

УДК 551.510.42

## Химический состав поверхностных слоев атмосферных аэрозолей Байкальского региона методом вторичной ионной масс-спектрометрии

В. П. ИВАНОВ<sup>1,2</sup>, С. Н. ТРУХАН<sup>1,2</sup>, Д. И. КОЧУБЕЙ<sup>1</sup>, О. Г. НЕЦВЕТАЕВА<sup>3</sup> Л. В. ГОЛОБОКОВА<sup>3</sup>, Т. В. ХОДЖЕР<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Институт катализа имени Г. К. Борескова Сибирского отделения РАН, проспект Академика Лаврентьева, 5, Новосибирск 630090 (Россия)

E-mail: vpivanov@catalysis.nsk.su

<sup>2</sup>Новосибирский государственный архитектурно-строительный университет, ул. Ленинградская, 113, Новосибирск 630008 (Россия)

<sup>3</sup>Лимнологический институт Сибирского отделения РАН, ул. Улан-Баторская, 3, Иркутск 664033 (Россия)

(Поступила 05.05.2003; после доработки 19.06.2003)

### Аннотация

Элементный и фазовый состав поверхностных слоев двух видов атмосферных аэрозолей, отобранных в Иркутске, пос. Листвянка и на высокогорной станции Монды, исследован методом вторичной ионной масс-спектрометрии. К первому виду относятся аэрозоли, собранные прокачкой воздуха через фильтры, ко второму — аэрозоли, частицы которых улавливались при выпадении снега, а затем собирались на фильтры при прокачке растаявшего снега. Установлено, что воздействие воды приводит к “вымыванию” Na, Ca и Ti с поверхностных слоев и образованию гидроалюмосиликатов. Такой фактор воздействия воды позволяет полагать, что большой разброс концентраций элементов в поверхностных слоях воздушных аэрозолей обусловлен воздействием на них атмосферной влаги, которое зависит от времени пребывания аэрозолей в атмосфере.

### ВВЕДЕНИЕ

Большое внимание, которое в настоящее время уделяется изучению химического состава атмосферных аэрозолей (АА), вызвано их участием в ряде важнейших процессов, протекающих в атмосфере. К таким процессам можно отнести рассеяние и поглощение, как прямого солнечного излучения, так и восходящего теплового излучения; поглощение многих других компонент атмосферы в виде адсорбции и конденсации паров воды, различных газов, металлических соединений и т. д. [1, 2]. Поверхность АА может служить катализатором различных фотостимулированных реакций. В последнее время в ряде работ высказано предположение, что на поверхности твердых аэрозольных частиц в тропосфере под действием света могут проте-

кать многие фотокаталитические реакции и тем самым оказывать существенное воздействие на глобальные химические процессы в атмосфере [3–5]. Это стимулировало наш интерес к изучению химического состава поверхностных слоев АА с применением метода вторичной ионной масс-спектрометрии (ВИМС), так как он позволяет исследовать распределение состава по глубине от поверхности к объему [6, 7]. В отличие от других методов, используемых для анализа аэрозолей [8], ВИМС выгодно отличается тем, что с его помощью можно регистрировать все основные элементы атмосферных аэрозолей, вызванных эрозией почвы: Si, Al, Ca, Fe, Ti, Mg, Na, K и др.

Хорошо известно, что химический состав тропосферных аэрозолей определяется их

происхождением и различными превращениями под воздействием атмосферных факторов в процессе переноса – температуры, влажности, солнечных лучей и др. Образование континентальных аэрозолей, размер частиц которых составляет несколько микрон, происходит в основном благодаря выветриванию почв и горных пород [1, 2]. Взаимодействие аэрозолей с облаками может сильно влиять на состав водорастворимых соединений в аэрозолях, поскольку аэрозоли подвергаются в среднем 10 циклам конденсации/испарения, в каждом из которых время жизни его составляет 0.5–1 ч [9]. В таких циклах частицы аэрозолей подвергаются воздействию атмосферы с повышенным содержанием влаги. Естественно, что исследование водорастворимых примесей атмосферных аэрозолей привлекает большое внимание [9]. В то же вре-

мя нам неизвестны работы, в которых проводилось бы исследование состава поверхностных слоев аэрозолей после воздействия на них воды. Так, исследование водорастворимой части АА Сибири показало, что в катионный состав входят ионы  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ,  $\text{Mg}^+$  и  $\text{Ca}^{2+}$  [8]. Таким образом, можно предполагать, что содержание указанных элементов в поверхностном слое АА может существенно зависеть от влажности, температуры и времени пребывания частиц в атмосфере.

