

УДК 551.510.04:551.577:550.42:546.027

Ю.К. Васильчук¹, Н.А. Буданцева², Дж.Ю. Васильчук³, И.Д. Ерёмкина⁴, Л.Б. Блудушкина⁵**ВАРИАЦИИ ЗНАЧЕНИЙ $\delta^{18}\text{O}$ И СОДЕРЖАНИЕ ВОДОРАСТВОРИМЫХ СОЛЕЙ В АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКАХ МОСКВЫ В 2014–2016 ГГ.**

В течение 2014–2016 гг. на Метеорологической обсерватории МГУ были отобраны все случаи выпадения осадков в 2014 г. – 101 проба, 2015 г. – 140 проб, 2016 г. – 154 пробы. Определялись такие показатели, как количество осадков, продолжительность их выпадения, температура приземного слоя воздуха, pH, содержание макрокомпонентов, изотопный состав кислорода осадков. Распределение изотопного состава осадков в Москве, наблюдаемое на протяжении 2014–2016 гг., имеет синусоидальный вид и хорошо коррелирует с изменением температуры приземного слоя воздуха. В сезонном ходе среднемесячных значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках наблюдается их закономерное увеличение с января по май–июль. В течение рассматриваемого 3-летнего периода самые изотопически легкие осадки выпадали в январе, наиболее изотопически тяжелые – в летние месяцы. Коэффициент корреляции изотопного состава с температурой воздуха в январе составил 0,96, в июне–августе – 0,99. Аномально изотопно-тяжелые осадки, выпадавшие в ноябре 2014 г., объясняются не только более высокой температурой воздуха, но и изменением движения фронта воздушных масс. Минерализация осадков за исследуемый период была наиболее высокой в 2014 г., что обусловлено в основном их малым количеством. В более влажном 2016 г. средние значения минерализации были почти в 2,5 раза ниже, чем в 2014–2015 гг. Преобладающими ионами в осадках в 2014–2016 гг. были хлор и кальций. Максимальные значения минерализации и концентрации ионов были отмечены с марта по май.

Ключевые слова: химический состав, ионы, стабильные изотопы, температура воздуха

Введение. Глобальные и региональные вариации стабильных изотопов кислорода и водорода служат хорошими индикаторами в гидрологических, океанографических, метеорологических, криолитологических и гляциологических исследованиях.

С целью выявления глобальных вариаций стабильных изотопов кислорода и водорода в 1961 г. МАГАТЭ (Международное агентство по атомной энергии, в англоязычной литературе IAEA – International Atomic Energy Agency) и ВМО (Всемирная метеорологическая организация) организовали отбор осадков на метеостанциях в разных районах мира и измерение в них изотопного состава кислорода и водорода в лаборатории, расположенной в центральном здании МАГАТЭ в Вене.

Так началась программа IAEA/WMO Isotopes-in-Precipitation Network, которая в 1995 г. получила название GNIP (Global Network for Isotopes in Precipitation) и является на сегодняшний день крупнейшей и наиболее успешной среди долгосрочных научных программ в мире. На сегодняшний день сеть станций GNIP опирается на станции ВМО–МАГАТЭ и национальную метеорологическую сеть. В общей сложности более чем за 50 лет работы программы по изучению изотопного состава осадков в ней участвовало 900 станций.

В 2007 г. МАГАТЭ образована программа WISER (Water Isotope System for Data Analysis, Visualization and Electronic Retrieval), которая представляет собой электронную базу данных по изотопному составу атмосферных осадков, поверхностных и подземных вод, растений и обобщает изотопные данные, полученные по станциям всего мира, в том числе и по России.

Сейчас анализ изотопов водорода и кислорода атмосферных осадков применяется для изучения атмосферной циркуляции, изменения климата, а также для палеоклиматических и экологических исследований. Систематический сбор и анализ осадков является необходимым условием получения общей картины распределения изотопов на земном шаре и особенностей их вариаций в годовом цикле [Васильчук и др., 2013].

База данных GNIP содержит изотопные определения как на среднемесячной основе, так и по каждому отдельному событию выпадения осадков. В последнее десятилетие опубликованы несколько обзоров, посвященных полувековым наблюдениям за характером изотопных вариаций в ряде ведущих метеорологических станций ВМО–МАГАТЭ. Это прежде всего наблюдения в Вене, Кракове, Любляне и др.

¹ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, проф., докт. геол.-минерал. н.; e-mail: vasilch@geol.msu.ru

² Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, ст. науч. с., канд. геогр. н.; e-mail: nadin.budanceva@mail.ru

³ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, аспирантка; e-mail: jessica.vasilchuk@gmail.com

⁴ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, вед. науч. с., канд. геогр. н.; e-mail: meteo@rambler.ru

⁵ Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова, географический факультет, кафедра геохимии ландшафтов и географии почв, мл. науч. с.; e-mail: bludushkina19@mail.ru

Измерения, выполненные в Любляне, продемонстрировали, что за 2007–2010 гг. вариации значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках составили 9,87‰. Самое высокое из них наблюдалось в августе 2007 г. (–4,65‰), а самое низкое – в январе 2009 г. (–14,52‰). Было показано, что изотопный состав осадков связан с характером атмосферной циркуляции. Предложена математическая модель, основанная на линейной зависимости значений $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ и средневзвешенного количества осадков, обусловленного элементарными механизмами циркуляции воздуха. Модель позволяет оценить средние значения $\delta^2\text{H}$ и $\delta^{18}\text{O}$ и их стандартное отклонение для осадков, образующихся при различных режимах атмосферной циркуляции, что важно для понимания климатических изменений [Vreča et al., 2014; Brenčič et al., 2015].

Б. Хагер и У. Фельше [Hager, Foelsche, 2015] усреднили среднемесячные изотопные данные по осадкам по сети австрийских метеостанций за 30 лет – с 1973 по 2002 г. Показано, что вариации значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках составляют от 6,3 до 8,0‰ в течение года. Так, в осадках Граца они составили 8,0‰: самое высокое значение $\delta^{18}\text{O}$ наблюдалось в июле (–6,4‰), а самое низкое – в декабре (–14,4‰). Колебания значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках Куфштайна (Тироль) составили 7,0‰: от –7,5‰ в августе до –14,5‰ в ноябре; в осадках Зальцбурга – 6,3‰ (от –7,5‰ в августе до –13,8‰ в январе) и в осадках Вены – 7,2‰ (от –6,5‰ в августе до –13,7‰ в декабре). М. Дулински с соавторами выполнили обобщение изотопных наблюдений в Кракове на метеостанции, входящей в сеть МАГАТЭ, за 44 года – с 1975 по 2019 г. Колебания значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках составили 6,8‰: самое высокое наблюдалось в июне (–6,8‰), а самое низкое – в феврале (–13,6‰) [Duliński et al., 2019].

