

ЛАБОРАТОРИ МОНИТОРИНГА ПРИРОДНОЙ СРЕДЫ И КЛИМАТА
ГОСУДАРСТВЕННЫЙ КОМИТЕТ СССР ПО ГИДРОМЕТЕОРОЛОГИИ
АКАДЕМИИ НАУК СССР

На правах рукописи

ИНЖЕНСКИЙ Владимир Анапольевич

УДК 551.510.42

ИЗУЧЕНИЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В АТМОСФЕРЕ
(ЕВРАЗИИ И АНТАРКТИДЫ) И В ИНДИЙСКОМ ОКЕАНЕ

01.04.12 - Геофизика

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
Физико-математических наук

МОСКВА 1988

Работа выполнена в Лаборатории мониторинга природной среды и климата Госкомгидромета и АН СССР.

Научный руководитель:

Доктор геолого-минералогических наук

В.А. Богданов

Официальные оппоненты:

Доктор физико-математических наук

И.Л. Кароль

Кандидат физико-математических наук

А.Г. Работашко

Будущее предприятие - Научно-производственное объединение

"Тайфун"

Защита состоится // мая 1988 года в 16 часов на заседании

Специализированного совета К 003.36.01 Лаборатории мониторинга

природной среды и климата в конференц-зале Госкомгидромета

(123376, Москва,

С диссерт

мониторинга п

(107258, Моск

Авторы

Отзывы и

веренных печ

ул., д. 20-6,

Ученый с

к

Актуальность проблемы. В течение последних десятилетий во

многих развитых странах, и в том числе в нашей стране, остро стоит вопрос о предотвращении отрицательных последствий загрязнения природной среды вредными химическими веществами антропогенного происхождения. Выбросы загрязняющих веществ, в том числе тяжелых металлов, в атмосферу, природные воды и почвы стали сопоставимы с естественными природными погодами, что привело к нарушению природно-го баланса многих веществ в биосфере.

Особую роль в крупномасштабном распространении загрязняющих веществ играет атмосферный перенос. Геофизические особенности передвижения тяжелых металлов антропогенного происхождения в атмосфере приводит к существенному повышению уровня их содержания в удаленных от источников (фоновых) районах. Возникает проблема фонового загрязнения атмосферы и сопредельных с ней сред (почв, растительности, поверхностных вод океана).

Миграционные пути металлов как природного, так и антропогенного происхождения заканчиваются поступлением в океан. Загрязнение Мирового океана постепенно приобретает глобальный характер, затрагивая не только прибрежные районы вблизи источников выбросов, но и его открытые части. Это вызывает особую тревогу в связи с огромным значением океана в жизни планеты.

Поэтому изучение загрязнения атмосферы и океана тяжелыми металлами, оценка и прогноз антропогенного вклада в загрязнение природной среды на фоновом уровне является актуальной задачей.

Настоящая работа посвящена изучению распределения тяжелых металлов в атмосфере фоновых районов Баранца, Антарктиды, в атмосфере и водах Индийского океана. Большое внимание уделено оценке степени антропогенного загрязнения атмосферы и океана, разработке

ВНУП
№ 1/207

Библиотечка

метаматрических моделей распределения металлов в этих природных оредах.

Состояние вопроса. Сейчас опубликовано множество работ, посвященных методикам определения тяжелых металлов в природных средах. Однако остаются нерешенными многие вопросы, связанные с анализом океанских вод и взвесей, а также с определением металлов в атмосферном воздухе на фоновом уровне.

Для изучения геофизических характеристик крупномасштабного распространения металлов антропогенного происхождения необходимы информация о содержании загрязняющих веществ в атмосфере регионов, значительно удаленных от промышленных источников. Особый интерес представляют наблюдения в Антарктиде, в Восточной Сибири, в открытом океане. Однако сведения о содержании тяжелых металлов в атмосфере этих районов носят отрывочный характер либо вообще отсутствуют. Крайне мало работ, посвященных комплексным исследованиям загрязнений металлами атмосферы и океана, и, особенно, в районе Индийского океана.

В настоящее время у нас в стране создана и совершенствуется система мониторинга окружающей среды, предусматривающая наблюдения, оценку и прогноз состояния биосферы.

Разработанные в последние годы принципы моделирования загрязнения природных сред и, в частности, атмосферы и океана, сделали возможным количественную оценку антропогенного вклада в загрязнение биосферы, расвет ассимптотической емкости океана, прогноз загрязнения природных сред. В то же время остаются нерешенными ряд конкретных вопросов, связанных с оценкой антропогенного вклада в загрязнение природных сред на фоновом уровне, с разработкой математических моделей распределения отдельных химических элементов в атмосфере и океане.

Цель работы - установление закономерностей распределения

тяжелых металлов в атмосфере и океане (на примере Барразии, Антарктиды и Индийского океана) и построение метаматрической модели круговорота металлов как геофизической основы для оценки и прогноза антропогенного загрязнения природной среды.

Основные задачи, которые решались автором в ходе исследования, можно сформулировать следующим образом:

1. Разработка комплекса ядерно-физических методов анализа группы химических элементов и экспериментальное изучение их распределения в атмосфере и океане (в фоновых районах Барразии, в Антарктиде, в атмосфере и водах Индийского океана).
2. Количественная оценка антропогенного загрязнения атмосферы в исследуемых районах.
3. Разработка метаматрической модели распределения свинца в атмосфере и океане (на примере Индийского океана) для оценки состояния и прогноза загрязнения природных сред этим токсичным металлом.

