

УДК 550.4:551.2; 550.4:551.3

**ПОВТОРЯЕМОСТЬ ВЗАИМНО-ОДНОЗНАЧНЫХ ЗАВИСИМОСТЕЙ
МЕЖДУ КОНЦЕНТРАЦИЯМИ ТЯЖЁЛЫХ МЕТАЛЛОВ И
ДИСПЕРСНОСТЬЮ МОРСКОГО АЭРОЗОЛЯ
(НА ПРИМЕРЕ ДВУХ ЭКСПЕДИЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ НА ЧЁРНОМ МОРЕ)**

А.В. Сыроешкин, М.А. Чичаева, И.С. Матвеева

Поступила в редакцию 27 октября 2014 г.

В состав морского аэрозоля, как правило, входят тяжелые металлы (ТМ), поверхностно активные вещества, неполярные углеводороды и множество химических соединений, в том числе токсических. Результаты исследования показывают наличие линейных взаимнооднозначных зависимостей между некоторыми ТМ и дисперсность морского аэрозоля. Предложена методика прогноза концентрации ТМ в составе морского аэрозоля Черного моря. Контроль химического состава и дисперсности морского аэрозоля поможет прояснить их роль в формировании и изменении параметров глобальной электрической цепи (ГЭЦ).

КЛЮЧЕВЫЕ СЛОВА: МОРСКОЙ АЭРОЗОЛЬ, ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ, РАЗМЕРНЫЙ СПЕКТР АЭРОЗОЛЯ, ГЭЦ.

ВВЕДЕНИЕ

На физические и химические характеристики морского аэрозоля влияет большое число внешних факторов. Начиная от параллельно протекающих процессов образования морского аэрозоля, способствующих формированию частиц разного диаметра, заканчивая процессами усыхания и объединения, также влияющих на дисперсные характеристики аэрозоля [4, 29, 12, 18, 19, 20–22, 25, 40, 41]. Химический состав морского аэрозоля наследуется из поверхностного микрослоя моря (ПМС), а потому он характеризуется мультикомпонентностью. В его состав могут входить как тяжелые металлы (ТМ), так и поверхностно активные вещества (ПАВ), неполярные углеводороды (НУ) и множество химических соединений, в том числе – токсических [9, 10, 25, 43, 44, 46].

Еще в 80-х годах 20го века авторы [37] указывают на наличие соответствий между концентрацией некоторых тяжелых металлов, параметрами сорбции, содержанием органического вещества и размером частиц.

Миграция ТМ по пути вода – ПМС – аэрозоль придерживается трех основных путей. Прямой ветровой срыв, механизм разрыва пузырьков, спонтанная эмиссия. Обобщает эти механизмы образования то, что взвешенное вещество попадает и обогащает морской аэрозоль химическими соединениями по сравнению с объемной водой, это также было установлено достаточно давно [13-16, 23-25, 27, 30, 46].

В качестве химических и физических параметров морского аэрозоля в статье рассматриваются уровни концентрации тяжелых металлов (ТМ) Cr, Mn, Fe, Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Al и As, счетное количество частиц определенного диаметра ($\text{шт}/\text{м}^3$) $[PM_{(i)}]$ и объемная концентрация частиц определенного диаметра $[V_{(i)}]$. Экспедиционные исследования были построены таким образом, что характеристики аэрозоля отслеживались синхронно, чтобы можно было говорить о том, что они привязаны к одной и той же пространственной области. Диапазон размерности аэрозолей, рассматриваемых в статье, составляет от 0,01 мкм до 10 мкм.

В работе собраны данные, полученные в ходе экспедиционных исследований на Черном море в 2004 и 2010 гг. Методика исследования базировалась на единовременном, синхронном контроле дисперсности и химического состава аэрозоля.

Аэрозоли полидисперсны, форма аэрозолей может быть различной от пластинчатой до шарооб-

разной. Водные аэрозоли имеют форму шара [40, 53]. В нашем случае, форма морских аэрозолей остается неизвестной, при расчете объемной концентрации частиц определенного диаметра форма аэрозоля принята в виде сферы, формула расчета принимала следующий вид:

$$V_n = (n_i \text{ штук} \cdot (\pi d_i^3 / 6)) / 1\text{м}^3 = (\pi \cdot 10^9 \cdot d_i^3 \cdot N_i) / 6 \text{ (мкм/м}^3\text{)}$$

Далее рассматривалась доля частиц определенного диаметра, отнесенная к общей объемной концентрации всех частиц. $V(i)/V_{\text{tot}}$ для определения частиц, вносящих наибольший вклад в объемном отношении. Данное выражение в дальнейшем на графиках обозначается V_i – является безразмерной величиной. Соотношения объемных концентраций частиц разных диаметров обозначается $V(i)/V(j)$.

Целью эксперимента было установление наличия взаимно однозначных соотношений между концентрацией ТМ в составе морского аэрозоля Черного моря и его дисперсностью, а также подтверждения и уточнения найденных ранее (в 2004 году) взаимно-однозначных зависимостей путем поиска тех же соотношений в 2010 году.

Для реализации цели были поставлены следующие задачи:

- собрать серию аэрозольных фильтров по методике отбора проб морского аэрозоля для последующего химического анализа методом атомно-адсорбционной спектроскопии;
- выполнить серию измерений дисперсных характеристик морского аэрозоля, осуществляемую синхронно с отбором проб на фильтры в районе отбора аэрозольных проб;
- сравнить данные об уровнях концентрации искомых элементов в составе морского аэрозоля Черного моря в указанные периоды;
- определить наличие взаимно-однозначных соответствий между концентрацией ТМ (определенными разными методами) и дисперсностью м.а.
- сравнить коэффициенты корреляции, углы наклонов графиков зависимостей, которые получились по результатам работ в разные годы.

1. РАЙОНЫ И СРОКИ ПРОВЕДЕНИЯ ЭКСПЕДИЦИОННЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Исследования на Черном море в 2004 году проводились в июне-сентябре 2004 года. Собраны пробы морских аэрозолей, проведены измерения размерных спектров морского аэрозоля одновременно со сбором проб. Общее количество аэрозольных фильтров – 74 шт. В пробах аэрозолей проведено определение содержания нефтяных углеводородов, алюминия, хрома, марганца, никеля, железа, мышьяка, меди, цинка, кадмия, свинца.

Исследования на Черном море в 2010 году

Исследования проводились в период 30.03–26.04 2010 г., в береговой зоне вблизи г. Севастополь. В ходе экспедиционных работ было собрано 39 аэрозольных фильтров и проведен комплекс измерений размерных спектров аэрозоля. В пробах аэрозолей проведено определение содержания алюминия, хрома, марганца, никеля, железа, мышьяка, меди, цинка, кадмия, свинца.

2. МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ:

Метод пробоподготовки аэрозольных фильтров для элементного анализа.

Для элементного анализа фильтры упаковывали в химически чистые защелкивающиеся полипропиленовые пакеты Zip-lock и замораживали. После доставки в лабораторию фильтры инкубировали в смеси плавиковой кислоты (4 мл) и царской водки (2 мл) в тefлоновых бомбах в течение 1 суток. Минерализация образцов проводилась под давлением в микроволновой печи MDS2000 в следующем режиме: 2 мин. 20 сек. – при 80% мощности, 5 мин. – при 100% мощности. Во всех опытах вели обработку и последующий анализ контрольного фильтра [46].

Метод определения суммарного содержания элементов в аэрозольных фильтрах

Концентрацию ТМ в аэрозольных пробах определяли с помощью атомно-адсорбционного спектрометра “SpectrAA-800” с электротермической атомизацией и эффектом Зеемана по протоколу фирмы “Varian” с модификациями по результатам международной интеркалибрации с лабораторией MEL МАГАТЭ [55, 59]. Источником излучения служили одноэлементные лампы полого катода SpectrAA фирмы “Varian”. Ток ламп для элементов Cd, Cu, Ni – 4,0 мА; для Pb, Mn, Fe, Zn – 5,0 мА; для Cr –

7,0 мА, для Al, As – 10 мА. Ширина щели монохроматора составляла 0,5 нм, за исключением измерений Cr, Mn (0,2 нм) и Zn (1,0 нм). Были использованы режим коррекции базовой линии и горячий впрыск при 60 °С. Были использованы следующие длины волн (резонансные линии) и модификаторы: Cd – $\lambda=228,8$ нм, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; Pb – $\lambda=283,3$ нм, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2 + \text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$; Ni – $\lambda=232,0$ нм, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pd}(\text{NO}_3)_2$; Cr – $\lambda=357,9$ нм, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; Mn – $\lambda=279,5$ нм, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; Cu – $\lambda=327,4$ нм, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$, Zn – $\lambda=213,9$ нм, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; Al – $\lambda=396,2$ нм, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$; Fe – $\lambda=248,3$ нм, $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2 + \text{Pd}(\text{NO}_3)_2$; As – $\lambda=193,7$ нм, $\text{Pd}(\text{NO}_3)_2$. Параллельно проводили анализ 3–5 проб.