Исследования изотопного состава атмосферных осадков европейской территории России в 1981–1983 гг. были выполнены сотрудниками Института водных проблем АН СССР [Брезгунов и др., 1987; Ферронский, Поляков, 2009]. На 22 метеостанциях был организован отбор проб месячных сумм атмосферных осадков для определения концентраций дейтерия, кислорода-18 и трития. Анализ распределения значений изотопного состава осадков позволил выявить закономерность уменьшения среднегодовых значений с юго-запада на северо-восток территории [Брезгунов и др., 1987]. На фоне общего уменьшения концентрации $\delta^{18}\text{O}$ и $\delta^2\text{H}$ в северо-восточном направлении в годовых осадках наблюдается довольно крутой изгиб изолиний изотопного состава от субмеридионального направления в западных районах до субширотного на востоке, что особенно явно прослеживается для осадков зимнего сезона. Полученная картина положения изолиний зимой была объяснена В.С. Брезгуновым с соавторами вторжением холодных воздушных масс из Сибири и Арктики на территорию Восточной Европы, приводящим к интенсивному выпадению осадков и, как следствие, уменьшению концентраций тяжелых изотопов в оставшейся влаге [Брезгунов и др., 1987].

Выполненные исследования изотопного состава атмосферных осадков, отобранных в 2016 г. Н.С. Малыгиной с соавторами на территории Алтая, показали существенное варьирование индивидуальных (–28,12...+2,78‰) и средневзвешенных (от –5,6‰ в сентябре до –22,4‰ в январе) значений $\delta^{18}\text{O}$ [Малыгина и др., 2019]. Для полярных станций севера России выполнены наблюдения за вариациями $\delta^{18}\text{O}$ в зимние месяцы (с октября по апрель): а) полярная станция Кренкеля (Земля Франца-Иосифа) – от –16,1 до –29,5‰; б) Амдерма – от –14,4 до –21,2‰; в) Дудинка – от –15,9 до –23,6‰ [Environmental Isotope..., 1994]. При этом показана удовлетворительная корреляция между среднемесячными зимними температурами воздуха и значениями $\delta^{18}\text{O}$ в осадках. Показано, что экстремально низкие значения изотопного состава в осенние месяцы обусловлены внезапными вторжениями арктических воздушных масс.

Для заполнения пробела изотопных измерений метеосадков на европейской территории России в 2014 г. в лаборатории стабильных изотопов кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ имени М.В. Ломоносова начаты систематические изотопные измерения всех выпадающих осадков юго-запада Москвы. Они включены в 2019 г. МАГАТЭ в сеть постоянных наблюдений.

Материалы и методы исследований. Отбор проб осадков и определение их химического состава проводились в Метеорологической обсерватории МГУ имени М.В. Ломоносова (МО МГУ). Обсерватория расположена на территории Воробьевых гор. В силу более высокого гипсометрического расположения район хорошо проветривается, отсутствуют крупные промышленные объекты и транспортные магистрали.

Исследование выполнено на основе отбора ежедневных единичных проб, т. е. каждого случая дождя, снегопада или смешанных осадков с начала выпадения до его окончания в текущие или смежные сутки. Осадки отбирались с помощью винипластовой воронки размером 80×80 см, расположенной на высоте 2 м от поверхности земли. Сбор дождевой воды под воронкой производился в белое пластмассовое ведро. Зимой, после окончания снегопада, снег из воронки собирался пластмассовым совком в ведро для оттаивания при комнатной температуре. Наблюдения проводились круглосуточно.

В течение 2014–2016 гг. были отобраны все случаи выпадения осадков в 2014-м – 101 проба, 2015-м – 140 проб, 2016-м – 154 пробы. Определялись такие показатели, как температура воздуха, количество осадков и продолжительность их выпадения, температура приземного слоя воздуха, относительная влажность воздуха, pH, содержание макрокомпонентов. В каждой пробе оценивалась концентрация анионов: сульфатов (SO_4^{2-}), гидрокарбонатов (HCO_3^-), хлоридов (Cl^-), нитратов (NO_3^-) и катионов: кальция (Ca^{2+}), магния (Mg^{2+}), натрия (Na^+), калия (K^+) и аммония (NH_4^+).

Содержание HCO_3^- определялось титрованием с соляной кислотой сразу после отбора проб, это связано с быстрым изменением концентрации гидрокарбонат-иона во времени. Концентрации остальных катионов и анионов определяли методом ионной хроматографии на приборе ДжетХром (Портлаб, РФ).

Во всех отобранных пробах были определены значения $\delta^{18}\text{O}$. Содержание кислорода-18 (выраженное в значениях $\delta^{18}\text{O}$) определялось в лаборатории стабильных изотопов кафедры геохимии ландшафтов и географии почв географического факультета МГУ на масс-спектрометре Delta-V Plus, оснащенном автоматическим пробоотборником PAL и интерфейсом GasBench II (Thermo Scientific).

Анализ проводился методом изотопного уравнивания с CO_2 . При измерении и калибровке результатов использовались международные стандарты МАГАТЭ (V-SMOW, V-SLAP, GISP и GRES). Средняя точность измерений составила 0,1‰.

Результаты исследований и их обсуждение.

Изотопный состав осадков в 2014 г. Величины $\delta^{18}\text{O}$ изменялись от $-26,29\text{‰}$ в январе до $-0,09\text{‰}$ в мае. В общем тренде среднемесячных значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках наблюдается их закономерное увеличение в период с января ($-17,7\text{‰}$) по июль ($-5,05\text{‰}$) и уменьшение с июля ($-5,05\text{‰}$) по декабрь ($-15,86\text{‰}$) (табл.), однако, не монотонное, а с локальными осцилляциями разной амплитуды, совпадающими с дневными температурными изменениями приземного слоя воздуха: пики максимальных и минимальных значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках совпадают с температурными экстремумами: чем выше температура, тем более тяжелый изотопный состав осадков (рис. 1).

На фоне повышения средних значений температуры воздуха с $-4,6^\circ\text{C}$ в январе до $+13,2^\circ\text{C}$ в мае значения $\delta^{18}\text{O}$ в осадках становятся более тяжелыми (от $-17,7\text{‰}$ в январе до $-6,6\text{‰}$ в мае) и в июле

достигают максимальных значений $-5,05\text{‰}$ при наблюдаемой максимальной среднемесячной температуре $+21,1^\circ\text{C}$ [Чижова и др., 2017а, б].

С июля по декабрь с уменьшением среднемесячной температуры от $+21,1$ до $-2,6^\circ\text{C}$ наблюдается закономерное уменьшение значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках от $-5,05$ до $-15,86\text{‰}$ (см. табл.). С августа по ноябрь значения меняются плавно и незначительно (от $-8,39$ до $-9,23\text{‰}$), а с ноября по декабрь – достаточно резко от $-8,6$ до $-15,86\text{‰}$. Июнь можно считать аномальным периодом, т. к. в этот месяц нарушается общая зависимость изотопного состава осадков и температуры воздуха: на фоне повышения температуры с мая по июнь на $0,8^\circ\text{C}$ изотопный состав осадков становится более легким (на $-2,3\text{‰}$), а не тяжелым (рис. 2).

