В пределах первых 7 км их концентрация почти не меняется и начинает возрастать только при большем удалении от берега. Следовательно, вблизи побережья в приземном воздухе содержатся сульфаты морского происхождения, а уже на суше воздух обогащается этой примесью. Особенно же велико содержание сульфатов в атмосфере промышленных районов.

Однако необходимо отметить, что полученные закономерности следует еще проверить и уточнить для разных сезонов и метеорологических условий. Очевидно, что соотношение значительно изменится в зависимости от направления ветра, а также, возможно, от его силы и волнения моря.

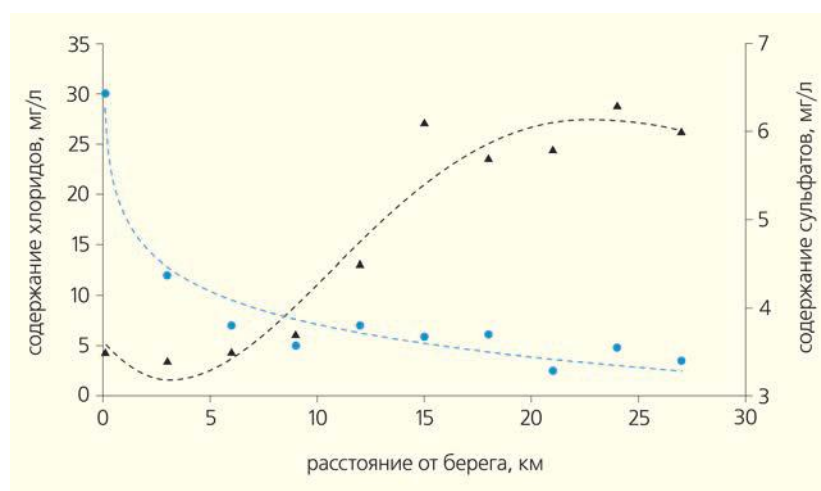


Рис.1. Точечные диаграммы содержания хлоридов (кружки) и сульфатов (треугольники) в пробах осадков и в озерной воде на Кольском п-ове на разных расстояниях от морского берега. Пунктиром соответствующего цвета показаны линии тренда — логарифмическая для хлоридов и полиномиальная для сульфатов.

В качестве следующего примера приведем временной ход минерализации, содержания сульфатов (в основном продукта окисления сернистого газа), гидрокарбонатов (результата растворения пыли) и величины pH в осадках Норильска — одного из самых загрязненных городов Российской Федерации (рис.2). Сумма ионов здесь может достигать 650 мг/л. Это абсолютно максимальное в атмосферных осадках значение, отмеченное за 60 лет. В Норильске никогда не выпадают осадки с фоновой минерализацией (1–2 мг/л). Здесь ведется борьба с загрязнением воздуха. О ее эффективности говорит тот факт, что величина всех параметров имеет тенденцию к уменьшению, а кислотность возрастает.

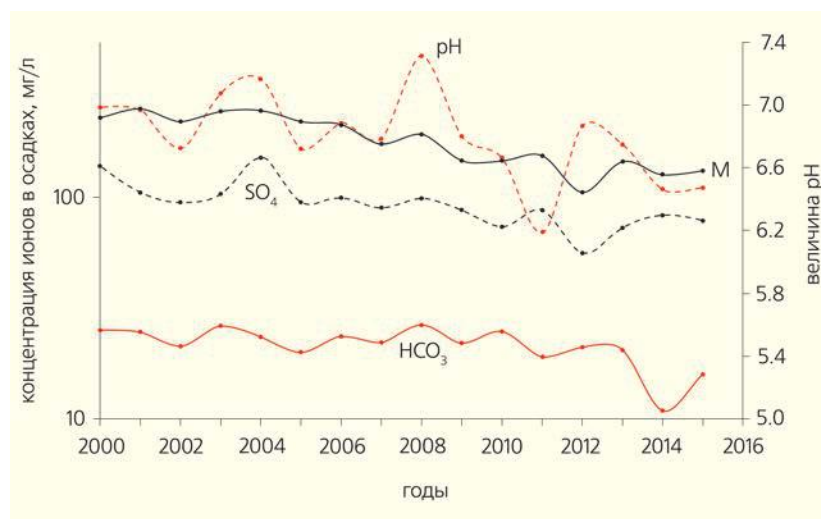


Рис.2. Изменение суммы ионов, концентраций сульфатов, гидрокарбонатов и величины pH в Норильске за 2000–2015 гг.

