

УДК 504.054 : 546.3

© 1990 г.

ВЫБРОС ТОКСИЧНЫХ МЕТАЛЛОВ В АТМОСФЕРУ И ИХ НАКОПЛЕНИЕ В ПОВЕРХНОСТНОМ СЛОЕ ЗЕМЛИ

Малахов С. Г., Махонько Э. П.

Проведено сравнение природных и антропогенных выбросов в атмосферу металлов и ряда металлоидов. Рассмотрены физико-химические свойства аэрозолей, содержащих металлы, с точки зрения оценки опасности загрязнения окружающей среды и дальности переноса этих металлов в атмосфере. Проанализированы результаты загрязнения металлами объектов внешней среды на локальном, региональном и глобальном уровнях. Дана оценка возможной степени загрязнения почв металлами в будущем.

Библиография — 221 ссылка.

ОГЛАВЛЕНИЕ

I. Введение	1777
II. Сравнение природных и антропогенных источников поступления металлов и ряда металлоидов в атмосферу	1778
III. Физико-химические свойства аэрозолей	1783
IV. Пространственное распределение в природной среде концентраций металлов и ряда металлоидов антропогенного происхождения	1788
V. Заключение	1793

1. ВВЕДЕНИЕ

Проблема загрязнения природных сред токсичными металлами и их соединениями имеет ряд специфических особенностей. Известно, что в природе существуют естественные процессы миграции и циркуляции металлов и других элементов, которые систематически поступают в атмосферу с поверхности почвы и океана, из космического пространства, при извержениях вулканов, при лесных пожарах и других природных явлениях. Металлы, поступив в атмосферу, распространяются в ней и в результате процессов вымывания и осаждения снова попадают на поверхность земли и океана. Эффект человеческой деятельности сводится к извлечению из недр и переносу в биосферу дополнительных количеств этих металлов, в том числе очень токсичных. В результате в ряде случаев возможно появление опасных для биоты и самого человека уровней загрязнения природной среды, увеличение потоков токсичных металлов в жизненно важные слои биосферы, воздействие на естественные процессы циркуляции этих металлов. Представление о загрязнении биосферы и отдельных экосистем осложняется тем, что ряд металлов и микроэлементов необходим для жизнедеятельности биоты. На земном шаре есть много геохимических провинций, где биологические объекты испытывают недостаток каких-либо элементов, в том числе металлов. В этих условиях внесение дополнительного количества этих элементов оказывает положительное, а не отрицательное воздействие на биоту. Во всех случаях для оценки опасности поступления дополнительных количеств металлов в природную среду мы будем пользоваться понятием о предельно допустимых концентрациях (ПДК), а для почвы будем также проводить сравнение с природными фоновыми значениями.

Будем различать локальное загрязнение вокруг источников выброса (на расстояниях до нескольких единиц или десятков километров) региональное (на расстояниях до сотен и тысяч километров) и глобальное (в масштабе полушария или всего земного шара) загрязнения. Конеч-

но, очень большое беспокойство вызывают высокие уровни загрязнения природной среды в конкретных локальных точках и районах, где человек непосредственно использует или извлекает из недр металлы. Однако человеческая деятельность достигла в настоящее время таких масштабов, что на повестку дня остро поставлен вопрос и об опасности глобального загрязнения природной среды. Загрязнение природных сред металлами не дает пока в мировом масштабе таких осязаемых негативных последствий, как увеличение концентраций CO_2 или фреонов в атмосфере, но необходимо учитывать динамику изменения содержания металлов и на глобальном уровне.

Главным предметом обсуждения в настоящем обзоре будет загрязнение природной среды такими металлами как Pb, Cd, Hg, As, наблюдение за которыми специалисты по охране природы считают первоочередным [1, 2]. Дополнительно рассмотрим также ряд токсичных элементов первого и второго класса опасности (Se, Cu, Co, Ni, Cr, Sb) [3]. В отдельных случаях для сравнения будут привлекаться материалы по некоторым микроэлементам.

II. СРАВНЕНИЕ ПРИРОДНЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ИСТОЧНИКОВ ПОСТУПЛЕНИЯ МЕТАЛЛОВ И РЯДА МЕТАЛЛОИДОВ В АТМОСФЕРУ

В природе металлы и металлоиды поступают в атмосферу в виде аэрозолей и паров в результате поднятия пыли (ветровой эрозии) с почвенного покрова, извержений вулканов, лесных пожаров, приноса космической пыли, переноса рассматриваемых элементов через поверхность океана, потока субмикронных частиц и холодной эмиссии из растительного покрова, испарения с поверхности Земли. Природное поступление металлов в атмосферу в виде аэрозолей принято оценивать произведением общего количества пыли из того или иного источника на ее элементный состав, выраженный в массовых долях. Усредненный состав аэрозолей различного происхождения указан в [4—6]. Разброс данных о количестве пыли, ежегодно выбрасываемой природными источниками в атмосферу, очень велик: по одним сведениям это 150—1500 млн. т [6], а по другим 740—3400 млн. т [4]. В среднем ветровая эрозия дает ежегодно 500 млн. т пыли (по оценкам разных авторов 200—1000) [4, 7], извержения вулканов — 150 (10—200), лесные пожары — 130 (20—50), океан — 1000 [4], растительность — от 75 до 1000 млн. т [7]. Считают, что из-за быстрого удаления морской соли из атмосферы только 10% ее количества, поступившего в атмосферный воздух, переносится на континенты [8, 9]. Весьма противоречивы оценки, касающиеся космической пыли. С одной стороны, даже по максимальной оценке, только потоки «космического» никеля могут быть сопоставимы с поступлением этого элемента в виде почвенной пыли [4]. С другой стороны, есть мнение, что за многие тысячелетия именно поток космической пыли сформировал микроэлементный состав аэрозолей, почв, океана, растительности [10, 11]. При этом в качестве основного источника рассматривается кометное вещество, а не вещество метеоритов. Данная гипотеза вызывает сомнения, поскольку концентрации элементов в атмосфере над континентами, океаном и в полярных областях сильно различаются. Поступление аэрозолей в атмосферу от растений подтверждено экспериментально [12—14]. Потоки различных элементов из этого источника составляют: Pb — 1,6; Cu — 2,5; Ni — 0,8—1,6; Cd — 0,2; As — 0,26; Se — 0,14; V — 0,2 тыс. т/год [7, 15, 16]. Оценка элементного состава выбросов по составу самого источника затруднена, поскольку имеет место фракционирование. Так, содержание многих микроэлементов (Ag, Cu, Zn, As, Sb и др.) по отношению к Fe в пылеобразующих частицах почвы существенно выше, чем в среднем в ее поверхностном слое [17]. Аналогичное фракционирование на границе атмосфера — океан [18—20] обусловлено неодинаковым обогащением поверхностного микрослоя океана разными элементами (до 10—20 раз) и разной степенью концентрирования в их стенках пузырьков, образующихся

при волнении моря [8, 21, 22]. Высокие температуры, возникающие при лесных пожарах и извержениях вулканов, способствуют поступлению в атмосферу преимущественно летучих элементов [4, 8]. Согласно результатам прямых измерений, локальные концентрации элементов в дыме пожаров, а также в пепле извержений могут отличаться на порядок и больше [5, 7].

Ряд металлов и металлоидов (Hg, As, Se) могут поступать в атмосферу в газовой фазе. Так, аэрозольная ртуть поступает в количестве от 0,04 [21] или 0,09 [4] до 0,16 тыс. т/год [25]. Источником Se, находящегося в атмосфере в газовой фазе, являются селенсодержащие органические вещества [26—28]. Велика доля газовой составляющей элементов (по отношению ко всему количеству каждого элемента), выделяющихся при извержениях вулканов (в %): Hg—64—78; Cd—25—40; Zn—22—36; Pb—4—7; As—33—49; Sb—74—85. При этом она уменьшается с увеличением расстояния от источника [8].

Приведенные данные свидетельствуют о неоднозначности в оценке природных потоков металлов в атмосферу. Лишь значения потоков микроэлементов, поступающие в атмосферу с почвенной пылью, полученные разными авторами, относительно близки друг к другу. Наиболее сильные расхождения отмечены для тех элементов, которые поступают в атмосферу в виде как аэрозолей, так и паров, а также в результате вулканических выбросов и лесных пожаров [5, 7].

Антропогенные выбросы металлов и металлоидов в атмосферу удобнее всего оценивать по количеству выбросов каждого из этих элементов на единицу их продукции или единицу веса сожженного топлива (табл. 1). Другой метод относится к аэрозольным выбросам и учитывает оценки средней концентрации металлов в пыли крупных городов мира и общемирового выброса промышленной пыли в атмосферу. Антропогенное аэрозольное поступление металлов в атмосферу в этом случае есть произведение этих величин [4, 6]. Большой разброс получаемых величин глобальных антропогенных выбросов объясняется рядом причин: неоднозначными оценками общего количества выбрасываемой промышленной пыли и концентраций в ней металлов, неодинаковой технологией производства и разной степенью очистки отходов, трудностью оценки выбросов в парообразном состоянии, зависимостью величины выброса от его температуры и от летучести элемента [4, 5]. Приведем несколько примеров неопределенности исходных данных для расчета. Согласно [4] общий выброс промышленной пыли составил 80 млн. т в год, тогда как по оценке [6] он колеблется от 60 до 600 млн. т в год. К тому же элементный состав руды или топлива (даже одного вида) весьма существенно зависит от места их добычи [31]. Нет надежных оценок той доли металлов, содержащихся в сырье и в топливе, которая в процессе производства поступает в атмосферу. По данным [4], при сжигании угля в атмосферу из него поступает ~10% Al, Co, Fe, Mn и Sc; ~30% Cr, Cu, Ni, и V; ~100% As, Br, Hg, Sb и Se, а газофазовая составляющая этих элементов в выбросах металлургического завода составляет: для Cr, Se, Br, Cd до 30%, для As—до 70%, и для Hg до 100%. Наибольшая доля выбросов металлов в атмосферу приходится, как правило, на предприятия цветной и черной металлургии и на предприятия, сжигающие топливо [32]. Выброс Pb в основном определяется выбросами автотранспорта [5].

В табл. 2 приведены обобщенные данные о поступлении металлов и металлоидов в атмосферу из природных и антропогенных источников. Наши экспертные оценки выброса элементов в атмосферу, включенные в таблицу, получены с учетом плотности распределения на числовой оси значений, приводимых отдельными авторами.

Данные относятся к 1979—1980 гг. В литературе имеются сведения о выбросах металлов в отдельных странах Европы [7, 29] и в некоторых регионах СССР [39]. Заметим, что 77—87% выбросов в атмосферу Pb, Cd, Hg, As приходится на полосу 30—70° с. ш. [25, 33, 37].