Во всех сериях измерений учитывалось фоновое содержание элементов в контрольных фильтрах АФА. Объем прокачиваемого воздуха через фильтры позволял накопить элементы в количестве, значительно превышающем фоновое содержание. Средняя относительная ошибка определения параллельных проб не превышала 20% при доверительной вероятности 0,95 [46].

Исследования дисперсности аэрозоля в 2004г проводились с использованием автоматического измерителя запыленности ИЗ-2, разработки ФПГУП «ВНИИФТРИ» согласно ТУ МГАФК414.236.002 [42, 47, 49]. Измеритель предназначен для регистрации среднего размера и объемной концентрации аэрозольных частиц различного генезиса. Счетчик регистрирует частицы с диаметрами от 0,5 до 100 мкм с погрешностью измерений – 10%. Измеряет объемную концентрацию частиц ($\text{мм}^3/\text{м}^3$) с погрешностью измерений 15%. Высчитывает функцию распределения частиц аэрозолей по размерам, в диапазоне от 0,5 до 100 мкм с допустимой погрешностью не более 20%. Ошибка измерения массовой концентрации частиц находится в пределах 20%.

ИЗ-2 имеет 32 размерные группы, экспорт данных происходит в формате txt. Контроль размерных спектров аэрозолей проводился синхронно с отбором проб для химического анализа. В пределах отбора пробы одной серии фильтров дисперсный профиль измерялся каждые 30 минут с 3 повторемостью.

Исследования дисперсности аэрозоля в 2010г проводились на приборе ИДЛ-1.

ИДЛ-1 может применяться во время полевых работ на судах, авиалайнерах, автомобильном транспорте. ИДЛ-1 может быть использован в разных режимах, таких как: измеритель дисперсных характеристик взвесей и суспензий, счетчик аэрозолей, лазерный интерферометр [31,32].

Измеритель дисперсности ИДЛ-1 работает в диапазоне размерностей от 0,5 до 140 мкм, минимальная регистрируемая концентрация частиц данной размерной группы составляет от 1 частицы в м^3 (использовался при концентрации частиц аэрозоля более 10^6 м^{-3}) [35, 48, 50]. С помощью прибора измеряется счетная концентрация частиц (в количестве частиц на единицу объема), удельная площадь поверхности частиц, объемная концентрация частиц, удельная площадь поверхности частиц. Вычисленные данные выводятся в виде графиков и таблиц [51, 52].

Принцип работы ИДЛ-1 основан на методе малоуглового рассеяния лазерного света (LALLS). Данный метод широко применяется при определении дисперсного состава аэрозолей, взвесей и порошкообразных материалов.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ

3.1 Выявление наличия взаимно-однозначных соответствий по данным экспедиционных исследований на Черном море 2004 и 2010 гг.

Одной из задач данного исследования был поиск взаимно-однозначных корреляций по данным двух экспедиционных рейсов. По итогам изыскания были построены таблицы 1 и 2, в которых представлены типы взаимных соответствий, уравнения зависимостей и коэффициенты корреляций, обнаруженных в процессе исследований на Черном море.

В таблице 1 представлены зависимости первого порядка между концентрациями некоторых из изучаемых тяжелых металлов и объемными, а также счетными концентрациями частиц морского аэрозоля. В рейсе 2004 г. на Черное море к элементам имеющим взаимные корреляции с физическими характеристиками морского аэрозоля относятся такие элементы как Al, Ni, Cu, Zn, Cd. Эти взаимные зависимости носят характер возрастающих прямых. Размеры частиц, для которых найдены взаимозависимости находятся в пределах от 1,5 до 6 мкм, коэффициенты корреляции равны от 0,79 до 0,99. Массивы данных обработаны с помощью Q-теста [16].

Таблица. 1. Взаимные соответствия первого порядка между концентрацией ТМ и физическими характеристиками морского аэрозоля по итогам исследования 2004 г (PM – счетное количество частиц определенного диаметра (шт/м³); V(i) – объемная концентрация частиц определенного диаметра).

Элемент	Объемная концентрация частиц n-го диаметра	Вид регрессионного анализа	Формула	R
Al	V (4.6_5.2)	Line	Y=174+92720x	0.89
Al	V(1.2_1.6)	Line	Y=39.6+536x	0.79
Ni	V(4_4.6)	Line	Y=3925x-21	0.99
Ni	V(1.2_1.6)	Line	Y=1610x-25	0.98
Ni	V(0.8_1.2)/V(3.4_4)	Line	Y=119+18x	0.92
Cu	PM (5.2_5.8)	Line	Y=0.16x+0.2	0.95
Cu	V(3.4_4)/V(4_4.6)	Line	Y=5.2+6.7x	0.87
Zn	V(1.2_1.6)/V(3.4_4)	Line	Y=184+56x	0.99
Cd	V(1.2_1.6)/V(5.2_5.8)	Line	Y=49x-2	0.95
Cd	PM(1.2_1.6)	Line	Y=1.5x-1	0.93

Подобные изыскания проведены для экспедиционного рейса 2010 г. (см. табл. 2). Выявлено наличие взаимнооднозначных соответствий для таких элементов как Cr, Ni, Cu. Для Cr и Ni размерные характеристики частиц, с которыми возникли взаимно-однозначные соответствия, составляют от 1,5–5 мкм, лишь для Cu диаметр частиц равен 9 мкм.

Таблица. 2. Взаимные соответствия первого порядка между концентрацией ТМ и физическими характеристиками морского аэрозоля по итогам исследования 2010 г. (PM – счетное количество частиц определенного диаметра (шт./м³); V(i) – объемная концентрация частиц определенного диаметра).

Элемент	Концентрация частиц n-го диаметра	Вид регрессионного анализа	Формула	R
Cr	PM (1.6_2.2)	Line	Y=0.09x+0.84	0.68
Cr	PM (2.2_3.4)	Line	Y=0.7x+0.67	0.79
Cr	PM (3.4_4)	Line	Y=0.33x+0.74	0.97
Ni	PM (1.6_2.2)	Line	Y=0.11x-0.29	0.97
Ni	PM (2.2_3.4)	Line	Y=0.26x+0.27	0.68
Ni	PM (3.4_4)	Line	Y=0.12x+0.29	0.83
Cr	V (2.2_3.4)	Line	Y=0.22x + 0.52	0.73
Cr	V (3.4_4)	Line	Y=0.31x +0.59	0.76
Ni	V (3.4_4)	Line	Y=0.1x+0.26	0.7
Cu	V(8.2-9.4)	Line	Y=0.84x+1	0.9

В соответствии с поставленными в исследовании задачами, было рассмотрено возникновение взаимных зависимостей для двух периодов изысканий на Черном море (2004 и 2010 гг.). Элементы, для которых зависимости встречались в эти два периода – Ni, Cu, Cr. Коэффициенты корреляции находятся в пределах 0,95–0,99. Размер частиц, для которых характерны взаимозависимости с Ni и Cr, составляют 3,5–4,5 мкм. Размер частиц, для которых характерны взаимозависимости с Cu, находятся в пределах 5,5–9 мкм. Дисперсность аэрозоля, представлена в таблицах достаточно широко, что указывает на индивидуальность данных соотношений, а также на то, что перенос рассматриваемого элемента можно связывать с частицами определенной объемной концентрации. Примечательно, что в 2010 году найдены зависимости для тех же ТМ и для близких размерных групп.

Установлено, что существует взаимная зависимость между концентрациями тяжелых металлов в составе морского аэрозоля и размером аэрозольных частиц. Важным представляется отметить локальность и индивидуальность выявленных взаимозависимостей, которые возможно применять только для данной территории. Указанные зависимости могут принимать вид возрастающих прямых со значимыми коэффициентами корреляции. Благодаря чему появляется возможность выразить одну величину (концентрацию элемента) через уровень содержания другой (частиц определенного диаметра).

3.2 Описание найденных взаимно-однозначных соответствий между концентрацией элементов в составе морского аэрозоля и размерами частиц

В разделе рассматриваются экспедиционные исследования в 2004 и 2010 гг. Для каждого из рейсов представлены наиболее примечательные из графиков зависимостей. Однако стоит отметить, что для всех исследованных тяжелых металлов на Черном море были установлены взаимные соответствия различных типов.

