

Г.В.Суркова, И.Д.Еремина, С.А.Зорина

Московский государственный университет, г.Москва

**ВЛИЯНИЕ КОНТИНЕНТАЛЬНЫХ И МОРСКИХ ИСТОЧНИКОВ
НА ХИМИЧЕСКИЙ СОСТАВ ЛЕТНИХ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ
СЕВЕРО-ВОСТОЧНОГО ПОБЕРЕЖЬЯ ЧЕРНОГО МОРЯ**

По результатам анализа пятилетних (2000 – 2004 гг.) данных, собранных в районе северо-восточного побережья Черного моря в первой половине лета каждого года указанного периода, проводится мониторинг ионного состава атмосферных осадков. Анализируются кислотность, ионный состав и минерализации атмосферных осадков в сочетании с траекториями перемещения воздушных масс, принесших осадки.

Оценка ионного состава атмосферных осадков является существенным вкладом в количественное описание солевого обмена между атмосферой, сушей и океаном. Кроме этого, химический состав атмосферных осадков – чувствительный индикатор загрязнения атмосферы.

При выпадении атмосферных осадков в море поступает большое количество питательных веществ, влияющих на развитие морской флоры и фауны. В прибрежной зоне при выпадении осадков возрастает речной, грунтовый и поверхностный сток, что дополнительно влияет на гидролого-гидрохимический режим вод. Взаимодействие между загрязненным воздухом и аэрозолями морского происхождения в атмосфере над морем способно приводить, в особенности в прибрежной зоне, к осаждению в море нитратов и аммония. Азот же является одним из важнейших элементов питательных веществ для фитопланктона. Последний, в свою очередь, влияет на режим газообмена (в частности, CO_2 и диметилсульфидов) между атмосферой и океаном и, таким образом, на радиационный режим атмосферы.

Оценка потенциальных источников примесей в атмосферных осадках часто затруднена в силу многообразия условий поступления примесей в атмосферу, а также их сочетания между собой при различных погодных ситуациях. Среди таких условий можно выделить следующие: траектория перемещения воздушной массы, ветровой режим и турбулизованность нижних слоев атмосферы, тип подстилающей поверхности, над которой следует воздушная масса. Кроме того, важно время пребывания примеси в атмосфере. Этот параметр зависит от скорости выведения примеси из атмосферы. А выведение может осуществляться также различными путями (влажное и сухое осаждение, влажное выведение и др.).

Таким образом, химический состав атмосферных осадков является собой сложный накопленный результат процессов, происходивших при перемещении воздушной массы.

При рассмотрении соотношения ионов в воде осадков можно выделить два типа состава – с преобладанием ионов морского и континентального происхождения. Над морской поверхностью большая часть ядер конденсации – частицы морской соли. Поэтому ионы Na^+ и Cl^- преобладают в обла-

© Г.В.Суркова, И.Д.Еремина, С.А.Зорина, 2005

ках, сформировавшихся в морских воздушных массах. Над континентами их вклад уменьшается, но возрастает концентрация ионов K^+ и Ca^{2+} , а также SO_4^{2-} и NO_3^- , которые имеют, в основном, континентальное, в том числе антропогенное происхождение.

На побережье моря можно ожидать весомый вклад ионов морского происхождения в состав атмосферных осадков. Степень морского влияния на состав осадков должна зависеть от общей циркуляции атмосферы и, соответственно, от траекторий воздушных масс, т.е. от продолжительности их перемещения над морской поверхностью, а также от наличия погодных условий, благоприятствующих поступлению частиц морской соли в атмосферу.

В 1989 г. Всемирная Метеорологическая Организация (ВМО) учредила программу Глобальной Службы Атмосферы (ГСА, *GAW – Global Atmosphere Watch*) для координации научных исследований и мониторинга атмосферы. Основная цель международной сети ГСА ВМО – контроль за глобальным уровнем загрязнения атмосферы и выяснение возможных непреднамеренных воздействий человека на климат. Национальная сеть наблюдений РФ за химическим составом осадков в настоящее время решает задачи мониторинга загрязнения атмосферы разного уровня: федерального, регионального и локального. Федеральная сеть включает в себя также станции международной сети ГСА ВМО. Это биосферные заповедники и несколько станций, имеющих длительные ряды наблюдений с 1958 или 1962 – 1966 гг. Однако национальная сеть фоновых мониторинга охватывает лишь отдельные разрозненные регионы Российской Федерации [1].