Научная новизна. С помощью разработанных новых методик нейтронно-активационного анализа, отличающихся низкими пределами обнаружения, впервые определены уровни содержания большей группы токсичных металлов в атмосфере на советских Антарктических станциях, в атмосфере, воде и взвесах Индийского океана. Установлены геофизические закономерности распределения химических элементов в атмосфере при переходе от континентальной к океанской атмосфере. Оценена роль атмосферного поступления металлов в формирование микроэлементного состава поверхностных вод Индийского океана. С помощью предложенного автором подхода рассчитан вклад антропогенных природных источников в формирование уровня содержания металлов в атмосфере над Индийским океаном и на станциях комплексного фонового мониторинга.

С помощью модели распределения примеси в атмосфере, разработанной автором, удалось рассчитать концентрации и потоки свинца в атмосфере над континентом и океаном, которые оказались согласованными с наблюдаемыми величинами. Предложена отличающаяся от разработанных ранее модель распределения свинца в Индийском океане. С помощью этой модели рассчитаны концентрации растворенных и взвешенных форм свинца в поверхностных, промежуточных и глубинных водах океанов, оценено антропогенное влияние на содержание свинца в океане, сделан прогноз и прогноз изменения концентрации свинца в Индийском океане.

Практическая значимость. Полученные закономерности распределения и поведения тяжелых металлов в атмосфере, оценки природного фона и антропогенного влияния на загрязнение атмосферы в новых регионах способствуют решению практических задач мониторинга окружающей природной среды и являются основой для выработки рекомендаций по предотвращению негативных последствий антропогенных воздействий на биосферу.

Разработанная модель круговорота свинца в Индийском океане служит практической основой для оценки геофизических параметров асимметричной циркуляции океанской экосистемы.

Предложенные автором методики нейтронно-активационного определения металлов в атмосфере и природных водах нашли применение в практике работ Лаборатории мониторинга природной среды и климата, внедрены в Институте физики АН Латвии ССР.

Апробация работы. Основные результаты диссертационной работы докладывались на II Всесоюзном совещании по применению ядерно-физических методов анализа в контроле окружающей среды (Рига, 1982 г.), на III Международном симпозиуме по комплексному глобальному мониторингу состояния биосферы (Ташкент, 1985 г.), на заседании рабочей группы проекта № 14 НАБ (Латва, 1985 г.).

Литература. Положения настоящей работы изложены в 21 публикации.

Объем работы. Диссертация состоит из введения, 4-х глав, заключений, списка литературы (266 наименований) и приложения. Основной текст изложен на 123 страницах, содержит 28 таблиц и 19 иллюстраций.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обосновывается актуальность, новизна и практическая значимость работы, формулируется цель и основные задачи исследования, излагаются основные положения, которые выносятся на защиту.

В первой главе дан критический анализ литературных данных по методам исследования загрязненной атмосферы и океана тяжелыми металлами. Определены ультрафиолетовый метод определения в атмосфере взвешенных, океанских водах и взвешенных твердых аэрозолей. Среди используемых в настоящее время аналитических методов определения фоновых концентраций металлов в природных средах наиболее перспективным является атомно-абсорбционный спектральный метод и нейтронно-активационный анализ (НАА). Эти методы обладают высокой чувствительностью и удовлетворительной для решения практических задач точностью. Практика многих исследователей показала, что при выполнении экспериментальных работ по изучению распределения металлов в природных объектах особое внимание должно уделяться проблеме предотвращения загрязнения пробы, вносу особо чистых металлов и реагентов.

До настоящего времени остаются нерешенными многие проблемы надежного определения металлов в атмосфере фоновых районов (особенно над океаном и полными областями), требуют решения методические вопросы определения растворенных и взвешенных форм металлов в океанских водах, остро стоит вопрос атлонирования при проведе-

нии НАА природных объектов.

Изучение фонового загрязнения атмосферы металлами характеризируется, как правило, короткопериодными наблюдениями в Северном полушарии (преимущественно в Европе и Северной Америке). Крайне мало данных о концентрации микроэлементов в атмосфере над океанами и Антарктидой. Отсутствуют работы, в которых с помощью единой методики изучалось распределение металлов при переходе от континентальной к океанской атмосфере. Много неясного остается в вопросе о роли атмосферной поставки металлов в формирувании микроэлементного состава океанской воды и взвеси.

Для многих районов Мирового океана (в т.ч. для Индийского океана) отсутствуют современные данные о концентрациях и характере распределения растворенных и взвешенных форм микроэлементов. В первой главе рассмотрены также некоторые вопросы интерпретации результатов наблюдений фонового загрязнения природных сред. Опыт многих исследователей показывает, что наиболее эффективным подходом является методическое моделирование, с помощью которого удается решить многие вопросы, связанные с оценкой и прогнозом загрязнения природных сред. К настоящему времени методические и теоретические аспекты моделирования достаточно хорошо разработаны. Однако остается ряд вопросов, особенно в части параметризации моделей циркуляции загрязняющих веществ, требующих дальнейших исследований в рамках конкретных моделей.

Во второй главе описаны разработанные автором методики нейтронно-активационного определения группы микроэлементов в атмосферных аэрозолях, океанских водах и взвеси.

Методика нейтронно-активационного определения растворенных форм Cr, Fe, Co, Zn, Ag в океанской воде предусматривает этап предварительного концентрирования металлов. Концентрирование осуществлялось методом соосаждения с органическим реагентом

том гексаметилендициклокарбаматом саница (Вижанский В.А. и др., 1985).

Методика анализа Se, Cr, Fe, Co, Zn, Sr, Ag, Ba, Ce, Eu, Gd, Tb, Ta, Th в океанской взвеси включает этап облучения фильтров со взвесью в потоке нейтронов реактора (время облучения 100-120 часов) и радиохимического отделения сульфидов и осаждают измерение гамма-спектров. В основу методики отделения положен перевод сульфидов в газообразное соединение (стидин) путем восстановления его цинком и боридридом натрия (Вижанский В.А. и др., 1987).