Наиболее интересным представляется рассмотреть присутствие в морском аэрозоле Ni, обладающего доказанной токсичностью и повторно встретившегося среди найденных взаимозависимостей. Точки, представленные на графиках, представляют собой номера аэрозольных фильтров с соответствующей концентрацией. Каждая точка на графике соответствует смене серии фильтров. Каждая серия фильтров подвергалась экспозиции на протяжении 3–5 часов, тем самым, достигался сбор данных о состоянии некоторой области на акватории. Площадь акватории, с которой происходит эмиссия аэрозоля, зависит от метеопараметров данной конкретной области и в среднем составляет 10 м² [27–30].

На рисунке 1 приведен один из найденных случаев прямых взаимных соответствий между рассматриваемыми параметрами морского аэрозоля для Ni 2004 и 2010 гг.

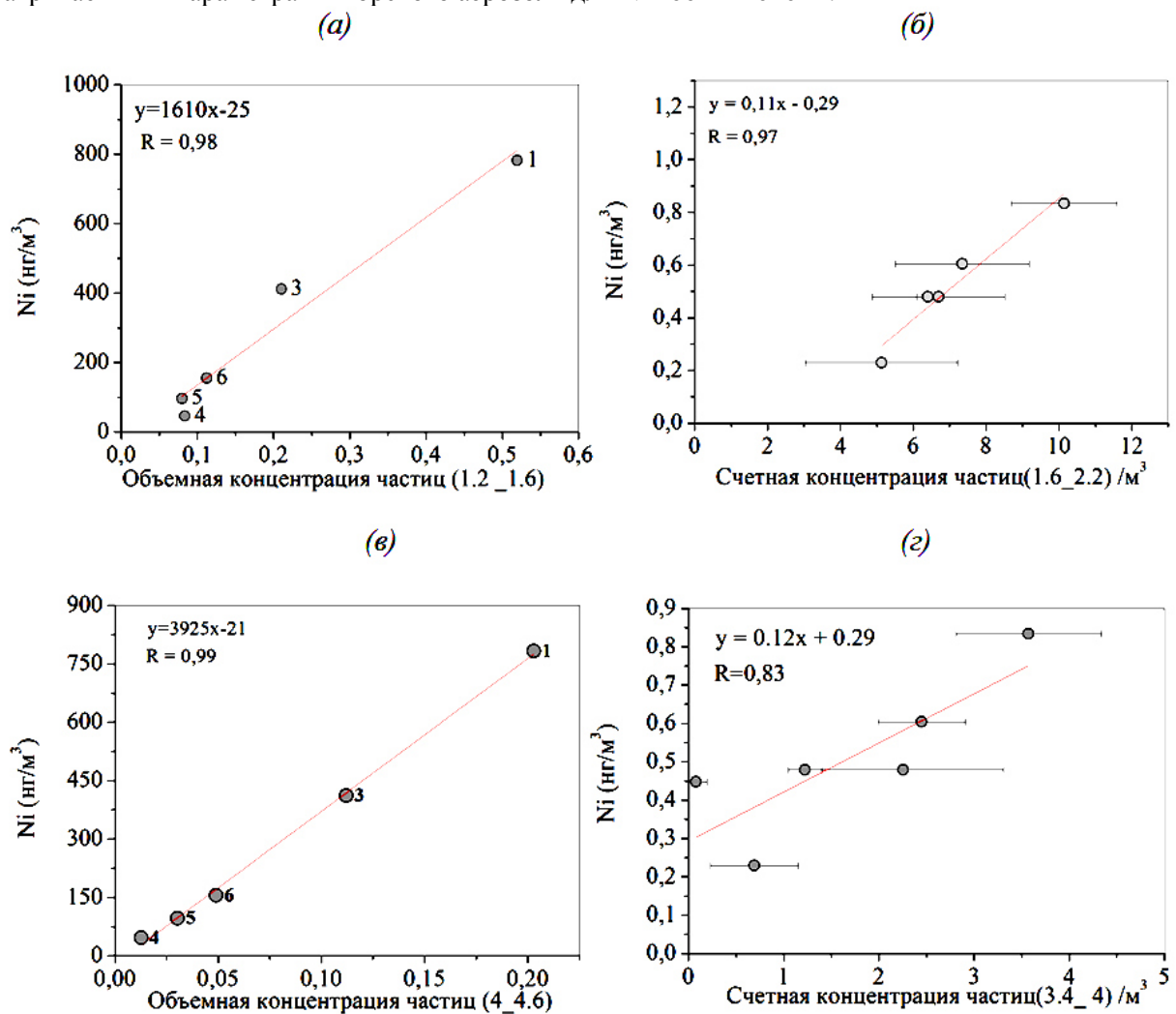


Рис. 1. Прямые взаимные соответствия между концентрацией Ni и дисперсными параметрами морского аэрозоля, в 2004 (а, г) и 2010 (б, в) гг.

Рисунок 1а описывает корреляцию между содержанием Ni в м.а. Черного моря (по данным экспедиции 2004 г.) и объемной концентрацией частиц диаметром 1,4 мкм. Концентрация достигает значений 1000 нг/м³. График имеет характер возрастающей прямой.

Рисунок 1б иллюстрирует также прямую зависимость между концентрацией Ni и содержанием частиц $d = 2$ мкм по данным 2010 гг., концентрация Ni находится в пределах 0,1–1,4 нг/м;

Рисунок 1в показывает линейную корреляцию между концентрацией Ni и объемной концентрацией частиц $d=4,5$ мкм, при этом концентрация элемента достигает значения 900 нг/м^3 .

Рисунок 1г иллюстрирует корреляцию между концентрацией элемента и счетной концентрацией частиц диаметром 3,6 мкм. Уровень концентрации Ni составляет $0,1-1 \text{ нг/м}^3$.

Никель относится к d-элементам. В основном Ni образует комплексные соединения с низкомолекулярными органическими лигандами, мигрирует в составе взвешенного вещества. Согласно Муру Дж.В. и Рамамурти двухвалентный никель образует стабильные комплексы с неорганическими и органическими лигандами. Характерны органические лиганды с кислородом, азотом и особенно с донорными атомами серы, фульво- и гуминовыми кислотами [37]. Металл со средним комплексообразующими свойствами. Наиболее прочные комплексы образует с лигандами, содержащими азот [33].

Содержание Никеля в водной среде регулируется в значительной степени кислотно-щелочным и Eh балансом, важную роль играет концентрация РОВ. Подвержен гидролизу в меньшей степени, чем другие элементы группы ТМ. При введении в среду органических лигандов – доминирует комплексообразование с ними в любых условиях, при pH 6–7 практически весь никель входит в состав растворенных органических соединений. Комплексы по прочности могут быть сравнимы с Cd, Mn, Zn. Преимущественно связывается с низкомолекулярными РОВ. В процессе комплексообразования участвуют также пептиды, полисахариды, белки, нуклеиновые кислоты. Подавляющая часть никеля переносится в водной среде во взвешенной форме. Речные воды черноморского бассейна ежегодно выносят 10,7 тыс. тонн Ni в год и 91,9% из них находятся во взвешенном состоянии. Особую роль играет мелкозернистая пелитовая фракция (0,001 мм). Активным сорбентом Никеля являются гидроксиды Fe и Mn. Никель способен накапливаться в донных отложениях [33]. Токсичные формы существования металлов в воде:

- гидратированные ионы – $[\text{Me} \cdot (\text{H}_2\text{O})_n]^{m+}$
- комплексы с неорганическими анионами Me Cl_x^n , $[\text{MeHCO}_3^-]^{n-1}$
- формы существования металлов в воде Пониженной токсичности
- $\text{MeSR} - \text{MeNH}_4\text{-CH}_3\text{-CHCOOH} - \dots$
- коллоидные частицы $\text{Me}_{n+} - \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$ [51]

Подвижность этого элемента в воде в значительной степени зависит от количества РОВ в воде, его характеристик и pH. Никель образует многочисленные комплексные соединения особо прочные с азотными лигандами (NH₂, NH₃) Ионы никеля подвержены гидролизу в значительно меньшей степени, чем элементы этой группы. Основные источники – стоки промышленных вод, выбросы предприятий, сжигание нефти, газа [51].