Изотопный состав осадков в 2015 г. Значения $\delta^{18}\text{O}$ изменялись от $-25,63\text{‰}$ в декабре до $-0,03\text{‰}$ в конце мае (см. рис. 1). Осадки с наибольшими значениями $\delta^{18}\text{O}$ (от -2 до 0‰) выпадали в мае.

Среднемесячная температура приземного слоя воздуха повышалась с $-3,5^\circ\text{C}$ (январь) до $17,4^\circ\text{C}$ (июнь), а изотопный состав осадков при этом увеличился с $-14,48$ до $-5,92\text{‰}$. С июня по сентябрь среднемесячная температура плавно уменьшалась с $17,4$ до $13,1^\circ\text{C}$, что сопровождалось также плавным уменьшением значений изотопного состава осадков с $-5,92$ до $-8,82\text{‰}$. С сентября по декабрь наблюдались более резкие температурные перепады (с $13,1$ до $1,3^\circ\text{C}$), что также отражалось на более резких изменениях среднемесячных значений изотопного состава осадков: он становился более легким на $-4,2\text{‰}$ (см.: рис. 2, табл.).

Изотопный состав осадков в 2016 г. Величины $\delta^{18}\text{O}$ изменялись от $-30,36\text{‰}$ в январе до $1,80\text{‰}$ в конце апреля (см. рис. 1). В общем тренде средних значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках 2016 г. наблюдалось их закономерное увеличение с января по июль (от $-22,67$ до $-6,2\text{‰}$), совпадающее с дневными изменениями температуры приземного слоя воздуха (см. рис. 1).

Таблица

Среднемесячные значения $\delta^{18}\text{O}$ осадков и температур приземного слоя воздуха

2014 г.			2015 г.		2016 г.	
Месяц	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	T, °C	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	T, °C	$\delta^{18}\text{O}$, ‰	T, °C
Январь	-17,71	-4,6	-14,48	-3,5	-22,67	-8,7
Февраль	-14,70	-0,6	-16,40	-2,3	-14,92	0,3
Март	-12,89	-0,5	-13,83	-0,4	-12,78	0,8
Апрель	-9,46	6,6	-12,05	3,9	-8,06	8,2
Май	-6,60	13,2	-6,23	12,9	-8,43	13,1
Июнь	-8,98	14,0	-5,92	17,4	-7,18	15,5
Июль	-5,05	21,1	-6,91	17,3	-6,20	20,1
Август	-8,39	17,5	-7,46	16,4	-8,22	19,0
Сентябрь	-8,73	12,2	-8,82	13,1	-12,09	10,4
Октябрь	-9,23	5,7	-11,88	3,7	-14,12	3,5
Ноябрь	-8,60	3,9	-15,44	1,5	-16,99	-2,2
Декабрь	-15,86	-2,6	-13,02	1,3	-15,16	-4,8

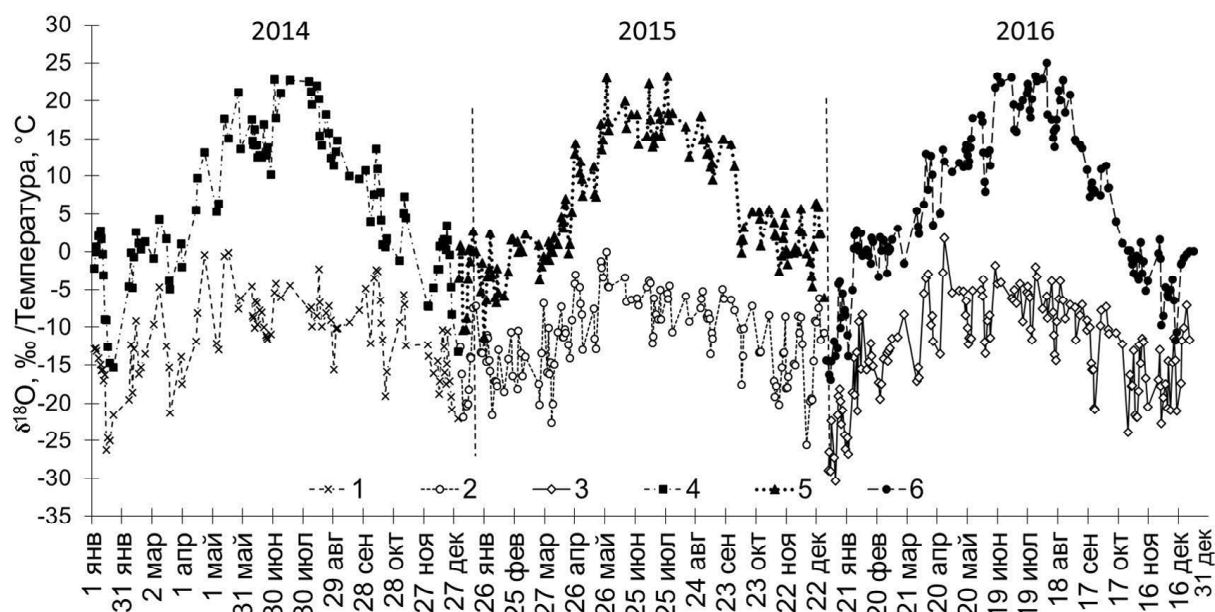


Рис. 1. Сопоставление годового хода значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках и температуры воздуха в 2014–2016 гг., метеорологическая обсерватория МГУ имени М.В. Ломоносова. 1–3 – значения $\delta^{18}\text{O}$: 1 – 2014 г., 2 – 2015 г., 3 – 2016 г.; 4–6 – температура воздуха: 4 – 2014 г., 5 – 2015 г., 6 – 2016 г.

Fig. 1. Correlation of the annual variations of $\delta^{18}\text{O}$ values in precipitation and air temperature during 2014–2016, Meteorological Observatory of the Lomonosov Moscow State University. 1–3 – $\delta^{18}\text{O}$ values: 1 – 2014, 2 – 2015, 3 – 2016; 4–6 – air temperature: 4 – 2014, 5 – 2015, 6 – 2016

Средние значения температуры воздуха и $\delta^{18}\text{O}$ в осадках (‰) достигли максимальных значений в июле (+20,1°C и –6,2‰, соответственно), а затем, в осенние и зимние месяцы наблюдалось закономерное уменьшение температуры (от +10,4°C в сентябре

до –4,8°C в ноябре) и $\delta^{18}\text{O}$ (от –12,09‰ в сентябре до –16,99‰ в ноябре) (см. рис. 2).

Общая минерализация осадков в Москве в 2014 г.