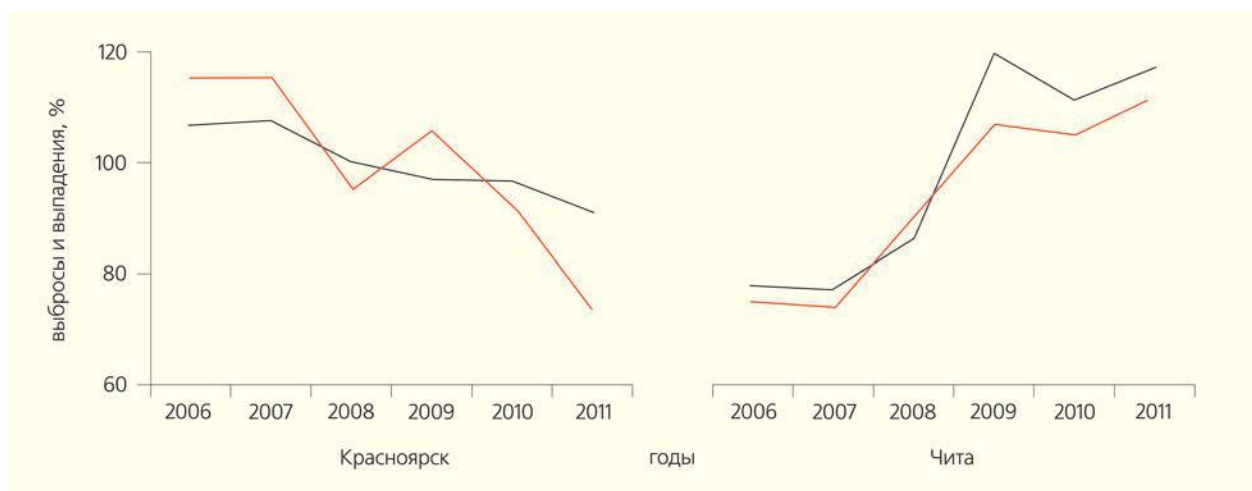


Рис.3. Изменение выбросов загрязняющих веществ (черная линия) и выпадений суммы ионов с атмосферными осадками (красная) в Красноярске и Чите за 2006–2011 гг.

Любые выбросы в атмосферу сорбируются или поступают на поверхность земли в результате сухих и влажных выпадений. Поэтому интересно также сопоставить отклонения во времени (от средней величины за 6 лет) количества выбросов в атмосферу и выпадений веществ с осадками. Эта вымывающая роль оказалась особенно тесной в Красноярске и Чите (рис.3).

Скорее гипотетический интерес представляют результаты наблюдений за распределением и ходом по восточной долготе абсолютно максимальной кислотности и минимальной минерализации

осадков в Заполярье (рис.4). Влажные выпадения с низкой суммой ионов, равной минерализации дистиллированной воды, имеют величину pH либо близкую к равновесной с углекислым газом воздуха, либо повышенную до значения $pH \approx 3.2$. Избыток в осадках гидроксония (ионов водорода) компенсируется преимущественно сульфатами и нитратами и скорее всего не оказывает никакого влияния на природную среду ввиду низкой буферной емкости растворов. Очевидно различие этих величин по регионам европейской и азиатской частей страны: в большинстве случаев максимальная