В данной работе методом ВИМС изучен состав поверхностных слоев атмосферных аэрозолей Байкальского региона, отобранных на станциях Лимнологического института СО РАН в Иркутске, пос. Листвянка и в высокогорном районе Монды. Были исследованы два вида АА: аэрозоли, собранные зимой 1998 г. прокачкой воздуха через фильтр, и

ТАБЛИЦА 1

Характеристика образцов аэрозолей

Атмосферные аэрозоли		Свежевыпавший снег		
Номер образца	Дата сбора	Номер образца	Дата сбора	Объем воды, мл
<i>Иркутск</i>				
1	21–22.01.98			
2	22 23.01.98	231	28 29.10.01	400
3	28 29.01.98	238	1.12.01	245
4	17 18.01.98			
5	26 28.02.98	239	2.12.01	195
6	25 26.02.98	248	3.01.02	350
7	24–25.02.98	252	28.01.02	255
8	22 23.02.98	259	16–17.03.02	400
<i>Листвянка</i>				
16	21 22.01.98			
17	24–25.01.98	115	23.11.01 г.	200
18	20 21.01.98	119	2.12.01 г.	410
19	10–11.02.98	125	30.12.01 г.	350
20	9–10.02.98	129	10–11.01.02 г.	250
21	14 15.02.98	132	28 29.01.02 г.	215
22	18 19.02.98			
<i>Монды</i>				
12	9–12.10.98	57	29.10.01	400
13	16 19.10.98	58	11.11.01	315
14	20 30.11.98	59	21.11.01	400
15	1–5.10.98	60	11.12.01	400
16	19 23.10.98			