Взвешенные формы Na, Cl, Al определялись с помощью инотрументального варианта НАА. Анализ проводился в стандартном режиме: время облучения - 1 мин., время сгорания - 1 мин, время измерения - 200 сек.

Определение большой группы металлов в атмосферных аэрозолях выполнено с помощью инотрументального нейтронно-активационного анализа. Методика анализа по долгоживущим изотопам предусматривает длительное (70-170 часов) облучение запыленных в кварцевые ампулы фильтров с аэрозолями, выдержку после облучения в течение 18-33 дней и измерение на полупроводниковом гамма-спектрометре в течение 20 мин. По данной методике определялись Se, Cr, Fe, Co, Ni, Zn, Se, Ag, Sb, Ba, Ce, Eu, Ni, K, Th.

Na, Al, Cl, U, Mn, Cu определялись по короткоживущим изотопам. Время облучения составляло 30 сек., время отстояния - около 90 сек, время измерения - 200 сек.

Одной из проблем многоэлементного НАА является выбор надежного аттестованных стандартных образцов, соответствующих анализируемому

пробам по макро- и микроосоставу. Ассортимент стандартных образцов все еще недостаточен, а содержание ряда микроэлементов во многих из них не определено или определено приблизительно. Необходимо отметить также, что облучение и измерение многоочисленных стандартных образцов снижает производительность и увеличивает стоимость анализа.

Поэтому для количественной оценки содержания элементов в анализируемых пробах нами использован метод двойного мониторингования нейтронного потока, позволивший отказаться от использования многочисленных стандартов при проведении рутинных анализов без существенного ухудшения метрологических характеристик аналитических методов.

Основная идея этого метода изложена в работах Н.В. Катаргина и др., (1978), В.А. Петрухина, В.А. Вижанского, С.З. Трофименко (1985) и заключается в использовании двух элементов-мониторов, контрольных теллов и эпителлов и компонентов нейтронного потока при облучении образца.

В настоящей работе автором выполнен ряд дополнительных исследований, позволивших расширить границы применимости этого метода. Использование предложенных автором новых мониторов (Со и Аг) дало возможность выполнять анализ после длительных облучений (100-200 часов) и выдержек (до 1 года). Особое внимание в работе уделено метрологическим характеристикам метода. Обработка результатов анализа более 150 ответственных и зарубежных стандартных образцов показала, что погрешность определения большинства микроэлементов с помощью метода двойного мониторингования лежит в пределах 10-20%. Такие результаты следует рассматривать как вполне удовлетворительные для решения практических задач мониторинга природной среды, особенно если учитывать, что естественная неоднородность и изменчивость распределения микроэлементов в природных объектах достигает значительно больших величин.

В третьей главе изложены результаты экспериментальных исследований распределения тяжелых металлов в атмосфере и океане, полученные с использованием разрядотанных автором методов нейтронно-активационного анализа.

Наблюдения за содержанием металлов в атмосфере Евразийского континента проводились на станциях комплексного фонового мониторинга в Березинском, Астраханском, Репетекском и Юсиферных заповедниках, в Боровом (Казакстан), в районе озера Байкал. Пробы атмосферных аэрозолей Антарктиды (станции Молодежная и Комсомолецкая, observations "Мирный") и Индийского океана получены в ходе экспедиционных исследований, выполненных Госкомгидрометом и Институтом океанологии АН СССР.

Средние содержания химических элементов в атмосфере исследованных районов представлены в табл. I. Среди изученных нами микроэлементов можно выделить две группы элементов, отличающихся по происхождению и характеру миграции в атмосфере.

В первую группу входят Pb, Cd, Hg, Sb, Se, Zn, Cl - элементы, антропогенный поток которых сопоставим с природным или превышает его.

Ко второй группе относятся элементы терригенного (Al, Se, Fe, Mn, группа PЭ) и морского (Na, Cl) происхождения.

Анализ данных, представленных в табл. I, показывает, что содержание в атмосфере элементов терригенного происхождения закономерно уменьшается с удалением от континента через прибрежную зону к открытому океану и далее к поларным областям (Антарктиде) в десятки раз. Концентрация Cl и Na резко возрастает в океанской атмосфере. Предельно концентрации Se, Sb, некоторых других элементов не столь выражены. Имеются особенности в распределении микроэлементов обусловленные прежде всего различиями геофизических характеристик их поведения в атмосфере. Основные из них, на наш взгляд, это

Таблица 1
Средние концентрации ($\text{нг}/\text{м}^3$) микроэлементов в атмосфере
фоновых районов континента, в прибрежных и открытых
частях океана и в Антарктиде

Элемент	Континенталь- ные районы		Индийский океан		Антарктида
	Барвази	Прибрежные районы	Пелagiaль		
Натрий	480	-	7000		28
Алюминий	1200	50-100	6		7,4
Хлор	160		10000		12
Скандий	0,1	0,076	0,003		0,00038
Хром	5,2	1,9	0,26		0,22
Ванадий	5,7	1	0,2		0,014
Марганец	17	30	2		0,14
Железо	260	520	13		3,2
Кобальт	0,22	0,16	0,017		0,0046
Никель			0,2		
Цинк	25	30	2		1,8
Медь	13	10	1		2,2
Селен	0,42	0,53	0,091		0,014
Серебро-	0,2	0,1	0,005		0,022
Кадмий	0,19	0,047	0,12		0,45
Сурьма	0,33	0,087	0,049		0,0022
Ртуть	0,29		0,13		0,14
Свинец	9,4	9,4	0,66		0,67
Торий	0,45	0,08	0,016		0,00016

существенно отличающиеся времена жизни элементов в атмосфере, на-
личие значительного потока некоторых металлов из океана в атмос-
феру, влияние мощных антропогенных выбросов металлов в атмосферу.
Оценка вклада отдельных факторов, влияющих на особенность
распределения микроэлементов в атмосфере, выполнена нами на основе
геохимических соотношений.