В 60-70-е гг. XX в. выполнялось гидрохимическое районирование Кавказа по содержанию главных ионов в атмосферных осадках (данные [2] в [3]). Тем не менее, в расчетах баланса солей для Черного моря чаще всего не учитывается приход солей с атмосферными осадками в связи с отсутствием точных оценок [4]. Между тем, поступление легкорастворимых веществ с атмосферными осадками в теплый период года (апрель – октябрь) в районе г.Геленджик составляет 12,7 т/км² и в холодный (ноябрь – март) 29,8 т/км² [3]. Поэтому мы рассматриваем нашу работу, как определенный вклад в мониторинг ионного состава атмосферных осадков. Кроме того, в работе проводится попытка систематизировать данные по химии осадков с учетом крупномасштабной атмосферной циркуляции.

Данные. В работе проводится анализ пятилетних (2000 – 2004 гг.) данных, собранных в результате экспедиций в районе Рыбацкой бухты (северо-восточное побережье Черного моря, Краснодарский край, г.Геленджик, 44°34'36" с.ш., 37°58'41" в.д.) в период 28 мая – 15 июля каждого года указанного периода. Анализируются кислотность, ионный состав и минерализация атмосферных осадков в сочетании с траекториями перемещения воздушных масс, принесших осадки.

Отбор проб для химического анализа осуществлялся с помощью осадкосборника размером 80 × 80 см, помещенного на берегу в 100 м от уреза воды на высоте 4 м над подстилающей поверхностью на удалении от превышающих его построек и деревьев не менее чем на 10 м. Пробы собирались дважды в сутки: в 9 и 21 ч по местному времени. В пробах определяли концентрации всех ионов, рекомендуемых к изучению программой ГАО ВМО [5].

Для анализируемых случаев выпадения атмосферных осадков были построены обратные (на 3 сут. назад) 3-х мерные траектории воздушных масс с конечной точкой в пункте сбора проб осадков (высота последней точки траектории 850 гПа). Построение траекторий выполнялось с использованием численной модели *HYSPLIT* [6], предоставляемой в открытом пользование лабораторией изучения атмосферы (*ARL*) Национального Агентства США по исследованию атмосферы и океана (*NOAA*).

Результаты. Годовая сумма осадков на северо-восточном побережье Черного моря составляет в среднем 758 мм (Новороссийск). Максимальное количество выпадает в декабре (103 мм/мес), к весне оно заметно уменьшается, достигая в мае 43 мм/мес. В июне и июле количество осадков возрастает (58 – 59 мм/мес) и составляет для каждого месяца около 8 % от годовой суммы.

За анализируемый период было собрано 33 пробы атмосферных осадков. В большинстве случаев наибольшая концентрация фиксировалась (в порядке убывания) для катионов Ca^{2+} , Na^+ и NH_4^+ , анионов Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- (рис.1). Это в целом согласуется с данными [2, 3], согласно которым для этой полосы побережья в атмосферных осадках в течение года преобладают (в порядке убывания) катионы Na^+ и Ca^{2+} , анионы Cl^- и SO_4^{2-} . Кроме указанных анионов, в наших пробах отмечается довольно большое содержание иона HCO_3^- , сопоставимое с количеством сульфатов, что может быть следствием выбросов цементного завода в Новороссийске.