Таблица 1

Выброс токсичных металлов на единицу продукции [5, 12, 25, 29, 30]

Источник выбросов	Единицы	As	Cd	Cr	Ni	Pb	Sb	V	Zn	Cu
Тепловая энергетика сжигание угля	мг/МВт·ч	42—170	18—54	310—1200	340—1470	240—2600	33—140	210—1000	216—1280	220—1000
сжигание жидкого топлива		87	44	155	3700	450		13 300	325	620
Промышленное сжигание топлива										
угля	г/т	0,3—1,3	0,1—0,7	1,7—12	2,2—14,5	0,5—7,2	0,2—1,4	1,2—9,7	1,7—11,4	1,4—9,8
жидкого топлива	г/1000 л	1,2	0,4	7	52	6,4*		187	4,5	8,8
Сжигание мусора	г/т	0,52	2,1	1,1	0,33	18—50	4,55	25	260	3,7
Сжигание древесины	г/т	0,3—0,5	0,2—0,3		3,1—4,7	4,7—7,0			39—58	12—19
Цветная металлургия	кг/т	0,4—3,0	0,2—1,3			0,3—6,4				
Первичное производство	кг/т									
цинка, кадмия		0,6	0,1—0,5			1,2—25			15,7—17,6	0,14
меди, никеля		1—3	0,2—1,3		9	2,3—3,6	0,1		0,84—0,97	1,7—3,6
свинца		0,18	0,002—0,005		0,09	3—7,7			0,11	0,06—0,07
Производство из металлолома	г/т									
меди			4,0			54—214	3		500—1630	150
цинка									9000	
свинца			2,5			770			300	
Черная металлургия		6—8	0,08—0,4	4—40	1,3—10	38—60			20—155	0,5—4,5
Добыча металла в рудниках	г/т	0,1	0,5		9000	910			0,1**	100

* Выброс свинца при сжигании этилированного бензина составляет 0,37 г/л [25].

** Рассчитано на 1 г добытых Zn+Cu+Pb.

Таблица 2

Поступление элементов в атмосферу Земли из природных и антропогенных источников

Элемент	Основные источники выбросов		Природные поступления ^{*1} , тыс. т/год	Антропогенные поступления ^{*1} , тыс. т/год	Коэффициент мобилизации ^{*2}	Ссылки
	природные	антропогенные				
Ag	Ветровая эрозия почв, лесные пожары	Цветная металлургия	0,11 0,06—0,15	3,1 2,2—5,0	28	[4, 21, 33]
Al	Ветровая эрозия почв	Цветная и черная металлургия	48·10 ³	9,1·10 ³	0,19	[4]
As	Вулканы, ветровая эрозия почв	Цветная металлургия, сжигание топлива	8 (21) ^{*3} 3—13	40 25—80	5 (~2) ^{*3}	[4, 7, 8, 12, 21, 25, 34]
Cd	Дым лесных пожаров, вулканы	Цветная и черная металлургия, сжигание топлива	1,0 0,3—7,0	7,7 5,5—11,0	7,7	[4, 7, 21, 25]
Co	Ветровая эрозия почв	Сжигание топлива	7,0 5,4—13	4,0 2,7—5,0	0,72	[4, 7, 8, 21, 32, 35]
Cr	То же	Производство феррохрома, сжигание топлива	60 44—130	50 21—94	0,83	[4, 7, 8, 21, 32, 35]
Cu	Ветровая эрозия почв, вулканы (океан)	Цветная металлургия, сжигание топлива, черная металлургия	20 ^{*4} 18—22 (130)	140 56—260	7,0	[4, 7, 8, 21, 30, 35, 36]
Fe	Ветровая эрозия почв, вулканы	Черная металлургия	36·10 ³ (30—43)·10 ³	7,4·10 ³ —	0,2	[4, 8]
Hg	Испарение с континентов и океана, ветровая эрозия почв	Предприятия, использующие ртуть в производстве	20 ^{*3} 2,5—150	6,0 1,7—11,0	0,3	[4, 8, 11, 21, 24, 25, 32]
Mn	Ветровая эрозия почв	Черная металлургия, сжигание топлива	600 516—750	215 107—320	0,36	[4, 7, 8, 21]

Таблица 2 (окончание)

Элемент	Основные источники выбросов		Природные поступления* ¹ , тыс. т/год	Антропогенные поступления* ¹ , тыс. т/год	Коэффициент мобилизации* ²	Ссылки
	природные	антропогенные				
Ni	Ветровая эрозия почв, космическая пыль	Сжигание топлива, цветная и черная металлургия	$\frac{27}{8,5-54}$	$\frac{80}{43-98}$	3,0	[4, 7, 15, 21, 30, 35, 36]
Pb	Ветровая эрозия почв, вулканы, лесные пожары	Автомобильный транспорт, цветная и черная металлургия	$\frac{27}{4-45}$	$\frac{425}{300-470}$	16	[4, 7, 21, 33, 37]
Sb	Ветровая эрозия почв	Сжигание топлива, цветная металлургия	$\frac{1}{0,5-1,8}$	$\frac{24}{18-38}$	34	[4, 8, 21, 33, 35, 36]
Se	Деструкция органического вещества в океане, вулканы	Сжигание топлива, производство стекла	$\frac{0,6 (10)^{*5}}{0,4-3,0 (6-14)^{*5}}$	$\frac{7}{1,1-11,7}$	11,7 (0,7)* ⁵	[4, 7, 21, 25, 27, 35, 36, 38]
V	Ветровая эрозия почв, вулканы	Сжигание топлива, черная металлургия	$\frac{65}{40-79}$	$\frac{170}{110-210}$	2,6	[4, 7, 35, 36]
Zn	Лесные пожары, ветровая эрозия почв, растительность	Цветная и черная металлургия, сжигание топлива	$\frac{90}{36-200}$	$\frac{500}{315-840}$	5,5	[4, 7, 8, 21, 33, 35, 36]

*¹ В верхней строке приводится наша оценка, в нижней — разброс значений, предлагаемых другими авторами.

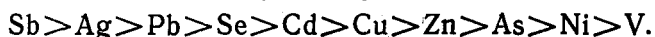
*² Отношение антропогенных выбросов к природным.

*³ В скобках приведено значение, полученное с учетом газовой фракции.

*⁴ Максимальная оценка, отвечающая данным [8] о большом поступлении элемента из океана в атмосферу. По оценке [22] это поступление еще больше ($170 \cdot 10^6$ т/год).

*⁵ В скобках дана оценка с учетом деструкции органического вещества, особенно в океане [25]. По аналогичной оценке [35] — 48 тыс. т в год.

Металлы и металлоиды, коэффициент мобилизации которых превышает 1,0, располагаются в следующий ряд:



Металлы, коэффициент мобилизации которых меньше 1,0, составляют ряд:



Вклад антропогенных выбросов металлов на региональном и локальном уровнях, конечно, может быть значительно большим.

III. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА АЭРОЗОЛЕЙ

Для правильного представления как о масштабах и основных закономерностях распространения в природной среде металлов и других элементов, выброшенных в атмосферу, так и о степени их опасности для человека и биоты необходимо иметь данные о целом комплексе физико-химических свойств аэрозолей, содержащих эти элементы.

Паровая и аэрозольная фазы. Обычно воздушные аэрозольные фильтры (например, фильтры Петрянова) не задерживают газообразные и мелкие субмикронные частицы. Поэтому, поставив за фильтром активированный уголь [40] или замораживатель с температурой $-50 \div -60^\circ \text{C}$ [41—43], можно оценить долю металлов и микроэлементов, находящихся в атмосфере в виде пара или мелкодисперсного аэрозоля. Больше всего эта доля для ртути — от 70 до 99% [44—46]. Она увеличивается с ростом температуры воздуха и уменьшается при увеличении запыленности. В Японии отмечен сезонный ход измерения концентрации Hg: зимой общая концентрация ртути в воздухе и доля ее в газовой фазе и в составе субмикронных частиц меньше, чем летом [47]. Из числа 18 микроэлементов, рассмотренных в [40—42, 48], Fe, Sc, Mn, V, Ba в основном находятся в аэрозольной фазе (более 70%), а доля As, Se, Br, Ag, Cd, находящихся в газовой фазе и в субмикронных частицах, в ряде случаев превышает 50%. То же можно сказать и относительно Pb, выделяющегося при работе автомобильных двигателей, хотя его доля и колеблется в широких пределах [49]. Аэрозольная фракция таких элементов как Co, Cu, Zn, Sb в одних случаях низка, а в других весьма высока. По-видимому, в воздухе промышленного города вклад аэрозольной фракции возрастает. Так, во Франкфурте-на-Майне доля Fe, Cd, Pb, Mn, Cu, содержащихся в этой фракции, составляет не менее 90% [50], а в городах США в виде аэрозоля находится 96—98% As [51]. Вблизи океана эта величина падает до 93,5%.

Плотность аэрозольных частиц. Плотность частиц, содержащих металлы и микроэлементы, независимо от их размеров, в различных расчетах и измерениях обычно считают постоянной и равной $(1-2) \text{ г/см}^3$. Однако фактически она зависит от размеров частиц. Так, согласно [52], плотность мелкодисперсных аэрозолей составляет $1,7 \text{ г/см}^3$, а грубодисперсных — $2,6 \text{ г/см}^3$. В развернутом исследовании [53] отмечалась тенденция роста плотности частиц с увеличением их размеров. Так, если разбить размеры частиц на отдельные интервалы и в каждом интервале построить зависимость содержания в аэрозоле Fe, Mn, Zn, Cu от плотности частиц, то в интервалах с более крупными частицами максимум распределения будет смещен в область более плотных частиц, при этом увеличивается и ширина максимума. В ряде случаев наблюдаются два максимума распределения. Так, один из максимумов содержания в аэрозоле Fe, Mn, Zn, Cu приходится на плотность $2,5-2,7 \text{ г/см}^3$, другой — на плотность выше $3,3 \text{ г/см}^3$. Как правило, более плотные частицы имеют почвенное происхождение и состоят в основном из оксидов (плотность SiO_2 $2,7 \text{ г/см}^3$). Антропогенные аэрозоли имеют меньшую плотность, но они могут коагулировать с почвенной пылью.

При построении трехмерных зависимостей содержания Pb, Cd, Zn, Fe, Hg, Br, As, Cr, Co, Mn в дорожной пыли от размера и плотности частиц магнитных и немагнитных аэрозолей [54] были получены аналогич-

ные результаты. Более того, по плотности и размерам частиц в ряде случаев оказалось возможным судить о происхождении элементов (выброс автомобилей, испарение шин, почвенная пыль и т. д.). Основная масса дорожной пыли приходится на частицы плотностью 2,2—2,9 г/см³.

Растворимость аэрозоля. Доля водорастворимых соединений металлов и металлоидов в составе аэрозоля увеличивается с уменьшением размеров частиц [21, 25]. Так, при диаметре частиц $d \approx 0,1 \div 0,3$ мкм доля растворимых соединений Cd, Pb, Mn и Zn в аэрозолях сельской местности составила 90%, а при $d \approx 5 \div 10$ мкм соответственно 80, 25, 75 и 55%.

Как следствие, доля водорастворимых соединений металлов в осадках возрастает с увеличением расстояния от источника выбросов [56, 57]. В ряде случаев эта закономерность аппроксимируется экспонентой [58]. Было найдено, что увеличение доли растворимых соединений Pb, Cd и Cu в снежном покрове вокруг металлургического комбината (СССР) на расстояниях до 30—40 км происходило по линейному закону [59]. Рост доли растворимых соединений отмечен для 21 элемента. Однако имеются единичные примеры и более сложных закономерностей изменения доли растворимых форм в зависимости от расстояния от источника и даже ее уменьшения [60].

