

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ЗАКОНОМЕРНОСТИ ФОРМИРОВАНИЯ АТМОСФЕРНЫХ ВЫПАДЕНИЙ В УСЛОВНО ФОНОВОМ РАЙОНЕ ВАЛДАЙСКОГО НАЦИОНАЛЬНОГО ПАРКА

© 2020 г. Д. Ю. Баранов^{a, *}, Т. И. Моисеенко^a, М. И. Дину^a

^aИнститут геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН,
ул. Косыгина, 19, Москва, 119991 Россия

*e-mail: mitya.baranov.90@bk.ru

Поступила в редакцию 27.08.2019 г.

После доработки 20.02.2020 г.

Принята к публикации 25.02.2020 г.

В статье представлены данные химического состава атмосферных осадков в пределах исследуемого района Валдайского национального парка за период мониторинга с 2015 по 2018 гг. В атмосферных осадках измерены основные параметры, а также проанализированы основные показатели химического состава вод и микроэлементный состав. Рассмотрены сезонные закономерности динамики и возможные пути поступления элементов в атмосферные осадки. Для выявления геохимических и техногенных факторов, влияющих на формирование химического состава атмосферных выпадений применялся многомерный статистический анализ (PCCA, RDA analyses). Осадки, прошедшие через кроны деревьев, содержат повышенные концентрации органического вещества и некоторых элементов. Выявлены высокие содержания в подкروновых водах N, Fe, Mn, Zn, Cu, что свидетельствует о доминирующей биогенной миграции элементов с атмосферными выпадениями. Присутствие повышенных концентраций Cu и Zn, а также Cd и Pb в атмосферных выпадениях Валдайского национального парка позволяет утверждать, что исследуемый район испытывает техногенную нагрузку общерегионального масштаба.

Ключевые слова: атмосферные осадки, микроэлементы, техногенная нагрузка, трансграничный перенос

DOI: 10.31857/S0016752520100039

ВВЕДЕНИЕ

Формирование химического состава атмосферных выпадений происходит под влиянием природных и техногенных факторов. К природным факторам относятся растворение газов, принос ветром морских солей, растворение компонентов пыли континентального происхождения, к техногенным — выбросы в атмосферу загрязняющих веществ промышленными производствами. Химический состав атмосферных осадков характеризуется временной и пространственной изменчивостью. Благодаря атмосферным осадкам происходит постоянное пополнение биогеоценоза элементами минерального питания. Биогеохимические процессы могут существенно трансформировать химический состав атмосферных осадков, как следствие смыва веществ с поверхности листьев или хвои, ветвей и стволов. Происхождение и природа этих веществ весьма разнообразна. Это могут быть водорастворимые вещества, образующиеся в процессе жизнедеятельности клеток растений, микроорганизмов,

разрушения и отмирания тканей, смыва пыли, экскрементов насекомых и других беспозвоночных, а также некоторая часть элементов может вымываться из живых тканей растений (Никонов, Лукина и др., 2004). По данным Ц.А. Швера (1976) при интенсивности дождя менее 5 мм в сутки кроны деревьев задерживают до 35% выпавших осадков.

С промышленными выбросами происходит рассеивание многих металлов, включая токсичные, а также распространение кислотообразующих веществ — диоксида серы и окислов азота (Moiseenko et al., 2016). Сформированные воздушные массы разносятся на значительные расстояния через границы, вызывая загрязнение регионов, где отсутствуют локальные источники. В мировой науке изучению влияния трансграничных воздушных переносов на водные и наземные экосистемы уделяется огромное внимание (Skjelkvåle et al., 2001; Moiseenko et al., 2016; Gar-mo et al., 2014).

Было доказано, что причиной интенсивного закисления вод Норвегии, Швеции и Финляндии в 1970-годы стал перенос диоксида серы из Англии, где в прошлом столетии интенсивно использовался каменный уголь. Были также получены доказательства на примере изучения озер Чуна–тундры на Кольском Севере, что загрязнения металлами донных отложений озер начало происходить в самом начале прошлого столетия, как результат трансграничного переноса загрязненных воздушных масс из промышленно развитой в то время Европы (Моисеенко и др., 1997). В связи с актуальностью данной проблемы была создана кооперативная программа, в которую вошли 22 страны Европы, Северной Америки и России (Kvaeven et al., 2001). В рамках программы рассматривается влияние атмосферных выпадений на водные экосистемы в незагрязненных фоновых участках.

Национальный парк Валдайский относится к числу наиболее крупных особо охраняемых природных объектов Европейской территории России и образован с целью сохранения озерно-лесного комплекса Валдайской возвышенности. Эта территория не подвержена прямому влиянию загрязнения. Город Валдай, расположенный на расстоянии более 100 км от крупных промышленных центров, не имеет собственной развитой промышленности, однако в той или иной степени может оказывать влияние на исследуемую территорию вследствие наличия там небольших производств и предприятий (Соколов и др., 2012).

Химический состав атмосферных выпадений является чувствительным индикатором загрязнения атмосферы, в определенной мере отражающий общерегиональную нагрузку на данной территории.