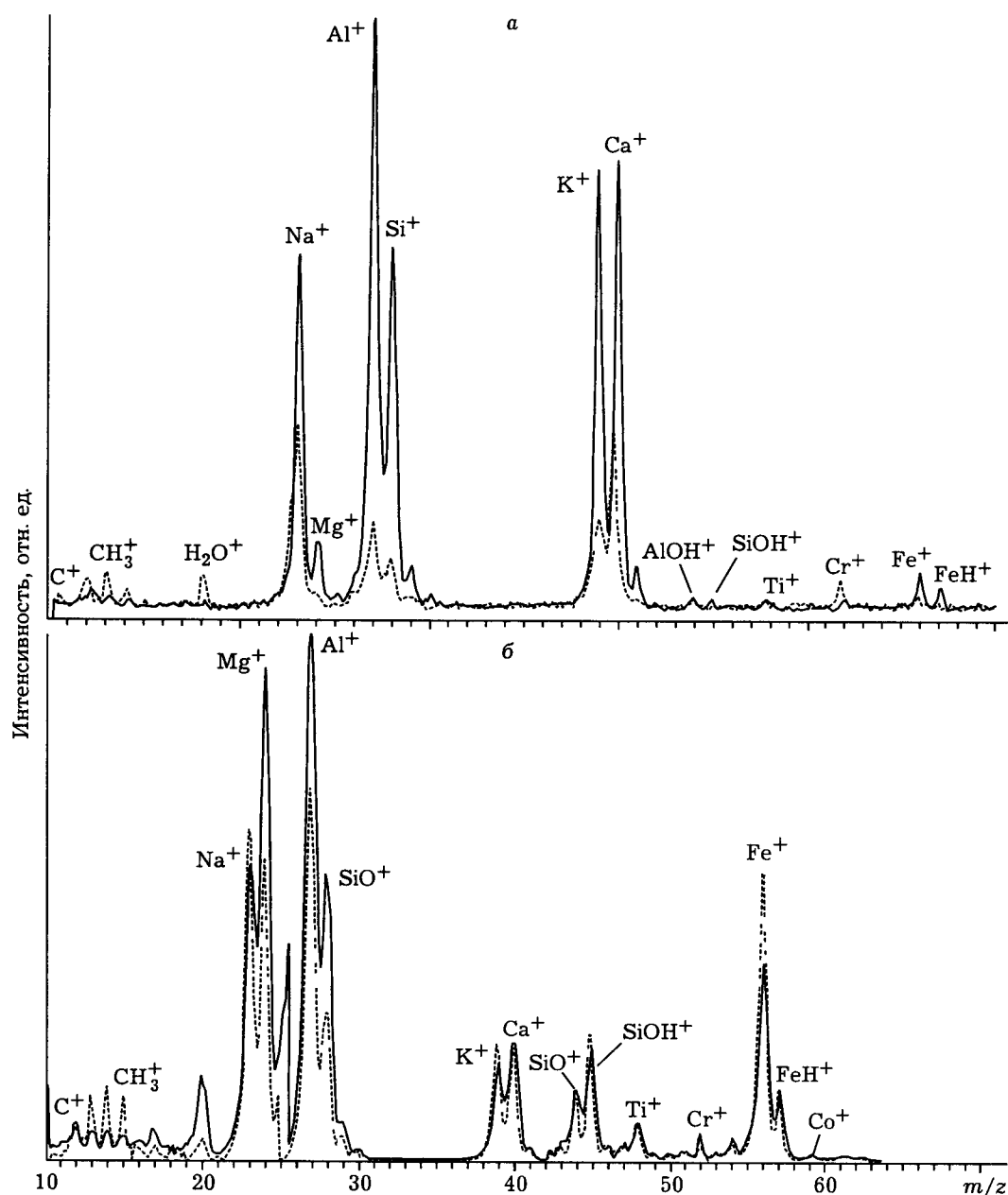


Рис. 1. Масс спектры вторичной ионной эмиссии АА: а - образец № 3, б - образец ААСС № 252 (интенсивность пиков с  $m/z$  10-25 увеличена в 15 раз, с  $m/z$  42-65 в 5 раз); штриховая кривая - спектр 1-го цикла (поверхность), сплошная - спектр 5-го цикла.

аэрозоли, частицы которых улавливались при выпадении снега зимой 2001 г. Такие частицы АА затем собирались на фильтры при прокачке через них растаявшего снега.

#### ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Исследования элементного состава поверхностных слоев выполнены на приборе МС-7201, оснащенный монополюсным масс-анализатором с автоматизированной системой управления, сбора и обработки информации на базе ЭВМ ДВК-3 с интерфейсом КАМАК. Подробно установка и методика исследования описаны в [6]. Отметим, что диаметр первичного ионного пучка, падающего под углом  $45^\circ$  к нормали поверхности держателя, составлял 2 мм, а площадь бомбардируемой поверхности -  $5 \text{ мм}^2$ . Давление остаточных газов не превышало  $2 \cdot 10^{-6}$  Па. Бомбарди-

затором с автоматизированной системой управления, сбора и обработки информации на базе ЭВМ ДВК-3 с интерфейсом КАМАК. Подробно установка и методика исследования описаны в [6]. Отметим, что диаметр первичного ионного пучка, падающего под углом  $45^\circ$  к нормали поверхности держателя, составлял 2 мм, а площадь бомбардируемой поверхности -  $5 \text{ мм}^2$ . Давление остаточных газов не превышало  $2 \cdot 10^{-6}$  Па. Бомбарди-

ТАБЛИЦА 2

Наблюдаемые пики в масс спектрах вторичной ионной эмиссии АА и их идентификация

$m/z$	Ион	Потенциал ионизации, эВ	Обозн	$m/z$	Ион	Потенциал ионизации, эВ	Обозн.
12	$C^+$	11.26	1				
13	$CH^+$	10.6	1				
14	$CH_2^+$	10.396	1				
	$N^+$	14.53		36	$C_3^+$	11.9	
15	$CH_3^+$	9.8	1		$^{36}Ar^+$		
	$NH^+$	13.1					
16	$CH_4^+$	12.98	1				
	$NH_2^+$	11.4	2	38	$C_3H_2^+$		
	$O^+$	13.61	*	39	$K^+$	4.34	*
17	$NH_3^+$	10.15	2		$C_3H_3^+$ цикло	5.8	
	$OH^+$	13.18	**		$AlC^+$		
18	$H_2O^+$	12.61	**	40	$Ar^+$	15.76	
19	$H_3O^+$		**		$C_3H_4^+$	9.83. 10.2.	
	$F^+$	17.4			$Ca^+$	6.11	*
20	$HF^+$	15.77			$SiC^+$	9.2	
	$Ca^{++}$	11.87	*	41	$^{41}K^+$	4.34	*
	$Ar^{++}$	27.63		42	$^{42}Ca^+$	6.11	
23	$Na^+$	5.14	*	43	$AlO^+$	9.5	**
24	$Mg^+$	7.64	*		$^{43}Ca^+$		
	$C_2^+$	11.9		44	$SiO^+$	10.51.	**
	$NaH^+$				$AlOH^+$		**
25	$C_2H^+$	12.2	1		$CO_2^+$	13.79	
	$^{25}Mg^+$	7.64	*		$^{44}Ca^+$		
	$^{24}MgH^+$			45	$SiOH$		
26	$C_2H_2^+$	11.4	1		$Sc$		
	$Mg^+$	7.64	*	48	$Ti^+$	6.82	*
	$CN^+$	14.2			$C_4$		
27	$Al^+$	5.98	*	51	$V^+$	6.74	
	$C_2H_3^+$	9.5	1	52	$Cr$	6.76	*
	$HCN^+$	13.73		53	$^{53}Cr$		
28	$Si^+$	8.15	*	54	$^{54}Fe$		*
	$C_2H_4^+$	10.5	1		$^{54}Cr$		
	$CO^+$	14.01			$Al_2$		**
	$N_2^+$	15.58		55	$Mn$	7.43	
29	$^{29}Si^+$	8.15	*		$AlSi$		
	$C_2H_5^+$	8.38	1	56	$Fe$	7.89	*
	$CHO^+$	9.8			$Si_2$	7.4	**
	$N_2H^+$				$CaO$	6.5	**
	$^{28}SiH^+$			57	$^{57}Fe$		*
30	$^{30}Si$	8.15	*		$FeH$		**
	$NO^+$	9.27	2		$CaOH$		**
	$N_2H_2^+$	9.8			$Si_2H$		
	$COH_2^+$	10.86		58	$Ni$	7.63	*
	$C_2H_6^+$	11.5		59	$Co$	7.87	*
31	$N_2H_3^+$	7.9	2	60	$Ni$	7.63	
	$SiH_3^+$	8.0	*		$SiO_2$	11.7	**
	$P^+$	10.49		61	$Ni$		
	$COH_3^+$	10.72					
32	$N_2H_4^+$	8.74	2	63	$Cu$	7.72	*
	$S$	10.36		64	$TiO$	6.4	**
	$CH_3OH^+$	10.8		65	$Cu$	7.72	*
	$O_2^+$	12.075					