В городских условиях (Франкфурт-на-Майне) доля растворимых форм Pb, Fe, Mn, Zn в аэрозолях (соответственно 19, 4, 33, 69%) существенно меньше, чем в аэрозолях над океаном (84, 53, 74, 79%) [50]. Отмечена и тенденция к уменьшению доли кислоторастворимых форм металлов и микроэлементов в аэрозоле над континентом по сравнению с океаническим аэрозолем [61]. В сельских и в фоновых «чистых» районах в снежном покрове доля растворимых форм Pb составляет 21%, Zn — 65—100, Cd — 65, Cu — 40—80, Co — 60, Cr — 80—85, Ni — 80, Sb — 60—70, Se — 80—100, V — 60% [32, 62]. Около автомобильных дорог, наоборот, основная доля Pb, Mn, Ti находится в нерастворимых формах [63]. В сельских районах Швеции доля газообразной ртути в растворимом состоянии достигает максимума зимой (до 5—10%) [23].

Было замечено, что растворимость металлсодержащих соединений зависит от их происхождения. Так, и в городских, и в сельских районах металлы и микроэлементы в аэрозолях почвенного происхождения (например, Sc, La, Co, Fe) находятся в основном в нерастворимых формах, а летучие микроэлементы антропогенного происхождения (As, Cd, Sb, Se, Cr, Cu), наоборот, в растворимых [46]. Доля растворимых соединений в осадках много больше, чем в сухих выпадениях, особенно это касается Cu (90 и 30% соответственно) и Pb (83 и 5%). Доля растворимых форм этих металлов в осадках уменьшается с ростом pH и концентрации нерастворимого Fe [64].

Размеры частиц аэрозоля. Частицы аэрозоля, содержащие металлы и другие элементы, имеют размеры от $5 \cdot 10^{-3}$ до 20—40 мкм и более [65]. Дисперсный состав аэрозоля в значительной степени определяется особенностями источников его поступления в атмосферу. Кроме того он изменяется при удалении от места выброса за счет разного времени пребывания в атмосфере частиц разных размеров. При сжигании мусора в атмосферу поступали аэрозоли, среди которых 65% (по массе) составляли частицы размером 0,1—2 мкм, в выбросах предприятий черной металлургии 57% от общего количества металлов приходилось на частицы менее 2 мкм [65, 66]. Дисперсный состав выбросов существенно зависит от степени очистки: чем она выше, тем на выходе больше доля мелкодисперсных аэрозолей, содержащих много летучих элементов (Pb, Sb, Se, Cd, Zn, As, S) [67, 68]. Влияние степени очистки на массу долю таких металлов, как Fe, Al, Ni, Mn, Co, Cu, в выбросах металлургических предприятий выражено значительно слабее, и их основная масса сосредоточена в частицах с $d > 2$ мкм [67, 69]. В автомобильных выбросах Pb, Br и Cl входят в состав мелких частиц ($d < 0,5$ мкм), но эти аэрозоли в присутствии крупных частиц дорожной и почвенной пыли быстро коагулируют [70, 71]. В табл. 3 указаны выборочные медиан-

ные (по массе) диаметры аэрозолей, содержащих металлы. Для сопоставления представлены два крайних случая: городская атмосфера и атмосфера наиболее «чистых» и фоновых районов. Диаметр частиц аэрозолей, содержащих большинство из представленных элементов (кроме Fe, Mn, Co, Pb), имеет тенденцию к уменьшению в фоновых районах по сравнению с городскими или пригородными регионами. В Антарктиде, например, до 90—95% As, Se, Zn, Br, S и до 60—70% Sc и Mn находились в составе частиц с $d \leq 0,6$ мкм [9, 79]. Аналогичные оценки для Арктики и Антарктики приведены в [66, 80]. Однако в отдельных регионах материков, например в Средней Азии, из-за особенностей природных и антропогенных источников подобная зависимость не просматривается [40]. Из табл. 3 следует, что летучие элементы (Pb, As, Cd, Zn, Cu, Se, Sb), как правило, входят в состав более мелких частиц, по сравнению с нелетучими (Fe, Mn, Co, Al и др.). Это подтверждается и другими данными, не вошедшими в таблицу: медианные диаметры частиц, содержащих Fe и Al, попадают в интервал 2,5—7,0 мкм, а частицы, содержащие Pb, Se, Cd, V, Zn, Sn, имеют $d < 1$ мкм [67].

Просматривается также тенденция к увеличению массовой доли нелетучих металлов в составе аэрозоля (например, почвенного происхождения) с ростом размеров частиц, обратная зависимость наблюдается для летучих элементов (и высокотемпературных источников) [71, 75, 78, 81]. Распределение металлов по размерам частиц аэрозолей подчиняется логарифмически нормальному закону [74, 82], причем возможно не только одно-, но и двух- и трехмодальное распределение [71, 83, 84].

Так, для Se зафиксированы моды 0,25 мкм и 3 мкм [85] для Pb и Br — 0,5 и 2,5 мкм [86], для Hg — 0,8 и 4 мкм [47] и т. д. При этом во многих случаях каждую моду распределения можно связать с присутствием аэрозоля определенного происхождения [14, 86]. Так моду в грубодисперсной части распределения связывают с почвенной пылью [14]. Размеры частиц аэрозолей — носителей металлов — имеют в разных городах различный сезонный ход [74], они зависят от выпадения осадков [43] и от направления ветра по отношению к источнику [70, 87]. В фоновых районах (например, в полярных) их размеры изменяются с приходом различных воздушных масс [88, 89]. С увеличением высоты, как правило, размеры частиц аэрозолей уменьшаются [81].

Обогащение аэрозолей металлами. Для оценки степени фракционирования металлов и микроэлементов в аэрозолях часто используют коэффициент обогащения

$$K_{об} = (X_i/q)_{атм}/(X_i/q)_{ист},$$

где X_i и q — концентрации искомого и реперного, характерного для данного источника аэрозоля, элементов: индексы «атм» и «ист» относятся к атмосферному аэрозолю и источнику соответственно. В качестве реперных элементов для почвенной пыли обычно выбирают Fe, Al, Sc (кларки), для океанической пыли — Na или Cl (вода океана) [73, 90, 91]. В литературе при определении $K_{об}$ в основном исходят из кларковых значений. Таким путем достигается определенная универсальность, необходимая для сопоставления данных на глобальном уровне. Сводки величин $K_{об}$ по отношению к Al и Sc приведены в работах [73, 90]. Они относятся в основном к районам, удаленным от промышленных источников.

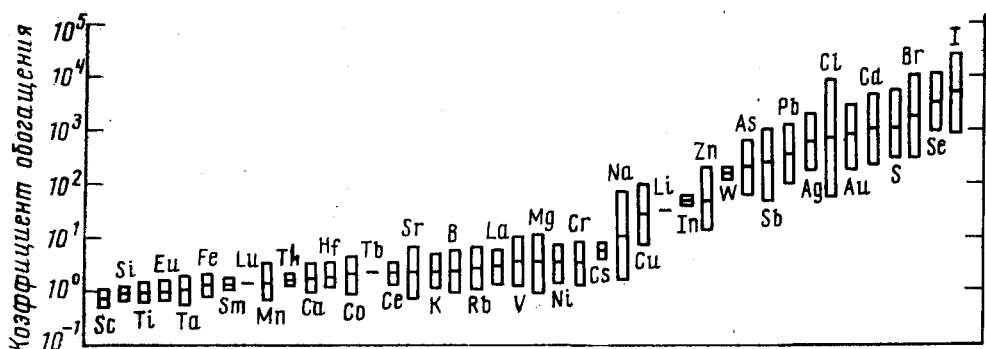
Графически эти данные представлены в виде диаграммы (см. рисунок), для построения которой использовано 500 значений $K_{об}$ для 42 элементов. Элементы можно разделить на три группы: сильно обогащенные ($K_{об} > 25$), умеренно обогащенные ($3,6 < K_{об} < 25$) и слабо обогащенные ($K_{об} < 3,6$). Можно утверждать, что, как правило, летучие элементы (I, Pb, As, Cd, Se, Hg и др.) имеют наиболее высокие значения $K_{об}$, к умеренно обогащенным относятся Cs и Na, а в группу слабо обогащенных элементов входят, в основном, нелетучие элементы (Fe, Ni, Sc, Mn и др.). Отмечена большая дисперсия значений $K_{об}$, которая,

Таблица 3

Размеры аэрозольных частиц, содержащих металлы и металлоиды

Регион	Массовый медианный диаметр *, мм											Ссылки
	Pb	Cd	Cu	Fe	Mn	Zn	Ni	Co	As	Se	Sb	
Садбери (Канада) (в выбросах металлургического завода)	0,7—1,9	0,7—5,3	4,4—9,0	9,0	4,2—5,0	0,8—6,6	9			0,7—1,0		[72]
Окрестности Садбери (Канада)	0,5—0,9	0,9—1,3	1,7—4,1	4,7—7,1	2,0—4,2	0,5—0,8	5,6—9,0		0,55—1,0	0,7—1,0		[72]
Льеж (Бельгия)		2,0	0,6	5,1		1,7						[73]
Крупные города США	0,5 (0,3—1,0)	2,5 (1,5—3,2)	1,7 (1,1—5,8)	4,7 (2,0—9,5)	1,9 (1,2—3,1)	1,4 (1,0—1,7)	1,3 (1,0—1,5)	1,5				[71, 74]
Требанос (Англия)	0,7	1,2		3,3	1,6	1,0						[71]
Анкара (Турция)				4,5		1,2		4,5	0,8	0,5	1,2	[75]
Города Сибири (СССР)		0,9	0,5	1,2	1,1	0,5		3,0	1,9		0,9	[76]
				4,4	0,8	0,5		1,5	1,4		0,6	
Фоновые районы			0,45			0,6—0,7	0,6			0,4	0,5	[32]
Национальный олимпийский парк (Вашингтон, США)	0,9	0,3	0,4			0,3						[74]
Полупустыня, пастбище (штат Монтана, США)				3,0	3,0	0,6		0,2	0,5	0,3	0,3	[77]
Лесной район в штате Теннесси (США)	0,5				3,4	0,6						[21]
Бермудские острова	0,4—0,6	0,5—0,7	0,8	2—4	2—4	0,6—0,8		1,5	0,3	0,4	0,3	[71, 78]
Атолл Энвиееток (Атлантический океан)	0,25		0,96	0,72	0,88	0,4		0,75				[21]

* В скобках приведены пределы колебаний средних размеров в разных городах.



Коэффициенты обогащения элементов в атмосферных аэрозолях по отношению к кларковому содержанию (реперный элемент Al) [90]

кстати, бывает велика даже при измерениях в одном и том же пункте [92]. Коэффициент обогащения, особенно летучих элементов, существенно возрастает с уменьшением размеров частиц [77, 78, 93]. Результаты такого рода измерений, проведенных в Аккре (Гана), удалось аппроксимировать степенной зависимостью [75]. Увеличение $K_{об}$ нелетучих и литогенных элементов с уменьшением размеров частиц выражено слабее или совсем не отмечается [78, 93].