Цель работы: определение геохимических закономерностей формирования атмосферных осадков; оценка влияния биогеохимических процессов на трансформацию атмосферных выпадений, выявление возможного регионального и трансграничного влияния воздушного загрязнения на территории Валдайского национального парка.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Территория Валдайского района расположена в северо-западной части Русской платформы, зоны тайги, сложенной мощным комплексом осадочных пород, повсеместно перекрывающих кристаллический фундамент. Исследования проводились с 2015 г. по 2018 г., на территории Валдайского района Новгородской области. Для исследования было выбрано 3 экспериментальные площадки, оборудованные осадкосборниками (рис. 1). Экспериментальные площадки были на разном расстоянии от г. Валдай (от 2 до 20 км),

на открытых участках и под кронами деревьев. Осадкосборники № 1 и № 2 были установлены в отдалении от города Валдай (на расстоянии 18 и 3 км соответственно), чтобы исключить влияние города на химический состав атмосферных осадков. Осадкосборник № 1 располагался под кроной деревьев, осадкосборник № 2 — на открытой местности. Осадкосборник № 3 был установлен на открытой местности на расстоянии менее 2 км от города Валдай. Схема расположения осадкосборников представлена на рис. 1.

Для сбора дождевых осадков использовали осадкомеры объемом 5 л с воронкой диаметром 0.25 м. Отбор проб производился систематически один раз в 1.5–2 мес.

Пробы атмосферных осадков систематически отбирались в весенне-летне-осенний период. Содержание микроэлементов в атмосферных осадках анализировалось в фильтрованных (0.45 мкм согласно гидрохимическим нормативам) и нефилтрованных пробах методом ICP-MS, ICP-AES. Пробоотбор осуществлялся согласно методике: Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Eaton A. et al., 1992). Достоверность результатов подтверждалась сходимостью материального баланса и электронейтральности системы.

“Анализ первого дня” проб вод из осадкосборников проводился сразу после откачки воды и включал измерения следующих параметров: температуры, pH, электропроводности, редокс-потенциала, мутности, цветности, органического вещества (перманганатометрия), общей щелочности, а также хроматографическое и спектрофотометрическое определение неорганических катионов и анионов.

Цветность определялась при помощи фотометрического метода согласно 14.1:2:4.207-4 (природоохранным нормативным документам федеративным — ПНД Ф) используя Сг-Со шкалу. Мутность определялась в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.213-05 относительно стандартных растворов формазина. Нитраты определялись с помощью фотометрического метода согласно ПНД Ф 14.1:2.4-95. Перманганатная окисляемость определялась в соответствии с ПНД Ф 14.1:2:4.154-99. Хлориды определялись согласно ГОСТ 4245-72. Фосфаты определялись фотометрическим методом согласно ГОСТ 18309-72. Содержание сульфатов определялось согласно ГОСТ 4389-72.

Анионный и катионный состав определялся (внутренняя верификация данных) также хроматографическим методом (жидкостная ионная хроматография ГЕОХИ РАН) элюированием карбонатным буфером и серной кислотой, соответственно. Определение содержания компонентов проводили с помощью калибровочных растворов. ICP-MS, ICP-AES анализы были выполнены в Ин-

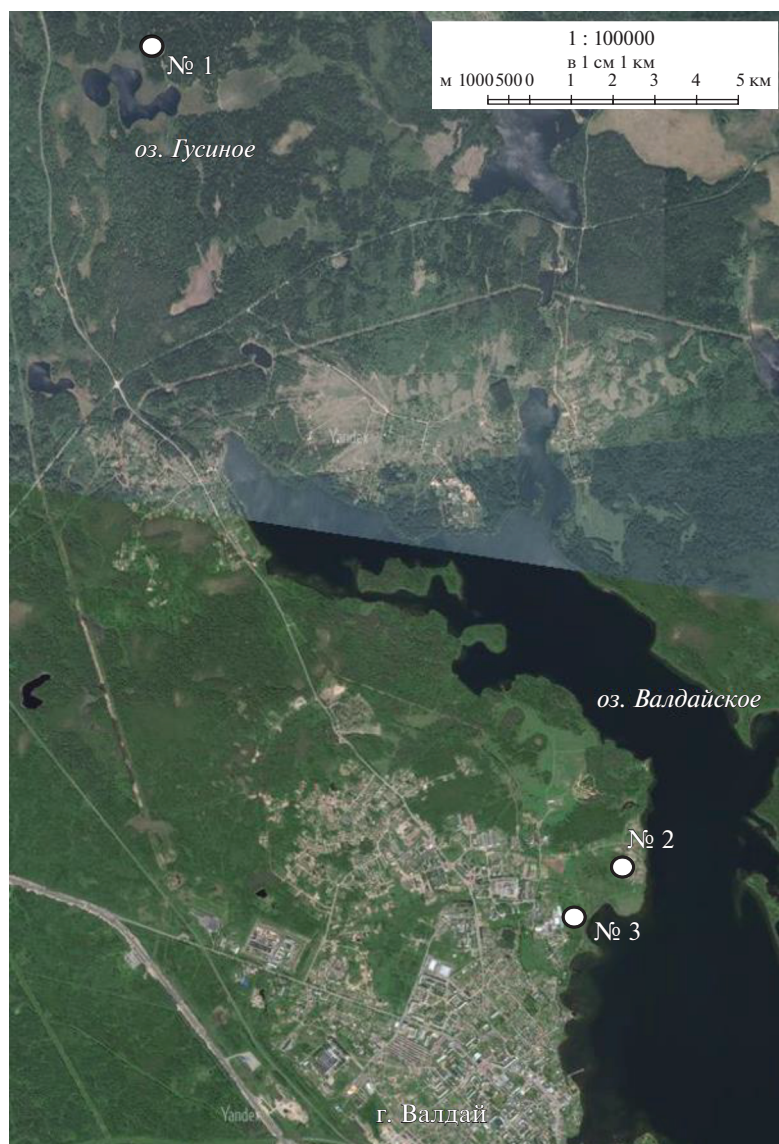


Рис. 1. Схема расположения осадкосборников: № 1 — подкроновый; № 2 — в 3 км от г. Валдай; № 3 — менее 2 км от г. Валдай.