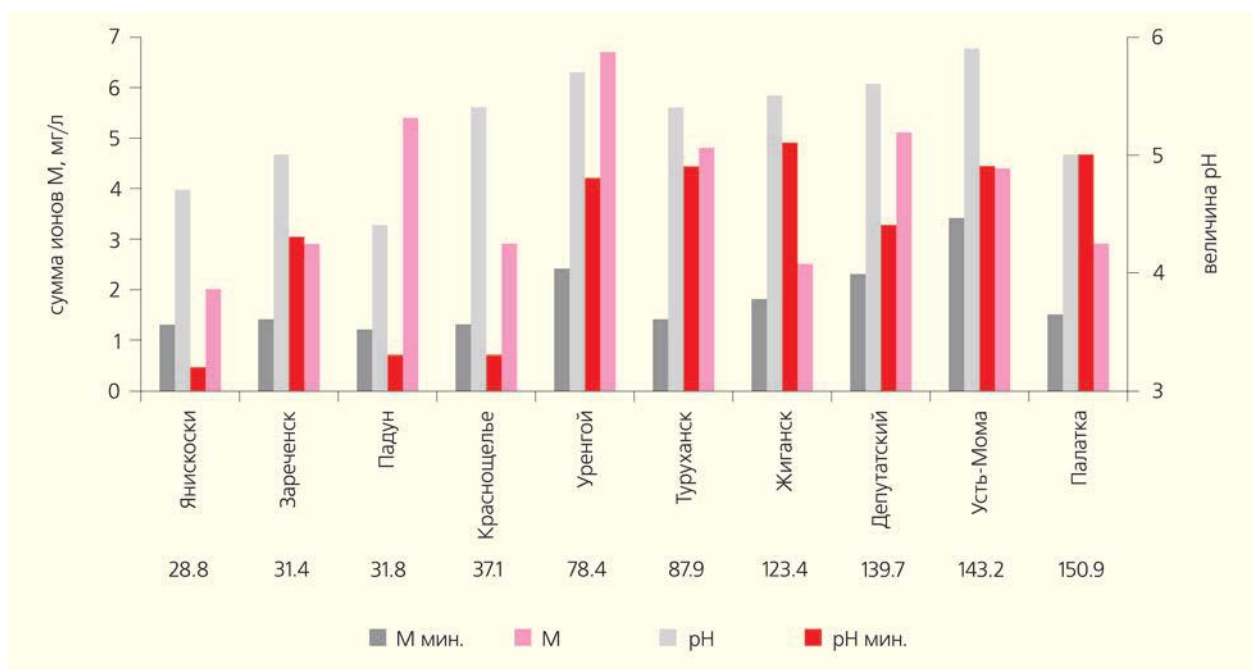


Рис.4. Распределение по станциям Заполярья абсолютно максимальной кислотности и минимальной минерализации осадков за 2003–2017 гг. Цифрами для каждой станции показаны градусы восточной долготы.

кислотность и минимальная сумма ионов наблюдаются на европейских станциях. Явление это — высокая кислотность при низкой минерализации осадков — отмечается только на заполярных станциях.

Любопытно другое: образование облаков и выпадение осадков занимают достаточно времени, чтобы диоксид углерода мог нейтрализовать любые повышения кислотности влажных выпадений, с учетом того что содержание CO_2 в воздухе приблизительно в 100 тыс. раз выше концентрации диоксида серы и любого другого газа, образующего кислоту с молекулой воды. Кстати, конденсат кислотных атмосферных осадков, полученный в лабораторных условиях, имеет при температуре 18°C удельную электропроводность 1.5 мкСм/см , минерализацию $0.7\text{--}1 \text{ мг/л}$ и величину $\text{pH} \approx 5.6$. Отклонения не превышают $\pm 5\%$. Так почему же в природных условиях кислотность осадков может увеличиваться примерно в 250 раз при сохранении других параметров? Равновесное с углекислым газом воздуха значение $\text{pH} = 5.6$ имеет концентрацию $\text{H}^+ = 2.5 \text{ мкмоль/л}$, а $\text{pH} = 3.2$, соответственно, имеет кислотность 631 мкмоль/л . Та же особенность осадков по средним данным отмечается в таблицах для всех наиболее чистых станций Заполярья (табл.).

В качестве попытки объяснения отмеченного феномена (повышенная кислотность — низкая минерализация) приведем высказывание выдающегося ученого Я.И.Френкеля: «Вопрос о происхождении ядер конденсации водяного пара в атмосфере, вызывающих конденсацию при ничтожном пересыщении, а иногда и в ненасыщенном паре, остается до сих пор неясным. <...> Ядра конденсации водяного пара возникают под влиянием ультрафиолетового излучения Солнца над слоем озона, и далее, под влиянием своего веса, опускаются в нижние слои атмосферы» [4]. В указанной зоне идентифицировано более 300 заряженных и нейтральных частиц. Воздушная среда, ввиду присутствия озона, — окислительная. В закислении слабоминерализованных осадков заметную роль играют газовые и аэрозольные примеси атмосферного воздуха и их преобразования. Для приземного воздуха в качестве сравнения начнем с диоксида углерода, средняя концентрация которого близка к 0.035% ($350000 \text{ ppb} \approx 680.3 \text{ мг/м}^3$).