Установлено, что по годовому количеству осадков 2013 г. был самым «влажным» (1015,8 мм), а

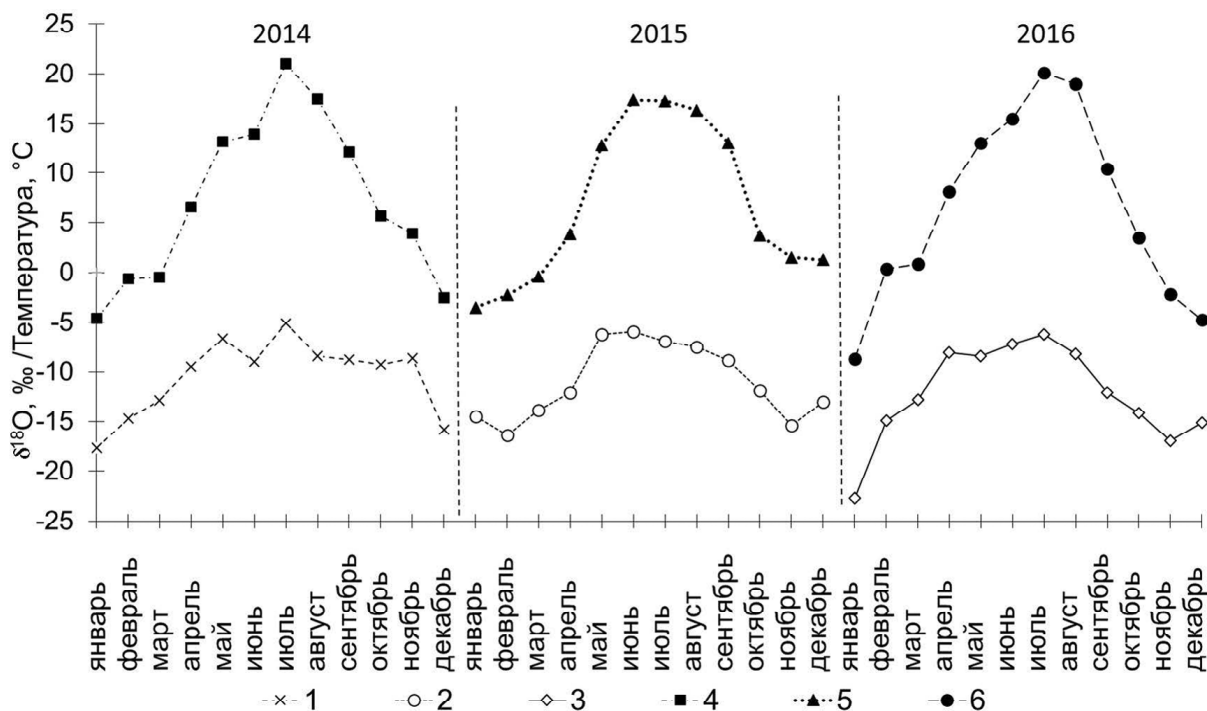


Рис. 2. Среднемесячные значения температуры воздуха и $\delta^{18}\text{O}$ в осадках в 2014, 2015 и 2016 гг. (условные обозначения см. рис. 1)

Fig. 2. Monthly mean air temperatures and $\delta^{18}\text{O}$ values in precipitation in 2014, 2015 and 2016 (for legend see Fig. 1)

2014 г. – самым «сухим» (477,5 мм) в 1980–2015 гг. Годовое и средние сезонные значения минерализации осадков в 2014 г. выше, чем соответствующие многолетние значения, и намного выше, чем в предыдущем «влажном» 2013 г. По сравнению с 2013 г. средние концентрации всех ионов выше, а концентрации хлоридов за теплые и холодные месяцы 2014 г. – максимальные за весь период наблюдений с 1980 г. [Эколого-климатические..., 2015].

Годовой ход минерализации в 2014 г. близок к многолетнему. Характерный весенний максимум гораздо выше многолетнего из-за того, что в феврале, марте и апреле 2014 г. осадков выпало в 2 раза меньше нормы, и большинство проб в эти месяцы были очень загрязнены.

Кроме этого, проявился максимум в июле, в котором выпало всего 5,9 мм осадков (4 пробы) при норме 91 мм. Среднее значение минерализации в марте 67,7 мг/л – самое высокое (рис. 3А). Распределение минерализации проб по грациям загрязненности осадков в 2014 г. очень похоже на многолетнее. Ввиду того что осадков было мало, чистых проб с минерализацией до 20 мг/л было несколько меньше, чем по многолетним данным, а загрязненных – больше. Причем проб с минерализацией >100 мг/л было в 2 раза больше (8 эпизодов), чем обычно (две–четыре пробы в год), больше было только в жарком и дымном 2010 г. (11 эпизодов).

Общая минерализация индивидуальных осадков в Москве в 2014 г. варьировала от 3,2 до 229 мг/л,