ституте проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Основные показатели химического состава

В табл. 1 представлены данные по общим показателям атмосферных выпадений в различные сезоны в трех осадкосборниках за период наблюдений (2015–2018 гг.).

pH и органическое вещество. Средние значения pH подкроновых осадков ниже, чем в осадках, собранных с открытых площадок. Самые низкие значения pH в подкроновых осадках наблюдаются в летний период pH 5.5 (минимальное значение 5.0),

что, вероятно, связано с активизацией вегетационного периода. Биотическая составляющая может оказывать влияние на показатель pH, снижая его за счет органического подкисления. По данным И.Б. Арчевой (2011) атмосферные осадки, проходящие через растительный покров, изменяют свой состав, вымывая разнообразные продукты жизнедеятельности растений и техногенного загрязнения. Установлено, что в лесных сообществах таежной зоны трансформация химического состава атмосферных осадков кронами деревьев зависит от условий произрастания, сезонного развития растений, частоты и интенсивности осадков, таким образом на кислотность осадков в естественных условиях значительное влияние оказывает содержание органического вещества

Таблица 1. Основные показатели химического состава атмосферных выпадений в осадкосборниках

Показатели	Осадкосборник № 1			Осадкосборник № 2			Осадкосборник № 3		
	весна	лето	осень	весна	лето	осень	весна	лето	осень
pH	$\frac{6.3}{6.1-6.6}$	$\frac{5.5}{5-5.9}$	$\frac{6.3}{5.6-7}$	$\frac{7}{6.5-7.5}$	$\frac{7.1}{6.1-8.6}$	$\frac{6.5}{5.6-7.4}$	$\frac{6.7}{6.6-6.9}$	$\frac{6.7}{5.4-7.9}$	$\frac{6.7}{6.3-7}$
Мутность	$\frac{14}{10-18}$	$\frac{12}{11-15}$	$\frac{10}{7-13}$	$\frac{4.9}{3.7-6.1}$	$\frac{8.4}{4.7-16}$	$\frac{4.4}{2.6-5.4}$	$\frac{4.6}{3-6.1}$	$\frac{4.2}{2.9-6}$	$\frac{4.1}{1.2-7.9}$
COD Mn, мг O/л	$\frac{18}{16-20}$	$\frac{59}{10-97}$	$\frac{34}{16-76}$	$\frac{2.3}{2.2-2.4}$	$\frac{21}{2-56}$	$\frac{11}{3-29}$	$\frac{3}{1-5}$	$\frac{22}{2-45}$	$\frac{11}{3-27}$
Σ катионов, мг/л	$\frac{6.4}{3.4-9.5}$	$\frac{9}{2-37}$	$\frac{3.5}{2.4-4.3}$	$\frac{6.2}{2.1-10.3}$	$\frac{4}{0.6-13}$	$\frac{1.6}{0.5-1.8}$	$\frac{2.6}{1.3-4}$	$\frac{3}{0.8-6.7}$	$\frac{1}{0.7-1.2}$
Нитраты, мгN/л	$\frac{1}{0.4-1.6}$	$\frac{1.6}{0.3-7.2}$	$\frac{0.7}{0.4-1.4}$	$\frac{0.4}{0.4}$	$\frac{0.5}{0.05-1.2}$	$\frac{0.7}{0.2-1}$	$\frac{2.6}{1.3-4}$	$\frac{3}{0.8-6.7}$	$\frac{0.7}{0.1-1}$
P общий н/ф проба мкгP/л	$\frac{130}{100-160}$	$\frac{90}{20-130}$	$\frac{40}{5-70}$	$\frac{140}{50-220}$	$\frac{50}{8-90}$	$\frac{10}{2-40}$	$\frac{140}{110-160}$	$\frac{180}{20-300}$	$\frac{130}{10-250}$
SO ₄ , мг/л	$\frac{1.4}{0.4-2.4}$	$\frac{1.2}{0.3-4.8}$	$\frac{0.4}{0.3-0.6}$	$\frac{2.1}{0.4-3.8}$	$\frac{1.2}{0.3-3.3}$	$\frac{0.4}{0.3-0.6}$	$\frac{1.1}{0.3-1.8}$	$\frac{0.8}{0.4-1.7}$	$\frac{0.3}{0.25-0.45}$
Si мкг/л	$\frac{0.25}{0.1-0.35}$	$\frac{0.2}{0.07-0.5}$	$\frac{0.12}{0.09-0.15}$	$\frac{0.07}{0.04-0.1}$	$\frac{0.06}{0.01-0.13}$	$\frac{0.05}{0.03-0.06}$	$\frac{0.05}{0.04-0.06}$	$\frac{0.04}{0.03-0.07}$	$\frac{0.04}{0.03-0.05}$

Примечание. № 1 – подкороновый осадкосборник на удалении от города >10 км; № 2 – осадкосборник открытый на удалении от города >3 км; № 3 – осадкосборник открытый на удалении от города <2 км.