В некоторых случаях наблюдается бимодальное распределение $K_{об}$ по размеру частиц [68, 78]. Распределение $K_{об}$ в зависимости от местоположения определяется размещением антропогенных и природных источников образования аэрозоля [5, 17, 21, 60, 77]. На большие расстояния преимущественно переносятся мелкие частицы, наиболее обогащенные летучими элементами [67]. Видимо, поэтому замена кларковых отношений элементов отношениями их концентраций в реальной местной почве существенно влияет на величину $K_{об}$ [77]. Нередко величины $K_{об}$ для одного и того же элемента, поступающего в атмосферу из разных источников, даже в одном регионе довольно сильно отличаются друг от друга [94—96]. В городах значение $K_{об}$ может определяться в основном промышленными и транспортными выбросами. В выбросах металлургических заводов и ТЭЦ порядок величины $K_{об}$ для Cd, Zn, As, Pb, Cu составляет 10^2 — 10^3 , для Fe $K_{об} \approx 1,0$ [60]. В [73, 97, 98] отмечается, что в сельских районах материков $K_{об}$ меньше, чем над океаном; в полярных областях (особенно над Антарктидой) больше, чем над океанами; в южном полушарии больше, чем в северном. Однако в других работах [42, 90, 99, 100] подобной зависимости не обнаружено. Причина противоречий не ясна. Возможно, определенную роль играют разные выборки значений $K_{об}$. Данных о величине $K_{об}$ в тропосфере и стратосфере пока очень мало [101].

Химические соединения металлов и металлоидов. В выбросах и в окружающей атмосфере вокруг предприятий по выплавке Pb, Zn, Cd, Cu были обнаружены следующие соединения: PbS, PbSO₄, PbO·PbSO₄, ZnO, ZnS, металлический Pb, CdO, Zn(PO₃)₂, металлический Cd, Cd(OH)₂, металлическая Cu, CuSO₄ [102—104]. В состав матриц аэрозолей входили также SiO₂, S, графит, K₂O, Na₂O, а также соединения макрометаллов Fe₂O₃, Al₂O₃, Al₂SiO₅. Как правило, крупные частицы содержат оксиды, мелкие — сульфаты [102, 105]. В сельском районе вблизи шоссе и непосредственно в выхлопных газах было зафиксировано 14 соединений свинца [102, 106]. В США в районе двух бензоаправочных станций были обнаружены следующие газообразные тетраалкильные соединения свинца (в %): (CH₃)₄Pb — 18—46, (CH₃)₃C₂H₅Pb — 12—31, (CH₃)₂(C₂H₅)₂Pb — 5 и 12, CH₃(C₂H₅)₃Pb — 2 и 7, (C₂H₅)₄Pb — 63 и 4. Однако в жилой зоне крупных городов и в сельских районах содержание первого соединения возрастало до 75 и 85% соответственно, а трех последних соединений вообще не было обнаружено. Следовательно, этилированные соединения Pb деградируют намного быстрее, чем метили-

рованные [102, 107]. Алкилы Pb были обнаружены в осадках, выпадающих на территории Англии [108] и Норвегии [109]. При этом тетраэтилсвинец подвергается разрушению за 48 ч и не всегда обнаруживается. Металлоорганические соединения Pb, H, As и Se, образующиеся в результате их взаимодействия с метаном, найдены, например, в атмосфере ряда городов Японии [110]. Газообразная Hg в атмосфере находится в основном (до 80%) в молекулярной форме (Hg^0). Часть ее окисляется, образуя неидентифицированные соединения $Hg(II)$, при этом ртуть переходит в растворимую форму [23]. Над Европой до 30% Hg находится в форме диметилртути, в то время как над океаном — только 5% [111]. По данным [24], в атмосфере фоновых районов зафиксировано Hg^0 — 11—65%, двухвалентной неорганической ртути — 12—25%, метилртути — 21—34% и диметилртути — 1—46%.

В воздухе над ртутным рудником Альмадена (Испания) было определено Hg^0 — 17—100%; метилртути — 0—66%; неорганической $Hg(II)$ ~30% и небольшое количество диметилртути от общего количества ртути в парофазном состоянии [112]. Что касается мышьяка, то в Японии до 10% As находится в аэрозолях в органической форме [113]. Органические частицы состоят в основном из диметиларсиновой кислоты, концентрация которой увеличивается летом. Из соединений Вг в атмосфере Аляски, Новой Зеландии и других местах обнаружены метиленбромид, метилбромид, бромформ и др. [114].

IV. ПРОСТРАНСТВЕННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ В ПРИРОДНОЙ СРЕДЕ КОНЦЕНТРАЦИЙ МЕТАЛЛОВ И РЯДА МЕТАЛЛОИДОВ АНТРОПОГЕННОГО ПРОИСХОЖДЕНИЯ

Расстояние, на которое может распространяться в атмосфере то или иное загрязняющее вещество, существенно зависит по меньшей мере от двух факторов: от того, насколько быстро оно а) разрушается и б) переходит на поверхность суши и океана в результате «сухого» выпадения или выпадения с осадками.

Подробно эти процессы рассмотрены в обзорах [115—118], а соответствующие теоретические расчеты осуществлены в [119—122]. Концентрация паров элементов в атмосферных осадках определяется законом Генри. Для паров Hg коэффициент Генри равен 0,48 [116]. Сухое осаждение аэрозолей связано с гравитационным осаждением и турбулентным потоком к поверхности земли, оно существенно возрастает с увеличением высоты и густоты растительности [119, 123, 124]. Скорость сухого осаждения падает по мере уменьшения размеров частиц до 1—2 мкм и снова несколько возрастает при $d < 0,1$ мкм за счет облегчения диффузии очень мелких частиц к поверхности растительности в слое шероховатости (слой воздуха у земли, где скорость ветра равна нулю) [15, 119, 124].

Выпадение аэрозольной примеси из атмосферы с осадками является результатом двух процессов: захвата аэрозоля облачными каплями в облаке (Rainout) и дождевыми каплями под облаком (Washout) [115—118]. Механизмы захвата могут быть самыми разными: захват за счет броуновской и конвективной диффузии, инерционный захват, термофорез и др.

При выпадении с осадками минимальной скоростью вымывания характеризуются частицы размером 0,1—1 мкм [116—119, 124]. В других диапазонах размеров частиц, скорость вымывания может быть выше на один или несколько порядков. По некоторым оценкам снег вымывает аэрозоли существенно эффективнее, чем дождь [117, 125]. Обратная картина наблюдается для газов [118]. По данным [126], снежинки способны одинаково и очень эффективно захватывать аэрозольные частицы самых разных размеров, что противоречит теории и требует проверки.

В итоге и суммарная (сухие выпадения и выпадения с осадками) скорость удаления аэрозоля из атмосферы по мере уменьшения размеров частиц примерно до 1 мкм сначала уменьшается, и в диапазоне

0,1—1 мкм остается минимальной, а затем при переходе к еще более мелким (субмикронным) частицам снова возрастает. Однако последние не удается эффективно улавливать аэрозольными фильтрами [40, 42, 43]. С учетом этого при анализе поведения аэрозоля будем в первом приближении полагать, что скорость удаления частиц из атмосферы растет с увеличением их размеров. Известны экспериментальные данные о том, что после выпадения осадков концентрация в воздухе грубодисперсной фракции аэрозоля уменьшается сильнее, чем мелкодисперсной [43, 127, 128]. В фоновых районах более крупные почвенные частицы также вымывались быстрее, чем антропогенные [89].

Среднее время пребывания атмосферного аэрозоля в тропосфере оценивается в 1—3 дня, но при локальном выпадении очень крупных частиц не превышает нескольких часов. Для газов эта величина в тропосфере измеряется месяцами и годами [117, 129].

Чтобы оценить опасность присутствия металлов и микроэлементов в атмосферном воздухе, важно знать среднемесячные и среднегодовые их концентрации, поскольку наиболее серьезные негативные последствия имеет хроническое воздействие. Наиболее высокие концентрации, часто превышающие предельно допустимые уровни, отмечены в крупных городах и вокруг источников выбросов, особенно вокруг металлургических предприятий. Так, в Мехико ПДК Cd была превышена в 10 раз, Zn — в 20 раз, Pb — в несколько раз [130]. Аналогичное загрязнение характерно для городов ФРГ [131] и Советского Союза. В сельскохозяйственных районах, фоновых районах суши, над океанами и в полярных областях концентрации металлов в атмосфере существенно ниже. Так, для Pb эта разница достигает 4—5 порядков величины. В центре крупных городов концентрация Pb в воздухе достигает $(1-10) \cdot 10^{-9}$ г/м³, в пригородах и в сельской местности она на 1—2 порядка ниже [132]. Средняя концентрация Pb в фоновых районах составляет, г/м³: полярный район $\sim 0,1 \cdot 10^{-9}$, зона 35—65° с. ш. — 10^{-9} , 0—30° с. ш. — $0,2 \cdot 10^{-9}$, 0—30° ю. ш. — $0,3 \cdot 10^{-10}$, 25—55° ю. ш. — $15 \cdot 10^{-10}$, Антарктида — 10^{-11} — 10^{-12} [133—135]. В ряде случаев отмечается зависимость концентрации Pb от количества проживающих в городе жителей [136]. Концентрация Cd в воздухе городов США колеблется в пределах $(1-100) \cdot 10^{-9}$ г/м³, в городах Англии она равна в среднем $2,8 \cdot 10^{-9}$, в сельской местности США — $(4,0 \div 0,3) \cdot 10^{-9}$, а в Антарктиде — $0,01 \cdot 10^{-9}$ г/м³ [21, 135, 137]. Содержание мышьяка в городах Англии составляет $6,4 \cdot 10^{-9}$, а на южном полюсе — $6 \cdot 10^{-12}$ г/м³ [21].

Интересно, что концентрация Fe, Se, Co, редкоземельных элементов, содержащихся, как правило, в более крупных частицах, при удалении от континента уменьшается в десятки раз быстрее, чем концентрация Se, Sb, и других элементов [138]. В последнее десятилетие в ряде зарубежных городов и в фоновых районах наблюдается отчетливая тенденция к уменьшению уровней загрязнения атмосферы Pb, Zn, Cu, Cd, V, Mn [134, 139—143].

Различия в концентрации ртути, находящейся в основном в виде паров, намного меньше. Так, концентрация Hg в городах США находится в пределах 5—50, в сельской местности 3—9, а над акваториями Тихого и Атлантического океанов 1—3 нг/м³, причем в южном полушарии она всего в 2 раза меньше, чем в северном [23, 144]. Около некоторых естественных источников содержание Hg достигает 10^3 нг/м³ [145]. Вертикальное распределение металлов в тропосфере при общей тенденции уменьшения их концентрации с высотой имеет сложный характер, наблюдается чередование максимумов, что отражает наличие инверсий температуры, адвекции разных воздушных масс и других факторов [101, 146—148].

В городах Швейцарии в летнее время отмечено однородное распределение концентраций Cd, Cu, Mn, Pb, Zn на высотах 515—1500 м над уровнем моря [149]. В СССР в нижней тропосфере максимальная концентрация Hg наблюдалась над Уралом [150]. Данных об измерении в

воздухе и в осадках содержания органических соединений металлов крайне мало. Концентрации тетраалкилсвинца в городах Европы и США в 1978—1981 гг. составляли 83, на дорогах и в автотуннелях — до 100—200, в жилых кварталах — 20, в сельской местности — 1,7 нг/м³ [151]. В городах Норвегии эта величина колебалась в пределах 11—81 нг/м³ [109]. Согласно более ранним публикациям концентрация тетраалкилсвинца в городском воздухе достигала нескольких микрограммов в 1 м³ [49, 132]. Заметим, что разовое ПДК для тетраметилсвинца в рабочей зоне составляет 75 мкг/м³ [152]. По данным [153] большая часть мышьяка в атмосферных осадках находится в форме неорганических соединений. В районе Гавайских островов концентрации арсенидов и арсенатов в среднем были равны соответственно 0,007 и 0,012 частиц на млрд.; в районе плавильного завода Такома (США, шт. Вашингтон) — 1,06 частиц на млрд.

