

УДК 551.577.13:[551.43:504.5](470.2)

ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА И КИСЛОТНОСТИ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ В ЗАВИСИМОСТИ ОТ ПРИРОДНО-ЛАНДШАФТНЫХ УСЛОВИЙ И УРОВНЯ АНТРОПОГЕННОЙ НАГРУЗКИ (НА ПРИМЕРЕ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО ФЕДЕРАЛЬНОГО ОКРУГА)

Е.С. Семенец

Главная геофизическая обсерватория им. А.И. Воейкова, elena573s@yandex.ru

Рассматриваются результаты наблюдений за химическим составом атмосферных осадков, выпадающих в различных ландшафтно-природных условиях на территории СЗФО за период 2006—2017 гг. Показано, что пространственное изменение химического состава проявляется изменением соотношения основных кислотообразующих соединений (снижением вклада сульфатных соединений и увеличением вклада азотных) и гидрохимического класса атмосферных осадков.

Ключевые слова: окружающая среда, природные условия, атмосферные осадки, химический состав.

FEATURES OF THE CHEMICAL COMPOSITION AND ACIDITY OF AN ATMOSPHERIC PRECIPITATION DEPENDING ON LANDSCAPE CONDITIONS AND ANTHROPOGENIC LOADING (ON THE EXAMPLE OF NORTHWESTERN FEDERAL DISTRICT)

E.S. Semenets

Voeikov Main Geophysical Observatory

Results of observations of the chemical composition of the atmospheric precipitation in the territory of the Northwestern Federal District in different landscape during 2006–2017 are considered. It is shown that spatial change of the chemical composition is shown by change of a ratio of the main acidifying compounds (decrease of sulphate and increase of nitrogen-containing compounds).

Keywords: environment, environmental conditions, atmospheric precipitation, chemical composition.

Введение

Северо-западный федеральный округ (СЗФО) расположен на севере и северо-западе европейской части России. Значительные размеры территории округа определяют разнообразие его природных условий. Климат исследуемой территории имеет черты, обусловленные влиянием моря и материка. По этой причине климатический режим отличает частая смена воздушных масс различного происхождения: морского и континентального, арктического и морского полярного и сравнительно редко континентального тропического. Чем дальше проникают

воздушные массы в глубь континента, тем беднее они влагой и тем сильнее прогреваются летом и выхолаживаются зимой. Поэтому к югу климатические условия становятся все более континентальными [5, 6].

Формирование химического состава атмосферных осадков (ХСО) на территории СЗФО происходит под влиянием интенсивного западного переноса воздушных масс с Атлантического океана. Акватории Баренцева и Балтийского морей служат источником морских аэрозолей, в составе которых в атмосферу поступают хлорид- и сульфат-ионы, а также ионы натрия, магния и кальция. Помимо естественных факторов, на формирование ХСО на данной территории оказывают влияние региональные и локальные источники загрязнения, а также трансграничные воздушные потоки. Техногенное воздействие на окружающую среду связано, главным образом, с функционированием предприятий по добыче и переработке полезных ископаемых и транспортно-энергетических объектов, а также с центрами топливно-энергетического сырья, где обозначились импактные зоны загрязнения. Кроме того, СЗФО является местом массового стока поллютантов, поступающих из Европы [3, 7].

На территории рассматриваемого округа происходит рассеяние импортных и местного происхождения загрязняющих веществ, что приводит к постепенному окислению почв и водоемов, переводу в растворимую форму токсичных тяжелых металлов [3].

Цель данной работы заключалась в выявлении закономерностей пространственного распределения главных компонентов и общей минерализации атмосферных осадков на территории рассматриваемого округа в зависимости от природно-ландшафтных условий и уровня антропогенной нагрузки.

Исходные материалы

В качестве исходных материалов использовались данные первичных наблюдений сети мониторинга химического состава и кислотности атмосферных осадков станций, расположенных в пределах СЗФО, за период времени с 2006—2017 гг.