В числителе – среднее содержание за период наблюдения, в знаменателе – минимальное и максимальное содержание.

(Пристова, 2005). Данные Т.А. Пристовой и И.В. Забоевой (2007) по кислотности подкороновых вод территории республики Коми (pH 6.1) сопоставимы со средними показателями кислотности подкороновых вод в весенний и осенний периоды (pH 6.3) в исследованных образцах, что говорит об одинаковом влиянии на состав атмосферных осадков идентичных ландшафтно-геохимических условий исследуемых районов.

Низкие значения pH атмосферных осадков встречаются как на открытом участке вблизи городской территории, так и на удалении от города, однако средние значения pH не отражают ситуацию, связанную с закислением атмосферных осадков, поскольку не только подкисленные, но и слабощелочные осадки были встречены в выпадениях на исследуемых открытых площадках.

Органические вещества, смываемые с поверхности листьев и хвои (аминокислоты, сахара, органические соли) характеризуются невысокой, в сравнении с гумусовыми веществами, молекулярной массой, а также различными кислотными свойствами. (Никонов, Лукина и др., 2004).

Об общем содержании органического вещества в осадкосборниках можно судить по значениям перманганатной окисляемости и цветности. Самые высокие значения перманганатной окисляемости отмечаются в лесу (до 97 мгО/л).

В открытых осадкосборниках коэффициент корреляции (r) между pH и перманганатной окисляемостью = 0.7; в лесной зоне значение $r = -0.6$. Судя по этим данным можно утверждать, что органическое вещество в различных осадкосборниках оказывает непосредственное влияние на изменение их кислотности.

Согласно Г.В. Пироговской (2007) причиной изменения кислотности атмосферных осадков могут также являться антропогенные факторы: выбросы оксидов серы и азота в атмосферу при сжигании ископаемого топлива (угля, нефти и природного газа), которые, растворяясь в атмосферной влаге, образуют слабые растворы серной и азотной кислот и выпадают в виде кислотных дождей. Однако на исследуемой территории Валдайского района тесной корреляции между содержаниями сульфатов и значениями pH не найдено. По нашему мнению, кислотность осадков, поступающих в осадкосборники, могут нивелировать пылевые частицы.

Сумма катионов. Средние содержания суммы основных катионов в атмосферных осадках варьируются от 1 до 9 мг/л. Поступление основных катионов в атмосферные осадки происходит за счет выветривания алюмосиликатов (Алекин, 1970). Исследования показали, что в летний период средняя концентрация суммы катионов под

кронами деревьев достигает 9 мг/л, в то время как на открытом участке вдали от города максимальная концентрация суммы катионов наблюдается в весенний период и равна 6 мг/л. В атмосферных осадках вблизи города средняя концентрация суммы катионов в весенний и летний периоды примерно одинакова (2.8 и 2.6 мг/л соответственно), но значительно ниже чем в лесных осадках и осадках на открытом участке вдали от города (осадкосборник № 2). Таким образом, исходя из полученных данных, можно предположить, что влияние древостоя хвойно-лиственных насаждений на концентрацию суммы катионов является преобладающим. Наибольшие концентрации основных ионов наблюдались в летний период в осадках, отобранных в подкroновом осадкосборнике № 1, что объясняется скоплением пылевых частиц на кронах деревьев и смыванием пыли атмосферными осадками.

Сульфат-ион. Содержания SO_4 в атмосферных выпадениях отражает загрязнение атмосферы техногенными сульфатами. Концентрации SO_4 в атмосферных осадках Валдайского района находились в пределах 0.3–4.8. мг/л. Среднее содержание SO_4 во всех осадкосборниках уменьшается от весеннего периода к осеннему, при этом максимальные концентрации наблюдаются на открытой (в осадкосборниках № 2 и № 3) местности в летний период. По данным С.В. Какареки (2002) содержание SO_4 в весенне-осенний период в атмосферных осадках Березинского заповедника в районе г. Минск варьировало от 0.5 до 1.9 мг/л, что сопоставимо с содержаниями, определенными в районе Валдайского заповедника. Березинский заповедник располагается рядом с городом, в котором промышленность развита лучше, чем в городе Валдай, а значит и выбросы в окружающую среду намного выше, однако более высокие концентрации отмечаются рядом с менее промышленным городом.

Биогенные элементы. Содержание нитратного азота в осадках из-под полога древостоя выше, чем в таковых на открытых участках. В летний период наблюдаются самые высокие содержания нитратов в подкroновых осадках (осадкосборник № 1), максимальные значения достигают 7.2 мгN/л. В осадках из водосборников, расположенных на открытом пространстве (осадкосборник № 2 и № 3), средняя концентрация нитратов относительно постоянна, но значительно ниже, чем в подкroновых (0.5–1 мгN/л). Небольшое увеличение концентрации отмечается в осенний период. Согласно Т.А. Пристовой (2005 г.) содержание нитрат-ионов в атмосферных осадках варьирует от 0.8 до 8.2 мгN/л, причем содержание нитратов в подкroновых осадках выше, чем в атмосферных выпадениях на открытом участке. Количество выпа-

дающих нитратов зависит от сезона года, но содержание максимально в вегетационный период.