Известно, что антропогенные источники поступления металлов
в атмосферу разнообразны, естественным же путем большинство эле-
ментов поступает в атмосферу в результате выветривания почв и пород
или с поверхности океана. Индикатором почвенной пыли могут служить

Al, Fe, Se, а морских аэрозолей - Cl. Антропогенным вкладом в
поступление этих элементов в атмосферу можно пренебречь.

Для более корректной оценки вклада отдельных источников в фор-
мирование микроэлементного состава аэрозоля необходимо учитывать
процесс фракционирования химических элементов при образовании тер-
ригенного и морского аэрозолей. Для такой оценки нами предложено
следующее соотношение

$$C_{i \text{ аэроз.}}^{антр} = C_{i \text{ океан}}^{аэр} \left(\frac{C_{i \text{ аэроз.}}}{C_{i \text{ океан}}} \right)_{\text{почва}} K_{\text{почва}}^{аэр} \quad (2),$$

где $C_{i \text{ аэроз.}}^{антр}$ - антропогенная концентрация концентрации 1-го элемента
в аэрозоле; $C_{i \text{ океан}}^{аэр}$ - концентрация 1-го элемента в аэрозоле; $C_{i \text{ океан}}^{аэр}$,

$(C_{i \text{ аэроз.}} / C_{i \text{ океан}})_{\text{почва}}$ - коэффициенты кларков 1-го элемента к Cl и Al соот-
ветственно в океанских водах и в почвах; $K_{\text{почва}}^{аэр}$ - коэффициент
фракционирования 1-го элемента при образовании аэрозолей на гра-

нице раздела океан-атмосфера и почва-атмосфера соответственно. Зна-
чение этих коэффициентов для океана заимствованы нами из литературы
(Lava, Slin, 1983), а для почв - рассчитаны из экспериментальных
данных (Петрушкин В.А., Буцева Д.В., Виженский В.А., 1984).

В таблице 2 приводятся результаты оценки антропогенного вклада
в загрязнение атмосферы фоновых районов СССР V, VI, VII, VIII, IX,
X, XI, XII. Расчеты сделаны с учетом различий в химическом составе
почв изученных регионов, и, как нам представляется, правильно отра-
жают картину загрязнения: антропогенное влияние оказывается силь-
нее в районе Березинского заповедника, расположенного в центре
Европейской территории СССР в сравнительно близости от крупных
промышленных центров.

Миграционные пути металлов как природного, так и антропоген-
ного происхождения заканчиваются поступлением в океан. В третьей
главе диссертации рассмотрено распределение растворенных и взве-

ленных форм микроэлементов в Индийском океане, оценена роль атмос-ферного поступления в баланс металлов в этом океане.

Таблица 2
Антропогенный вклад (%) в загрязнение атмосферы тяжелыми металлами в фоновых районах Евразии

	Таблица 2					
	V	Mn	Cu	As	Zn	Pb
Березинский заповедник	82	0	40	50	10	70
Резервационный заповедник	0	18	48	50	0	44
						55

Результаты определения группы химических элементов в воде и взвеси Индийского океана (более 2000 элементноопределений) представлены в табл. 3. Метеметико-статистическая обработка результатов позволила установить, что частотное распределение концентрации микроэлементов подчиняется логарифмически нормальному закону.

Таблица 3
Концентрация (мг/л) растворенных и взвешенных форм микро-элементов в Индийском океане

Элемент	К о н ц е н т р а ц и я					
	Преобладающие соли	Промежуточные соли	Лигнинные соли	Раствор	Взвесь	Раствор
Алюминий	-	160	-	90	-	150
Скандий	-	0,051	-	0,038	-	0,041
Хром	150	12	150	8,9	180	12
Железо	2300	470	3100	320	1400	420
Кобальт	10	0,33	4,4	0,19	4,2	0,26
Никель	-	6,0	-	4,1	-	7,7
Цинк	690	57	1300	49	1500	59
Стронций	-	59	-	43	-	44
Серебро	10	0,80	10	0,69	10	0,90
Барий	-	120	-	110	-	130
Церий	-	0,61	-	0,50	-	0,30
Лантан	-	0,033	-	0,023	-	0,020
Гадолиний	-	0,46	-	0,68	-	0,36
Тербий	-	0,027	-	0,013	-	0,04
Йтрий	-	0,083	-	0,086	-	0,12
Тантал	-	0,090	-	0,083	-	0,10
Торий	-	0,080	-	0,048	-	0,065

Одновременное определение содержания взвешенных и растворенных форм металлов позволило оценить соотношение этих форм, которые характеризуют подвижность микроэлементов в океанских водах. По нашим данным, доли взвешенных форм для Co, Zn, Cr, и Fe составляют 4,4%, 5,0%, 6,4% и 16% соответственно.

Один из важных вопросов морской геохимии микроэлементов - это вопрос о соотношении атмосферного поступления и речного стока металлов в формировании химического состава океанских вод. В диссертации на основе экспериментальных данных о содержании металлов в атмосфере и океане и литературных данных (Тордеев В.В., 1983) о речном стоке металлов в Индийский океан выполнено сравнение плотностей потоков металлов из атмосферы и с речным стоком (для шельфовых и прибрежных зон океана). Рассчитан также вклад атмос-ферного потока в баланс взвешенных форм микроэлементов в пелагиали Индийского океана. Результаты этих оценок (табл. 4) позволяют сделать важный вывод: вклад атмосферных выпадений в поставку не-которых тяжелых металлов велик. Для Pb, Se, Zn он сопоставим или превышает вклад речного стока.