В рамках национальной программы мониторинга в месячных пробах атмосферных осадков определяются удельная электропроводность (χ), кислотность (pH) и содержание основных ионов — сульфат- (SO_4^{2-}), хлорид- (Cl^-), нитрат- (NO_3^-) и гидрокарбонат- (HCO_3^-) ионов, ионов аммония (NH_4^+), кальция (Ca^{2+}), натрия (Na^+), калия (K^+) и магния (Mg^{2+}).

Дополнительно были привлечены данные наблюдений за кислотностью атмосферных осадков, измеренной в суточных или единичных пробах [8].

К концу 2017 г. на территории рассматриваемого округа отбор проб осуществлялся на 37 станциях, показанных на рис. 1.

Многообразие природно-ландшафтных условий, а также специфичность антропогенного давления позволила условно разделить станции по отбору месячных проб осадков на три группы.

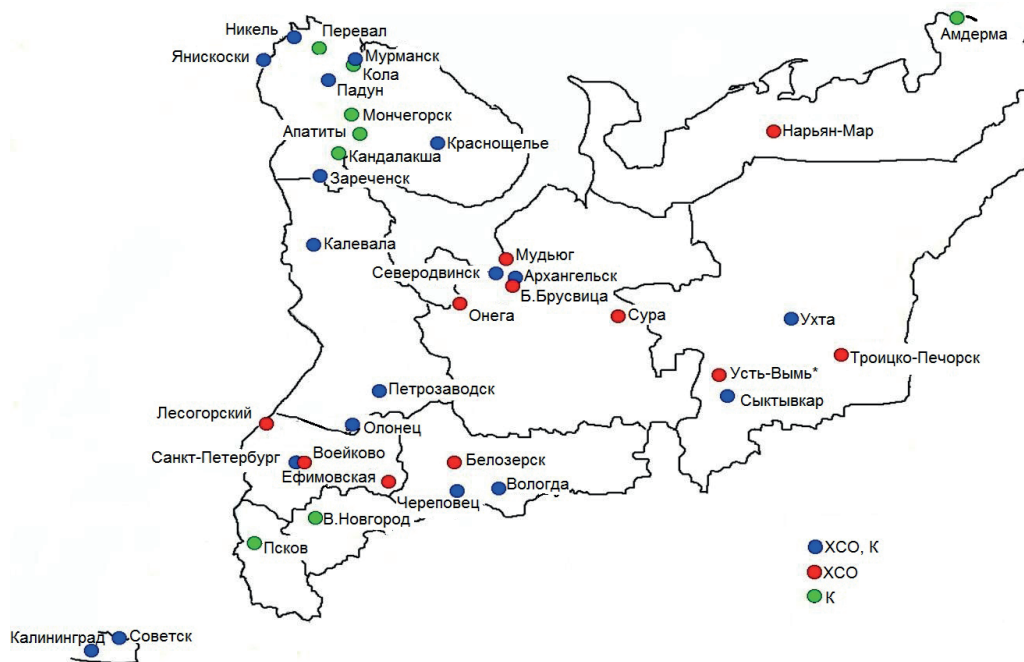


Рис. 1. Географическое расположение станций сети мониторинга кислотности и химического состава атмосферных осадков на территории СЗФО.

XCO, K — параллельный отбор проб для последующего определения химического состава в месячных пробах и кислотности в суточных/единичных пробах атмосферных осадков;

XCO — отбор месячных проб для последующего определения химического состава;

K — отбор суточных или единичных проб для последующего определения кислотности.

Звездочкой обозначена станция ГСА ВМО (Усть-Вымь).

I группа. Прибрежные станции. К данной группе были отнесены станции, наиболее подверженные влиянию морской поверхности — Баренцева, Белого и Балтийского морей. Северные прибрежные станции были условно подразделены на две подгруппы: прибрежные станции, расположенные на Кольском п-ове, — Мурманск, Никель (*Ia*), и прибрежные станции севера Русской равнины — Архангельск, Северодвинск, Онега, Мудьюг, Б.Брусвица, Нарьян-Мар (*Iб*). Особую подгруппу (*Iв*) образовали станции, подверженные влиянию Балтийского моря, — Санкт-Петербург, Калининград.