Следует отметить, что окислы азота имеют функции не только питания для наземных и водных экосистем, а также преобразовываясь в атмосфере, способны выпадать в виде кислых осадков (Gruber et al., 2008)

Содержание фосфора в анализируемых пробах атмосферных осадков всех осадкосборников варьирует в широких пределах от 2 до 250 мкгP/л. В пробах воды осадкосборника, который находится наиболее близко к г. Валдай (осадкосборник № 3) наблюдаются максимальные концентрации фосфора, что можно объяснить сжиганием ископаемого топлива, поэтому вблизи города данный эффект наиболее заметен. В пробах воды осадкосборника № 1, расположенного под кронами деревьев, наблюдается снижение среднего содержания фосфора от весеннего периода к осеннему.

Из исследований Р.Н. Нye (1967) известно, что в подкroновых атмосферных осадках содержание фосфора в 5–10 раз выше его содержания в атмосферных осадках открытой территории. По данным Р.Г. Реваяна (1983) в Армении в Дилижанском заповеднике концентрация фосфора в атмосферных осадках открытых мест составляла 180 мкгP/л, а в подкroновых осадках 520 мкгP/л, что более чем в 2 раза превышает средние концентрации фосфора, полученные в атмосферных осадках исследуемого района. Можно предположить, что такое различие в концентрациях фосфора, полученных в заповедных районах, вызвана климатическими особенностями исследуемых регионов, а также снижением использования ископаемого топлива за последние 30 лет.

По данным В.С. Савенко (2007) аэрозольный фосфор в атмосфере появляется в основном вследствие ветровой эрозии почвенного покрова, а также при генерации биогенных аэрозолей наземной растительностью, в том числе при естественном и культурном выжигании растительности. Поэтому преобладающие пути поступления фосфора в атмосферные осадки будут зависеть от ландшафтно-геохимических особенностей и степени урбанизации исследуемого района.

Кремний и показатель мутности. Среднее содержание кремния в атмосферных осадках всех осадкосборников уменьшается от весеннего периода к осеннему, в осадкосборнике № 3 содержание кремния относительно постоянно и находится в пределах 40–70 мкг/л. Кремний является самым распространенным элементом литосферы и содержится в значительных количествах в кристаллической решетке почв и горных пород. Согласно исследованиям J.T. Houghton (2001), полученная из почвы минеральная пыль вносит значительный вклад в глобальную аэрозольную нагрузку. Пылевой аэрозоль состоит из выветрен-