Таблица 4
Вклад атмосферного потока в формирование микроэлементного состава вод Индийского океана

Отношение плотности атмос-ферного потока и речного стока в шельфовых зонах	Таблица 4										
	Sc	Cr	Mn	Pb	Co	Zn	Se	Cd	Pb	Zn	Pb
Отношение потока из атмос-феры к потоку в глубинные воды в пелагиали океана	0,2	0,034	-	0,13	0,12	0,07	-	-	-	0,06	0,34

Более полно картина распределения тяжелых металлов в атмос-фере и океане может быть представлена с помощью металлогической модели их круговорота в прибрежных средах.

В четвертой главе диссертации приводятся разработки метода-

тических моделей распределения свинца в атмосфере и в океане. Наше внимание было сосредоточено на свинце, поскольку выбросы этого металла из антропогенных источников существенно превышают естественное поступление, что уже привело к нарушению круговорота свинца в биосфере.

Для моделирования распределения свинца в атмосфере выбрана модель Боксового типа, в которой атмосфера разделена на два резервуара: океанский и континентальный. Выбор простой модели предстает оправданным, поскольку получаемые модельные оценки по своему пространственному разрешению и порывности соответствуют реальному состоянию изученности фоновых загрязнений атмосферы металлами. Кроме того, для построения такой модели не требуется слишком большого количества экспериментальных данных.

Предложенная модель описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\frac{dM_1}{dt} = -K_{21}M_1 + K_{12}M_2 - \Pi_1 + Q_1 \quad (4)$$

где M_1 и M_2 - содержание свинца в атмосфере, Q_1 и Q_2 - поступления свинца в атмосферу, Π_1 и Π_2 - потоки свинца из атмосферы, K_{12} и K_{21} - коэффициенты обмена между блоками (индексы 1 и 2 относятся к континентальному и океанскому блоку, соответственно).

Коэффициенты обмена примеси между блоками учитывают взаимодействие главных планетарных воздушных потоков (пасатов, западных ветров умеренных широт, полярных восточных ветров). Величины этих параметров заматованы в литературе (Алстедт, Миллер, 1984). Поступление свинца в атмосферу с поверхности океана и континентов оценивалось автором на основе данных о мощностях природных источников аэрозольной о учетом их обогащения свинцом на границах раздела с атмосферой. Мощности антропогенных источников рассчитаны

нами, исходя из данных о производительности электростанций, сжигании топлива, производстве цветных и черных металлов, потребления этилированного бензина более чем в ста странах мира.

Оценка потоков свинца из атмосферы выполнена с помощью модели вертикального распределения примеси, заматованной с некоторыми изменениями из литературы (Кароль И.Л., 1972). Эта модель основана на известном уравнении турбулентной диффузии.

$$\frac{d}{dz} K_z \rho \frac{dC}{dz} - \beta \cdot \rho \cdot C = 0 \quad \text{при } z < H \quad (5)$$

где $\rho(z)$ - плотность воздуха на высоте z , $C(z)$ - массовая концентрация примеси, β - коэффициент вымывания, H - высота слоя вымывания, K_z - коэффициент турбулентной диффузии, который растет с высотой z в нижней части пограничного слоя до уровня L по линейному закону, а выше остается постоянным.

$$K_z = K_1 \cdot z \quad \text{при } z < L; \quad K_z = K_1 \cdot L = \text{const} \quad \text{при } z > L,$$

где K_1 - коэффициент пропорциональности.

Уравнение (5) решается при следующих граничных условиях

$$\begin{cases} K_z \rho \frac{dC}{dz} = -U \cdot \rho \cdot C = -F & \text{при } z = z_0 \\ C(z) = 0 & \text{при } z = H \end{cases} \quad (6)$$

где U_0 - скорость сухого осаждения свинца, F - плотность потока свинца с подстилающей поверхности, z_0 - высота измерения приземных концентраций.

Можно показать, что поток свинца из атмосферы в каждом блоке равен

$$\Pi = \alpha M - D \cdot Q \quad (7)$$

где коэффициенты α и D вычисляются с помощью уравнений (5,6), которые имеют аналитическое решение (Кароль, 1972). Коэффициенты α и D определяют интенсивность выведения примеси и зависят от скорости сухого осаждения, коэффициента вымывания и параметров состояния атмосферы в каждом блоке.

Использование соотношения (7) в системе (4) позволяет считать среднюю концентрацию свинца в атмосфере, а модель верхней части распределения примеси позволяет перейти от средних концентраций к концентрации приземной и, таким образом, максимально использовать расчетные характеристики для сопоставления с имеющимися экспериментальными данными. Модель позволяет рассчитывать антропогенную и естественную составляющие концентраций и потоков свинца над континентом и океаном (см. табл. 5). Очень важно отметить, что расчеты и измерения концентрации свинца в атмосфере оказались близки между собой. Хорошее соответствие получено между оценками антропогенной составляющей содержания свинца в атмосфере, которые выполнены с использованием независимых подходов (на основе геохимических соотношений и с помощью математической модели).