Таблица

Описательная статистика станций за период наблюдений

Показатели	pH			М, мг/л		
	Мин.	Ср.	Макс.	Мин.	Ср.	Макс.
Янискоски (европейская часть РФ)						
Среднее	4.1	4.9	5.9	1.7	5.5	16.7
Стандартная ошибка	0.1	0.2	0.2	0.2	0.8	3.4
Медиана	4.1	4.8	5.7	1.7	4.4	12.7
Мода	—	—	5.7	—	—	—
Стандартное отклонение	0.5	0.5	0.7	0.7	2.9	12.9
Дисперсия выборки	0.2	0.3	0.4	0.5	8.7	165.7
Эксцесс	1.2	1.7	-1.0	1.8	1.6	1.9
Асимметричность	0.4	1.3	0.2	1.1	1.5	1.5
Интервал	2.0	2.1	2.0	2.6	9.8	44.0
Минимум	3.2	4.2	4.9	0.6	2.8	5.1
Максимум	5.2	6.2	6.9	3.2	12.6	49.1
Счет	14	14	14	14	14	14
Уровень надежности	0.3	0.3	0.4	0.4	1.7	7.4
Туроханск (азиатская часть РФ)						
Среднее	4.8	5.8	6.6	3.1	7.2	22.6
Стандартная ошибка	0.1	0.1	0.1	0.2	0.3	1.7
Медиана	4.8	5.8	6.8	2.9	6.7	19.2
Мода	4.7	—	6.9	2.8	—	—
Стандартное отклонение	0.4	0.4	0.6	1.3	2.2	12.7
Дисперсия выборки	0.2	0.1	0.3	1.6	5.0	162.1
Эксцесс	0.8	-0.9	-0.4	8.6	1.0	0.5
Асимметричность	-0.6	-0.4	-0.3	2.5	1.0	1.0
Интервал	2.1	1.2	2.5	7.3	10.6	53.1
Минимум	3.5	5.0	5.5	1.4	3.9	5.9
Максимум	5.6	6.2	8.0	8.8	14.4	59.0
Счет	55	55	55	55	55	55
Уровень надежности	0.1	0.1	0.2	0.3	0.6	3.4

Далее идут озон — от $15\text{--}20$ до 50 ppb , оксиды азота — $0.1\text{--}0.3 \text{ ppb}$, оксиды серы — $0.01\text{--}0.1 \text{ ppb}$, аммиак — 1 ppb , пероксид водорода — $0.1\text{--}10 \text{ ppb}$. Если над дистиллированной водой увеличить в 10 раз концентрацию диоксида углерода (до 0.3%), то величина pH от равновесной 5.6 уменьшится до 5.2 , а при содержании CO_2 выше 1% понизится до 4.9 . Эти данные и расчетные показатели проверены экспериментально и вошли в учебники по гидрохимии. Подобный расчет (по закону Дальтона—Генри) для диоксидов серы и азота при фоновых концентрациях в воздухе (0.1 ppb) приводит к значению $\text{pH} \approx 4.6\text{--}4.5$. Полученные значения $\text{pH} = 5.8$ показывает, что даже очень низкие концентрации аммиака (0.5 ppb) понижают кислотность осадков. Из рассматриваемых компонентов остаются озон и нейтральный гидроксильный радикал, природные концентрации которых, выраженные числом молекул в кубическом сантиметре, составляют: $[\text{O}_3] = 4 \cdot 10^{11} \text{ см}^{-3}$ и $[\text{OH}] = 10^6 \text{ см}^{-3}$ соответственно.

Диоксиды азота и серы в реакциях с озоном и, возможно, с гидроксильными радикалами превращаются в азотную кислоту и гидросульфит радикал с переходом в серную кислоту. Эти соединения легко растворяются в воде и эффективно вымываются атмосферными осадками, а мо-