II группа. Станции, территориально расположенные на кристаллическом фундаменте Балтийского щита. В зависимости от сегмента щита станции были условно подразделены на станции Кольско-Беломорского массива, или станции Кольского п-ова (*IIa*) Янискоски, Зареченск, Краснощелье, Падун и станции Карельского массива, или станции республики Карелия (*IIб*) Калевала, Олонец, Петрозаводск.

III группа. Станции, условно названные континентальными, расположенные на Восточно-Европейской равнине. В свою очередь, континентальные станции в зависимости от месторасположения и, соответственно, от типа загрязнения условно были разделены на городские (*IIIa*) — Череповец, Вологда, Сыктывкар, Ухта, и сельские (*IIIб*) — Советск, Воейково, Ефимовская, Лесогорский, Усть-Вымь, Сура, Белозерск.

Результаты исследования и их обсуждение

Вклад морских аэрозолей

Химический состав атмосферных осадков (ХСО) СЗФО формируется под воздействием Баренцева и Балтийского морей, акватории которых служат источником поступления в атмосферу морских аэрозолей. Особенно сильно влияние морских аэрозолей сказывается на химическом составе осадков прибрежных станций.

Для всех прибрежных станций был рассчитан вклад морской составляющей катионов кальция ($ssCa^{2+}$) и сульфат-ионов ($ssSO_4^{2-}$). Вклад морских аэрозолей в минерализацию осадков принято рассчитывать по отношению соответствующего элемента к натрию или хлору в морской воде, условно принимая, что в атмосферных водах натрий и хлор имеют морское происхождение [10]. Однако в холодный период дополнительным источником натрия/хлора могут являться также противогололедные реагенты. Поэтому в данной работе расчет морской доли элементов был сделан только для теплого сезона, который представлен периодом с мая по октябрь.

Вклад морских катионов кальция в атмосферных осадках составил от 12 % (ст. Калининград) до 71 % (ст. Мудьюг). Диапазон вклада морских сульфатов ($ssSO_4^{2-}$) варьировал от 0,8 % (Санкт-Петербург) до 53,7 % (Калининград) и от 0,5 % (Никель) до 95 % (Мудьюг). Вклад $ssSO_4^{2-}$ в атмосферных осадках составил: ст. Б. Брусовица 40 %, Архангельск 33 %, Никель и Мурманск — 21 и 18 % соответственно. Таким образом, суммарное относительное содержание морских составляющих ($ss(SO_4^{2-}+Ca^{2+})$) было ниже в осадках прибрежных станций Кольского п-ова по сравнению с осадками прибрежных станций, что может свидетельствовать об увеличении доли антропогенной нагрузки. Более низкий вклад морских элементов в атмосферных осадках станций Балтийского моря может быть связан с более низкой соленостью самого моря (рис. 2).

Вклад основных компонентов в химическом составе осадков

В осадках прибрежных станций на долю основных ионов морского (Cl^- , Na^+) и континентального (SO_4^{2-} , Ca^{2+}) происхождения приходится от 65 до 78 %. Максимальный вклад сульфатов в ХСО характерен для прибрежных станций Кольского п-ова (рис. 3).