Примечание Обозн см в тексте

ТАБЛИЦА 3

Коэффициенты относительной чувствительности элементов, определенные из анализа эталонных образцов почв

Стандартный образец	Состав	Na	Mg	Al	K	Ca	Ti	Fe
СТ 1а	Эффузивная порода	6.9	4.3	4.1	28.7	4.7	1.5	1.9
ССК-2	Почвы, загрязненные техногенными элементами	4.6	7.0	9.7	46.4	6.3	2.3	3.7
СКР-3	То же	6.1	5.5	11.3	20.3	7.8	1.4	2.0
СГХМ-1	Карбонатно силикатные рыхлые отложения	3.2	2.5	8.1	20.9	3.0	1.4	2.4
СГХМ 2	То же, алюмосиликатные	3.6	5.8	8.7	42.6	10.0	1.5	2.6
СГХМ 3	То же, карбонатно-силикатные	4.1	1.8	8.1	25.7	2.9	2.5	1.4
СГХМ 4	То же, алюмосиликатные	3.9	8.5	10.8	38.4	12.8	1.7	2.6
	<i>Среднее</i>	4.6	5.0	8.7	31.8	6.8	1.76	2.4
	<i>Стандартное отклонение</i>	1.3	2.1	2.1	10.2	3.7	0.45	0.06

ровку проводили ионами аргона с энергией 3 кэВ и плотностью тока  $J = 6 \text{ мкА/см}^2$ .

Образцы АА отбирали в различных местах прокачкой воздуха через фильтры Ватман от одного до трех суток (табл. 1). В Иркутске образцы свежевыпавшего снега собирались в пластиковые тазы, установленные на крыше Лимнологического института, в Мондах – на крыше контейнера, в Листвянке на поверхности утрамбованной площадки. Снег собирали при каждом выпадении осадков. Таяние снега осуществлялось в эмалированных кастрюлях, закрытых крышками, обычно с вечера до утра. Затем измерялся объем растопленной пробы. После этого талая вода прокачивалась через фильтры. При этом твердые частицы оседали на фильтре. Для удобства изложения атмосферные аэрозоли, отобранные таким образом, будем кратко называть образцы ААСС (атмосферные аэрозоли свежевыпавшего снега). Данные по таким образцам также приведены в табл. 1.

Подготовка образцов АА к анализу заключалась в том, что снятую скальпелем с фильтра в виде соскобов часть осадка аэрозолей втирали в подложку из высокочистого индия (99.99999 %). При этом волокон фильтра на индии практически не оставалось. Как показали результаты анализа подложки и образцов фильтра без аэрозолей, такой метод исследования образцов диэлектриков позволяет устранить их зарядку под ионным пучком

и не вносит примесей. Частицы образцов аэрозолей, отобранные со свежевыпавшим снегом, наносились на индиевый держатель в виде отпечатка при плотном прижатии фильтра к поверхности индия.

## РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Исследование поверхностных слоев аэрозолей проводилось посредством циклической регистрации спектров в диапазоне  $m/z = 10 - 120$ . В каждом эксперименте последовательно снималось шесть спектров в указанном диапазоне масс, причем один спектр снимался в течение 170 с. Характерные масс-спектры вторичной ионной эмиссии (ВИЭ) образцов АА и ААСС представлены на рис. 1, а, б. Штриховой линией представлен первый спектр, а сплошной – пятый спектр, наблюдаемый после выхода значений ионных токов на стационарный уровень. Последний спектр соответствует глубине травления ~40 нм. Так как ионные токи элементов на такой глубине выходят на стационарный уровень, можно полагать, что они отвечают объемному содержанию элементов.

Идентификация наблюдаемых в масс-спектрах пиков поясняется в табл. 2, где для каждой величины  $m/z$  указаны возможные ионы и источники их образования.

Несмотря на простоту метода ВИМС, процессы распыления и эмиссии заряженных ча-

стиц, на которых он основан, сложны для теоретического описания, что создает определенные трудности для количественного анализа, особенно многофазных и многокомпонентных материалов. Термодинамическая модель для определения концентрации элемента в многокомпонентной матрице (а именно эта модель позволяет провести наилучшее количественное полуэмпирическое описание) показывает, что логарифм отношения тока вторичных ионов к концентрации элемента пропорционален потенциалу ионизации [10]. Следовательно, приведенные в табл. 3 потенциалы ионизации позволяют провести выборку наиболее вероятных ионов для большинства масс-пиков. Так, например, пик с  $m/z = 27$  соответствует  $Al^+$ , однако на начальной стадии ионного травления в этот пик может вносить вклад ион  $C_2H_3^+$  как фрагмент адсорбированных углеводородов. Аналогичный вывод можно сделать и о пике с  $m/z = 28$ , интенсивность которого в основном обусловлена вкладом кремния, но на начальной стадии бомбардировки может быть заметным вклад иона  $C_2H_4^+$ . Масс-пики достаточно легко идентифицируются практически для всех основных и примесных элементов. Тем не менее есть пики, которые однозначно интерпретировать трудно, например 56-й пик при малой концентрации железа.

Приведем описание принятых в табл. 2 обозначений:

\* Ионы, которые следует отнести за счет распыления основных и примесных элементов АА, так как они наблюдаются при всех временах бомбардировки:  $Si^+$  ( $m/z = 28, 29, 30$ ),  $Ca^+$  (40, 42),  $Al^+$  (27),  $Na^+$  (23),  $Mg^+$  (24, 25),  $K^+$  (39, 41),  $Fe^+$  (54, 56),  $Ti^+$  (48, 46, 47),  $Cr^+$  (52, 50, 53) и  $Co^+$  (59).

\*\* Молекулярные ионы, которые образуются за счет эмиссии фрагментов кристаллической решетки:  $AlO^+$  (43),  $[AlOH^+ + SiO^+]$  (44),  $SiOH^+$  (45),  $[FeH^+ + CaOH^+]$  (57).

1 – Ионы, образующиеся при распылении пучком  $Ag^+$  адсорбированных углеводородов или органических частиц. Характерная особенность поведения таких ионов – быстрый спад интенсивности (ионных токов) из-за быстрого уменьшения концентрации в адсорбированном слое [7]. Здесь следует добавить, что интенсивности ионов  $C_nH_m^+$  уменьшаются

с ростом  $n$ . Действительно, из рис. 1 видно, что интенсивность иона  $C_2H_2^+$  значительно меньше таковой для иона  $CH^+$ . Поэтому вклад таких ионов в интенсивность ионов основных элементов мал, особенно после нескольких секунд ионной бомбардировки. Так, вкладом ионов  $C_2H_3^+$  в пик ионов с  $m/z = 27$  можно пренебречь. Аналогичное рассуждение справедливо и для пиков с  $m/z = 28, 39, 40$  и др.

2 Ионы, которые образуются при бомбардировке азотсодержащих соединений. Необходимо заметить, что масс-спектрометр не имеет достаточного разрешения для разделения ионов, образующихся при распылении углеводородных и азотсодержащих соединений, например  $CH_3^+$  и  $NH^+$  и других, но наличие ионов  $N^+$ ,  $N_nH_m^+$ ,  $NO^+$  в спектрах нельзя исключать, так как в атмосфере в следовых количествах содержатся газы  $NO$ ,  $N_2O$ ,  $NH_3$  [11].