Загрязнение почв и снежного покрова металлами происходит в результате их поступлений из атмосферы за счет «сухих» выпадений и выпадений с осадками. Основные закономерности пространственного распределения металлов в этих средах вокруг источника выбросов подобны закономерностям их приземного распределения. Наибольшая опасность загрязнения возникает непосредственно вокруг источников выбросов на расстояниях до 10—20 км [154, 155] и более [68, 72]. Границы зоны загрязнения почв являются при этом весьма условными, поскольку нелегко отделить естественное (фоновое) содержание металлов в почве от их содержания, обусловленного антропогенной добавкой. Средние уровни загрязнения природных сред локальным источником изменяются обратно пропорционально квадрату высоты выброса [156]. Однако с ростом высоты выброса возрастает доля металлов, переносимых на большие расстояния (региональные и глобальные загрязнения). Конфигурация локальной зоны и степень ее загрязнения зависят также от розы ветров, мощности и продолжительности выбросов, их дисперсного состава, частоты осадков при разном направлении ветра [157, 158]. На локальную зону приходится в основном грубодисперсная часть выбросов (по оценке [6] глобальные выпадения обусловлены частицами с $d < 5$ мкм). Зависимость уровня загрязнения природных сред металлами от расстояния до источника в одних случаях считается приблизительно экспоненциальной [159, 160—162], в других — степенной [72, 163—166] с показателем степени, близким к —1. Параметры как экспоненциального, так и степенного распределения существенно определяются скоростью ветра, его повторяемостью в заданном направлении, высотой и мощностью выбросов и другими факторами. Трудно судить, какая из предложенных функций более объективно отражает действительность. Однако теоретическая зависимость концентрации аэрозоля от расстояния до источника после прохождения максимума близка к степенной [118]. Более сложные модели локальных выпадений, основанные на теории распространения аэрозолей в атмосфере, изложены в [119, 167, 168]. Доля каждого из металлов — Pb, Zn, Cu, выпавшего в локальной зоне вокруг ряда металлургических предприятий в СССР, составляет, согласно [169], от 10 до 40% соответствующего выброса этого металла в атмосферу. По другим оценкам локальные выпадения ряда металлов вокруг предприятий черной металлургии составляют 15—37% вокруг тепловых электростанций — 40—50% от эмиссии соответствующего элемента [159].

Измерения, проведенные в районе медеплавильного завода Садбери (Канада), показали, [69, 72], что при отсутствии природных осадков из двух труб высотой 194 и 381 м в зоне радиусом 40 км выпадает: Fe — 15,2, Al — 8,9, Ni — 2,6% и более мелких аэрозолей Pb, Zn и Cd менее 2%; а в дни выпадения осадков: Fe — 68, Cu — 100, Ni — 36, Zn — 92, Al — 80, Cr — 14,2, Cd — 9,7%. При выбросе из трубы высотой 93 м в сухие дни доля выпадений в указанной зоне составляла: Fe — 100, Ni — 29, Al — 58, Pb — 13, Cd — <1%. Соответствующие показатели для Hg существенно ниже: при работе хлорщелочных заводов доля локальных

выпадения ртути в 10-километровой зоне составляет от ~7 [170] до 10% [23], а в 3-километровой — 5% [171].

Существует гипотеза, что Hg может многократно осаждаться и вновь испаряться [46], накапливаясь в конце концов в полярных областях в условиях низких температур. Но прямых доказательств этому пока нет.

Локальные зоны с высоким уровнем загрязнения почв металлами часто рассматривают как техногенные геохимические аномалии [172, 173]. Опасность таких аномалий усугубляется тем, что в этих зонах доля металлов, находящихся в подвижной и обменной формах и поэтому способных легко усваиваться растениями, часто существенно выше, чем в фоновых районах [154, 165, 174, 175]. В зоне локальных выпадений большую роль играет поступление металлов в растения аэральным путем через листья и стебли. Оно ослабевает по мере удаления от источника выбросов [176, 177]. Комбинированное воздействие очень токсичных соединений серы и азота с металлами приводит к заболеваниям и гибели лесов и другой растительности и уменьшению урожая [178—180].

Региональные, а тем более глобальные выпадения не приводят, как правило, к существенному увеличению содержания металлов в почвах. Однако в Норвегии отмечено разное содержание в почвах Pb: от 100—120 млн⁻¹ на юге до фонового значения 10 млн⁻¹ на севере, причиной чего могут являться выбросы свинца в Западной Европе [181]. Зоны значительного загрязнения снежного покрова металлами вокруг Норильска и Мончегорска достигают 10—13 тыс. км² [182].

Из-за низкой высоты автомобильных выбросов зона загрязнения почв и снега свинцом и другими металлами в районах, прилегающих к шоссе, простирается всего на несколько десятков и сотен метров [86], причем в обменном состоянии находится 0,2—0,7% Pb и 1,7—5,5% Zn [183].

Поступление техногенных токсичных металлов в океаны происходит главным образом через атмосферу. При приближении к континентальному шельфу возрастает роль речного стока, и оба фактора становятся соизмеримыми [21]. Максимальная концентрация Pb в поверхностных слоях Тихого океана (до 14—16 нг/м³) приходится на полосу умеренных широт (20—40° с. ш.). В тропической зоне она меньше (до 6 нг/м³), а в южном полушарии — всего 4—5 нг/м³ [184, 185]. Природный уровень свинца в поверхностных слоях Северной Атлантики и Тихого океана оказывается при этом превышенным в 8—20 раз, а в южной части Тихого океана в 2 раза. Вертикальный профиль концентрации Pb имеет максимум в слое глубиной 0—2,5 км, в более глубоких слоях концентрации уменьшаются в 6—7 раз [21, 184, 186]. Содержание в океане Cd, Zn, Cu, Ni увеличивается с ростом глубины до 1000—1500 м, а в ряде случаев еще больше [21, 187]. Говорить о доле металлов антропогенного происхождения в этом случае трудно. Можно полагать, что в глубинных слоях океана сохраняются доиндустриальные уровни концентраций, поскольку время обмена по вертикали очень велико.

Интересно проследить, насколько антропогенные выбросы металлов в атмосферу увеличивают загрязнение природных сред на глобальном уровне на примере полярных районов, где биота наиболее чувствительна к посторонним воздействиям. В зимний период, когда полярный фронт опускается далеко к югу, большие массы загрязняющих веществ поступают в арктические области и образуют там аэрозольную дымку [188—191]. В составе дымки обнаружены соединения серы и азота, полициклические ароматические углеводороды, органические вещества, сажа, а также металлы и металлоиды [137, 192—195]. Зимой из-за малого количества осадков и застойных явлений в атмосфере время жизни мелкого аэрозоля в этих районах достигает 2—3-х недель [46]. Построение оборотных траекторий в сочетании с использованием реперных веществ и применение других методов привели к выводу, что загрязненные воздушные массы поступают в Арктику из Европы и частично из Северной Америки, причем большая часть их приходится на европей-

скую территорию СССР и Урал [196, 197]. Аналогичных явлений в Антарктиде не отмечено. Несмотря на существование антропогенной полярной «дымки», результаты, полученные при измерении концентраций Hg, Cd, Zn, As, Cu, Sb, Se в разных слоях ледника в Гренландии, не дают надежных доказательств увеличения этих концентраций в индустриальный период [133, 198, 199]. Возможно, это связано с методическими трудностями (внешнее загрязнение проб) [133, 134] и большим разбросом данных. Установлено, что и в доиндустриальный период во время оледенения концентрации металлов в атмосфере были много больше, чем в межледниковую эпоху [134, 200], при этом они имели почвенное происхождение, поскольку коррелировали с Al. Исключение составляет Pb, содержание которого во льдах Гренландии за период с 800 г. до н.э. до 1950 г. увеличилось в 200 раз (от $1,4 \cdot 10^{-12}$ до $200 \cdot 10^{-12}$ г/г) [201]. По другим данным, к 1965 г. его содержание достигло $230 \cdot 10^{-12}$ г/г, а к 1983 г. уменьшилось в несколько раз вследствие запрещения в ряде стран применения этилированного бензина [134]. В Антарктиде также не обнаружен рост концентрации металлов и металлоидов (Hg, Cd, As, Fe, Zn и др.) в слоях ледника, относящихся к индустриальному периоду [133, 199, 202—204]. И здесь исключение составляет лишь Pb. Однако имеющиеся оценки увеличения его концентраций в индустриальный период несколько противоречивы. Во льдах Антарктиды концентрация свинца возросла в 4—5 раз [202—205].

Существует и другая оценка [133], согласно которой содержание Pb в ледниковых слоях увеличилось несколько меньше: с $(1-2) \cdot 10^{-12}$ до $(2-5) \cdot 10^{-12}$ г/г. Были попытки [134] по соотношению концентраций свинца в леднике и в атмосферном воздухе в настоящее время оценить концентрацию этого металла в воздухе Антарктиды в доиндустриальный период (соответственно $\sim 7 \cdot 10^{-12}$ и $\sim 1 \cdot 10^{-12}$ г/м³).

Оценить степень опасности регионального и глобального загрязнения атмосферы металлами трудно, из-за отсутствия соответствующих норм. При сравнительно низком уровне таких загрязнений они занимают большие площади. Для оценки локальных загрязнений их сравнивают с ПДК, но этот способ имеет существенные недостатки. Каждая ПДК относится к конкретному металлу или веществу [152, 206, 207]. В природе же существует смесь токсичных веществ, некоторые из которых оказывают совместное синергическое, а другие — антагонистическое воздействие на биоту. Попытки как-то нормировать загрязнение окружающей среды смесью токсичных веществ пока носят формальный характер [208]. Не нашло практического применения и предложение использовать понятие предельно-допустимой нагрузки на экосистему [209]. Неясно пока, в каких единицах измерять эту нагрузку. На наш взгляд, для оценки степени опасности загрязнения природной среды совокупностью токсикантов целесообразно использовать биоиндикаторы, характеризующие реакцию биообъектов на это загрязнение [210]. Имеются соответствующие предложения, как оценивать загрязнение почв и атмосферного воздуха металлами [158, 211, 212]. Для предотвращения опасных уровней загрязнения широко используют понятие предельно допустимого выброса (ПДВ), т. е. наибольшего выброса, при котором концентрация токсичного вещества в воздухе не превышает ПДК [213]. Это понятие было распространено и на содержание токсичных металлов в почвах вокруг металлургических заводов [214]. В общем случае значение ПДВ необходимо устанавливать так, чтобы не превышались ПДК во всех природных средах. Важным недостатком использования величин ПДК в воздухе является то, что эта норма определяется без учета дисперсного состава аэрозолей. Между тем в дыхательных путях и в легких задерживаются в основном мелкодисперсные аэрозоли. Наибольшее количество Pd, Cd, Cu, Zn, Mn, Fe, содержащихся в атмосферном аэрозоле, оседает в легких (10—40% вдыхаемого), суммарное же осаждение во всем дыхательном тракте, включая носоглотку, достигает для Fe — 50—90%, Pb — 30—42%, Cd — 40—70%, Zn — 28—62% [71].

В. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящее время в результате выбросов металлов в атмосферу достигнут высокий уровень загрязнения воздуха и почвы (превышающий во многих случаях ПДК). Это касается главным образом крупных городов и промышленных центров, особенно при наличии в них предприятий цветной и черной металлургии. Наличие избыточных количеств токсичных металлов в окружающей среде, особенно в присутствии других токсикантов, вызывает заболевания людей (в том числе и раком), способствует заболеваниям и гибели древесной растительности, приводит к снижению урожаев [177, 179, 215—217].

В обозримом будущем следует ожидать дальнейшего роста загрязнения природной среды, особенно почвы, поверхностного слоя океана и полярных районов, как за счет увеличения выбросов, так и вследствие накопления выпадений. Так, среднегодовой мировой прирост выбросов металлов в атмосферу за период 1950—1975 гг. составил: Pb—3,1%, Cd—4%, Ni—6,7% [218]. Согласно [25] с 1980 по 2000 гг. выбросы Pb во всем мире возрастут на 10%, As и Cd на 20%. Время увеличения содержания металлов в поверхностном слое почвы толщиной до 1 см на величину природного фона вблизи металлургического предприятия колеблется от нескольких месяцев до нескольких лет [165, 219]. В городах США время удвоения фона Pb, Cd, Zn в слое глубиной до 2,5 см составляет несколько десятков лет, а в жилой зоне—сто и более лет [220]. В сельской местности и в фоновых районах природная концентрация большинства металлов в 1-сантиметровом слое почвы также удваивается за десятки и сотни лет [165].

На основе «ящичной» модели были выполнены прогностические расчеты уровней загрязнения природных сред Pb, Cd, As, Hg за период 1980—2000 гг. [25]. Можно ожидать, что концентрации Pb, Cd и As в воздухе непромышленных районов суши в северном полушарии увеличатся на несколько процентов (до 10%), а в Антарктиде соответственно на 25, 15 и 10% соответственно. Почти в 2 раза к 2010 г. увеличится концентрация Pb в поверхностном слое воды в Северной Атлантике, на десятки процентов — в других районах океанов.

Максимальный уровень загрязнения почв и океана как аккумуляторов выброшенных в атмосферу металлов установится после того, как все их промышленные запасы будут исчерпаны, а сами они рассеются по земле. Даже грубые оценки [221] показывают, что содержание в почвах свинца, ртути, мышьяка, кадмия увеличится при этом (по сравнению с современным уровнем) в десятки и сотни раз. Поскольку миграция элементов с поверхности почвы в речные системы и в океан происходит очень медленно, достигнутые высокие уровни загрязнения почв металлами сохранятся длительное время (сотни, а то и тысячи лет). Поэтому очень важно уже сегодня путем внедрения прогрессивной технологии и безотходного производства стремиться значительно уменьшить выброс металлов в атмосферу и снизить возможность их распыления в природной среде.

ЛИТЕРАТУРА

1. Израэль Ю. А., Ровинский Ф. Я., Черханов Ю. П.//Мониторинг фоновое загрязнения природных сред/Под ред. Ю. А. Израэля и др. Л.: Гидрометеозидат, 1984. С. 3.
2. Васильев В. С., Писарев Е. Д., Хезин Г. С. Экология и международные отношения. М.: Международные отношения, 1978. 153 с.
3. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. ГОСТ 17.4.1.02—83. М.: Госстандарт, 1984. 6 с.
4. Остромогицкий А. Х., Петрухин В. А.//Мониторинг фоновое загрязнения природных сред/Под ред. Ю. А. Израэля и др. Л.: Гидрометеозидат, 1984. С. 56.
5. Расуна J. M.//Toxic metals in the atmosphere/Ed. J. O. Nriagu et al. N. Y.: J. Wiley, 1986. P. 1.
6. Израэль Ю. А., Николишин И. Я., Воронская Г. Н.//Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды/Под ред. Ю. А. Израэля и др. Л.: Гидрометеозидат, 1985. С. 4.
7. Расуна J. M.//Toxic metals in the atmosphere/Ed. J. O. Nriagu et al. N. Y.: J. Wiley, 1986. P. 33.

8. Миклишанский А. З., Яковлев Ю. В. // Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды / Под ред. Ю. А. Израэля. Л.: Гидрометеоиздат, 1980. С. 32.
9. Burk S. D. // J. Atmos. Sci. 1984. V. 41. P. 3040.
10. Голенецкий С. П., Голенецкая С. Н., Жигаловская Т. Н. // Почвоведение. 1981. № 2. С. 41.
11. Голенецкий С. П., Степанюк В. В., Малахов С. Г. // Астроном. вестник. 1981. Т. 15. С. 226.
12. Walsh P. R., Duce R. A., Fascing J. L. // J. Geophys. Res. 1979. V. 84. P. 1719.
13. Artaxo P., Orsini S. // Aerosol Form and Reaction.: Proc. 2-nd Intern. Aerosol Conf. Berlin (West). Oxford, 1986. P. 148.
14. Clairas B., Delmas R., Cros B. et al. // J. Atmos. Chem. 1988. V. 6. P. 301.
15. Schmidt J. A., Anders W. A. // Nickel in the Environment / Ed. J. O. Nriagu et al. N. Y.: J. Willey, 1980. P. 94.
16. Ross H. E. // Tellus. 1985. V. B37. № 8. P. 78.
17. Schulz L., Rahn K. // Atmos. Environ. 1982. V. 16. P. 171.
18. Duce R. A., Weiseb C. R., Fasching T. L. et al. // J. Geophys. Res. 1984. V. D89. P. 11607.
19. Алексеев В. В., Кокорин А. О. // Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1984. Т. 20. № 7. С. 606.
20. Миклишанский А. З., Яковлев Ю. В., Савельев В. В. и др. // Геохимия. 1981. № 6. С. 297.
21. Solomons W. // Toxic metals in the atmosphere / Ed. J. O. Nriagu et al. N. Y.: J. Willey, 1986. P. 410.
22. Аникеев В. В., Ильичев В. Н., Лобанов А. А. и др. // Докл. АН СССР. 1985. Т. 281. С. 937.
23. Lindqvist O., Rodhe H. // Tellus. 1985. V. B37. № 3. P. 136.
24. Петрухин В. А., Бурцева Л. В., Васильевский А. Г. // Мониторинг фонового загрязнения природных сред / Под ред. Ю. А. Израэля. Л.: Гидрометеоиздат, 1982. С. 201.
25. Остромогильский А. Х., Кокорин А. В., Виженский В. А. и др. // Мониторинг фонового загрязнения природных сред / Под ред. Ю. А. Израэля и др. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. С. 122.
26. Савенко В. С. // Там же. С. 97.
27. Mosher B., Duce R. // J. Geophys. Res. 1987. V. D92. P. 13289.
28. Akigoshi S. // J. Japan Soc. Aer. Pollut. 1987. V. 22. P. 278.
29. Pacyna J. M. // Atmos. Environ. 1984. V. 18. № 1. P. 41.
30. Nriagu J. O. // Nature. 1979. V. 279. P. 409.
31. Swaine D. J. // Nickel in the Environment / Ed. J. O. Nriagu et al. N. Y.: J. Willey, 1980. P. 67.
32. Бурцева Л. В., Ровинский Ф. Я., Петрухин В. А. и др. // Мониторинг фонового загрязнения природных сред / Под ред. Ю. А. Израэля и др. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. С. 3.
33. Остромогильский А. Х., Анохин Ю. А., Петрухин В. А. // Научное обоснование системы мониторинга окружающей среды / Под ред. Ю. А. Израэля и др. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. С. 107.
34. Galloway J. N., Thornton J. D., Norton S. A. et al. // Atmos. Environ. 1982. V. 16. P. 1677.
35. Петрухин В. А., Бурцева Л. В., Лапенко Л. А. и др. // Мониторинг фонового загрязнения природных сред / Под ред. Ю. А. Израэля и др. Л.: Гидрометеоиздат, 1989. С. 4.
36. Lantzy R. J., Mac Kenzie F. T. // Geochim. et Cosmochim. Acta. 1979. V. 43. P. 511.
37. Остромогильский А. Х., Петрухин В. А., Виженский В. А. // Мониторинг фонового загрязнения природных сред / Под ред. Ю. А. Израэля и др. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. С. 82.
38. Ross H. B. // Tellus. 1985. V. B37. № 2. P. 78.
39. Pacyna J. M., Ottar B., Tomza W. et al. // Atmos. Environ. 1985. V. 19. С. 857.
40. Кулматов Р. А., Абдуллаев Б., Кист А. А. // Геохимия. 1983. № 10. С. 1447.
41. Миклишанский А. З. // Там же. 1978. № 1. С. 3.
42. Ровинский Ф. Я., Петрухин В. А. // Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды / Под ред. Ю. А. Израэля и др. Л.: Гидрометеоиздат, 1985. С. 8.
43. Исраилов М., Хакимов С., Кист А. А. // Мониторинг фонового загрязнения природных сред / Под ред. Ю. А. Израэля и др. Л.: Гидрометеоиздат, 1987. С. 293.
44. Fogg T. R., Fitzgerald W. R. // J. Geophys. Res. 1979. V. C84. P. 6787.
45. Dumarey R., Dams R. // Environ. Pollut. 1985. V. B10. P. 277.
46. Ottar B. // Atmos. Environ. 1981. V. 15. P. 1439.
47. Nakagata R. // J. Chem. Soc. Japan Chem. and Ind. Chem. 1988. № 5. P. 730.
48. Бурцева Л. В., Виленский М. Г., Жигаловская Т. Н. // Мониторинг фонового загрязнения природных сред / Под ред. Ю. А. Израэля и др. Л.: Гидрометеоиздат, 1986. С. 125.
49. Robinson J. M., Wolcott D. K. // Environ. Lett. 1974. V. 6. P. 321.
50. Müller J. J. // Aerosol Sci. 1980. V. 11. P. 251.
51. Walsh P. R., Duce R. A., Fasching J. L. // J. Geophys. Res. 1978. V. C84. P. 1710.
52. Watson J. G., Chow J. C., Shan J. J. et al. // J. Air Pollut. Contr. Assoc. 1983. V. 33. P. 114.