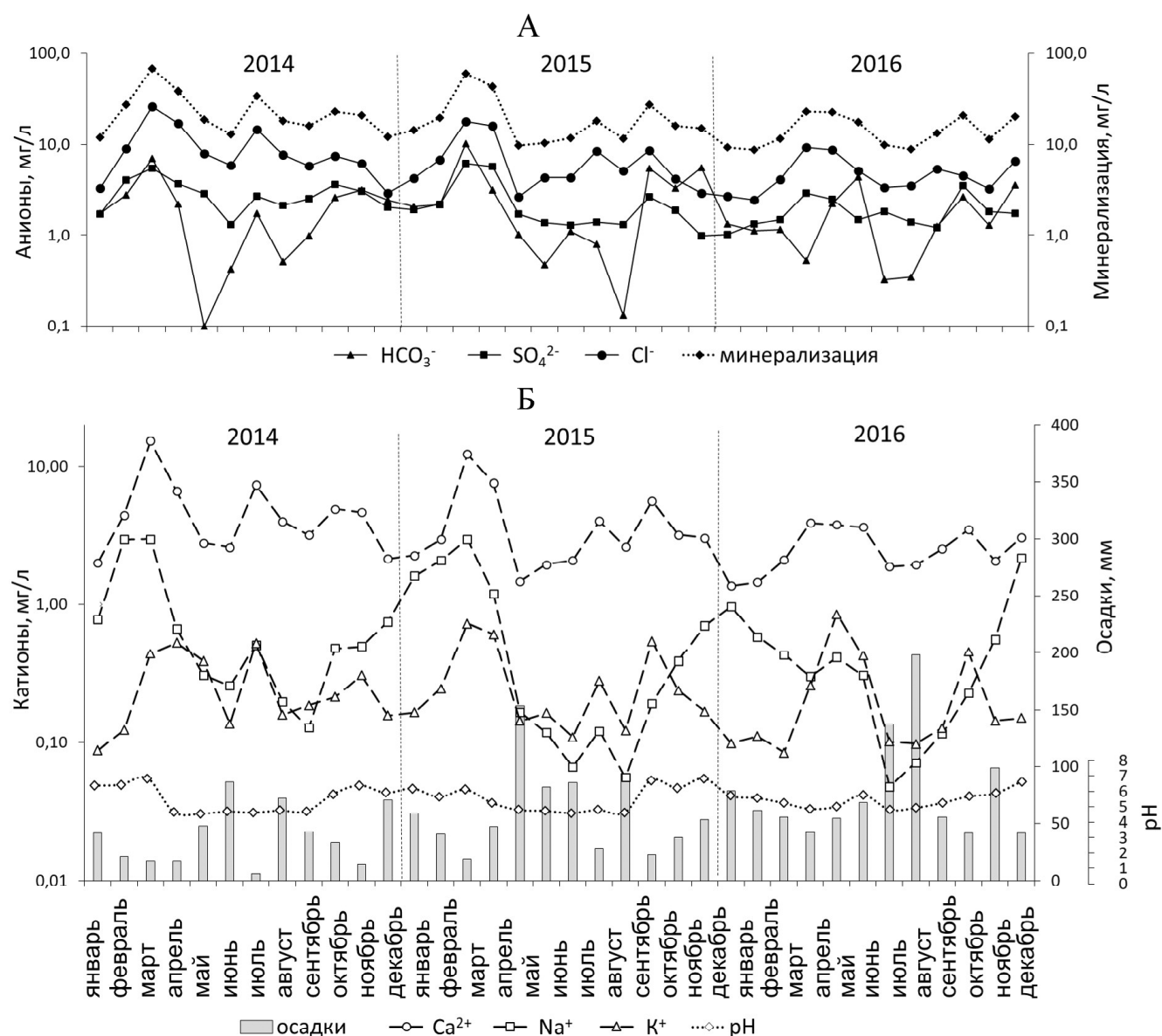


Рис. 3. Среднемесячные значения концентраций ионов в осадках: А – анионов; Б – катионов; pH и минерализация осадков в 2014–2016 гг.

Fig. 3. Monthly mean concentrations of ions in precipitation: А – anions; Б – cations; pH and total mineral content of precipitation during 2014–2016

максимальные значения отмечались с марта по конец мая. Средние величины общей минерализации индивидуальных осадков в Москве в 2014 г. варьировали от 12 мг/л в январе до 67,7 мг/л в марте. Преобладающими макроэлементами были хлор и кальций, в некоторых случаях выявлялись повышенные значения сульфат-иона (см. рис. 3А, Б).

Общая минерализация осадков в Москве в 2015 г. варьировала от 3,5 мг/л до 268,5 мг/л, максимальные значения отмечались в осадках марта и апреля (когда выпадали отдельные дожди с минерализацией проб до 145–175 мг/л), во все остальные месяцы года преобладали осадки с минерализацией от 20 до 50 мг/л [Эколого-климатические..., 2016]. Средние значения общей минерализации индивидуальных осадков в Москве в 2015 г. варьировали от 9,8 мг/л в мае до 59,5 мг/л в марте. Максимальные средние концентрации катионов (Ca^{2+} , Na^+ , K^+) и анионов (Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^-) наблюдались в марте 2015 г. (см. рис. 3А, Б).

Преобладающим анионом является хлор с максимальными концентрациями в индивидуальных осадках (до 98 мг/л) в марте и апреле, из катионов наибольшие концентрации в осадках характерны для гидрокарбонат-иона (максимум 40,9 мг/л в декабре) и сульфат-иона (максимум 33 мг/л в апреле). В целом минерализация осадков была невысока и в 70% случаев их выпадения в 2015 г. на МО МГУ характеризовалась величинами менее 30 мг/л. Это соответствует средней многолетней минерализации осадков за 1982–2017 гг. [Еремина, 2019]. Около 40% проб имели минерализацию менее 15 мг/л, характерную для региональных фоновых станций наблюдения.

Увеличение хлорид-ионов в осадках в последние годы привело к превышению среднемноголетних значений хлорида в относительных единицах (мк-экв/л) над сульфат-ионом, который всегда был преобладающим по средним многолетним данным [Еремина, 2019].

Общая минерализация осадков в Москве в 2016 г. Годовые значения концентрации ионов и минерализации в 2016 г. в целом оказались ниже, чем в более сухом 2015 г. (735 и 939,5 мм годовых осадков, соответственно). Средняя годовая концентрация сульфата в 2016 г. равна 1,7 мг/л – наименьшая за все годы наблюдений (в 2000–2016 гг. средняя концентрация сульфатов близка к 3 мг/л). В результате перехода котельных Москвы на газ в атмосфере резко снизилась концентрация сернистого газа, источника сульфатов в осадках. Самая чистая проба дождя с минерализацией 2,0 мг/л была собрана 15 августа 2016 г., когда суточное количество осадков было самым высоким за все годы наблюдений (108,5 мм). Дождь с наибольшей минерализацией (160,7 мг/л) выпал 11 апреля 2016 г. при количестве осадков всего 0,7 мм. Особенно «чистыми» оказались холодные месяцы 2016 г.: значение средней минерализации, а также ионов сульфатов, гидрокарбонатов, кальция и магния оказались самыми низкими для холодных месяцев за все годы наблюдений. Это объясняется превышением количества

осадков в эти месяцы по сравнению с многолетними наблюдениями почти на 100 мм. По сравнению со среднемноголетними концентрациями, в 2016 г. содержание всех ионов (кроме хлорида) ниже, чем обычно наблюдаемые в последние годы. Причиной этого может быть чрезмерное применение противогололедных реагентов. Из-за повышенного количества осадков в этом году проб с высокой минерализацией было мало. Зато проб с минерализацией до 10 мг/л было гораздо больше, чем по средним многолетним данным. Самых загрязненных проб с минерализацией больше 100 мг/л было всего три. Они приурочены к периоду без осадков и/или с их малым количеством (до 1 мм). Традиционный весенний максимум минерализации осадков в 2016 г. был немного ниже, чем по многолетним данным. Зато из-за малого количества осадков в октябре и декабре наблюдались повышенные значения минерализации, почти на уровне весеннего максимума. Минимальные значения минерализации получены при наибольших месячных суммах осадков в июле и августе, а также в январе и феврале – при необычно большом количестве проб для холодных месяцев (20 и 13, соответственно).

Благодаря повышенному количеству осадков 2016 г. был довольно «чистым». Средняя годовая концентрация сульфатов (1,7 мг/л), а также средние концентрации гидрокарбонатов, кальция и магния в пробах холодных месяцев были минимальными за весь период наблюдений с 1982 г. [Эколого-климатические..., 2017].

Средние значения общей минерализации индивидуальных осадков в 2016 г. в Москве варьировали от 23,1 мг/л в апреле до 8,9 мг/л в августе. Средние значения минерализации и концентрации ионов почти в 2,5 раза меньше, чем в 2014–2015 гг.: максимальные средние концентрации катионов Ca^{2+} и K^+ и анионов Cl^- и SO_4^{2-} наблюдались в апреле–мае 2016 г., Na^+ – в январе и декабре 2016 г. (см. рис. 3А, Б).