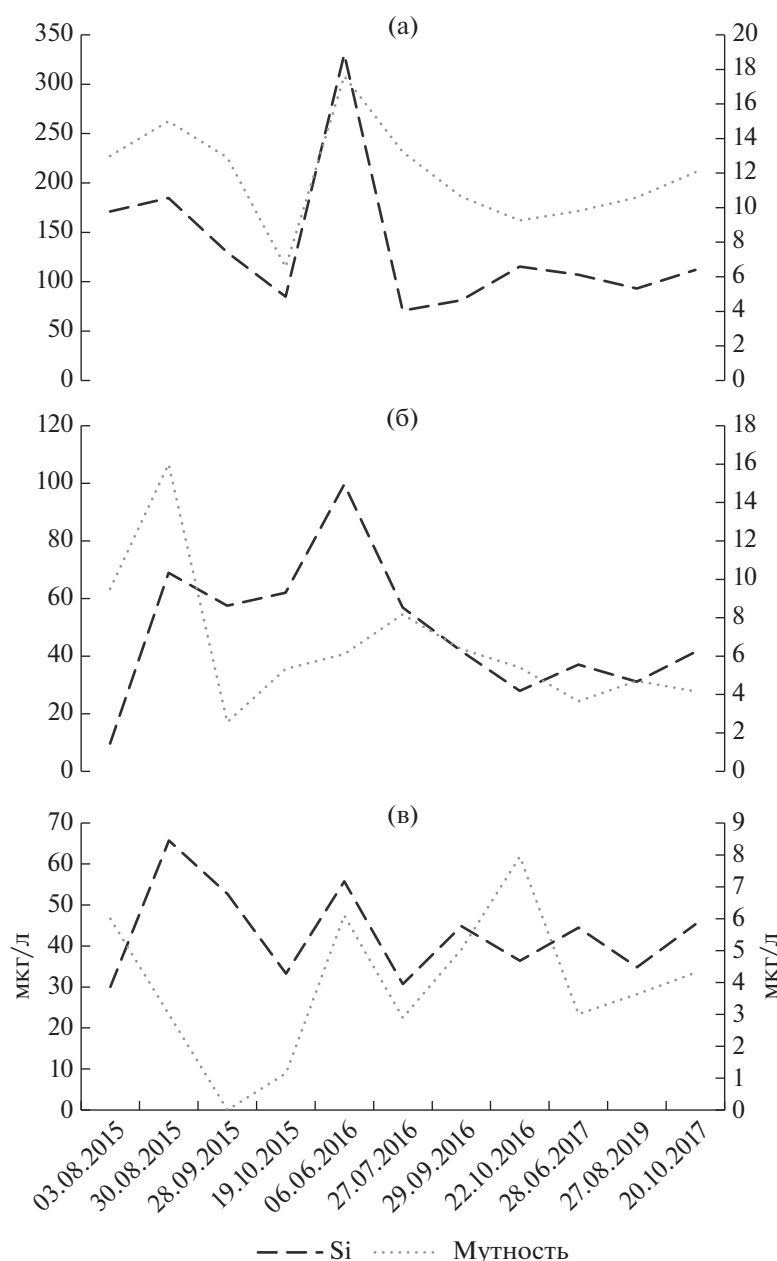


Рис. 2. Динамика изменения концентраций кремния и показателя мутности; а — атмосферные осадки на открытом участке на удалении от г. Валдай (3 км); б — подкروновые осадки (18 км от города); в — осадки на открытом участке (менее 2 км от города).

ных частиц почвы микрометрового размера, которые могут переноситься через атмосферу на тысячи километров. Кремний является одним из крупнейших компонентов минерального аэрозоля почвенного происхождения. Содержание Si в земной коре колеблется от 26 до 44 мас. %, где большая часть Si присутствует в форме кварца (Орлов и др., 2000).

Показатель мутности отражает количество пылевых частиц в исследуемых атмосферных осадках. Результаты анализа данных представлены на рис. 2: кривые концентрации кремния и показателя мутности в образцах. Тенденции изменения кривых имеют похожую направленность, поэтому можно предположить, что основным источником поступления кремния в атмосферные осадки исследуемого района является выветривание почв и горных пород.

Микроэлементы

В табл. 2 и на рис. 3 представлены данные о содержании микроэлементов в атмосферных осадках в фильтрованных и нефилтрованных пробах.

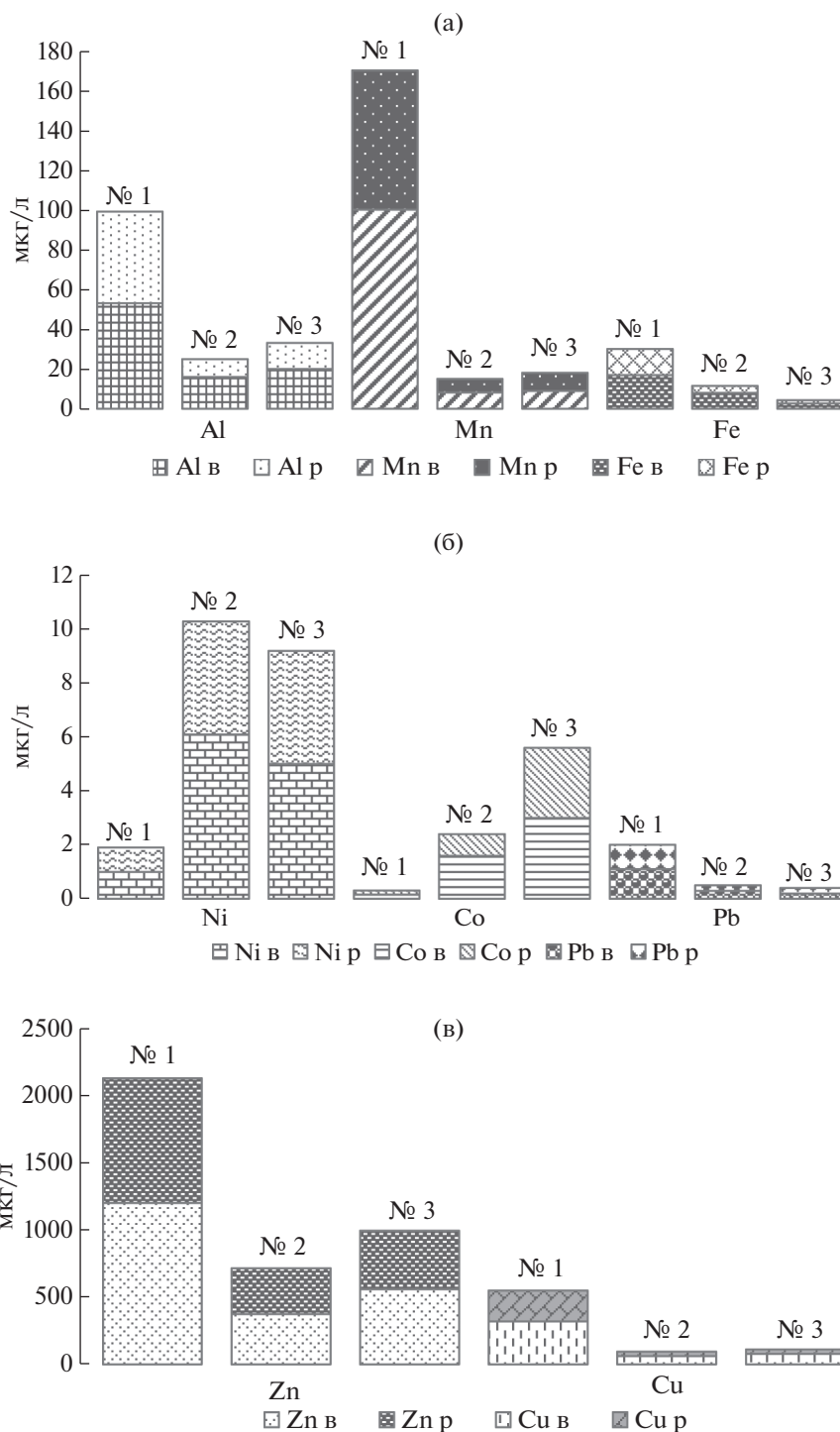


Рис. 3. Содержание элементов в атмосферных осадках, где Ме р – растворенная фракция; Ме в – взвешенная фракция; № 1, 2, 3 – номера осадкоборников; а, б, в – весенний сезон; г, д, е – летний; ж, з, и – осенний.