3 – Эмиссия ионов  $COH^+$ ,  $COH_2^+$ ,  $NO^+$  также обусловлена адсорбированными соединениями. Этот вывод следует из быстрого спада ионных токов при бомбардировке (за время записи одного спектра). Интенсивность этих молекулярных ионов быстро падает в процессе бомбардировки. Сравнивая спектры ВИЭ, приведенные на рис. 1, а и б, видно, что интенсивности ионов  $Na$ ,  $K$ ,  $Ca$  и в меньшей степени  $Ti$  и  $Mg$  для образцов АА заметно больше, чем для ААСС (относительно интенсивности ионов  $Al$  и  $Si$ ). Количественный анализ далее покажет, что относительная концентрация указанных элементов в образцах ААСС заметно ниже, чем в АА. Это, несомненно, обусловлено воздействием воды на ААСС в процессе их получения, т. е. вода как бы “вымывает” соединения с этими элементами.

Интенсивность молекулярных ионов, образованных за счет эмиссии фрагментов кристаллической решетки, таких как  $AlO$ ,  $SiO$ ,  $SiOH$ ,  $CaOH$ , по мере травления возрастает, причем сам факт эмиссии оксидных фрагментов позволяет полагать, что аэрозоли представляют собой силикатные и алюмосиликатные соединения. Для образцов ААСС пик  $SiOH$  имеет большую интенсивность, чем пик  $SiO$ . Для образцов АА, за исключением отдельных из них, пик 44, наоборот, больше

ТАБЛИЦА 4

Элементный состав АА, атомная доля, %

Номер образца	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Fe	Al/Si
<i>Листвянка</i>									
17	10.0	1.7	12.2	54.2	1.2	13.1	1.8	5.2	1 : 4.4
18	3.1	2.4	12.4	46.0	1.8	21.0	7.2	5.5	1 : 3.7
19	33.7	1.8	8.0	28.9	10.0	14.5	1.0	2.2	1 : 3.6
20	1.9	2.9	14.5	63.2	1.1	11.4	1.6	3.3	1 : 4.3
21	7.9	2.9	13.1	39.1	2.8	26.4	2.8	4.2	1 : 3
22	10.1	2.7	40.3	31.5	2.0	6.1	0	6.3	1 : 0.8
23	5.7	2.1	19.3	54.8	1.8	13.4	0.6	2.0	1 : 2.8
<i>Иркутск</i>									
1	14.9	2.5	12.5	28.9	6.5	24.7	2.7	7.1	1 : 2.3
2	3.5	2.3	9.4	61.0	2.0	15.5	1.5	4.6	1 : 6.4
3	6.6	3.8	9.6	54.5	1.3	23.2	1.1	1.9	1 : 5.6
4	8.3	2.9	10.5	48.1	3.3	20.5	1.8	4.5	1 : 3.3
5	18.8	3.7	31.1	35.2	2.6	6.9	0.4	1.1	1 : 1.1
6	11.1	1.9	10.8	59.4	2.2	11.0	0.8	2.7	1 : 5.5
7	6.4	3.8	21.2	62.0	0.1	2.5	0.6	3.6	1 : 2.9
8	10.1	2.8	14.6	49.3	4.1	14.1	0.5	4.4	1 : 3.4
<i>Монды</i>									
12	5.1	3.7	13.4	55.3	2.3	15.5	2.5	2.1	1 : 4.1
13	19.1	2.4	7.6	19.5	10.8	29.3	2.0	9.3	1 : 2.6
14	9.8	3.2	23.7	26.6	4.9	23.4	4.3	4.0	1 : 1.1
15	4.7	2.0	7.7	28.8	1.9	36.5	0.1	18.4	1 : 3.7
16	1.5	3.8	14	70.6	1.8	2.3	1.1	4.8	1 : 5

пика 45. Полагаем, что воздействие воды на алюмосиликаты может приводить к образованию гидроалюмосиликатов.