Никель является высокотоксичным канцерогенным веществом, согласно ГН 1.1.725-98 и ГОСТ 12.1.007-76 риск возникновения интоксикаций возрастает с длительностью экспозиции. Поступая в организм через дыхательные пути, в зависимости от концентрации и времени экспозиции может вызывать рак полостей горла, носа, легких. Кадмий считается одним из самых токсичных тяжелых металлов, время выведения его из организма составляет 10–30 лет, а накопление может привести к кадмиевой интоксикации. Согласно ГОСТ 12.1.007-76 он относится к высоко опасным веществам, как Pb и Ni [7, 8, 9]. Эти тяжелые металлы, ассоциированные с частицами группы «PM 2,5» (см. табл. 2), свободно проникают в легкие при экспозиции. Никель и его соединения, а также Кадмий и его соединения, согласно перечню веществ с доказанной для человека канцерогенностью, относятся к природным канцерогенам с ингаляционным путем поступления в организм человека [8].

Таким образом, ситуация отраженная на рисунке 1 (а, г) наглядно демонстрирует, что при определенных гидрометеорологических условиях аэрозоль, генерируемый ПМС, может нести угрозу для здоровья жителей побережья.

Рассматривая вместе данные о повышенном фоне концентраций тяжелых металлов и элементов, для которых найдены взаимозависимости, можно предположить, что антропогенный прессинг и сброс тяжелых металлов в морские акватории отражаются непосредственно на механизме переноса вещества в береговые ландшафты. Прибрежные города и курорты получают повышенные дозы тяжелых металлов. Другими словами, частицы, выносящие тяжелые металлы в аэрозоль включают в себя металлы, в не характерных количествах для природного круговорота в данной области.

Для данных за 2010 г. (рис.1 (б, в)) характерен в целом более низкий уровень концентрации элемента, однако общий вид графиков и наклон прямых остается очень близким для изученных периодов. Иными словами, концентрация ТМ в составе морского аэрозоля – динамический показатель отражающий текущую ситуацию на акватории.

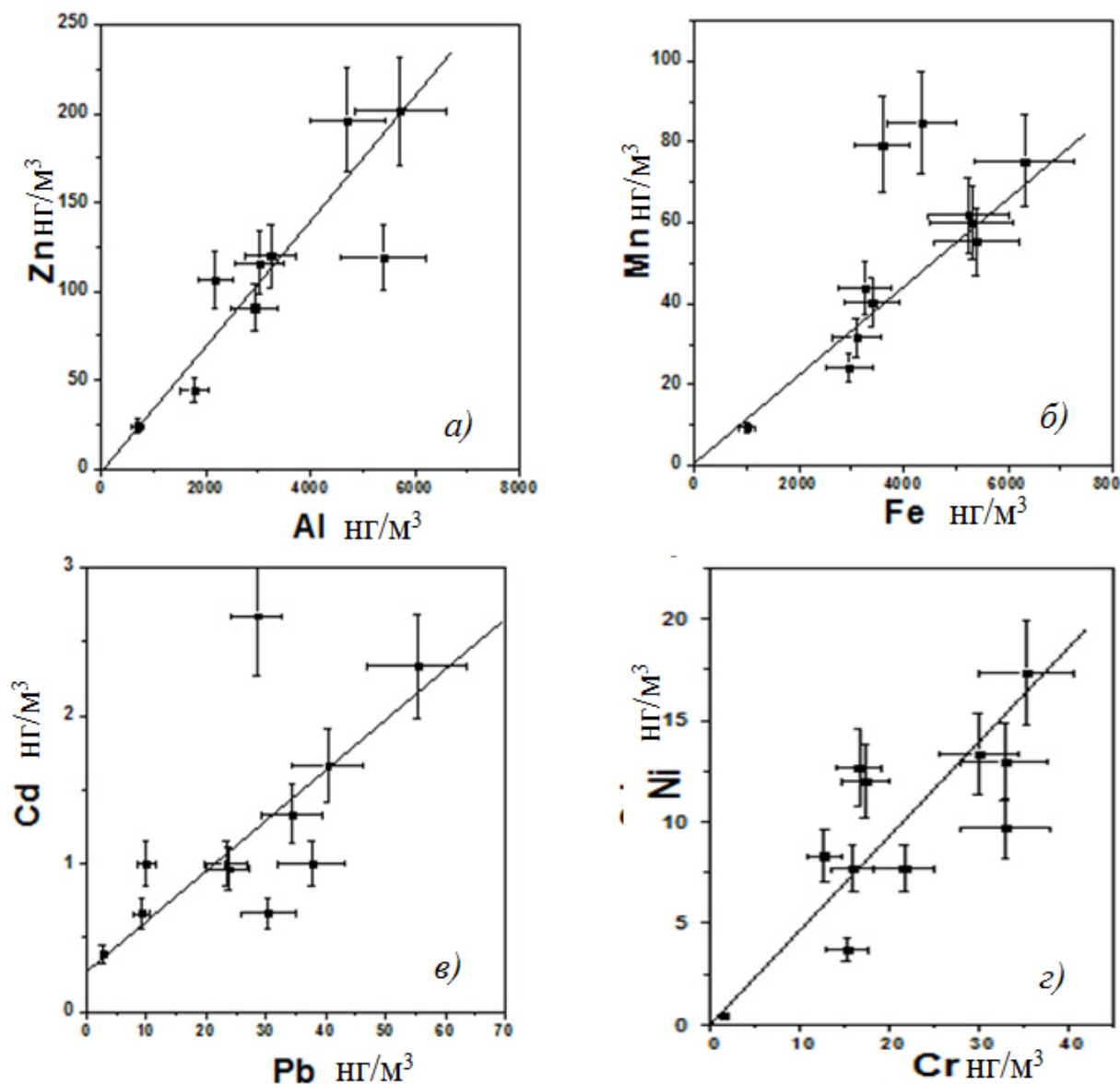


Рис. 2. Парные корреляции между содержанием ТМ в составе морского аэрозоля (по результатам исследований 2010 года).

Ответ на вопрос о режимных концентрациях ТМ в составе мелкодисперсного морского аэрозоля дадут круглогодичные измерения и наблюдение за сезонной, месячной и суточной динамикой физических и химических характеристик аэрозоля.

Говоря о корреляции содержания ТМ и дисперсности м.а., нельзя не указать тот факт, что существуют и взаимные корреляции между самими элементами в составе морского аэрозоля.

На рисунке 2а показана взаимосвязь между количеством Zn и Al (нг/м³). Видно, как взаимно возрастают значения содержания от 1 до 250 нг/м³ и от 100 до 6000 нг/м³. График линейно возрастает, это может свидетельствовать о перемещении металлов в составе одной частицы.

Рисунок 2б иллюстрирует также наличие линейной корреляции между содержанием Mn и Fe в составе морского аэрозоля. График возрастает от 100 до 6000 по оси X (соответствует содержанию Fe в аэрозоле) и от 1 до 100 по оси Y (соответствует содержанию Mn в аэрозоле).

Взаимосвязь между содержанием Cd и Pb отражена на рисунке 2в. Количество Cd возрастает в пределах 0,2–3 нг/м³, возрастание значений содержания Pb соответствует значениям от 0,5 до 70 нг/м³. График линейно возрастает.

Между содержанием Ni с Cr (рис. 2г) корреляция линейная, значения концентрации находятся в пределах 0,1–20 и 1–40 нг/м³, соответственно. Поэтому можно говорить о том, что эти элементы перемещаются вместе в составе взвешенного вещества.

В процессе исследования было обнаружено заметное количество взаимных корреляций между концентрацией ТМ и Al (см. табл.3). Возникновение подобных соотношений может указывать на процесс экспорта алюмосиликатных частиц в ПМС и далее в состав м.а.

Таблица 3. Попарные соотношения между элементами в составе морского аэрозоля, выявленные по результатам двух экспедиционных рейсов (корреляции 2010 г. показаны в таблице курсивом, **2004 – жирным текстом**).

	<i>Al</i>	<i>Fe</i>	<i>Ni</i>	<i>Zn</i>	<i>Cd</i>	<i>Pb</i>
<i>Al</i>		<i>0.91</i>	<i>0,9</i>	<i>0,6</i>		
<i>Cr</i>			<i>0.85</i>			
<i>Mn</i>		<i>0.88</i>				
<i>Fe</i>				<i>0.73</i>	<i>0.75</i>	<i>0.72</i>
<i>Ni</i>	0.97					0.86
<i>Cd</i>	0.86					<i>0.93</i>

Алюминий. Самый распространенный металл земной коры, амфотерный элемент. Его соединения растворимы только в сильнощелочных и сильнокислых растворах. В широком диапазоне pH от слабощелочных до слабощелочных сред Al представлен труднорастворимым Al(OH)₃ и мигрирует слабо [6, 39]. В твердой фазе Al присутствует в составе алюмосиликатов и тонкодисперсных частиц взвеси.