Таблица 5

Результаты расчета концентраций и потоков свинца в атмосферном воздухе и осадках

Приземная концентрация в осадках, мкг/м ³	Концентрация в воздухе и осадках	Плотность потока на подстилающую поверхность, мкг/м ² .год	Плотность потока на океаном
6,3	0,43	2,2	0,15
250			17
Атмосфера над континентом			
Атмосфера над океаном	0,11	0,096	0,14
			18
			6,3

Примечание: I - антропогенная составляющая; II - природная составляющая

Океанская ветвь круговорота свинца изучена также с помощью модели доксового типа (рис. 1). В модели рассматривается круговорот свинца в пелагиали Индийского океана без учета водообмена с Атлантическим и Тихим океанами. Принято упрощение не приводит к существенным погрешностям в оценках распределения свинца в Индийском океане, так как время жизни свинца в водах океана в 10-100 раз меньше времени водообмена между океанами.

В качестве входных потоков рассматриваются растворенный и взвешенный речной сток свинца, поток свинца из атмосферы. Стоки

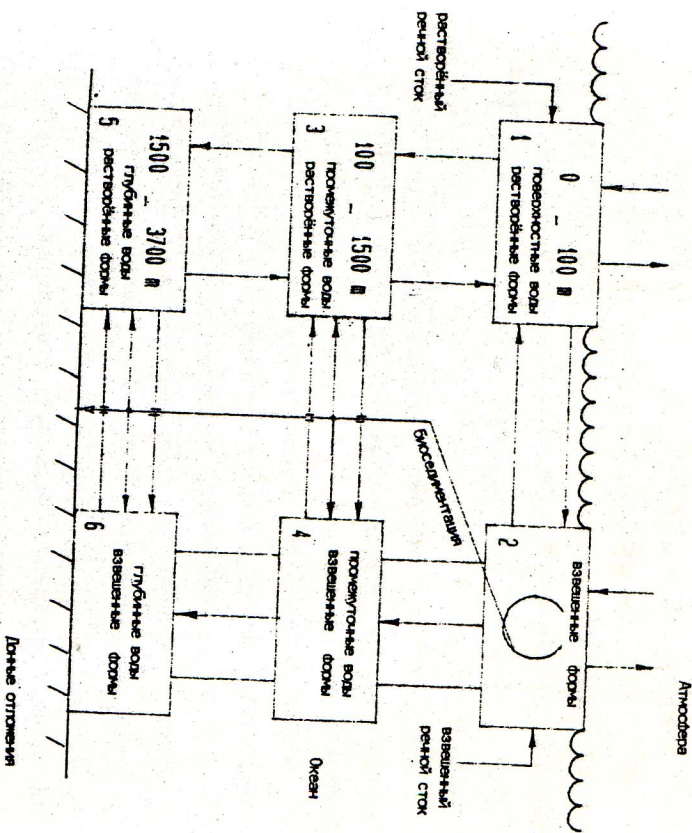


Рис. 1. Схема модели круговорота свинца в океане свинца из океана - это биоседиментация и осаждение взвеси на дно, а также поступление свинца с поверхности океана в атмосферу. В модели рассмотрено поведение не только растворенных, но и взвешенных форм свинца, что существенно отличает нашу модель от разработанных ранее (например, Шварц В.К., Раттерсон С.С., 1981). Предложенная модель описывается системой дифференциальных уравнений:

$$\begin{aligned}
 \dot{M}_1 &= -(\lambda_{31} + \lambda_{21} + \lambda_{11})M_1 + \lambda_{12}M_2 + \lambda_{13}M_3 + (P_R^{NP} + P_R^{AT}) + (P_{A1}^{NP} + P_{A1}^{AT})(t) \\
 \dot{M}_2 &= \lambda_{21}M_1 - (\lambda_{12} + \lambda_{42} + \lambda_{52} + \lambda_{62})M_2 + (P_{A2}^{NP} + P_{A2}^{AT})(t) \\
 \dot{M}_3 &= \lambda_{31}M_1 + \lambda_{32}M_2 - (\lambda_{13} + \lambda_{43} + \lambda_{53})M_3 + \lambda_{34}M_4 + \lambda_{35}M_5 \\
 \dot{M}_4 &= \lambda_{42}M_2 + \lambda_{43}M_3 - (\lambda_{24} + \lambda_{64})M_4 \\
 \dot{M}_5 &= \lambda_{52}M_2 + \lambda_{53}M_3 - (\lambda_{35} + \lambda_{65})M_5 + \lambda_{56}M_6 \\
 \dot{M}_6 &= \lambda_{62}M_2 + \lambda_{64}M_4 + \lambda_{65}M_5 - (\lambda_{56} + \lambda_{66})M_6
 \end{aligned}
 \tag{8}$$

где M_1 - масса примеси в блоке; λ_{1j} - коэффициенты перехода при-
 мами из блока j в блок i ; $F_R^{пр}$, $F_{Ant}^{пр}$ и $F_{B3}^{пр}$, $F_{B2}^{пр}$ - прирост-
 ная и антропогенная составляющая растворенного и взвешенного реч-
 ного стока свинца соответственно; $F_{A1}^{пр}$; $F_{A1}^{ант}$ и $F_{A2}^{пр}$, $F_{A2}^{ант}$ - при-
 родная и антропогенная составляющая растворенного и взвешенного
 потоков свинца из атмосферы соответственно.

В качестве начальных условий рассматривается случай, когда
 левые части уравнений и антропогенная составляющая входных потоков
 обращаются в нуль.