Тренды изотопных распределений в осадках. Распределение изотопного состава осадков, наблюдаемое на протяжении 2014–2016 гг., имеет синусоидальный вид, его годовой ход в целом совпадает с изменением температуры приземного слоя воздуха за данный промежуток времени.

В общем тренде среднемесячных значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках наблюдается их закономерное увеличение с января по май–июль (от $-17,7$ до $-5,05\text{‰}$ в 2014 г., от $-14,48$ до $-5,92\text{‰}$ в 2015 г. и от $-22,67$ до $-6,20\text{‰}$ в 2016 г.), с локальными осцилляциями, совпадающими с дневными изменениями температуры приземного слоя воздуха. Их средние значения достигают максимума в конце мая – начале августа, затем в осенние и зимние месяцы наблюдается закономерное уменьшение температуры и $\delta^{18}\text{O}$.

В течение рассматриваемого 3-летнего периода самые изотопически легкие осадки выпадали в январе при наиболее низкой среднемесячной температуре воздуха: $-14,48\text{‰}$ при $-3,5^\circ\text{C}$ в 2015 г., $-17,7\text{‰}$ при $-4,6^\circ\text{C}$ в 2014 г. и $-22,67\text{‰}$ при $-8,7^\circ\text{C}$ в 2016 г.

(см. табл.). Зависимость изотопного состава осадков от температуры в январе линейная с коэффициентом корреляции 0,96.

Самые изотопно-тяжелые осадки выпадали в летнее время в месяце с максимальной температурой приземного слоя воздуха. В 2014 и 2016 гг. – в июле ($-5,05\text{‰}$ при $+21,1^{\circ}\text{C}$ и $-6,92\text{‰}$ при $+20,1^{\circ}\text{C}$, соответственно), а в 2015 г. – в июне ($-5,92\text{‰}$) при максимальной среднемесячной температуре воздуха $+17,4^{\circ}\text{C}$. Связь изотопного состава осадков с температурой приземного слоя воздуха в летнее время выражена лучше, чем в зимнее (коэффициент корреляции 0,99). В целом, кривые изотопного состава осадков в 2014–2016 гг., так же как и температурные зависимости, имеют схожий вид, а отличия средних значений изотопного состава связаны, в основном, с вариациями температуры. Однако, в ноябре 2014 г. наблюдались аномально изотопно-тяжелые осадки, значение $\delta^{18}\text{O}$ в которых ($-8,6\text{‰}$) существенно больше, чем в осадках 2015 и 2016 гг. ($-15,44$ и $-16,99\text{‰}$, соответственно). Возможно, это связано не только с более высокой температурой воздуха в ноябре 2014 г. ($3,9^{\circ}\text{C}$) по сравнению с 2015 и 2016 гг. ($+1,5$ и $-2,2^{\circ}\text{C}$, соответственно), но и с изменением движения фронта воздушных масс.

Из трех рассматриваемых годов 2015 г. отличается очень близким к средневропейскому распределением изотопного состава осадков. Вариации среднемесячных значений $\delta^{18}\text{O}$ в Москве в 2015 г. составили $8,56\text{‰}$: самое высокое значение $\delta^{18}\text{O}$ наблюдалось в июне ($-5,92\text{‰}$), а самое низкое – в январе ($-14,48\text{‰}$) (см. табл.). Такое распределение ближе всего к Грацу, где вариации $\delta^{18}\text{O}$ составили $8,0\text{‰}$: самое высокое значение $\delta^{18}\text{O}$ наблюдалось в июле ($-6,4\text{‰}$), а самое низкое – в декабре ($-14,4\text{‰}$) [Hager, Foelsche, 2015]; а также к Любляне, где вариации значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках составили $9,87\text{‰}$: самое высокое зафиксировано в августе 2007 г. ($-4,65\text{‰}$), а самое низкое – в январе 2009 г. ($-14,52\text{‰}$) [Vreča et al., 2014].

Однако если сравнивать изотопный состав осадков в Москве за 2014–2016 гг., то вариации среднемесячных значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках Москвы составили $17,62\text{‰}$: самое высокое значение $\delta^{18}\text{O}$ наблюдалось в июле 2014 г. ($-5,05\text{‰}$), а самое низкое – в январе 2016 г. ($-22,67\text{‰}$) (см. табл.), что значительно больше колебаний, наблюдаемых в Центральной Европе: $6,3\text{‰}$ – в Зальцбурге, 7‰ – в Куфштайне (Тироль), $6,8\text{‰}$ – в Кракове [Duliński et al., 2019].

Легкие максимальные значения изотопного состава осадков в Москве ($-5,05\text{‰}$ в июле 2014 г., $-5,92\text{‰}$ в июне 2015 г., $-6,2\text{‰}$ в июле 2016 г.) в целом близки к средневропейским ($-4,65\text{‰}$ в Любляне [Vreča et al., 2014]; $-6,4\text{‰}$ в Граце [Hager, Foelsche, 2015], $6,8\text{‰}$ в Кракове [Duliński et al., 2019]. Зимой изотопный состав осадков в Москве легче ($-17,71\text{‰}$ в ян-

варе 2014 г., $-14,48\text{‰}$ в январе 2015 г. и $-22,67\text{‰}$ в январе 2016 г.), чем в Европе, где зимой зафиксированы более тяжелые значения $\delta^{18}\text{O}$: $-13,6\text{‰}$ в Кракове [Duliński et al., 2019]; $-13,8\text{‰}$ – $-14,5\text{‰}$ в Австрии и Любляне [Hager, Foelsche, 2015; Vreča et al., 2014], и близок к изотопному составу осадков на севере России. На полярных станциях Амдерма и Дудинка значения $\delta^{18}\text{O}$ меняются в диапазоне $-14,4\text{‰}$ – $-21,2\text{‰}$ и $-15,9\text{‰}$ – $-23,6\text{‰}$, соответственно [Environmental Isotope..., 1994].

Наиболее изотопно-легкие осадки могут быть связаны с поступлением холодных воздушных масс из высоких широт с континентальным эффектом, проявляющимся в изотопном обеднении атмосферной влаги по мере выпадения осадков в движущейся над сушей воздушной массе. Наибольшие значения $\delta^{18}\text{O}$ характерны для процессов, вызывающих быстрое перемещение воздушных масс из районов Северной Атлантики на европейскую территорию России [Чижова и др., 2017а, б].

Более контрастное по сравнению с Москвой распределение изотопного состава осадков отмечено в США в штате Индиана, где изменения $\delta^{18}\text{O}$ превышают наблюдаемые вариации в Москве: зимой зафиксированы более легкие осадки, а летом – более тяжелые. Значения $\delta^{18}\text{O}$ варьируют от $-31,54$ до $3,23\text{‰}$ со средним значением $-6,25\text{‰}$ [Tian, Wang, 2019].