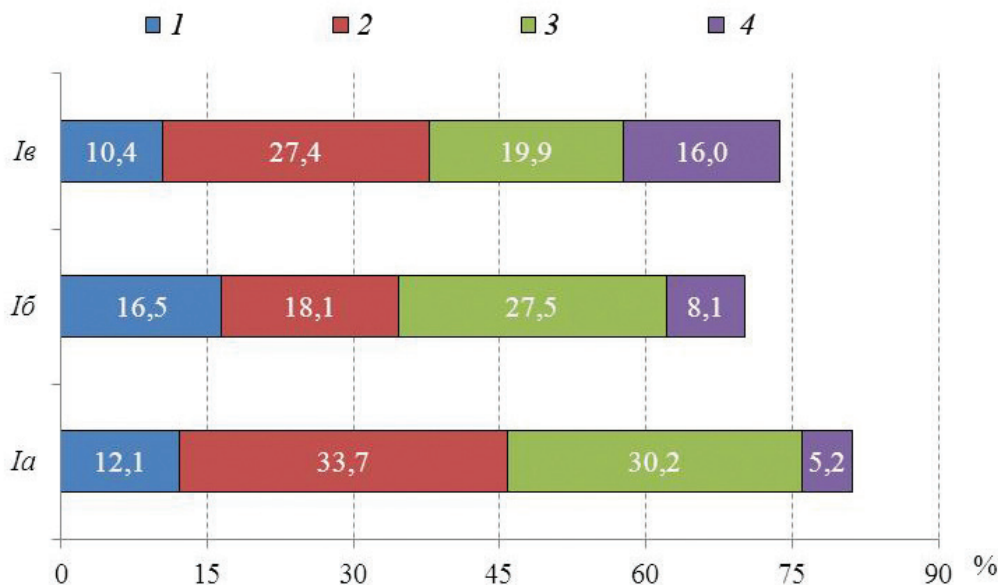


Рис. 2. Содержание основных ионов (%) в осадках прибрежных станций в теплый период года по данным за 2006—2017 гг.

1) $ss(SO_4^{2-}+Ca^{2+})^*$, 2) $SO_4^{2-}+Ca^{2+}$, 3) Cl^-+Na^+ , 4) $NH_4^++NO_3^-$.

Условные обозначения станций см. в тексте выше.

Химический состав осадков станций Кольского п-ова идентичен составу осадков северных прибрежных станций: на долю сульфат-, хлорид-ионов и катионов натрия и кальция приходится около 70 % (см. рис. 3). По мере продвижения в глубь континента в ХСО уменьшается доля сульфат- и хлорид-ионов и увеличивается доля нитрат- и гидрокарбонат-ионов, что связано с увеличением ветровой эрозии почв и увеличением интенсивности сельскохозяйственных работ.

Доля гидрокарбонатов максимальна в осадках континентальных станций — достигает почти 30 % (см. рис. 3). Для сравнения, в осадках северных прибрежных станций их доля не превышает 10 %. При этом относительное содержание гидрокарбонатов выше в осадках городских станций. То же наблюдается и для катионов кальция и магния, что, возможно, может быть связано с запыленностью воздуха.

Осадки сельских станций характеризуются высоким содержанием азотных ионов, где их суммарное содержание в два раза больше по сравнению с осадками городских станций (см. рис. 3).

Таким образом, по мере продвижения с севера на юг пространственное изменение химического состава проявляется изменением соотношения основных кислотообразующих соединений (снижением вклада сульфатных соединений и увеличением вклада азотных соединений).