Сравнение этих данных позволяет дать оценку влияния пылевых выбросов и аэрозолей на содержание потенциально токсичных растворенных микроэлементов, поступающих с атмосферными осадками.

Алюминий. Среднее содержание Al в подкроновых осадках (осадкоборник № 1) нефильтрован-

ных проб увеличивается в летний период и достигает концентраций 0.5 мг/л. В пробах атмосферных осадков открытых осадкоборников № 2 и № 3 среднее содержание Al примерно одинаково во все периоды исследования и более чем в 10 раз ниже, чем в подкроновых осадках. Содержание растворенного Al в фильтрованных пробах во всех

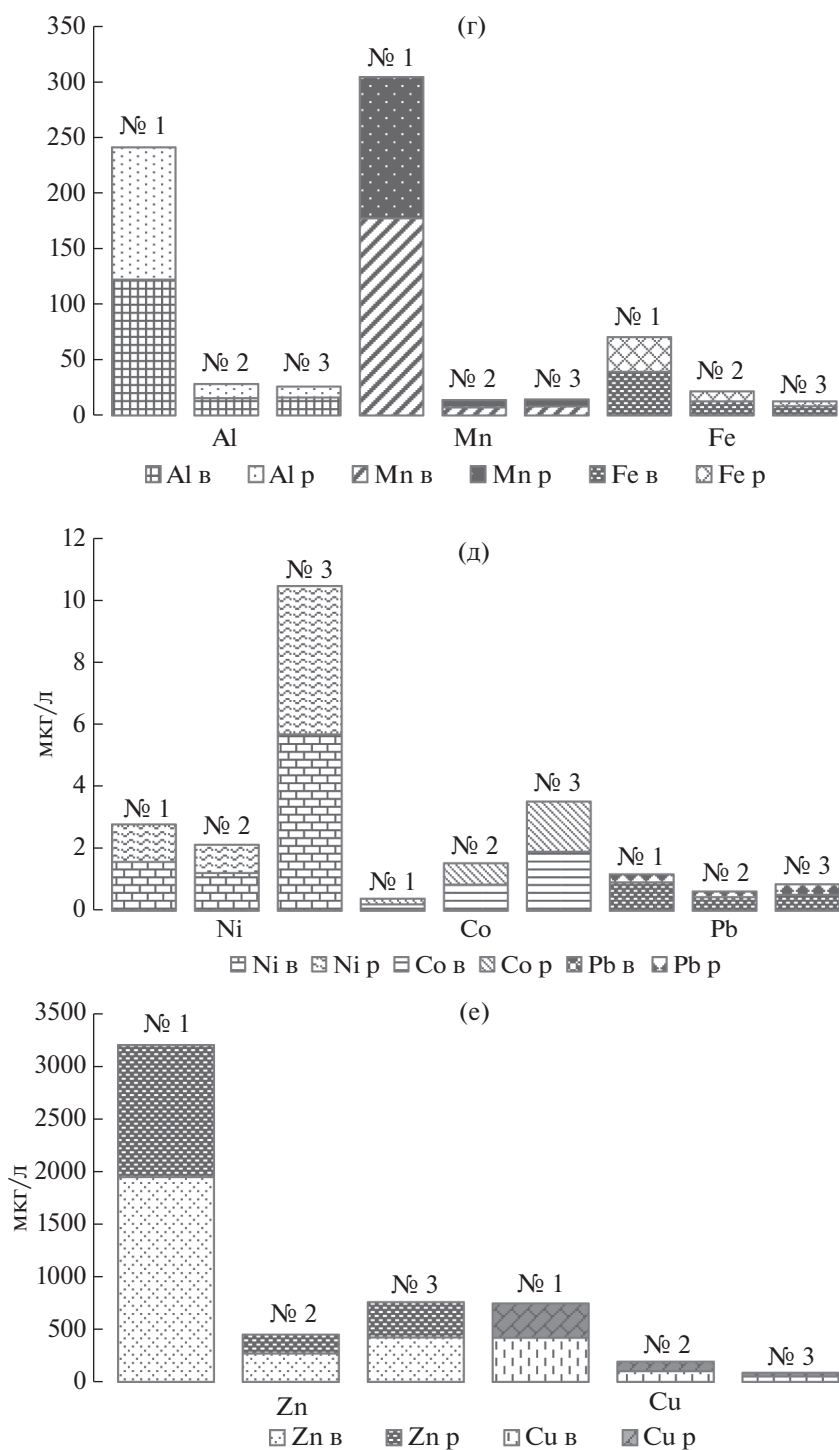


Рис. 3. Продолжение.