53. Akigoshi S.//Toxic metals in the atmosphere//Ed. J. O. Nriagu et al. N. Y.: J. Wiley, 1986. P. 114.
54. Hopke P. K., Lamb R. E., Natusch D. F. S.//Environ. Sci. and Technol. 1980. V. 14. P. 164.
55. Lindberg S. E., Harris R. C.//J. Geophys. Res. 1983. V. C88. P. 5091.
56. Жигаловская Т. Н.//Метеорология и гидрология. 1984. № 6. С. 111.
57. Махонько Э. П., Малахов С. Г., Блинов Б. К. и др.//Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах.: Тр. II Всесоюз. совещ./Под ред. С. Г. Малахова и др. Л.: Гидрометеониздат, 1980. С. 53.
58. А. с. 875266 СССР//Б. И. 1981. № 39. С. 231.
59. Ковнацкий Е. Ф., Сурнин В. А., Козачевский И. В.//Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах.: Тр. V Всесоюз. совещ./Под ред. В. А. Борзилова и др. Л.: Гидрометеониздат, 1989. С. 128.
60. Zwodziazak J., Zwodziazak A.//Environ. Prot. Eng. (PRL). 1986. V. 12. P. 99.
61. Миклишанский А. З., Яковлев Ю. В., Савельев Б. В. и др.//Геохимия. 1981. № 6. С. 927.
62. Zolotareva B. N.//Water, Air and Soil Pollution. 1984. V. 21. P. 71.
63. Арапатьян Д. А., Захарян С. А.//Биол. журн. Армении. 1988. Т. 41. С. 514.
64. Gutz D. F., Gih-Chin Chu//Toxic metals in the Atmosphere/Ed. J. O. Nriagu et al. N. Y.: J. Wiley, 1986. P. 391.
65. Faraki F.//Heavy Metal Environment.: Intern. Conf. Edinburg. 1985. V. 1. P. 209.
66. Heintzenberg J., Covert D. S.//Tellus. 1987. V. 38B. P. 374.
67. Davidson R. L., Natusch D. F. S., Wallance J. R.//Environ. Sci. and Technol. 1974. V. 8. P. 1107.
68. Lodrow E. L.//CIM Bull. 1982. V. 75. № 845. P. 136.
69. Clan W. H., Luses M. A.//Water, Air and Soil Pollution. 1985. V. 26. P. 43.
70. Harrison R. M., Williams C. R.//Sci. Total Environ. 1983. V. 31. P. 129.
71. Davidson C. J.//Toxic metals in the atmosphere/Ed. J. O. Nriagu et al. N. Y.: J. Wiley, 1986. P. 355.
72. Chan W. H., Luses M. A.//Ibid. P. 113.
73. Rahn K. A. The chemical composition of atmosphere aerosol. Univer. of Roode Island Kingston, 1976.
74. Lee R. E., Goranson S. S., Enrione R. E.//Environ. Sci. and Technol. 1972. V. 6. P. 1025.
75. Somer S. N.//Atmos. Pollution.: Proc. of the 13th Intern. Colloquim. Amsterdam, 1978. P. 37.
76. Пушкин С. Г., Михайлов В. А., Зильберт Э. И.//Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды/Под ред. Ю. А. Израэля. Л.: Гидрометеониздат, 1985. С. 166.
77. Crecelius E. A., Lepel E. L., Wood A. et al.//Environ. Sci. and Technol. 1980. V. 14. P. 422.
78. Duce R. A., Ray B. J., Hoffman G. L. et al.//Geophys. Res. Lett. 1976. V. 3. P. 339.
79. Lee R. E., Duffield F. V.//Adv. Chem. Ser. 1975. № 172. P. 146.
80. Parungo F., Ackerman E., Coldwell W.//Tellus. 1979. V. 31. P. 521.
81. Ferek K. J., Laztius A. L., Winchester J. W.//Atmos. Environ. 1983. V. 17. P. 1563.
82. Ивлиев Л. С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во ЛГУ, 1982. 366 с.
83. Tripathi R. M., Kladekar R. N., Mishra U. C.//Sci. Total Environ. 1988. V. 77. P. 237.
84. Гиреждис А. Ю., Ульявичус В. А., Юазайтис А.//Физика атмосферы/Под ред. Г. И. Стыро. Вильнюс, 1988. Вып. 12. С. 112.
85. Byard M. W., Duce R. A., Prospero J. et al.//J. Geophys. Res. 1987. V. D92. P. 13227.
86. Ondov J. M., Zoller W. H., Gordon E.//Environ. Sci. and Technol. 1982. V. 16. P. 318.
87. Gisen K. P., Müller W. J.//Aerosol: Form and Reaction.: Proc. 2nd Intern. Aerosol. Conf. Oxford. 1986. P. 21.
88. Shaw G. E.//J. Atmos. Chem. 1986. V. 4. P. 157.
89. Davidson G. J., Santhanam S., Fortmann R. C. et al.//Atmos. Environ. 1985. V. 19. P. 2065.
90. Wiersma G. B., Davidson C. J.//Toxic metals in the atmosphere/Ed. J. O. Nriagu et al. N. Y.: J. Wiley, 1986. P. 201.
91. Ровинский Ф. Я., Петрухин В. А., Парамонов С. Г.//Ядерно-физические методы анализа в оценке окружающей среды/Под ред. Ю. А. Израэля и др. Л.: Гидрометеониздат, 1987. С. 4.
92. Бурицева Л. В., Лапенко Л. А., Волоснева Г. А.//Мониторинг фоновое загрязнения природной среды/Под ред. Ю. А. Израэля и др. Л.: Гидрометеониздат, 1982. С. 101.
93. Colovos G., Wilson G. S., Mogers J. L.//Intern. J. Environ. Anal. Chem. 1974. V. 3. P. 239.
94. Bourton C.//Geochim. Cosmochim. acta. 1979. V. 43. P. 1253.
95. Елатьевский П. В., Аржанова В. С., Богданова П. Н.//Тез. докл. 14 Тихоокеанского научного конгресса. Владивосток, 1979. С. 31.
96. Warburton J. A., Molenar J. V., Owens M. S. et al.//Pure and Appl. Geophys. 1980. V. 118. P. 1130.
97. Pacyna J. M., Ottar B.//Atmos. Environ. 1985. V. 19. P. 2109.
98. Cunningham W. C., Zoller W. H.//J. Aerosol Sci. 1981. V. 12. P. 367.

99. Duce R. A., Zoller W. H.//Science. 1975. V. 187. P. 59.
100. Tornton J. D., Norton S. A.//Atmos. Environ. 1982. V. 16. P. 1677.
101. Ивлиев Л. С.//Изв. АН СССР. Физика атмосферы и океана. 1989. Т. 25. С. 293.
102. Harrison R. M.//Toxic metals in the atmosphere/Ed. J. O. Nriagu et al. N. Y.: J. Willey, 1986. P. 319.
103. Glowiak B., Zwodziazak A., Zwodziazak J.//Environ. Prot. Eng. (PRL). 1979. V. 5. P. 145.
104. Harrison R. M., Clive R., Williams C. R.//Sci. Total Environ. 1983. V. 31. P. 129.
105. Sheridan P. J., Musselman J. H.//Atmos. Environ. 1985. V. 19. P. 2159.
106. Terr Haar G. L., Rayard M. A.//Nature. 1971. V. 232. P. 553.
107. De Jonghe W. R. A., Chacabarti D., Adans F.//Environ. Sci. Technol. 1981. V. 15. P. 1217.
108. Radojects M., Harrison R. M.//Atmos. Environ. 1987. V. 21. P. 2403.
109. Oldvar R., Yungwar T.//Ibid. 1987. V. 21. P. 655.
110. Hitoshi M.//Res. Rept. Nat. Inst. Environ. Stud. Japan. 1986. № 102. P. 109.
111. Slemr F., Seiler W., Schuster G.//J. Geophys. Res. 1981. V. C86. P. 1159.
112. Lindberg S. E., Jackson D. R., Nuckabee J. W. et al.//J. Environ. Qual. 1979. V. 8. P. 572.
113. Tanaka S., Kaneko M., Hashtamoto J.//J. Soc. Jap. Chem. and Ind. Chem. 1984. P. 637.
114. Cucerone P. I., Heidt L. E., Pollok W. H.//J. Geophys. Res. 1988. V. D93. P. 3745.
115. Rodhe H., Eliassen A., Isaksen I. et al.//World Meteorological Organization; Techn. Note Geneva, 1982. № 176. P. 53.
116. Junge C. E.//Adv. Environ. Sci. and Technol. 1977. V. 8. P. 7.
117. Junge C. E.//Isotopes and impurities in snow and ice. Symposium IAHS-AISH Publ. 1975. № 118. P. 63.
118. Метеорология и атомная энергия/Пер. с англ. под ред. Н. Л. Бызовой и др. Л.: Гидрометеониздат. 1971. 648 с.
119. Газиев Я. И., Соснова А. К.//Тр. ин-та эксперим. метеорологии/Под ред. С. Г. Малахова и др. Л.: Гидрометеониздат, 1987. Вып. 4(129). С. 3.
120. Slinn W. G.//Water, Air and Soil Pollution. 1977. V. 7. P. 513.
121. Slinn W. G.//Atmospheric and Power Production/Ed. D. Panderson. Oack Ridge Tennessi: US Department Energy, 1984. P. 56.
122. Sehmell C. A., Hodson W. H.//Rept. PNL-SA-6721. Pacific North West Labor, Richland Wash. 1978. P. 43.
123. Davidson C. J., Muller J. M., Pleskov M. A.//Water, Air and Soil Pollution. 1982. V. 18. P. 25.
124. Porstendorfer J., Robig G., Ahmed A.//Radiation Protection.: Proc. 5th Congr. Intern. Radiat. Prot. Soc. Oxford, 1980. V. 1. P. 583.
125. Редкин Ю. Н. Дис. ... канд. физ.-мат. наук. Кировский пед. ин-т им. В. И. Ленина, 1972. 173 с.
126. Magono C., Endoch T., Ueno F.//Tellus. 1979. V. 31. P. 102.
127. Schumann T., Waldvogel A.//J. Aerosol. Sci. 1987. V. 18. P. 821.
128. Tanaka S., Darzi M., Winchester J. W.//Atmos. Environ. 1980. V. 14. P. 1421.
129. Жигаловская Т. Н., Кароль И. Л., Малахов С. Г.//Тр. ин-та эксперим. метеорологии/Под ред. С. Г. Малахова и др. Л.: Гидрометеониздат, 1974. Вып. 3(42). С. 3.
130. Falcon Y. S.//Aerosol: Form and Reaction.: Proc. 2nd Intern. Aerosol. Conf. Oxford, 1986. P. 18.
131. Lahman F. E.//Schrift. Ver. Wasser, Boden und Luft Hyg. 1987. № 74. S. 17.
132. Bedford K. K.//Chem. Dept. Sci. and Ind. Res. Rept. 1980. № 2306. P. 1.
133. Boutron C. F. B.//Toxic metals in the atmosphere/Ed. J. O. Nriagu et al. N. Y.: J. Willey, 1986. P. 467.
134. Bourton C.//La Recherche. 1988. V. 19. P. 433.
135. McMullen T. B., Faoro R. B.//J. Air Pollut. Contr. Assoc. 1977. V. 27. P. 1198.
136. Delumyea R. D., Kalivretenos A.//Atmos. Environ. 1987. V. 21. P. 1643.
137. Barrie L. A., Hoff R. M.//Ibid. 1985. V. 19. P. 1995.
138. Рукстия Д. В., Меднис И. В., Беверис И. Э. и др.//Изв. АН ЛатвССР. 1987. № 1. С. 13.
139. Herojuki J.//Chem. Today. 1987. № 201. P. 31.
140. Heldorn K. C., Rohas J. Z.//J. Air Pollut. Contr. Assoc. 1981. V. 31. P. 1097.
141. Jugut B., Coviaux F., Moullec J. et al.//Pollut. Atmos. 1984. V. 26. P. 3.
142. Weisburd S.//Sci. News. 1988. V. 133. P. 309.
143. Liou P. J., Mallon R. P., Kneip T. J.//J. Air Pollut. Contr. Assoc. 1980. V. 30. P. 153.
144. Lindberg S. E.//Toxic metals in the atmosphere/Ed. J. O. Nriagu et al. N. Y.; J. Willey, 1986. P. 536.
145. Siegel B. Z., Siegel S. M.//Environ. Sci. and Technol. 1978. V. 12. P. 1036.
146. Жигаловская Т. Н., Махонько Э. П., Шилина А. И. и др.//Тр. ин-та эксперим. метеорологии/Под ред. С. Г. Малахова и др. Л.: Гидрометеониздат, 1974. Вып. 2(41). С. 180.
147. Жигаловская Т. Н., Кириченко Л. В., Шилина А. И.//Тр. ин-та прикладной геофизики/Под ред. С. Г. Малахова и др. Л.: Гидрометеониздат, 1976. Вып. 21. С. 130.
148. Ровинский Ф. Я., Петрухин В. А., Черханов Ю. П.//Мониторинг фонового загрязнения природных сред/Под ред. Ю. А. Изразля и др. Л.: Гидрометеониздат, 1989.