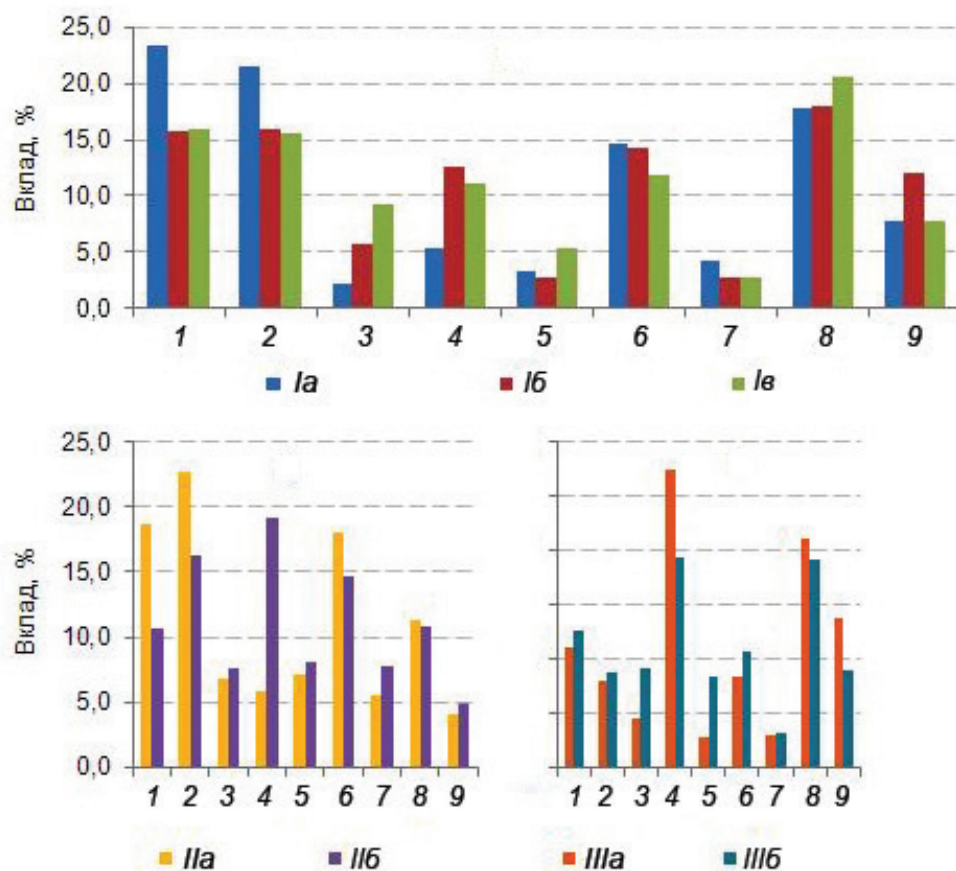


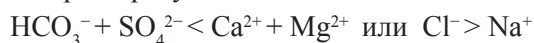
Рис. 3. Вклад (%) основных ионов (1—9) в химическом составе атмосферных осадков по данным за 2006—2017 гг.

1) SO_4^{2-} , 2) Cl^- , 3) NO_3^- , 4) HCO_3^- , 5) NH_4^+ , 6) Na^+ , 7) K^+ , 8) Ca^{2+} , 9) Mg^{2+} .

Условные обозначения станций см. в тексте выше.

Пространственное и сезонное изменение состава и кислотности атмосферных осадков

Изменение процентного содержания компонентов химического состава сказывается на изменении гидрохимического класса атмосферных осадков. Осадки прибрежных станций характеризуются соотношением



и по классификации природных вод О.А. Алекина [1] относятся к III типу.

По мере продвижения на юг (континентальные станции) и с увеличением интенсивности антропогенных возмущений (прибрежные станции Кольского п-ова)

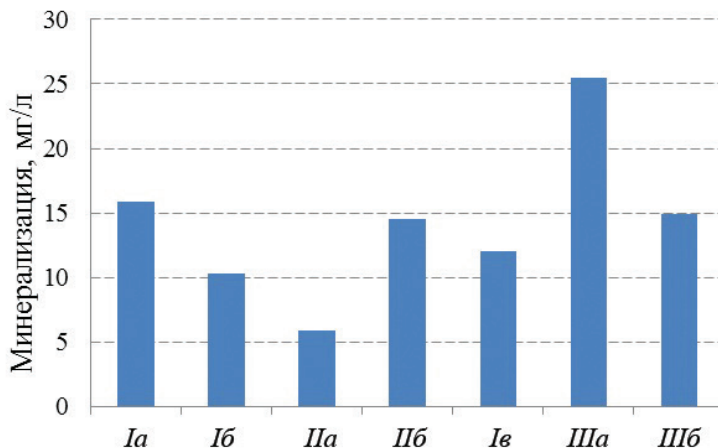
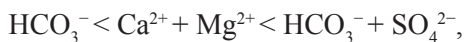


Рис. 4. Средние значения минерализации осадков по данным за 2006—2017 гг.

Условные обозначения станций см. в тексте выше.

в атмосферных осадках увеличивается доля или сульфат-, или гидрокарбонат-ионов в химическом составе, что характеризуется соотношением



и по классификации [1] эти осадки относятся ко II типу.

Помимо качественного, проявляются также и количественные различия химического состава. Интегральной характеристикой загрязненности атмосферных осадков является величина суммарного содержания главных ионов — минерализация ($\Sigma_{\text{и}}$). Зона наибольших значений минерализации на рассматриваемой территории охватывает юг и юго-восток СЗФО (континентальные станции) и территорию республики Карелия. Это связано с увеличением содержания в осадках гидрокарбонат-ионов. На севере СЗФО увеличение минерализации отмечается в осадках прибрежных станций Кольского п-ова и связано с высоким содержанием сульфат-ионов (рис. 4).