Используемая в работе методика проведения количественного анализа основана на том, что ток вторичных ионов  $i$ -го элемента  $I_i$  пропорционален концентрации  $C_i$  и его коэффициенту относительной чувствительности  $\gamma_i$ :

$$I_i = k\gamma_i C_i \quad (1)$$

Коэффициенты  $\gamma_i$  определялись с использованием этой же формулы, но из результатов анализа эталонных материалов с известной концентрацией. Относительная концентрация элемента с  $i$ -й массой определялась из соотношения

$$C_i = \frac{C_i^* \cdot 100}{1 + \sum C_i^*} (\%) \quad (2)$$

где  $C_i^* = (I_i / I_{Si}) / \gamma_i$ ,  $I_i$  и  $I_{Si}$  — ионные токи элемента с  $i$ -й массой и массой кремния ( $m/z = 28$ ) соответственно, поскольку при расчете относительных концентраций  $\gamma_i$  для кремния принят равным 1. Относительная концентрация Fe определялась из интенсивности пика  $m/z = 56$  с учетом вклада ионов  $Si_2^+$  и  $CaO^+$ :  $I(Fe^+) = I(m/z = 56) - 0.007I(28) - 0.002I(40)$ , где  $I(28)$ ,  $I(40)$  — токи соответствующих масс, а коэффициенты при них определялись из измерений вторичной ионной эмиссии  $SiO_2$  и  $CaO$ . Подчеркнем, что величина поправки обычно лежит в пределах ошибки.

В качестве эталонов использовались стандартные государственные образцы почв: СГХМ-1, СГХМ-2, СГХМ-3, СГХМ-4, ССК-2, СКР-3, СТ-1А [12]. Коэффициенты относительной чувствительности для указанных стандартов почв приведены в табл. 3. Там же дана и краткая характеристика используемых почв.

Так, стандарты СГХМ-1 и СГХМ-3 представляют рыхлые карбонатно-силикатные отложения, а СГХМ-2 и СГХМ-4 – рыхлые алюмосиликатные отложения. Естественно, что при анализе состава АА подобрать эталонный материал, идеально соответствующий исследуемым аэрозолям, невозможно. Поэтому в качестве первого приближения для количественного анализа нами использованы значения коэффициентов относительной чувствительности, усредненные по всем эталонным образцам. Такое приближение позволяет провести качественное сравнение химического состава поверхностных слоев (табл. 4, 5). Видно, что для образцов АА, отобранных в разные дни, характерен большой разброс относительных концентраций по Na, K, Ca и Ti, а для образцов ААСС такого разброса нет. Более того, значения концентраций этих элементов в образцах ААСС заметно меньше, чем в атмосферных аэрозолях.

Естественно полагать, что эти эффекты вызваны воздействием воды, как бы “вымыванием” элементов. Отсюда следует, что большой разброс концентраций Na, K, Ca в АА обусловлен, по-видимому, различным воздействием атмосферной влаги на эти образцы и, следовательно, зависимостью от времени пребывания АА в атмосфере. Действительно, если сравнить образцы, например, № 1 и 2 или 13 и 15, или 18 и 19, видно, что уменьшение или увеличение относительной концентрации натрия и калия происходит синхронно.

В табл. 6 приведен усредненный за несколько дней состав образцов АА и ААСС, а также среднеземной состав почвы. Анализ этих данных показывает, что по сравнению со среднеземным АА содержат повышенные количества Na, Ca и Ti. В то же время для ААСС, наоборот, характерно пониженное содержание Na, K и Ca. Следует отметить, что для

ТАБЛИЦА 5

Элементный состав АА, отн. атомная доля, %

Номер образца	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Fe	Co
<i>Листвянка</i>										
Л115	2.38	3.43	18.1	69	1.72	2.62	0.78	0	2.43	
Л119	1.02	1.95	20	70	0.94	3.08	1.19	0	2.01	
Л125	1.02	1.54	18.5	70	1.21	3.49	1.51	0	2.91	
Л129	1.05	1.59	17.4	72	1.05	2.87	1.35	0	2.41	
Л132	1.05	1.58	19	72	0.84	2.64	0.82	0	2.16	
<i>Среднее</i>	1.3	2.02	18.6	70	1.15	2.94	1.13	0	2.38	
<i>Иркутск</i>										
231	2.7	5.6	15	64.7	3.1	2.6	0.5	0.01	5.8	
238	2.1	1.6	14.5	76.8	0.8	1.2	0.8	0.02	3.7	
239	2.7	3.5	13.2	70.0	1.8	3.4	0.6	0.02	4.7	0.01
248	0.5	1.6	13.0	78.8	0.8	1.4	0.7	0.01	3.2	
252	1.0	1.4	20.1	67.1	0.7	3.9	0.8	0.04	3.9	0.01
259	2.6	3.6	12.3	71.0	0.5	3.6	0.75	0.03	5.6	0.001
<i>Среднее</i>	1.9	2.9	14.7	71.4	1.3	2.7	0.7	0.02	4.4	
<i>Монды</i>										
57	1.6	3.4	16	67.1	2.3	4.4	0.8	0.07	4.2	0.1
58	9.9	3.0	19.1	45.5	1.9	6.2	7.7	0.3	6.2	
59	1.5	5.2	13.7	64.3	3.1	4.5	1.8	0.02	5.7	0.03
60	1.0	5.9	14	65.6	3.4	3.0	1.9	1.4	3.5	0.15
<i>Среднее</i>	1.4	4.8	14.6	65.7	2.9	4.0	1.5	0.5	4.5	0.09