Для разделения осадков на морские и континентальные мы использовали традиционные соотношения $(Na^+ + Mg^{2+})/(K^+ + Ca^{2+})$ для катионов (рис.2, а) и $Cl^-(SO_4^{2-} + NO_3^-)$ для анионов (рис.2, б). По результатам соотношения $Cl^-(SO_4^{2-} + NO_3^-)$ преобладали ионы континентального происхождения (рис.2, б; 21 случай из 33). По соотношениям катионов континентальных случаев получается еще больше (рис.2, а). То, что по относительному содержанию морские катионы преобладали в меньшем числе случаев, чем морские анионы, можно объяснить тем, что Черное море – внутреннее, поэтому чаще всего траектории воздушных масс даже в последние трое суток перед выпадением осадков проходили не только над морем, но и над сушей. Поэтому

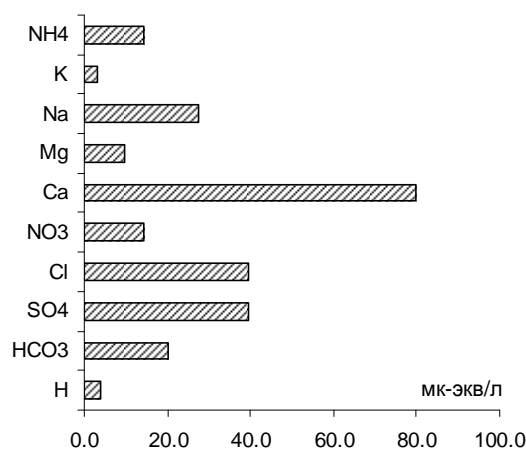


Рис. 1. Средний химический состав осадков (мк-экв/л) для всех проб.

вклад ионов калия и кальция все равно превышал вклад натрия и магния, хотя абсолютное содержание морских ионов в этих случаях заметно возрастало.

По результатам приведенных соотношений имеющаяся выборка данных 2000 – 2004 гг. была разделена на две группы, в одну из которых были включены случаи с преобладанием в воде осадков ионов морского (по преобладанию хлоридов), в другую – континентального происхождения (остальные случаи). Раздельный анализ каждой группы показал, что

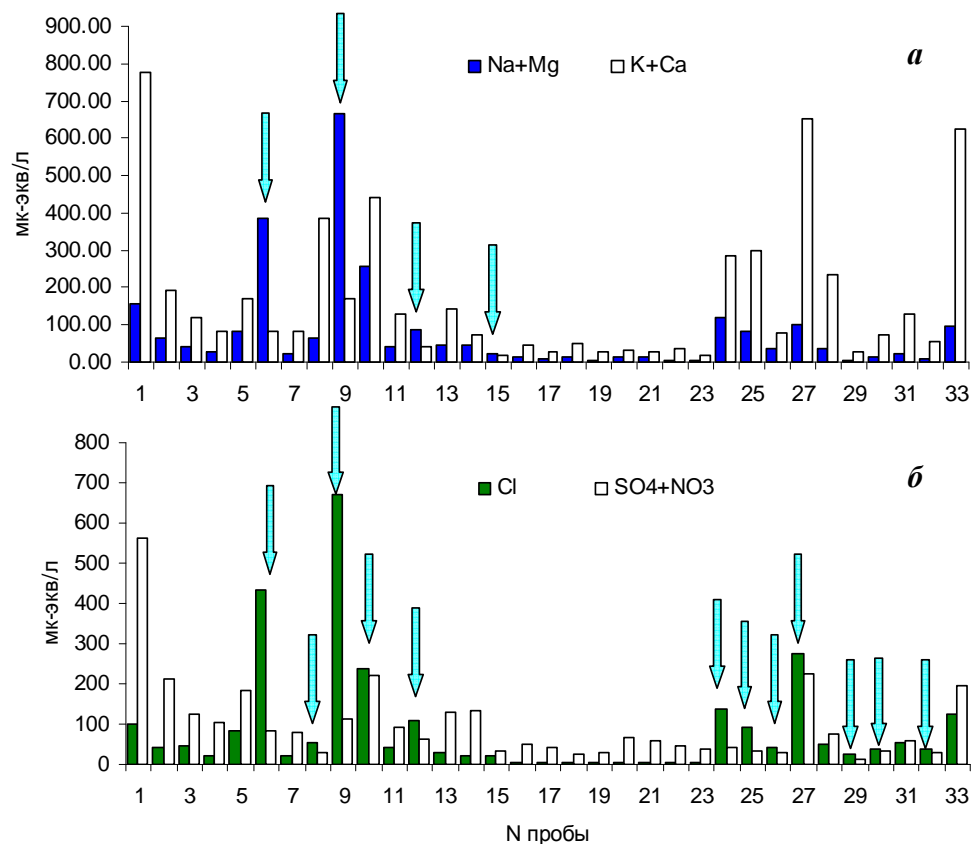
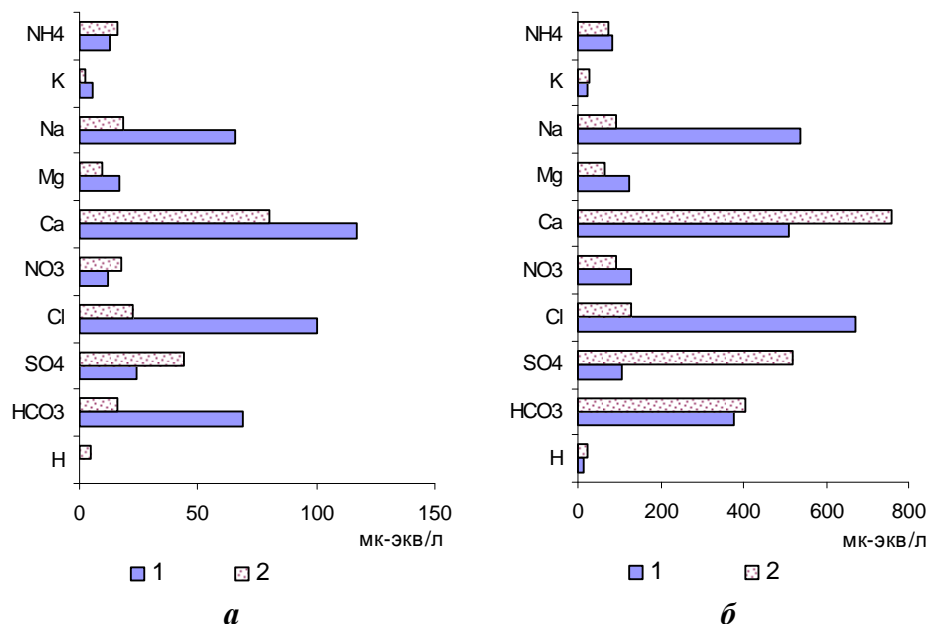