Выводы:

- распределение изотопного состава осадков в Москве, наблюдаемое на протяжении 2014–2016 гг., имеет синусоидальный вид и хорошо коррелирует с изменением температуры приземного слоя воздуха;

- в сезонном ходе среднемесячных значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках наблюдается их закономерное увеличение с января по май–июль: в 2014 г. – от $-17,7$ до $-5,05\text{‰}$; в 2015 г. – от $-14,48$ до $-5,92\text{‰}$ и в 2016 г. – от $-22,67$ до $-6,2\text{‰}$;

- вариации среднемесячных значений $\delta^{18}\text{O}$ в осадках Москвы составили: в 2014 г. – $12,65\text{‰}$; в 2015 г. – $8,56\text{‰}$; в 2016 г. – $16,47\text{‰}$; за 3 года – $17,62\text{‰}$;

- средние значения общей минерализации индивидуальных осадков в Москве варьировали: в 2014 г. – от 12 до $67,7$ мг/л; в 2015 г. – от $9,8$ до $59,5$ мг/л; в 2016 г. – от $8,9$ до $23,1$ мг/л; за 3 года – от $8,9$ до $59,5$ мг/л; среди анионов преобладал Cl^- , среди катионов – Ca^{2+} ;

- осадки, выпадавшие в Москве в 2014 г., характеризовались высокой минерализацией по сравнению с многолетними значениями, что в основном обусловлено их малым количеством. В более влажном 2016 г. средние значения минерализации и концентрации ионов в осадках были почти в 2,5 раза ниже, чем в 2014–2015 гг. За период наблюдений максимальные значения этих характеристик были отмечены с марта по май.

Благодарности. Авторы благодарны канд. геогр. н. Ю. Чижовой за участие в масс-спектрометрических измерениях и обсуждение результатов. Исследования выполнены при финансовой поддержке Российского научного фонда: геохимические измерения и обобщение материалов в рамках научного проекта № 19-77-30004, изотопные измерения – в рамках контракта с МАГАТЭ № 23109.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Брезгунов В.С., Есиков А.Д., Якимова Т.В., Визгалина Н.Е., Нечаев В.В. Распределение среднегодовых концентраций кислорода-18 в осадках на европейской территории СССР // Материалы метеорологических исследований. 1987. № 12. С. 54–58.
- Васильчук Ю.К., Буданцева Н.А., Васильчук А.К., Чиждова Ю.Н. Изотопные методы в географии. Ч. 3: Геохимия стабильных изотопов атмосферы и гидросферы. М.: Географический факультет МГУ, 2013. 216 с.
- Ерёмина И.Д. Химический состав атмосферных осадков в Москве и тенденции его многолетних изменений // Вестн. Моск. ун-та. Сер. 5. Геогр. 2019. № 3. С. 3–10.
- Малыгина Н.С., Эйрих А.Н., Курепина Н.Ю., Папина Т.С. Изотопный состав атмосферных осадков в предгорьях Алтая: данные наблюдений и интерполяции // Известия Томского политех. ун-та. 2019. Т. 330. № 2. С. 44–54.
- Ферронский В.И., Поляков В.А. Изотопия гидросферы Земли. М.: Научный мир, 2009. 632 с.
- Чиждова Ю.Н., Ерёмина И.Д., Буданцева Н.А., Суркова Г.В., Васильчук Ю.К. Содержание $\delta^{18}\text{O}$ в атмосферных осадках Москвы в 2014 г. // Метеорология и гидрология. 2017а. № 1. С. 78–90.
- Чиждова Ю.Н., Ерёмина И.Д., Буданцева Н.А., Суркова Г.В., Васильчук Ю.К. Использование изотопного метода при оценке атмосферных осадков Москвы // Гигиена и санитария. 2017б. Т. 96. № 8. С. 737–743.
- Эколого-климатические характеристики атмосферы в 2014 г. по данным метеорологической обсерватории МГУ / К.И. Ахиярова, И.Б. Беликов, О.А. Волкова, и др.; под ред. О.А. Шиловцевой и Е.И. Незваль. М.: МАКС Пресс, 2015. 235 с.
- Эколого-климатические характеристики атмосферы в 2015 г. по данным метеорологической обсерватории МГУ имени М.В. Ломоносова / К.В. Авилова, Н.А. Бунина, О.А. Волкова; под ред. О.А. Шиловцевой. М.: МАКС Пресс, 2016. 268 с.
- Эколого-климатические характеристики атмосферы в 2016 г. по данным метеорологической обсерватории МГУ имени М.В. Ломоносова / Е.Ю. Жданова, М.А. Локощенко, А.Ю. Богданович и др.; под ред. Е.И. Незваль и И.В. Сошинской. М.: МАКС Пресс, 2017. 245 с.
- Brenčič M., Kononova N.K., Vreča P. Relation between isotopic composition of precipitation and atmospheric circulation patterns. *Journal of Hydrology*, 2015, vol. 529, part 3, p. 1422–1432. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2015.08.040.
- Duliński M., Różański K., Pierchala A., Gorczyca Z., Marzec M. Isotopic composition of precipitation in Poland: a 44-year record. *Acta Geophys*, 2019, vol. 67, p. 1637–1648.
- Hager B., Foelsche U. Stable isotope composition of precipitation in Austria. *Austrian J. Earth Sci.*, 2015, vol. 108, p. 2–14. DOI: 10.17738/ajes.2015.0012.
- Environmental isotope data N10: world survey of isotope concentration in precipitation (1988–1991). Technical Report Series, N371, Vienna: International Atomic Agency, 1994, 212 p.
- Tian C., Wang L. Data descriptor: Stable isotope variations of daily precipitation from 2014–2018 in the central United States. *Sci. Data*, 2019, vol. 6, p. 1–8.
- Vreča P., Krajcar Bronić I., Leis A., Demšar M. Isotopic composition of precipitation at the station Ljubljana (Reaktor), Slovenia – period 2007–2010. *Geologija*, 2014, vol. 57, p. 217–230. DOI: 10.5474/geologija.2014.019.

Поступила в редакцию 19.02.2020

После доработки 13.05.2020

Принята к публикации 06.10.2020

**Yu.K. Vasil'chuk¹, N.A. Budantseva², J.Yu. Vasil'chuk³,
I.D. Eremina⁴, L.B. Bludushkina⁵**

**VARIATIONS OF THE $\delta^{18}\text{O}$ VALUES AND WATER-SOLUBLE SALTS
IN PRECIPITATION IN MOSCOW DURING 2014 TO 2016**

Samples of precipitation representing all precipitation events were collected at the Meteorological Observatory of the Lomonosov Moscow State University during 2014–2016, namely 101 samples in 2014; 140 samples in 2015; 154 samples in 2016. Amount and duration of precipitation, air temperature in the surface layer of the atmosphere, pH, ionic and isotope composition of precipitation samples were measured. Distribution of $\delta^{18}\text{O}$ values in precipitation in 2014–2016 is of a sinusoidal type, they also correlate well with changes of temperature. In general, average monthly $\delta^{18}\text{O}$ values increase from January to May–July. During the 3-year period, the most isotopically depleted precipitation occurred in January, and the most isotopically enriched precipitation occurred during summer months. The correlation coefficient of the oxygen isotope composition with the air temperature was 0.96 in January and 0.99 in June–August. Anomalous enriched precipitation in November 2014 could be explained by both higher air temperature, and the changes in the movement of the air mass front. The highest mineralization of precipitation during the study period was in 2014, mainly because of the low amount of precipitation. In wetter 2016 the