ТАБЛИЦА 6

Элементный состав образцов АА и ААСС, полученных усреднением данных, представленных в табл. 4 и 5

Образец	Na	Mg	Al	Si	K	Ca	Ti	Cr	Fe
<i>Листвянка</i>									
АА	10.3	2.6	17.1	45.4	3.0	15.1	2.1		4.1
ААСС	1.3	2.02	18.6	7.0	1.1	2.90	1.1	0	2.4
<i>Иркутск</i>									
АА	9.4	2.8	15.7	50.7	2.6	14.0	1.0		3.7
ААСС	1.9	2.9	14.7	71.4	1.3	2.7	0.7	0.02	4.4
<i>Монды</i>									
АА	7.4	3.1	13.5	41.8	4.0	20.3	2.1	0.3	7.4
ААСС	1.4	4.8	14.6	65.7	2.9	4.0	1.5	0.5	4.5
<i>Кларк</i>	6.4	6.0	17.0	56.6	3.7	5.1	0.5		4.6

всех образцов наблюдается повышенная концентрация Ti и пониженная концентрация Mg (см. табл. 6).

Необходимо подчеркнуть, что химический состав поверхности образцов АА и ААСС для всех районов сбора (Иркутск, Листвянка и Монды) в пределах ошибки неразличим, хотя Иркутск это индустриальный район, а Монды – чистый горный район, расположенный на высоте более 2000 м. По-видимому, это объясняется тем, что отбор проб выполнен зимой, при наличии снежного покрова, и источник аэрозолей не локализован вблизи указанных мест.

#### ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Воздействие воды приводит как бы к «вымыванию» Na, Ca и Ti с поверхностных слоев АА и образованию гидроалюмосиликатов. Такой фактор воздействия воды позволяет полагать, что большой разброс концентраций элементов в образцах АА обусловлен воздействием на них атмосферной влаги, которое зависит от времени пребывания аэрозолей в атмосфере.

2. Усредненный за несколько дней состав поверхностных слоев зимних атмосферных аэрозолей Байкальского региона (Иркутск, Листвянка, Монды) не зависит от места сбо-

ра. От среднеземного такой состав отличается повышенным содержанием Na, Ca и Ti.

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке Сибирского Отделения РАН, Интеграционный проект «Аэрозоли Сибири-2», и Министерства образования (грант № Е00 5.0 182).

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- 1 В. А. Исидоров, Экологическая химия, Химиздат, Санкт-Петербург, 2001, с. 304.
- 2 Л. С. Ивлев, Химический состав и структура атмосферных аэрозолей, Изд-во ЛГУ, Ленинград, 1982, с. 366.
- 3 К. I. Zamaraev, M. I. Khramov, V. N. Parmon, *Catal. Rev.-Sci. Eng.*, 36 (1994) 617.
- 4 V. N. Parmon, *Colloids and Surfaces*, 151 (1999) 351.
- 5 D. F. Ollis and A. L. Pruden, *Heterogeneous Atmospheric Chemistry*, in D. R. Schryer (Ed.), American Geophysical Union, Washington, DC, 1982.
- 6 V. P. Ivanov, D. I. Kochubey, K. P. Kutzenogii, N. S. Bufetov, *J. Ecol. Chem.*, 4 (1993) 235; *React. Kinet. Catal. Lett.*, 64 (1998) 97.
- 7 В. П. Иванов, С. Н. Трухан, Д. И. Кочубей и др., *Химия в интересах устойчивого развития*, 10, 5 (2001) 593.
- 8 К. П. Куценогий, П. К. Куценогий, Там же, 5 (1997) 457.
- 9 P. Hoffman, A. N. Dedik, F. Deutch et al., *Atmospheric Environ.*, 31, 17 (1995) 2777.
- 10 Г. Вернер, в кн.: Электронная и ионная спектроскопия твердых тел, Мир, Москва, 1981, с. 345.
- 11 В. Н. Пармон, В. С. Захаренко, *Химия в интересах устойчивого развития*, 9 (2001) 461.
- 12 Н. В. Арнаутов, Стандартные образцы химического состава природных минеральных веществ, изд. ИГиГ СО АН СССР, Новосибирск, 1990.