Алюмосиликаты – одни из наиболее распространенных составляющих осадочных пород [36]. Тяжелые металлы могут попадать в составе взвешенных частиц алюмосиликатов в морской аэрозоль в адсорбированной или окклюзированной формах [46]. Тогда наличие линейной корреляции между объемной концентрацией частиц и уровнями содержания ТМ, может служить указанием на то, что состав частицы является продуктом функционирования ландшафта без значительного вмешательства антропогенных факторов.

Наличие подобного вида зависимости, с другой стороны, может быть указанием на активную сорбцию металлоорганических соединений на взвешенной частице уже в приповерхностном слое. Поверхностный микрослой моря, как известно, обогащен химическими соединениями, по сравнению с объемной водой [23–25]. В этих случаях можно говорить о выходе алюмосиликатных частиц из ПМС в приповерхностную атмосферу в виде морского аэрозоля целиком [38]. Тогда как наличие зависимости между концентрацией тяжелых металлов и размером частицы при отсутствии корреляций с Al указывает на преобладание таких процессов генерации морского аэрозоля как: спонтанная эмиссия м.а., прямой ветровой срыв аэрозольных частиц, а также – формирование реактивных и плёночных капель при разрыве пузырьков воздуха на границе раздела фаз вода – воздух.

3.3. Методика прогноза концентрации ТМ на основе выявленных взаимозависимостей между концентрацией определенного элемента и дисперсностью аэрозоля.

По результатам двух экспедиций были обработаны массивы данных за периоды июль–сентябрь 2004 г и март–апрель 2010 г. Показано наличие взаимно-однозначных соответствий для Ni, Cr с частицами размерного диапазона 3,5–4,5 мкм, а также Cu с аэрозолем диаметром 5–9 мкм, возникших в обоих случаях. При наличии прямого типа зависимости, появляется возможность выражения одной величины через другую, а следовательно, – возможность прогноза концентрации определенного элемента в составе морского аэрозоля при данных гидрометеорологических условиях.

Чем выше коэффициент корреляции, тем выше точность прогноза. С ростом продолжительности времени экспозиции и базы данных о дисперсности аэрозолей, с возникновением суточных, сезонных и годовых режимных наблюдений уравнения зависимости и величина коэффициентов корреляции будут корректироваться и уточняться. Такая работа проводится в настоящий момент на побережье черного моря в районе г. Севастополь.

Представленные уравнения зависимости являются следствием прямых наблюдений за характеристиками морского аэрозоля (г. Севастополь). На графике (рис.3) представлены результаты расчетного уровня концентрации Ni в составе морского аэрозоля для двух типов метеорологических и гидродинамических условий на черном море на основе выявленных ранее (таблицы 1, 2) взаимозависимостей.

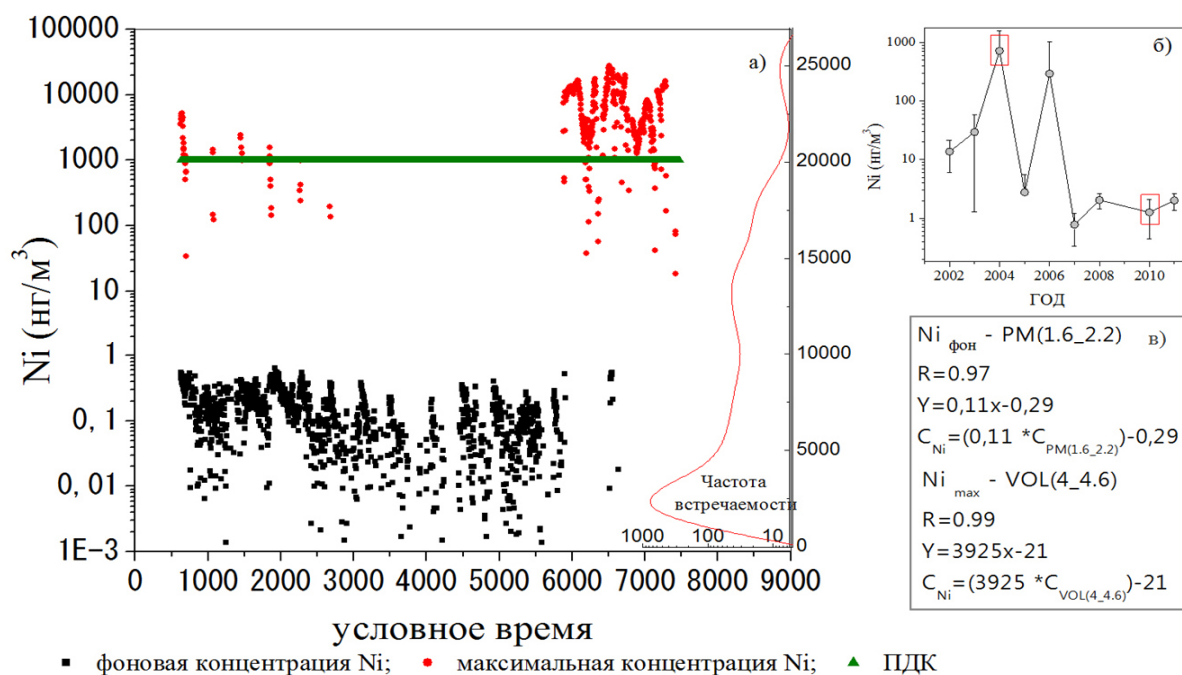


Рис. 3. а) Расчетная концентрация Ni в составе морского аэрозоля, полученная на основе корреляционных уравнений; б) динамика уровня среднегодовых концентраций Ni в составе морского аэрозоля Черного моря за период 2002–2010 гг (нг/м³); в) корреляционные уравнения, полученные по результатам обработки данных двух экспедиционных рейсов 2004 (Ni_{max}) г. и 2010 ($Ni_{фон}$) г.; где PM (1.6_2.2) – счетная концентрация частиц, относящихся к размерной группе 1,6–2,2 мкм; Vol (4_4.6) – объемная концентрация частиц, относящихся к размерной группе 4–4,6 мкм.

Максимальные расчетные концентрации никеля базируются на уравнении зависимости, найденном по итогам экспедиционных исследований в 2004 г. Как видно из рисунка 3б концентрации никеля в 2004 году резко отличаются от средних концентраций элемента, характерных для фоновых значений. Расчетные концентрации фоновых значений построены на основе уравнений взаимозависимости, выявленной по итогам исследований 2010 г. Уравнения зависимости и коэффициенты корреляции представлены на рисунке 1в.

Таким образом, можно констатировать, что по расчетным данным фоновая концентрация никеля в составе морского аэрозоля в спокойной гидрометеорологической обстановке (режимной для Черного моря) будет составлять 0,1–1 нг/м³.

При резкой смене гидродинамической ситуации (например, при возникновении антициклонического вихря или штормовых явлениях, когда происходит интенсивное перемешивание водных масс), перемене метеоусловий (скорость ветра, температура воздуха) концентрации никеля могут достигать значений от 100 до 1000 нг/м³, в некоторых случаях, достигая значений ПДК.

На рисунке 4 представлен расчет концентрации хрома в составе морского аэрозоля Черного моря.

Для расчета были взяты данные счетчика частиц за май 2010 года (рис.4 в), временной отрезок охватывает весь месяц, интервал измерений днем составлял 4 минуты, ночью счет не ведется. Было установлено, что имеется взаимно-однозначные корреляции между концентрацией Cr и частиц диаметром 3.4–4 мкм (см. табл. 2), зависимость носит линейный характер. Как видно из вставки (б) концентрации Хрома соответствуют фоновым значениям, в отличие от показателей 2004 и 2006 гг. Таким образом, данная калибровка может быть применена в условиях спокойной гидродинамической обстановки.

Форма, в которой Cr переходит в состав морских аэрозолей, например Cr(OH)₃, имеет ряд особенностей. В кислой и нейтральной среде, он слабо подвижен. Переход в аэрозольную форму осуществляется замедленно.

Подобные расчеты были также произведены для меди (см. рис.5).