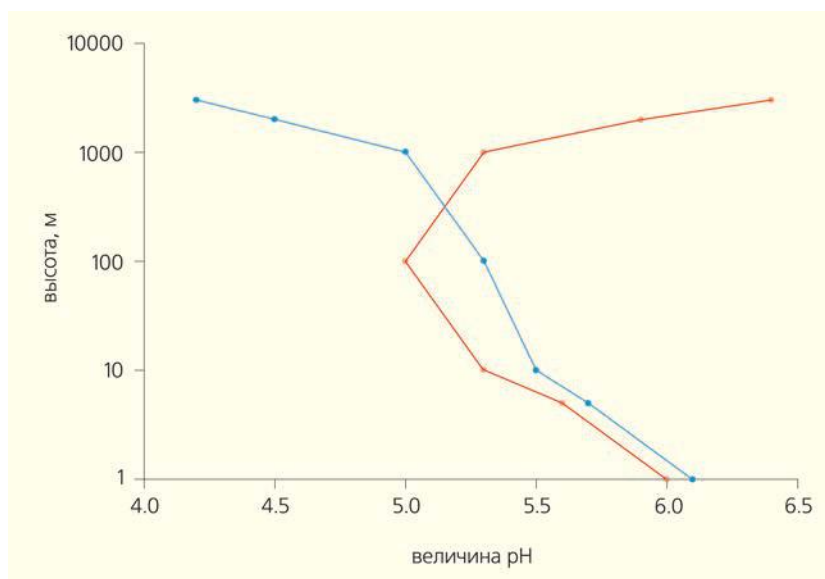


Рис.5. Изменение величины pH облачных капель с высотой при наличии (красная линия) либо при отсутствии (голубая линия) инверсии в свободной атмосфере.

жет быть, и принимают участие в их образовании. Очень важно, что из-за постоянно повышенного в Заполярье содержания озона в воздухе прямое образование кислот поддерживается перманентно. Таково возможное толкование гипотезы Френкеля. В связи с этим будет интересно рассмотреть данные, полученные при вертикальном зондировании атмосферы. В работах на Кольском п-ове, а затем и в других регионах с использованием самолетов и вертолетов проводилось зондирование слоисто-дождевых облаков (рис.5). Хорошо известная задерживающая роль

или понижают кислотность пробы. Естественно, адекватная величина кислотности получается только в выпадающих осадках.

В настоящее время сеть наблюдений за химическим составом осадков состоит из 221 станции, которые условно подразделяются на фоновые, региональные и городские. Данные по фоновым станциям регулярно отправляются в международный центр Глобальной службы атмосферы Всемирной метеорологической организации. Качество измерений контролируется международными и национальными сравнениями методов анализа. Сотрудники ГГО продолжают участвовать в санитарно-гигиенических, изыскательских и поисковых работах.

Мы всеми силами стараемся сохранять и поддерживать высокий уровень исследований. Это было бы невозможно без помощи наших коллег Н.А.Першиной, А.И.Полищук и И.Д.Павловой.

По результатам измерений химического состава осадков и аэрозолей защищены две докторские (Селезнева и Петренчук) и восемь кандидатских диссертаций, получены пять авторских свидетельств. Сотрудники ГГО стали соавторами Руководства по контролю загрязнения атмосферы (РД 52.04.186-89), кроме того, Першина и Полищук участвуют в создании нового Руководства по атомно-абсорбционному анализу осадков

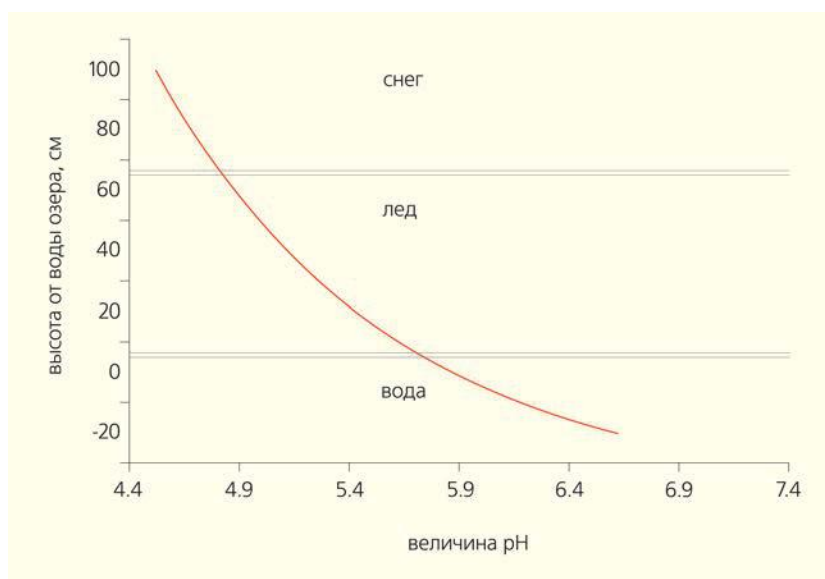


Рис.6. Вертикальный профиль величины pH в снежном и ледовом покровах Ладожского озера.