Рис. 2. Соотношения $(Na^+ + Mg^{2+}) / (K^+ + Ca^{2+})$ (а) и $Cl / (SO_4^{2-} + NO_3^-)$ (б) в воде атмосферных осадков. Стрелки указывают на случаи, где преобладают морские ионы.

в осадках морского типа среди катионов с учетом анализа медианы выборки преобладают кальций и натрий, среди анионов – хлориды и гидрокарбонаты (рис.3). В континентальных осадках среди анионов преобладают сульфаты, среди катионов – кальций. Соотношения ионов рассмотрены как по величине медианы (рис.3, а), так и по максимальным значениям концентраций (рис.3, б). Видно, что максимальные значения ионов кальция и гидрокарбонатов в континентальных осадках все же выше, чем в морских (рис.3, б). Континентальные осадки отличаются меньшей минерализацией (значение медианы 254 мк-экв/л) по сравнению с морскими (830 мк-экв/л).

Диаграмма процентного соотношения ионов (рис.4) показывает, что в данной местности наиболее явным признаком преобладания континентального влияния на химический состав осадков являются большие концентрации SO_4^{2-} , NH_4^+ и H^+ . Кальций же почти в одинаковом соотношении представлен в осадках морских и континентальных.

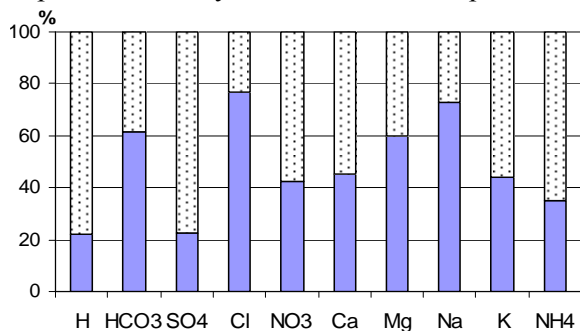
Сравнивая минерализацию осадков, отнесенных к морскому типу и к континентальному (рис.5), можно отметить, что более половины проб континентальных осадков имеют минерализацию менее 300 мк-экв/л. Количество проб с более высокими значениями минерализации постепенно уменьшается.