На величину минерализации оказывает также влияние и количество выпадающих осадков. Общеизвестно, что минерализация и количество осадков находятся в обратной зависимости [2]. По данным за 2006—2017 гг., на территории СЗФО в годовом разрезе наибольшее количество осадков приходится на июль — август, наименьшее — на февраль — март, что объясняется циркуляционными особенностями данной территории. На летние месяцы приходится более 30 % годового слоя осадков, зимой выпадает 20—25 %. Увеличение количества выпадающих осадков в летний период способствует промыванию атмосферы и, следовательно, снижению общей минерализации осадков и содержания большинства ионов (табл. 1).

В холодный период содержание основных веществ в осадках зависит не только от количества осадков, но и от влияния выбросов топливно-энергетических комплексов и длительной изоляции почвы снежным покровом. В теплый период

Таблица 1

Средние значения концентрации основных ионов (мг-экв/л) и их вклад (%) в химическом составе осадков СЗФО по данным за 2006—2017 гг.

Период	Характеристика	SO ₄ ²⁻	Cl ⁻	NO ₃ ⁻	HCO ₃ ⁻	NH ₄ ⁺	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺
ХП	Концентрация, мг-экв/л	0,063	0,060	0,031	0,071	0,020	0,073	0,034	0,085	0,029
	Вклад, %	13,4	12,8	6,7	15,3	4,4	15,6	7,3	18,3	6,3
ТП	Концентрация, мг-экв/л	0,051	0,042	0,019	0,072	0,021	0,049	0,027	0,076	0,024
	Вклад, %	13,4	11,1	5,0	18,9	5,5	12,7	7,2	19,9	6,3

Примечание. ХП — холодный период (ноябрь — апрель), ТП — теплый период (май — октябрь).

основным загрязнителем осадков, помимо постоянно действующих антропогенных источников загрязнения (например, автотранспорта), является почвенная эрозия. Особенно сильно это проявляется в осадках континентальных станций, расположенных вблизи сельскохозяйственных угодий. Летом в ХСО увеличивается вклад гидрокарбонат-ионов и ионов аммония. Однако их средние концентрации в теплый и холодный период различаются незначительно.

Осредненные по площади данные практически всегда сглаживают детали химического состава осадков, характерные для отдельных групп станций. Характерно, что на территории Кольского п-ова (*Ia, IIa*) вклад и среднее содержание сульфат-ионов выше в осадках теплого периода года (рис. 5), когда с увеличением количества солнечной радиации многократно возрастает интенсивность процесса фотохимического образования серной кислоты [4].

С фотохимическим циклом образования серной кислоты связано, скорее всего, и преобладание выпадения кислых осадков ($pH < 5,00$) в высоких широтах в теплый период (табл. 2).

Таблица 2

Число случаев осадков с $pH < 5,00$ в теплый и холодный период по данным измерений в суточных пробах за 2006—2017 гг.

Регион	ХП (ноябрь — апрель)		ТП (май — октябрь)	
	Число случаев	%	Число случаев	%
Мурманская обл. (Кольский п-ов)	1132	33,7	2022	46,9
Архангельская обл.	192	19,7	285	26,3
Республика Карелия	231	17,0	146	9,6
Вологодская обл.	47	21,5	23	14,9

При продвижении на юг в химическом составе осадков увеличивается концентрация двухвалентных катионов (Ca²⁺ и Mg²⁺), способствующих нейтрализации кислых осадков и уменьшению кислотности в теплый период года.