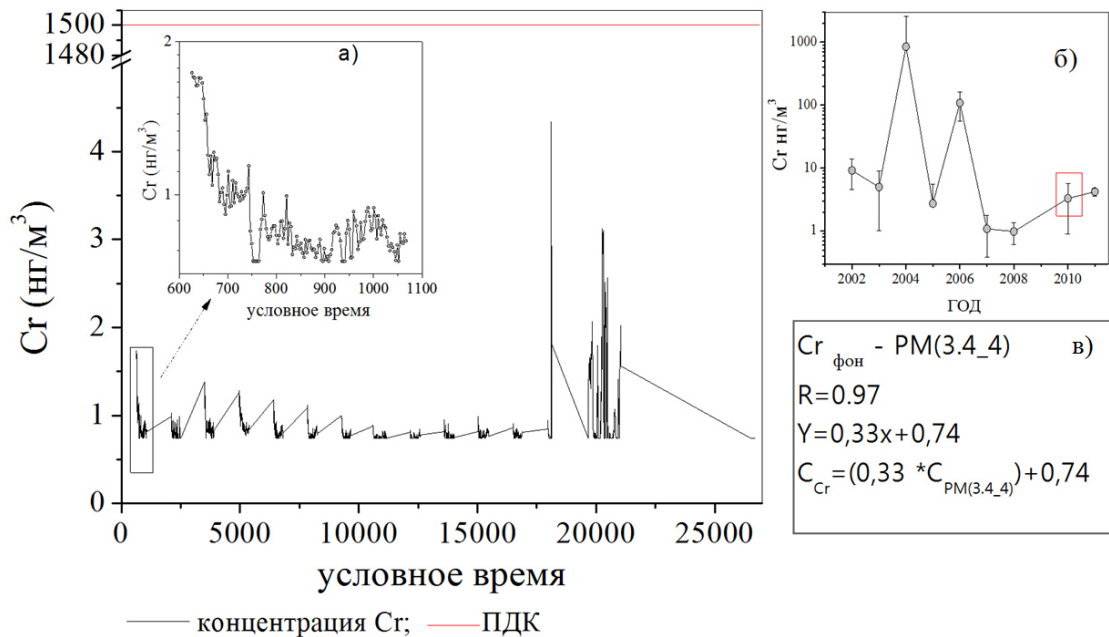


Рис. 4. а) Расчетная концентрация Cr в составе морского аэрозоля, полученная на основе корреляционных уравнений; б) динамика уровня среднегодовых концентраций Cr в составе морского аэрозоля Черного моря за период 2002–2010 г. (нг/м³); в) корреляционные уравнения, полученные по результатам обработки данных экспедиционного рейса 2010 г.; где PM (3.4_4) – счетная концентрация частиц, относящихся к размерной группе 3,4–4 мкм

По оси абсцисс отложено время в условных единицах, где за начало отсчета взято первое измерение размерного спектра м.а. в мае 2010, расчет охватывает временной интервал в 1 месяц, шаг измерения составляет 4 минуты.

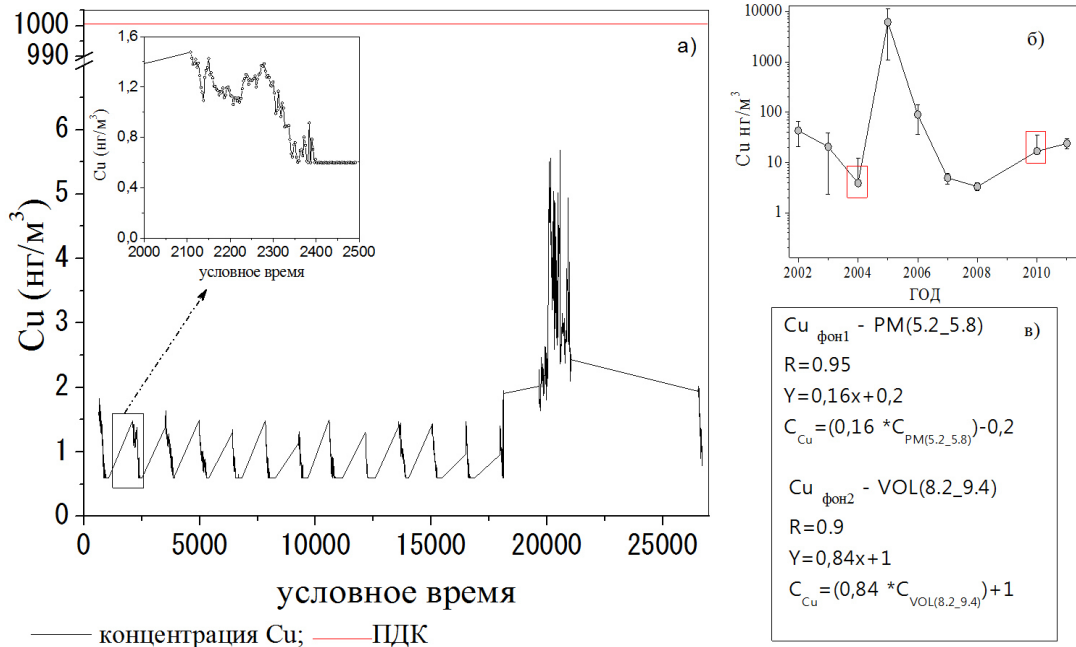


Рис. 5. а) Расчетная концентрация Cu в составе морского аэрозоля, полученная на основе корреляционных уравнений; б) динамика уровня среднегодовых концентраций Cu в составе морского аэрозоля Черного моря за период 2002–2010г (нг/м³); в) корреляционные уравнения, полученные по результатам обработки данных двух экспедиционных рейсов 2004(Cu_{фон1})г и 2010 (Cu_{фон2})г; где PM (5.2_5.8) – счетная концентрация частиц, относящихся к размерной группе 5,2–5,8 мкм; Vol (8.2_9.4) – объемная концентрация частиц, относящихся к размерной группе 8,2–9,4мкм.

По оси абсцисс отражен временной период от первого измерения размерного спектра м.а. в мае 2010 г., до конца месяца. Как видно из графика за месяц концентрации Cu находились в пределах от 1 до 6 нг/м³ рисунок 5(а).

Концентрации меди как в 2004, так и 2010 году характеризуются средними значениями и отражают «фоновые» концентрации Меди (рис.5 б) в составе морского аэрозоля Черного моря. Взаимозависимости были найдены с частицами размером 5.5 мкм (2004) и 8 мкм (2011). Расчет концентрации проводился на основании выявленных уравнений взаимозависимости из двух экспедиционных периодов (рис.5. в). Уравнения зависимости представлены в таблицах 1,2. Результаты расчетов по двум периодам были усреднены, поскольку близки между собой среднегодовые уровни концентрации элемента.

На графике представлены средние фоновые концентрация Меди, рассчитанная исходя из двух уравнений взаимозависимости. Эта калибровка отражает режимный уровень концентрации ТМ в составе морского аэрозоля, характерный для стандартных гидрометеорологических условий на акватории.

ОБСУЖДЕНИЕ

Основная масса аэрозолей находится в приземном слое тропосферы, благодаря конвективным процессам могут подниматься на высоту 10–16 км. Главным поставщиком аэрозолей в атмосферу в глобальном масштабе является океан [20-22]. Процессы переноса аэрозолей различного генезиса с земной и морской поверхности в тропосферу хорошо изучен и описан [56-58,64].

Нулевой градиент температуры в тропопаузе затрудняет перенос частиц в стратосферу и выше, но аэрозольные частицы, все же, присутствуют на стратосферных и мезосферных высотах, на что указывает наличие там перламутровых и серебристых облаков. Существует теория о переносе аэрозолей из тропосферы в стратосферу с глобальными синоптическими вихрями. Перенос дисперсных частиц из тропосферы в стратосферу возможен не только при извержении вулканов или лесных пожарах, но и при прохождении вихрем области, где тропосфера резко меняет свою высоту [1, 3].

В статье [45] показано, что найдены косвенные указания на наличия транспорта аэрозольного вещества из тропосферы в ионосферу. Предположен перенос частиц аэрозолей на ионосферные высоты посредством восходящей ветви глобальной электрической цепи [28, 63, 66] благодаря турбулентной электротермодиффузии [55, 61].

Существование электрического поля Земли в настоящий момент – общепринятый факт. Полярность Земли всегда отрицательна, верхней же слой атмосферы (соответствует ионосфере) заряжен положительно относительно Земли, в большинстве исследований эта поверхность считается эквипотенциальной, электрическое поле в атмосфере всегда вертикально, и практически постоянно (130 В/м – электрическое поле «хорошей погоды»).