Р и с . 3 . Содержание ионов (мк-экв/л) в осадках преимущественно морского (1) и континентального (2) происхождения по оценке медианы (а) и по максимальным значениям концентраций (б).

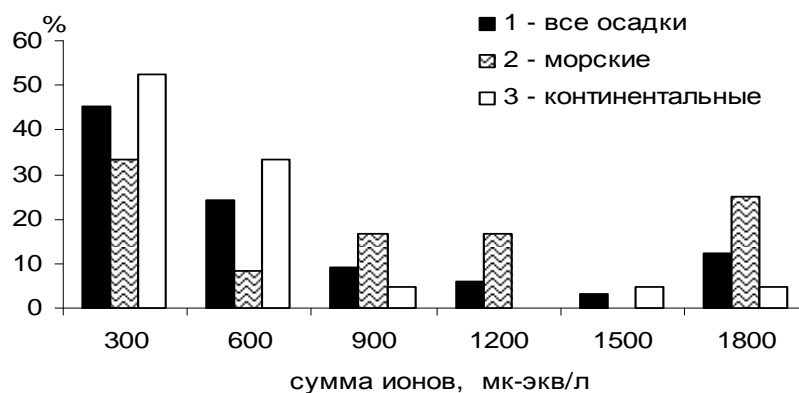
Что касается минерализации морских осадков, то, вероятно, из-за малого количества случаев определенные выводы делать рано. Из имеющихся данных 33 % (4 пробы) имеют наименьшую минерализацию (менее 300 мк-экв/л), а 25 % – наибольшую (1500 – 1800 мк-экв/л).

На рис.6 представлено распределение всех проб по градациям рН. Видно, что максимальное количество проб континентальных осадков (43 %) приходится на градацию от 5,0 до 5,5 рН, и более 65 % их имеют слабокислую реакцию (рН < 5,5). Для морских осадков максимум приходится на интервал рН = 5,5 – 6, т.е. для них более характерны равновесные значения, более щелочные, хотя распределение по всем другим градациям довольно равномерно. Распределение всех осадков (без разделения их на морские и континентальные) аналогично распределению континентальных осадков, вероятно, потому что последних в 2 раза больше.

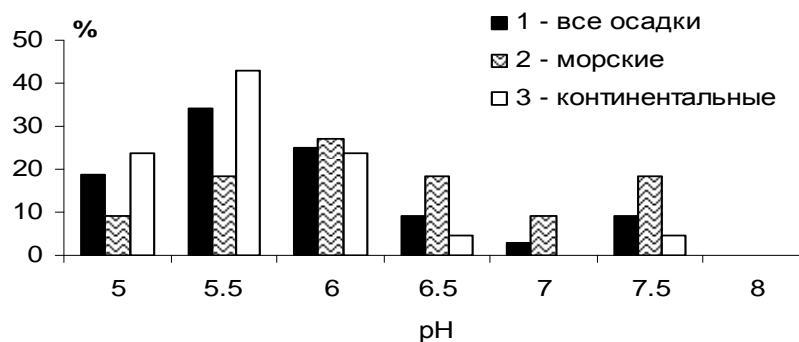


Р и с . 4 . Процентное соотношение ионов в морских (■) и континентальных (▨) осадках.

Для каждого дня, для которого отбирались пробы атмосферных осадков, с помощью численной модели *HYSPLIT* строилось по 4 траектории (для 00, 06, 12, 18 и 24 ч) перемещения воздушной массы в последние 3 суток до ее прихода к месту наблюдений, т.е. к Рыбацкой бухте. Далее производилось обобщение траекторных дан-



Р и с . 5 . Повторяемость (%) суммы ионов в пробах.