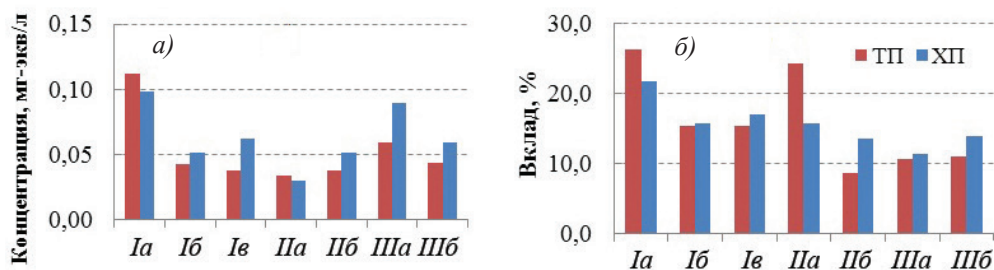


Рис. 5. Сезонное изменение средней концентрации, мг-экв/л (а) и вклада, % (б) сульфат-ионов в ХСО.

Количественные различия в повторяемости выпадения кислых осадков позволили выявить два типа годового хода изменения величины рН атмосферных осадков.

Первый тип характеризуется минимумом величины рН в весенне-летний период и максимумом в осенне-зимний и наблюдается на станциях, расположенных на территории Кольского п-ова и Архангельской области. Для годового хода *второго типа* характерны минимальные значения кислотности (рН) в весенне-зимний период (рис. 6).

По данным измерений суточных проб осадков для СЗФО наибольшая повторяемость приходится на диапазон значений рН от 5 до 6 ед.

Если условно разделить осадки на кислые ($\text{pH} < 5,00$), нейтральные ($5,00 \leq \text{pH} < 7,00$) и щелочные ($\text{pH} \geq 7,00$) [9], то доля кислых осадков составила около 20 % за весь исследуемый период. Около 6 % приходится на осадки с щелочной реакцией среды ($\text{pH} > 7,00$).

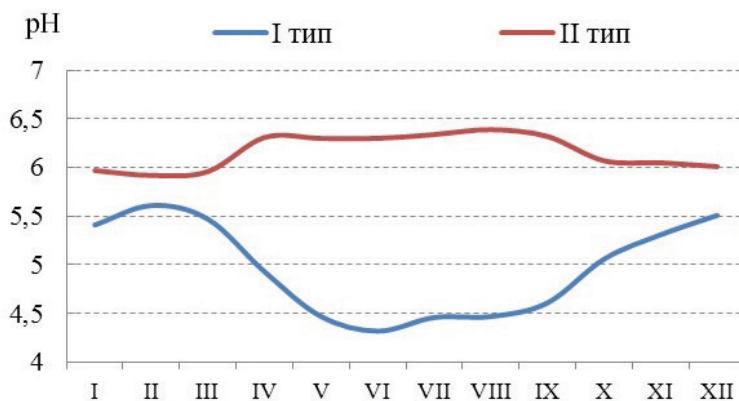


Рис. 6. Осредненный годовой ход изменения величины рН атмосферных осадков СЗФО по суточным данным наблюдений за 2006—2017 гг.

Осадки с высокой кислотностью ($\text{pH} < 4,00$) выпадают преимущественно на территории Кольского п-ова. На рассматриваемой территории наименьшее число случаев выпадения осадков с кислой реакцией среды ($\text{pH} < 5,00$) характерно для Вологодской области и республики Коми, где суммарная доля кислых осадков не превышала 3 %. При этом для данной территории характерно наибольшее число случаев выпадения осадков со щелочной реакцией среды $\text{pH} > 7,00$. Таким образом, по мере продвижения с севера на юг повышается доля щелочных осадков.

Пространственные особенности частотного распределения pH суточных проб осадков проявляются через снижение доли случаев выпадения кислых осадков от северных районов рассматриваемой территории к южным (рис. 7).

Несмотря на влияние антропогенных возмущений, отмечается тенденция в пространственном распределении кислотности атмосферных осадков. Из рис. 7 видно, что показатель pH возрастает от северных районов к южным и от западных к восточным. В направлении с северо-запада на восток и юго-восток показатель pH увеличивается до 6,00.