149. Ровинский Ф. Я., Бурцева Л. В., Петрухин В. А. и др.//Мониторинг фоновых загрязнений природных сред/Под ред. Ю. А. Израэля и др. Л.: Гидрометеониздат, 1982. С. 14.
150. Кветкус И., Шакалис И., Розенберг Г.//Проблемы фоновых мониторинга/Под ред. Ю. А. Израэля. Л.: Гидрометеониздат, 1986. С. 114.
151. De Jongle W. R. A., Adams F. C.//Toxic metals in the atmosphere/Ed. J. O. Nriagu et al. N. Y.: J. Wiley, 1986. P. 561.
152. Беспамятов Г. П., Кротков Ю. А. Предельно-допустимые концентрации вредных веществ в воздухе и воде. М.: Химия, 1985. 455 с.
153. Meinrat O. A.//J. Geophys. Res. 1980. V. 85. P. 4512.
154. Евдокимова Г. А.//Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопряженных средах.: Тр. III Всесоюз. совещ./Под ред. С. Г. Малахова и др. Л.: Гидрометеониздат, 1985. С. 121.
155. Махонько Э. П., Малахов С. Г., Вертинская Г. К. и др.//Тр. ин-та эксперим. метеорологии./Под ред. С. Г. Малахова и др.: Л.: Гидрометеониздат, 1983. Вып. 11. С. 68.
156. Берлянд М. Е. Современные проблемы атмосферной диффузии и загрязнение атмосферы. Л.: Гидрометеониздат, 1975. 448 с.
157. Сагт Ю. Е., Борисенко И. Л.//Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах.: Тр. V Всесоюз. совещ./Под ред. С. Г. Малахова Л.: Гидрометеониздат, 1989. С. 164.
158. Малахов С. Г., Тулупов П. Е., Махонько Э. П.//Проблемы мониторинга и охраны окружающей природной среды/Под ред. Ю. А. Израэля и др. Л.: Гидрометеониздат, 1989. С. 56.
159. Василенко В. И., Назаров И. М., Фридман Ш. Д.//Проблемы фоновых мониторинга. Под ред. Ю. А. Израэля. Л.: Гидрометеониздат, 1986. С. 205.
160. Карабан Р. Т., Назаров И. М., Руднева И. А. и др.//Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах.: Тр. III Всесоюз. совещ./Под ред. С. Г. Малахова и др. Л.: Гидрометеониздат, 1985. С. 109.
161. Hutchinson T. C., Whitby L. M.//Environ. Conservation. 1974. V. 1. P. 123.
162. Малахов С. Г., Махонько Э. П., Егоров В. В.//Метеорологические аспекты загрязнения атмосферы. Т. II./Под ред. М. Е. Берлянда. Л.: Гидрометеониздат, 1982. С. 26.
163. Goden P. M., Feinberg M. H., Ducauze C.//Environ. Pollut. 1985. V. B10. P. 97.
164. Grefen K.//Heavy metals.: Proc. 78-th APCA. Pittsburg. 1985. V. 5. SA 59A-5/1-59AS/14.
165. Махонько Э. П., Малахов С. Г., Вертинская Г. К.//Тр. ин-та эксперим. метеорологии./Под ред. Ц. И. Бобовниковой и др. Л.: Гидрометеониздат, 1985. Вып. 13 (118). С. 50.
166. Hocking D., Kuchar P., Plambeck J. A. et al.//J. Air Pollut. Contr. Assoc. 1978. V. 28. P. 133.
167. Борзилов В. А., Сенилов Н. Б.//Тр. ин-та эксперим. метеорологии./Под ред. С. Г. Малахова и др. Л.: Гидрометеониздат, 1977. Вып. 7(76). С. 26.
168. Moore R.//Environ. Int. 1980. V. 3. P. 3.
169. Бобовникова Ц. И., Малахов С. Г., Махонько Э. П.//Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах.: Тр. II Всесоюз. совещ./Под ред. С. Г. Малахова. Л.: Гидрометеониздат, 1980. С. 5.
170. Ку克林 Ю. С., Коробейникова Л. Г.//Тр. ин-та эксперим. метеорологии/Под ред. С. Г. Малахова и др. Л.: Гидрометеониздат, 1978. Вып. 9(82). С. 26.
171. Högstrom U., Enger L., Svedung J.//Atmos. Environ. 1979. V. 13. P. 465.
172. Сагт Ю. Е., Сорокина Е. П.//Тр. ин-та эксперим. метеорологии/Под ред. С. Г. Малахова и др. Л.: Гидрометеониздат, 1985. Вып. 13(118). С. 42.
173. Сорокина Е. И., Огальцова Е. Б., Григорьева О. Г.//Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах.: Тр. II Всесоюз. совещ./Под ред. С. Г. Малахова и др. Л.: Гидрометеониздат, 1980. С. 91.
174. Лукашев В. К., Симуткина Т. Н.//Почвоведение. 1984. № 4. С. 43.
175. Cartright B. R., Merry H., Tiller K. G.//Austral. J. Soil Research. 1976. V. 15. P. 69.
176. Махонько К. П.//Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах.: Тр. V Всесоюз. совещ./Под ред. С. Г. Малахова и др. Л.: Гидрометеониздат, 1989. С. 207.
177. Чудожиян Х., Карвета Х., Фацек З.//Экол. кооп. (Болгария). 1988. № 1. С. 5.
178. Карабан Р. Т., Руднева И. А.//Тр. ин-та прикладной геофизики/Под ред. Т. И. Сисигиной и др. Л.: Гидрометеониздат, 1988. Вып. 72. С. 65.
179. Пристер Б. С., Карабан Р. Т., Дятлов С. Е. и др.//Там же. С. 98.
180. Салиев А. В.//Там же. С. 137.
181. Allen R. O., Sreines E.//Heavy metal in the Environ./Ed. J. O. Nriagu. L.: CEP Consultant, 1979. P. 271.
182. Обзор фоновых состояний окружающей среды/Под ред. Ф. Я. Ровинского и др. Л.: Гидрометеониздат, 1989. 102 с.
183. Garcia-Miragaya J., Castro S., Paolini J.//Water, Air and Soil Pollution. 1981. V. 15. P. 285.
184. Flegal A. R., Patterson C. C.//Earth and Planetary Sci. Letters. 1983. V. 64. P. 19.
- 185, 186. Settle D. M., Patterson C. C.//J. Geophys. Res. 1982. V. C87. P. 8857.
187. Bruland K. W., Franks S. P.//Trace metals in Sea Water. Proc. NATO Conf. Ser. IV./Eds C. S. Wong et al. N. Y., 1983. P. 395.

188. Special Issue Arctic Air Chemistry/Ed. K. A. Rahn//Atmos. Environ. 1981. V. 15. 1345 p.
189. Special Issue Arctic Air Chemistry/Ed. K. A. Rahn//Ibid. 1985. V. 19. 1987 p.
190. Heidam N. Z.//Toxic metals in the aerosol/Eds J. O. Nriagu et al. N. Y.: J. Willey, 1986. P. 267.
191. Heidam N. Z.//Atmos. Environ. 1984. V. 18. P. 329.
192. Heidam N. Z.//Ibid. 1985. V. 19. P. 2083.
193. Rosen H., Novakov T.//Ibid. 1981. V. 15. P. 1371.
194. Daisey J. M., McCofrey R. J., Gallagner R. A.//Ibid. 1981. V. 15. P. 1353.
195. Kerr R. A.//Science. 1979. V. 205. P. 290.
196. Loventhal D. H., Rahn K. A.//Atmos. Environ. 1985. V. 19. P. 2011.
197. Rahn K. A.//Ibid. 1981. V. 15. P. 1457.
198. Apelquist H., Jensen K. O., Sevel T. et al.//Nature. 1978. V. 273. P. 657.
199. Hezron M. M., Langway C. C., Weiss H. V. et al.//Geochim. et Cosmochim. acta. 1977. V. 41. P. 915.
200. Batifol F., Bourton C. F., De Angeles M.//Nature. 1989. V. 337. P. 544.
201. Peel D.//Ibid. 1986. V. 323. P. 200.
202. Bourton C. F.//Atmos. Environ. 1983. V. 16. P. 2451.
203. Murozumr M., Makamura S., Josheda Y.//Memoirs of National Inst. Polar Res. Tokyo. 1978. V. 7. P. 255.
204. Bourton C. J., Lecher M., Resler N.//Atmos. Environ. 1984. V. 18. P. 1947.
205. Bourton C. J., Patterson C. C.//J. Geophys. Res. 1987. V. D92. P. 8454.
206. Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почвах САН П. и Н, 42—128—4433—87. М.: Минздрав СССР. 1987. С. 54.
207. Предельно допустимые концентрации химических веществ в почвах (ПДК). М.: Минздрав СССР, 1985. 31 с.
208. Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами. М.: Минздрав СССР, 1987. 25 с.
209. Израэль Ю. А. Экология и контроль состояния природной среды. Л.: Гидрометеоздат, 1984. 375 с.
210. Лапина Н. Ф., Дубова Т. Б., Коренева И. Е. Использование некоторых методов биоиндикации для оценки состояния окружающей среды.: Обзорная информация ВНИИГМИ — МЦД. Обнинск, 1985. Вып. 5. 31 с.
211. А. с. 1455300 СССР//Б. И. 1989. № 4. С. 208.
212. Лапина Н. Ф., Тулупов П. Е., Ласточкина А. Г.//Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах.: Тр. V Всесоюз. совещ./Под ред. В. А. Борзилова и др. Л.: Гидрометеоздат, 1989. С. 339.
213. Допустимые выбросы радиоактивных и химических веществ в атмосферу/Под ред. Е. Н. Тевяковского М.: Энергоиздат, 1985. 216 с.
214. Малахов С. Г., Сенилов Н. Б.//Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах.: Тр. V Всесоюз. совещ./Под ред. В. А. Борзилова. Л.: Гидрометеоздат, 1989. С. 7.
215. Peters J. M., Dunkan T., Falk H. et al.//Health Perspect. 1986. V. 70. № 12. P. 71.
216. Червенькова Т. В.//Тяжелые металлы в окружающей среде и охрана природы.: Тр. II конф. М.: Изд-во МГУ, 1988. Ч. 2. С. 386.
217. Бондарев Л. Г. Ландшафты, металлы и человек. М.: Мысль, 1976. 71 с.
218. Duke J. M.//Nickel in Environment//Ed. J. O. Nriagu. N. Y.: J. Willey, 1980. P. 52.
219. Махонько Э. П., Малахов С. Г., Вертинская Г. К.//Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах.: Тр. IV Всесоюз. совещ./Под ред. С. Г. Малахова. Л.: Гидрометеоздат, 1985. С. 120.
220. Page L., Chang A. S.//Phytopathology. 1979. V. 69. P. 1007.
221. Бондарев Л. Г.//Наука в СССР. 1982. № 3. С. 104.

Институт экспериментальной метеорологии,
НПО «Тайфун», Обнинск