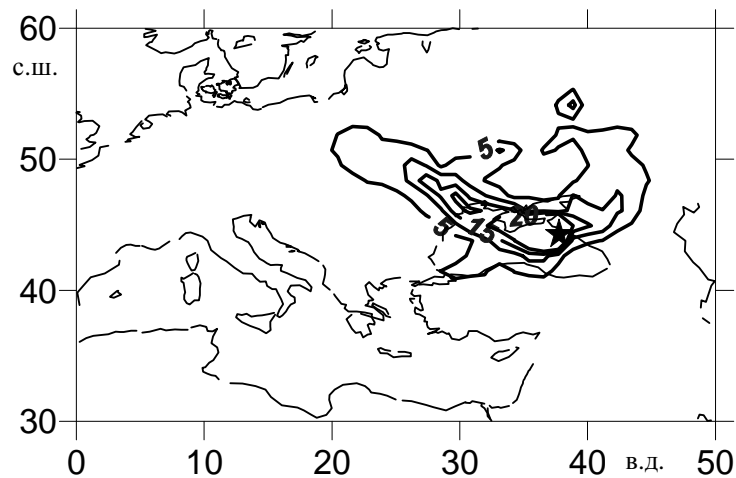
Р и с . 6 . Повторяемость (%) рН в пробах.

ных путем расчета повторяемости пересечения траекториями¹ квадратов пространственной сетки размером $1^\circ \times 1^\circ$ на географической карте.

Результаты представлены на рис.7, где отчетливо выявляются два преобладающих направления переноса воздушных масс для случаев выпадения атмосферных осадков: северо-западное и северо-восточное. Северо-западное направление связано с осадками холодных фронтов и фронтов окклюзии в системе циклонов с центром над Европейской территорией России. Северо-восточное направление – с осадками в ложбинах термических депрессий (Пееднеазиатская депрессия) с центрами к востоку и юго-востоку от района исследований.

Заключение. В составе атмосферных осадков, выпадающих в первой половине лета, среди катионов явно преобладают ионы кальция и натрия. В анионном составе содержание понижается в ряду $Cl^- > SO_4^{2-} > HCO_3^- > NO_3^-$. Осадки, в химическом составе которых преобладают морские ионы, отличаются большей минерализацией и более щелочной реакцией, чем те осадки, в составе которых преобладают континентальные ионы. При выпадении осадков вынос воздуха осуществляется в основном с северо-запада и северо-востока.

¹ По результатам расчетов модели координаты положения воздушной массы вдоль траектории перемещения (широта, долгота, высота над подстилающей поверхностью) имеют дискретность во времени 1 ч.



Р и с . 7 . Изоплеты повторяемости траекторий (число случаев) с конечной точкой в Рыбацкой бухте при выпадении атмосферных осадков по данным для июня – июля 2000 – 2004 гг. Изолинии проведены через 5 единиц для интервала значений 5 – 20.

Степень влияния каждого из факторов, влияющих на минерализацию и кислотность осадков, довольно сильно различается от случая к случаю. Поэтому при анализе происхождения осадков важен комплексный подход, включающий анализ солевого состава, кислотности и пути следования воздушной массы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Лавриненко Р.Ф.* К вопросу о формировании химического состава атмосферных осадков // Мат. 3-й междунар. конференции «Естественные и антропогенные аэрозоли». 24-27 сентября 2001 г.– СПб, 2003.– С.14-35.
2. *Кривенцов М.И., Тарасов М.Н.* Прогнозирование минерализации и содержание главных ионов в воде водохранилищ.– Л.: Гидрометеиздат, 1976.– 111 с.
3. *Никаноров А.М.* Гидрохимия.– СПб: Гидрометеиздат, 2001.– 444 с.
4. *Гидрометеорология и гидрохимия морей СССР. Проект «Моря СССР».* Т.IV. Черное море. Вып.1. Гидрометеорологические условия.– СПб: Гидрометеиздат, 1991.– 432 с.
5. *Методические указания по определению химического состава осадков.*– Л.: Ротапринт ГГО, 1980.– 11 с.
6. *Draxler R.R.* HYSPLIT_4 user's guide. Version 4.5.– Last Revision March 2002. NOAA Technical Memorandum ERL ARL-230, June 1999.– 35 p.

Материал поступил в редакцию 14.04.2005 г.