Параметры водообмена ($\lambda_{1,3}$, $\lambda_{3,1}$, $\lambda_{3,5}$, $\lambda_{5,3}$) оценены на ос-
 нове данных о времени жизни поверхностных (0-100 м), промежуточ-
 ных (100-1500) и глубоких (1500-3700 м) Индоокеанских вод, согласо-
 но работе (Broecker, W.S., Peng T.H., 1986). Коэффициенты, харак-
 теризующие взаимодействие растворенных и взвешенных форм свинца
 ($\lambda_{1,2}$, $\lambda_{2,1}$, $\lambda_{3,4}$, $\lambda_{4,3}$, $\lambda_{5,6}$, $\lambda_{6,5}$), замствованы (о незначительными
 изменениями) из работ (Васон М.Р., Anderson R. P., 1982). Вы-
 ведение свинца из океана в атмосферу ($\lambda_{1,1}$, $\lambda_{2,2}$) оценено с помощью
 соотношения:

$$\lambda = \frac{M_{\text{соль}}}{F_{\text{соль}}} \cdot K_{03} \quad (9)$$

где $M_{\text{соль}}$ - масса соли в поверхностном слое океана; $F_{\text{соль}}$ - поток
 соли с поверхности Индийского океана; K_{03} - коэффициент обогащения
 свинцом атмосферой океанского происхождения относительно морской воды.

Отношение содержания взвешенных форм свинца в поверхностном
 слое океана к биоседиментационному потоку характеризует коэффици-
 ент биоседиментации λ_{B0} . Выполнить правую часть величины этого
 коэффициента не представляется возможным, так как отсутствуют дан-
 ные о концентрации взвешенных форм свинца в Индийском океане, а
 также данные о потоках свинца с пеллетными веществами. Однако порядок
 величины этого коэффициента может быть установлен по данным для
 Атлантики, ретенерация которого в океанской воде при погружении пел-

летов на дно, как и для свинца, весьма незначительна. Расчеты,
 выполненные на основе детературных данных (Лисицын А.П., 1978) и соот-
 венных экспериментальных данных, показали, что величина λ_{B0} мо-
 жет находиться в интервале 3-30 год⁻¹. При решении уравнений модели
 использовались различные значения этого коэффициента, лежащие в
 указанных границах.

Коэффициенты выведения взвешенных форм свинца, не связанных
 с биогенными частицами и биоседиментацией ($\lambda_{4,2}$, $\lambda_{6,4}$, $\lambda_{6,6}$) оцене-
 ны из скорости гравитационного осаждения тонкой взвеси (Влат-
 Манат Р., 1979).

В диспертации выполнена детальная оценка величин входных и
 выходных потоков свинца в пеллагиты Индийского океана, значения
 которых приведены в табл. 6.

Таблица 6

Источники или стоки	Поток, тыс. т/год	Плотность потока нг/см ² ·год
Входные потоки и стоки свинца в пеллагиты Индийского океана		
Источники		
Поступления из атмосферы	26	35
растворенный речной сток	4,9	6,6
взвешенный речной сток	13-62	18-84
выпавшее поступление (рудноосные растворы)	1,2	1,6
Стоки:		
глубоководные осадки	29-31	39-42
металлоносные осадки	0,1-0,6	0,14-0,81
железо-марганцевые конкреции	0,01-0,12	1,4·10 ⁻² -1,6·10 ⁻¹
поступление в атмосферу	1,8	2,4

Эксперименты с моделью, в ходе которых варьировались значения
 коэффициентов биоседиментации и взвешенного речного стока свинца,
 позволили уточнить величины этих параметров ($\lambda_{B0} = 20$ год⁻¹,
 $F_{B3}^{пр} = 25$ тыс. т/год).

Решение системы дифференциальных уравнений (8) выполнено на

ЭММ методом Рунге-Кутты 4-го порядка (см. рис. 2). По нашим расчетам придонный уровень концентрации свинца в Индийском океане составляет 1,5-2,5 нг/л для растворенных форм и 0,2-0,3 нг/л для взвешенных форм. В результате антропогенных выбросов содержание свинца в поверхностных водах Индийского океана возросло с 2,5 до 5,5 нг/л. В промежуточных и глубинных водах концентрация свинца увеличилась на 30-40%. Наряду с растворенными формами увеличивается концентрация взвешенных форм свинца с 0,2-0,3 нг/л до 0,3-0,4 нг/л.

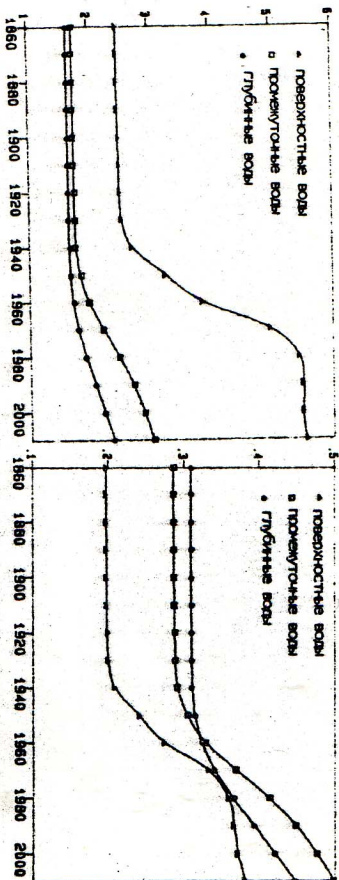


Рис. 2. Концентрации растворенных (А) и взвешенных форм свинца в Индийском океане (результаты модельных расчетов).

Натурные наблюдения, выполненные в различных районах Мирового океана, подтверждают результаты наших модельных расчетов (см., например, *Wlegel A.R., Patterson G.O., 1983*).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Основные результаты исследований, проведенных автором в процессе выполнения данной работы, заключаются в следующем:

1. Разработана комплексно ядерно-физических методов для определения большой группы химических элементов (более 20-ти) в аэрозолях, океанских водах и взвешив. Предложена автором новая методика имеет высокую чувствительность, точность определения соли-

щности тяжелых металлов не превышает 15-20%.