В соответствии с теорией глобальной электрической цепи (см. рис. 6), грозовые и молниевые явления – основной поставщик атмосферного электричества. Грозовые облака функционируют как токовые генераторы, здесь текут токи, заряжающие атмосферу, в областях же «хорошей погоды», текут токи разрядки и электрическое поле рассеивается примерно за 10 мин. [26,34,61,66]

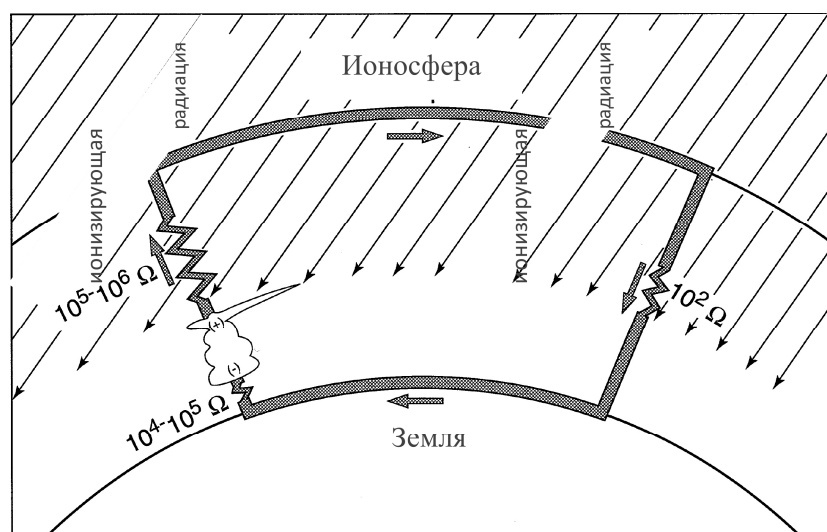


Рис. 6. Диаграмма глобальной электрической цепи [16].

На диаграмме слева показана восходящая ветвь глобальной электрической цепи. В данном исследовании важно отметить роль явлений электрических спрайтов и джетов, поскольку, согласно теории [60,62,65] они могут быть транспортными агентами аэрозольных частиц при перемещении их из стратосферы в мезосферу и ионосферу.

Спрайты возникают в районах грозовой активности и направлены вверх от стратосферы в ионосферу. Спрайты представляют собой оптические явления в мезосфере, достигающее высот 90 км. Спрайты бывают как одиночные, так и двойные и тройные, время жизни спрайтов составляет порядка нескольких миллисекунд [26, 60, 62, 65]. Кроме спрайтов, на стратосферных высотах обнаружены светящиеся разряды, исходящие прямо из верхней части облака, – Blue Jets. Они движутся вверх со скоростью 100 км/с, от верхней границы грозового облака до высоты 50 км. Таким образом, можно предполагать, что аэрозоль, перемещаясь с восходящей ветвью глобальной электрической цепи может поступать в ионосферу.

Отметим также, что в мезосфере и ионосфере аэрозоль получают электрический заряд, подвержены фотохимическим превращениям, повышают концентрацию жидкости. Возможно влияние аэрозолей верхней атмосферы на Шумановские электромагнитные резонансы, в связи с тем, что изменяют свойства верхней стенки Шумановского резонатора [2, 3, 61].

Таблица 3. Распределение бактерий как аэродисперсных частиц в геосферах [45].

Слой атмосферы	Некоторые роды бактерий, обнаруженные в слое атмосферы	Основные механизмы переноса бактерий, как аэродисперсных частиц
Ионосфера (выше 60 км)	<i>Delftia, Mycobacteria</i>	Нелинейные сопряженные механизмы электротермомассопереноса восходящей ветви глобальной электрической цепи
Стратосфера (~12-60 км)	<i>Bacillus, Deinococcus, Mycobacteria</i>	Катастрофические температурные градиенты, вихревой перенос
Тропосфера (0~12 км)	<i>Bacillus, Corynebacterium, Micrococcus, Staphylococcus etc, Mycobacteri</i>	Диспергирование (аэрозолирование) водной поверхности. Большая часть видов в верхней тропосфере происходит из морских вод или вод суши.

Таким образом, известно, что аэрозоли, как космогенного, так и терригенного происхождения присутствуют в ионосфере, однако процессы переноса, а также качественный и количественный состав аэрозоля изучен крайне слабо. Изучение состава и свойств морских аэрозолей позволит выявить их роль и воздействие на глобальный тепловой баланс, на изменение ГЭЦ и электрической проводимости атмосферы.

ВЫВОДЫ

1. Подтверждено наличие взаимоднозначных зависимостей для некоторых ТМ по итогам двух экспедиционных исследований.
2. Показано, что имеет место повторяемость возникновения корреляций для одних и тех же элементов с высокими коэффициентами корреляции и линейным характером взаимозависимости.
3. Предложена методика прогноза концентрации Ni, Cr и Cu в ставе м.а. для спокойной и возмущенной гидродинамической ситуации на акватории Черного моря.
4. Контроль за химическим составом и дисперсностью морского аэрозоля поможет прояснить их роль в формировании и изменении параметров ГЭЦ.

REPEATABILITY MUTUALLY UNIQUE RELATIONSHIP BETWEEN THE CONCENTRATIONS OF HEAVY METALS AND DISPERSITY OF MARINE AEROSOL (IN TWO EXPEDITIONARY RESEARCH ON THE BLACK SEA)

A.V. Syroeshkin, M.A. Chichaeva, I.S. Matveyeva

The composition of sea aerosol, typically include heavy metals (HM) surfactants, non-polar hydrocarbons, and a variety of chemical compounds, including toxic. The results show the presence of linear dependencies between some of the mutually HM and dispersion of marine aerosol. The method of prediction of HM concentrations in marine aerosol composition of the Black Sea. Control of chemical composition and dispersion of sea spray will help to clarify their role in shaping and changing the parameters of GEC.

KEYWORDS: MARINE AEROSOL, HEAVY METALS, AEROSOL SIZE SPECTRUM, GEC.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адушкин В.В., Попель С.И. // Физика Земли. 2012. № 3. С. 81-83.
2. Беседина Ю.Н. Нано- и микромасштабные частицы в волновых явлениях в системе тропосфера-стратосфера-ионосфера. Автореферат диссертации. 2009.
3. Беседина Ю.Н., Попель С.И. // ДАН. 2008. Т. 423. С. 680-684.
4. Бримблекумб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир. - 1988.
5. Бугаев С.Н., Жмур В.Б., Лапшин В.Б., Палей А.А., Сыроешкин А.В. Способ мониторинга загрязнения атмосферного воздуха и система для его реализации. Патент РФ № 2248595 по заявке № 20003121348. Бюл. пат. тов. зн. 2005. № 8. 1-6 с.
6. Войткевич Г.В., Мирошников А.Е., Поваренных А.С. Краткий справочник по геохимии. М.: Наука, 1977.
7. Всемирная организация здравоохранения. Европейское региональное бюро, Копенгаген. Мониторинг качества атмосферного воздуха для оценки воздействия на здоровье человека. Региональные публикации ВОЗ. Европейская серия, №8, Копенгаген, Дания, 2001, 239 с.
8. Гигиенические нормативы ГН 1.1.725-98. "Перечень веществ, продуктов, производственных процессов, бытовых и природных факторов, канцерогенных для человека" List of chemical compounds, products, industrial processes, natural and domestic factors which are carcinogenic for humans. Утвержден постановлением Главного государственного санитарного врача РФ от 23 декабря N 32, 1998 г.
9. Гинзбург А.И., Федоров К.Н. Приповерхностный слой океана. Л.: Гидрометеоздат, 1988.
10. Гордеев В.В. Речной сток в океан и черты его геохимии. М.: Наука, 1983.
11. Государственный стандарт 12.1.007-76, Группа Т58, Межгосударственный стандарт. Система стандартов безопасности труда. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности. Occupational safety standards system. Noxious substances. Classification and general safety requirements. Утвержден и введен в действие Постановлением Государственного комитета СССР по стандартам от 10.03.76 № 579. Переиздание ИУС № 12-1981 г. и № 6-1990 г.
12. Грин Х., Лейн В. Аэрозоли - пыли, дымы и туманы. Л.: Химия, 1972.
13. Демина Л.Л. Формы миграции тяжелых металлов в океане (на ранних стадиях осадконакопления). М.: Наука, 1982.
14. Демина Л.Л., Гордеев В.В., Фомина Л.С. // Геохимия. 1978. - 8. С. 1211-1229.
15. Демина Л.Л., Фомина Л.С. // Геохимия. 1978. - 11. С.1710-1726.
16. Дёрффель К. Статистика в аналитической химии. М.: Мир, 1994.
17. Елпатьевский П.В. Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах. М.: Наука, 1993.
18. Ивлев Л. С. Химический состав и структура атмосферных аэрозолей. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1982.
19. Ивлев Л.С., Довгалюк Ю.А. Физика атмосферных аэрозольных систем. — СПб.: НИИХ СПбГУ, 1999.
20. Кондратьев К. Я., Москаленко Н. И., Поздняков Д. В. Атмосферный аэрозоль. Л.: Гидрометеоздат, 1983.
21. Кондратьев К.Я. // Экологическая химия. 1998. - Т. 7.- 2. С. 73-85.
22. Кондратьев К.Я. // Экологическая химия. - 1998. - Т. 7.- 3. С. 145-163.
23. Корж В.Д. Геохимия элементного состава гидросферы. М.: Наука, 1991.
24. Корж В.Д.// ДАН СССР. 1987. - Т. 292. - 4. С. 822-827.
25. Корж В.Д. // ДАН СССР.1986. – Т.286. -6. С.12-15.
26. Кузнецов В. В., Семаков Н. Н., Доровский В. Н., Котляр П. Е. Физика Земли Новый взгляд на некоторые проблемы. Новосибирск: Наука: Сиб. отд-ние, 1989.
27. Лапшин В.Б., Матвеева И.С., Яблоков М.Ю., Игнатченко А.В., Колесников М.В., Шокина О.С., Плетенев С.С., Боровик Р.В., Сыроешкин А.В. // Тр. ГОИН. 2005. - 209, С. 407-421.