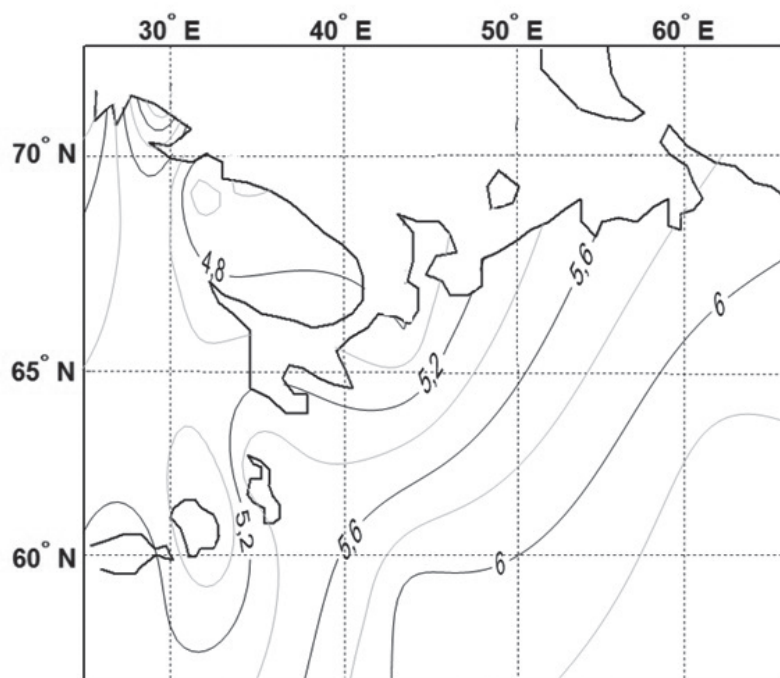


Рис. 7. Пространственное распределение показателя кислотности (pH) атмосферных осадков на территории СЗФО по данным суточных измерений за 2006—2017 гг.

Заключение

В рамках проведенного исследования было показано, что атмосферные осадки в СЗФО характеризуются пространственной неоднородностью химического состава. Качественные изменения проявляются изменением вклада основных кислотообразующих соединений. Осадки на севере рассматриваемой территории характеризуются повышенной концентрацией сульфат-ионов. По мере продвижения на юг в химическом составе увеличивается вклад азотсодержащих соединений. С макрогеографическими изменениями химического состава связаны и количественные различия минерализации и кислотности осадков. Зона наибольших значений минерализации на рассматриваемой территории охватывает юг и юго-восток СЗФО (континентальные станции) и территорию республики Карелия, что связано с увеличением содержания в осадках гидрокарбонат-ионов. Особенности пространственного распределения кислотности осадков характеризуются тем, что к югу осадки становятся менее кислыми, а доля осадков со щелочной реакцией среды возрастает.

Список литературы

1. *Алекин О.А.* Основы гидрохимии. Л.: Гидрометеиздат, 1980. 444 с.
2. *Дроздова В.М., Петренчук О.П., Селезнева Е.С., Свистов П.Ф.* Химический состав атмосферных осадков на Европейской территории СССР. Л.: Гидрометеиздат, 1964. 210 с.
3. *Клюев Н.Н.* Эколого-географическое положение России и ее регионов / М.: изд-во Института географии РАН, 1996. 161 с.
4. *Моисеенко Т.И.* Закисление вод: факторы, механизмы и экологические последствия. М.: Наука, 2003. 270 с.
5. Национальный Атлас России [Электронный ресурс] URL: <http://национальныйатлас.рф/cd1/356-359> (Дата обращения: 30.10.2018).
6. Национальный Атлас России [Электронный ресурс] URL: <http://национальныйатлас.рф/cd2/146-150> (Дата обращения: 30.10.2018).
7. *Перепеченко В.П.* Экономика Северо-Запада. Вологда: Академия, 2010. 175 с.
8. Приказ № 421 от 18.07.2014. О совершенствовании деятельности государственной сети наблюдений за химическим составом и кислотностью атмосферных осадков и снежного покрова.
9. *Рябошапка А.Г.* Закисление атмосферных осадков в западных районах СССР // Метеорология и гидрология. 1984. № 2. С. 39—44.
10. GAW Report No. 160. Manual for the GAW Precipitation Chemistry Programme. Geneva, WMO, 2004. xii+170 p.