2. С помощью разработанных методов впервые определено содержание группы металлов в атмосфере на станциях комплексного фонового мониторинга в Березинском, Репетечком, Астраханском биосферных заповедниках, в Боровом и в районе оз. Байкал. Предложена методика оценки влияния различных источников аэрозоля на формирование уровня концентрации тяжелых металлов в атмосфере, с помощью которой установлено, что в удаленных от промышленных источников районах Белорусии антропогенный вклад в уровень содержания ванадия, меди, мышьяка, кадмия, свинца составляет 40-80%, в Средней Азии - 40-50%.

Впервые определены уровни содержания группы металлов в атмосфере Индийского океана и в районах советских Антарктических станций. С помощью геохимических соотношений показано, что антропогенная составляющая концентрации свинца в атмосфере над Индийским океаном достигает 50-60%.

3. На основе полученного автором большого фактического материала (более 2000 элементопределений) изучено распределение концентраций растворенных и взвешенных форм микроэлементов в Индийском океане, показана определенная роль биологических процессов в формировании неравнораспределенности микроэлементов. Подтверждено, что растворенные формы являются основными формами существования микроэлементов в океане. Доля взвешенных форм от общего содержания элементов незначительна и составляет: для кобальта - 4,4%, цинка - 5,0%, хрома - 6,4%, железа - 16%.

На основе экспериментальных данных оценена роль атмосферного потока как одного из элементов баланса взвешенных форм металлов в Индийском океане: вклад атмосферных выпадений в поставку микроэлементов в океан составляет от 3-7% для хрома и цинка и достигает 20-35% для скандия и тория.

4. Предложена модель круговорота свинца в глобальной атмосфере. С помощью этой модели и экспериментальных данных получены следующие основные результаты:

- входные потоки и стоки свинца в атмосфере;
- величина антропогенного вклада в приземную концентрацию свинца над океаном (50%) и в фоновых районах суши (около 90%);
- современный и доиндустриальный поток свинца из атмосферы в Индийский океан (20-26 тыс.т/год и 5 тыс.т/год соответственно);

5. Предложена модель геохимического круговорота свинца в Индийском океане, с помощью которой получены следующие основные результаты:

- основные элементы баланса свинца в Индийском океане;
- антропогенная составляющая концентрации свинца в Индийском океане составляет 30-40% для растворенных форм и 20-40% - для взвешенных форм;

- эпизоды и прогноз изменения содержания свинца в Индийском океане: в ближайшие 30 лет в поверхностных водах содержание свинца изменится незначительно, в глубинных водах увеличится на 40-50%.

Основные результаты диссертации изложены в следующих публикациях:

1. Виженский В.А. и др. Способы концентрирования тяжелых металлов при проведении нейтронно-активационного анализа природных вод. - В кн.: Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды. Труды II Всероссийского совещания. Л.: Гидрометеоиздат, 1985, с. 129-134.

2. Петрухин В.А., Виженский В.А., Трофименко С.В. Духовная-расторная методика нейтронно-активационного анализа объектов природной среды. - В кн.: Ядерно-физические методы анализа в контроле окружающей среды. Труды II Всероссийского совещания. Л.: Гидрометео-

издат, 1985, с. 117-128.

3. Бурько В.М., Виженский В.А., Молчанова Т.П. Тексаметален-диэтилокарбамилат свинца как хелатная матрица для концентрирования и последующего нейтронно-активационного определения микроэлементов в природных водах. - Журнал аналитической химии, 1987, т. 17, № 9, с. 1576-1581.

4. Виженский В.А. и др. Нейтронно-активационное определение микроэлементного состава океанской взвеси. - В кн.: Ядерно-физические методы в контроле окружающей среды. Труды II Всероссийского совещания. Л.: Гидрометеоиздат, 1987, с. 42-47.

5. Виженский В.А. и др. Нейтронно-активационное определение микроэлементов в атмосфере Антарктиды и Индийского океана. В кн.: Ядерно-физические методы в контроле окружающей среды. Труды III Всероссийского совещания. Л.: Гидрометеоиздат, 1987, с. 35-41.

6. Виженский В.А., Шинкин Б.А. Фоновое содержание микроэлементов в воде и взвеси Индийского и Тихого океанов. - В кн.: Мониторинг фоновых загрязнений природных сред. 1984, вып.2, стр.168-177.

7. Демкина Л.Л., Тамбовцев С.Б., Виженский В.А. Взвешенное вещество и металлы в водах палатгидлы Индийского океана. - Геохимия, 1985, № 3, с. 400-411.

8. Петрухин В.А., Бурцева Л.В., Виженский В.А. и др. О возможности использования геохимических соотношений для выделения антропогенной составляющей в загрязнении атмосферы тяжелыми металлами. - В кн.: Мониторинг фоновых загрязнений природных сред, 1984, вып. 2, с. 71-78.

9. Остроумовский А.Х., Петрухин В.А., Виженский В.А. - Глобальное распределение свинца в атмосфере: моделирование и оценка основных тенденций. - В кн.: Мониторинг загрязнений природных сред. Л.: Гидрометеоиздат, 1985, вып. 3, с. 82-100.

10. Остромогильский А.Х., Петрухин В.А., Виженский В.А. и др. Моделирование глобального загрязнения атмосферы тяжелыми металлами, 3,4-бенз(а)пиреном и ДПТ. - В кн.: Комплексный глобальный мониторинг состояния биосферы. Л.: Гидрометеоиздат, 1986, том. 2, с. 223-235.

11. Остромогильский А.Ж., Петрухин В.А., Кокорин А.О., Виженский В.А., Лапенко Л.А., Овчинц, кадмий, мышьяк и ртуть в окружающей среде: моделирование глобального круговорота. - В кн.: Мониторинг фоновых загрязнений природной сред. Л.: Гидрометеоиздат, 1987, вып. 4, с. 122-147.