28. Лапшин В.Б., Панышин Е.А., Сыроешкин А.В. // Мир измерений. -2013. - № 2 (144) С. 7-10.
29. Лапшин В.Б., Сыроешкин А.В., Орадовский С.Г., Яблоков М.Ю., Матвеева И.С., Колесников М.В., Смирнов А.Н., Игнатченко А.В., Лебедев И.М., Гордадзе Г.Н., Плетенева Т.В.// Труды ГОИН. 2007 - 210, С 126-137.
30. Лапшин В.Б., Яблоков М.Ю., Матвеева И.С., Игнатченко А.В., Полевщиков Д.М., Шокина О.И., Плетенев С.С., Сыроешкин А.В. // Электронный журнал «Исследовано в России». 2002. – 118, С. 1302-1316.
31. Лесников Е.В., Гончарук В.В., Чистюнин В.Ф., Дроздович С.В., Плетенев С.С. Лапшин В.Б., Смирнов А.Н., Самсоны-Тодоров А.О., Сыроешкин А.В. Устройство для определения фальсификата жидких продуктов// Патент России № 2343453. Оpubл. 10.01.2009 Бюл. № 1. 7 с.
32. Лесніков Є.В., Гончарук В.В., Чістюнин В.Ф., Дроздович С.В., Плетенев С.С., Лапшин В.Б., Смірнов А.Н., Самсоні-Тодоров О.О., Сироешкін А.В. Пристрій для визначення фальсифікату рідких продуктів// Патент України № 85406. Оpubл. 26.01.2009. Бюл. № 2. 7 с.
33. Линник П. Н., Набиванец Б. И. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. Л. : Гидрометеоздат , 1986.
34. Мареев Е.А. Достижения и перспективы исследований глобальной электрической цепи. Конференции и симпозиумы. Т.180, №5, 527-534
35. Методика выполнения измерений «Малоугловой измеритель дисперсности лазерный ИДЛ – 1», № 52.1440 – 2009, г. Обнинск, 2009, 35 с.
36. Мильнер Г.Б. Петрография осадочных пород. М.: Недра, Т.2., 1986.
37. Мур.Дж.В., Рамамурти С. Тяжелые металлы в природных водах. М.: Мир, 1987.
38. Патеев М.Р., Матвеева И.С., Затров В.А., Щербаков П.Г., Чичаева М.А., Лапшин В. Б., Сыроешкин А.В. // ЕТН. 2008. – 4, С. 51-53.
39. Перельман А.П. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1966
40. Райст П. Аэрозоли. М.: Мир, 1987.
41. Расула С. Химия нижней атмосферы. М.: Мир, 1976.
42. Руководство по эксплуатации «Автоматический измеритель запыленности ИЗ-2». МГФК 414.236.002. ВНИИФТРИ, Менделеево, 2002, с.
43. Савенко В.С. // ДАН СССР.1989. – Т.309. - 5. С. 12-15.
44. Савенко В.С. Химия водного поверхностного микрослоя. - Л.: Гидрометиздат, 1990.
45. Сыроешкин А.В., Гребенникова Т.В., Лапшин В.Б., Южаков А.Г., Садыкова Г.В., Цыганков О.С., Шубралова Е.В., Шувалов В.А., Морозова М.А., Чичаева М.А., Головкин А.В.// ГЕЛИОГЕОФИЗИЧЕСКИЕ ИССЛЕДОВАНИЯ, ВЫПУСК 5, 124 – 132 , 2013
46. Сыроешкин А.В., Попов П.И. Морские аэрозоли. Токсичность, методы исследования. - М.: Медбизнесгрупп, 2005.
47. Технические условия «Автоматический измеритель запыленности ИЗ-2». МГФК 414.236.002. ВНИИФТРИ, Менделеево, 2002, с.
48. Технические условия «Малоугловой измеритель дисперсности лазерный ИДЛ – 1», № 52.1440 – 2009, г. Обнинск, 2009, 18 с.
49. Технический паспорт на прибор «Автоматический измеритель запыленности ИЗ-2». МГФК 414.236.002. ВНИИФТРИ, Менделеево, 2002, 10 с.
50. Технический паспорт на прибор «Малоугловой измеритель дисперсности лазерный ИДЛ – 1», № 52.1440 – 2009, г. Обнинск, 2009, 14 с.
51. Трифонов К.И., Девисилов В.А. // Москва, форум: ИНФРА-М, 2007, 240с.
52. Фадеев В.В., Буриков С.А., Волков П.А., Лапшин В.Б., Сыроешкин А.В.//Океанология. 2009. - Т.49. - 2. С. 1-7.
53. Фукс. Н.А. Механика аэрозолей. М.: Изд. Академии наук, 1955.
54. Benkadda S., Klochkov D.N., Popel S.I., Izvekova Yu.N. // Phys. Plasma. 2011. 18, 052306. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3587107>
55. Coquery M., Villeneuve J. P. Final report on the split sampling exercises and quality assurance activities. EU Project № ENV RM S9602. - Amsterdam.ICWC. - 2001. -51 p.
56. DeLeon-Rodriguez N., Lathem T.L., Rodriguez-R L.M., Barazesh J.M., Anderson B.E., Beyersdorf A.J., Ziemba L.D., Bergin M., Nenes A., Konstantinidis K.T. // Proc. Natl. Acad. Sci. USA. 2013. V. 110(7). P. 2575-2580.
57. Goncharuk V.V., Lapshin V.B., Chichaeva M.A., Syroeshkin A.V. // J. Water Chem. Technol. 2011. V. 33. No.6. P. 339-356.
58. Kellogg C.A., Griffin D.W. // Trends Ecol. Evol. 2006. V. 21(11). P. 638-644.
59. Kokhanovsky A. A., Deuz'e J. L., Diner D. J., Dubovik O., Ducos F., Emde C., Garay M. J., Grainger R. G., Heckel A., Herman M., Katsev I. L., Keller J., Levy R., North P. R. J., Prikhach A. S., Rozanov V. V., Sayer A. M., Ota Y., Tanr'e D., Thomas G. E., Zege E. P. // Atmos. Meas. Tech. Discuss. 2009. V.2. P. 3369–3439.
60. Pasko V.P., Stanley M.A., Mathews J.D., Inan U.S., Wood T.G. // Nature. 2002. V. 416(6877). P. 152-154.

61. Popel S.I., Izvekova Yu.N., Shukla P.K. // AIP Conf. Proc. 2010. V. 1306. P. 189. <http://dx.doi.org/10.1063/1.3533186>
62. Raizer Y.P., Milikh G.M., Shneider M.N. // J. Geophys. Res. 2010. V. 115. A00E42. doi:10.1029/2009JA014645
63. Rycroft M.J., Israelsson S., Price C. // J. Atmosphere. Sol.-Ter. Phys. 2000. V. 62. P. 1563-1576.
64. Smith D.J., Timonen H.J., Jaffe D.A., Griffin D.W., Birmele M.N., Perry K.D., Ward P.D., Roberts M.S. // Appl. Environ. Microbiol. 2013. V. 79(4). P. 1134-1139.
65. Su H.T., Hsu R.R., Chen A.B., Wang Y.C., Hsiao W.S., Lai W.C., Lee L.C., Sato M., Fukunishi H. // Nature. 2003. V. 423. P. 974-976.
66. Williams E.R. // Atmosph. Res. 2009. V. 91. P. 140-152.