¹ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography, Professor, D.Sc. in Geology and Mineralogy; e-mail: vasilch@geol.msu.ru

² Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography, Senior Scientific Researcher, PhD. in Geography; e-mail: nadin.budanceva@mail.ru

³ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography, post-graduate student; e-mail: jessica.vasilchuk@gmail.com

⁴ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography, Leading Scientific Researcher, PhD. in Geography; e-mail: meteo@rambler.ru

⁵ Lomonosov Moscow State University, Faculty of Geography, Department of Landscape Geochemistry and Soil Geography, Junior Scientific Researcher; e-mail: bludushkina19@mail.ru

average mineralization was almost 2.5 times lower than in 2014–2015. The predominant ions in 2014–2016 precipitation were chlorine and calcium. The maximum values of mineralization and ion concentrations were observed from March to May.

Key words: chemical composition, ions, stable isotopes, air temperature

Acknowledgments. The authors are grateful to Ju. Chizhova, PhD. in Geography, for the participation in mass spectrometric measurements and the discussion of results. The research was financially supported by the Russian Science Foundation (project no. 19-17-30004 for geochemical measurements and data synthesis; project no. 19-17-00126 for isotope measurements), and the International Atomic Energy Agency (IAEA contract 23109).

REFERENCES

- Brenčić M., Kononova N.K., Vreča P. Relation between isotopic composition of precipitation and atmospheric circulation patterns. *Journal of Hydrology*, 2015, vol. 529, part 3, p. 1422–1432. DOI: 10.1016/j.jhydrol.2015.08.040.
- Brezgunov V.S., Esikov A.D., Yakimova T.V., Vizgalina N.E., Nechaev V.V. Raspredelenie srednegodovykh koncentracij kisloroda-18 v osadkah na Evropejskoj territorii SSSR [Distribution of mean annual values of oxygen-18 in precipitation of European part of USSR], *Materialy meteorologicheskikh issledovanij*, 1987, no. 12, p. 54–58. (In Russian)
- Chizhova Ju.N., Eremina I.D., Budantseva N.A., Surkova G.V., Vasil'chuk Yu.K. Soderzhanie $\delta^{18}\text{O}$ v atmosferynykh osadkah Moskvy v 2014 g. [Concentration of $\delta^{18}\text{O}$ in precipitation over Moscow in 2014], *Russian Meteorology and Hydrology*, 2017a, vol. 42, no. 1, p. 54–63. DOI: 10.3103/S1068373917010071.
- Chizhova Ju.N., Eremina I.D., Budantseva N.A., Surkova G.V., Vasil'chuk Yu.K. Ispol'zovanie izotopnogo metoda pri ocenke atmosferynykh osadkov Moskvy [The use of the isotopic method in the assessment of atmospheric precipitation in Moscow], *Gigiena i sanitariya*, 2017b, vol. 96, no. 8, p. 737–743. (In Russian)
- Duliński M., Róžański K., Pierchała A., Gorczyca Z., Marzec M. Isotopic composition of precipitation in Poland: a 44-year record. *Acta Geophys*, 2019, vol. 67, p. 1637–1648.
- Ekologo-klimaticheskie harakteristiki atmosfery v 2014 g. po dannym meteorologicheskoy observatorii MGU [Environmental and climate characteristics of the atmosphere in 2014 according to the measurements of the Meteorological Observatory of Moscow State University], K.I. Akhiyarova et al., Ed. by Shilovtseva O.A. and Nezval' Ye.I., Moscow, MAKS Press Publ., 2015, 235 p. (In Russian)
- Ekologo-klimaticheskie harakteristiki atmosfery v 2015 g. po dannym meteorologicheskoy observatorii MGU [Environmental and climate characteristics of the atmosphere in 2015 according to the measurements of the Meteorological Observatory of Moscow State University], K.V. Avilova et al., Ed. by Shilovtseva O.A., Moscow, MAKS Press Publ., 2016, 268 p. (In Russian)
- Ekologo-klimaticheskie harakteristiki atmosfery v 2016 g. po dannym meteorologicheskoy observatorii MGU [Environmental and climate characteristics of the atmosphere in 2016 according to the measurements of the Meteorological Observatory of Moscow State University], Ye.Yu. Zhdanova et al., Ed. by Nezval' E.I. and Soshinskaya I.V., Moscow, MAKS Press Publ., 2017, 245 p. (In Russian)
- Environmental isotope data N10: world survey of isotope concentration in precipitation (1988–1991)*. Technical Report Series. N 371. Vienna: International Atomic Agency, 1994, 212 p.
- Eremina I.D. Himicheskij sostav atmosferynykh osadkov v Moskve i tendencii ego mnogoletnih izmenenij [Chemical composition of atmospheric precipitation in Moscow and the trends of its long-term changes], *Vestn. Mosk. Un-ta. Ser. 5. Geogr.*, 2019, no. 3, p. 3–10. (In Russian)
- Ferronsky V.I., Polyakov V.A. *Izotopiya gidrosfery Zemli* [Isotopy of the Earth hydrosphere], Moscow, Nauchnyj mir Publ., 2009, 632 p. (In Russian)
- Hager B., Foelsche U. Stable isotope composition of precipitation in Austria. *Austrian J. Earth Sci.*, 2015, vol. 108, p. 2–14. DOI: org/10.17738/ajes.2015.0012.
- Malygina N.S., Eirikh A.N., Kurepina N.Yu., Papina T.S. Izotopnyj sostav atmosferynykh osadkov v predgor'jah Altaya: dannye nablyudenij i interpolyacii [Isotopic composition of precipitation in Altai foothills: observation and interpolation data], *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2019, vol. 330, no. 2, p. 44–54. (In Russian)
- Tian C., Wang L. Data descriptor: Stable isotope variations of daily precipitation from 2014–2018 in the central United States, *Sci. Data*, 2019, vol. 6, p. 1–8.
- Vasil'chuk Yu.K., Budantseva N.A., Vasil'chuk A.C., Chizhova Ju.N. *Izotopnye metody v geografii. Chast' 3: Geohimiya stabil'nykh izotopov atmosfery i gidrosfery* [Isotope Ratios in the Environment. Part 3: Stable isotope geochemistry of atmosphere and hydrosphere], Moscow, Faculty of Geography Publ., 2013, 216 p. (In Russian)
- Vreča P., Krajcar Bronić I., Leis A., Demšar M. Isotopic composition of precipitation at the station Ljubljana (Reaktor), Slovenia – period 2007–2010. *Geologija*, 2014, vol. 57, p. 217–230.

Received 19.02.2020

Revised 13.05.2020

Accepted 06.10.2020