и аэрозолей на металлы, находящегося уже в стадии завершения. Начиная с 1958 г. каждые пять лет мы издаем сборники «Ежегодные данные по химическому составу и кислотности атмосферных осадков» (до 1990 г. они были ежемесячными). Каждый год выпускается «Методическое письмо о состоянии работ по наблюдению за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков». Наши исследования представляются на многочисленных конференциях, публикуются в обзорах состояния и загрязнения окружающей среды в РФ. Результаты наблюдений систематически печатаются в многочисленных российских и зарубежных научных и научно-популярных журналах.

Интересно будет попытаться в нескольких предложениях обобщить основные результаты, полученные за минувшие 60 лет. Итак, установлено, что минерализация атмосферных осадков на территории нашей страны изменяется в интервале от 1 до 650 мг/л, а кислотность (рН) — от 3.2 до 8.5. Повторяемость атмосферных осадков с антропогенными загрязнителями составляет примерно 85%, и лишь около 1% осадков представляют собой дистиллированную воду ($M = 0.6\text{--}2.0$ мг/л), нахо-

дящуюся в равновесии с углекислым газом воздуха ($\text{pH} \approx 5.6$). Установлена и пока не имеет объяснения повышенная кислотность (до $\text{pH} \approx 3.2$) при низкой минерализации (1.4–6 мг/л) осадков в Заполярье. Химический состав и кислотность осадков выполняют в природе двойную роль: они загрязняют окружающую природную среду, но вместе с тем обеспечивают самоочищение атмосферного воздуха и вод суши. Повышенная кислотность и минерализация осадков приводят к атмосферной коррозии металлов, эрозии памятников архитектуры, закислению почвы, а в период выпадения вместе с аммиаком и сульфитами способствуют гибели некоторых сельскохозяйственных культур и водных обитателей.

Измерения химического состава осадков — наиболее простой и доступный способ наблюдения за общим загрязнением воздуха. Это независимый и дешевый метод оценки эффективности дорожных мероприятий по снижению выбросов в атмосферу. Поэтому мы надеемся, что в ближайшие годы наши исследования будут развиваться и останутся по-прежнему востребованными во многих отраслях науки и народного хозяйства. ■

Литература/References

1. Селезнева Е.С. Атмосферные аэрозоли. Л., 1966. [Selezneva E.S. Atmospheric aerosols. L., 1966. (In Russ.).]
2. Химический состав атмосферных осадков на Европейской территории СССР. Под ред. Е.С.Селезневой. Л., 1964. [Chemical composition of atmospheric precipitation in the European territory of the USSR. E.S.Selezneva (ed.). L., 1979. (In Russ.).]
3. Петренчук О.П. Экспериментальные исследования атмосферного аэрозоля. Л., 1979. [Petrenchuk O.P. Experimental studies of atmospheric aerosol. L., 1979. (In Russ.).]
4. Френкель Я.И. О фотохимическом механизме возникновения ядер конденсации в земной атмосфере. Известия Академии наук СССР. Серия геофизическая. 1953; 2: 191–192. [Frenkel Ya.I. On the photochemical mechanism of the emergence of condensation nuclei in the Earth's atmosphere. Izvestiya Akademii Nauk SSSR. Seriya Geofizicheskaya. 1953; 2: 191–192. (In Russ.).]

Atmospheric Precipitation: 60 Years of Regular Observations

P.F.Svistov¹, E.S.Semenets¹, M.T.Pavlova¹

¹A.I.Voeikov Main Geophysical Observatory (St.Petersburg, Russia)

2018 marks 60 years of observations of the chemical composition of precipitation in our country. The article tells about the history of these work formation, about the most important achievements and the main results obtained over the past period. The results of the assessments show that about 80% of air pollutants from local and regional sources are washed away by precipitation. Self-cleaning effect of the atmosphere is showed through spatial and temporal changes of chemical composition and acidity of wet and dry air dropout. The previously unknown features have been discovered during the studies in the Russian Arctic. High degree of acidification variability of precipitation because of natural and anthropogenic factors and the applied value of these observations are shown.

Keywords: precipitation, acidity, the amount of ions, pH, salinity, environment, wet dropout.