осадкосборниках в среднем составляет более 50% от его общего содержания. Исключением является летний период; в подкрановом осадкосборнике № 1 среднее содержание Al в фильтрованной пробе составляет лишь 1/5 часть от его содержания в нефильтованной пробе. Данное явление может

говорить о более интенсивном летнем выветривании почв, по сравнению с осенним и весенним сезонами (Орлов и др., 2000). По данным Н.Д. Давыдовой (2017) содержание Al в атмосферных осадках Южно-Минусинской котловины, в районе которой действуют заводы по производству Al,

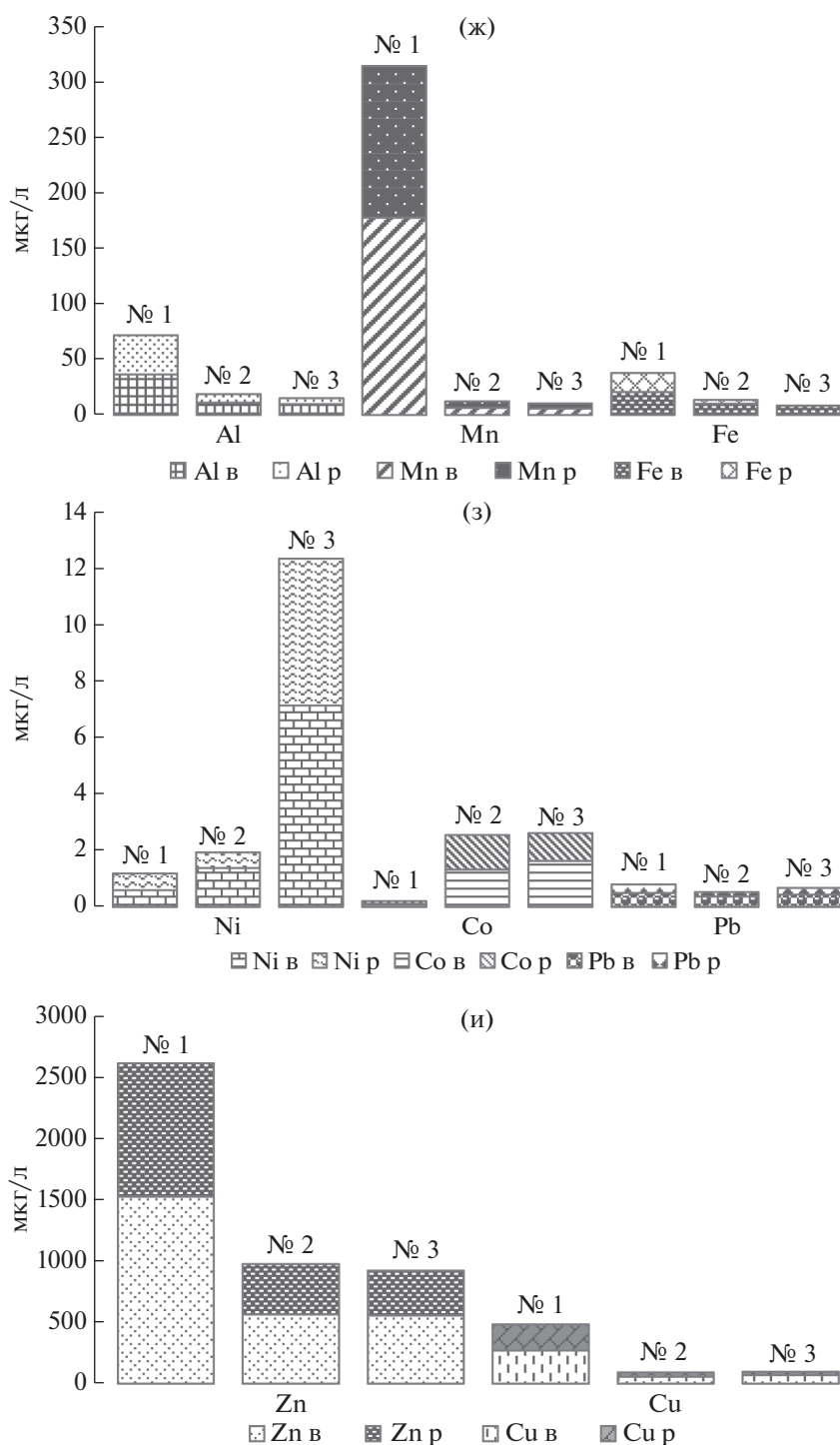


Рис. 3. Окончание.

варьирует от 0.4 до 1.6 мг/л. На значительном удалении от предприятий отмечены концентрации равные 0.04 мг/л. Концентрации такого порядка характерны для исследуемого Валдайского региона. Ввиду того, что pH подкroновых осадков ниже, чем pH осадков открытых водосборников,

можно предположить, что алюминий активнее захватывается более кислыми атмосферными осадками и поэтому его содержание в подкroновых осадках выше. По сравнению с литературными данными о содержании Al антропогенного влияния в осадкосборниках не выявлено. В основном,

Таблица 2. Основные показатели химического состава атмосферных выпадений в осадкосборниках

Микроэлементы	Осадкосборник № 1			Осадкосборник № 2			Осадкосборник № 3		
	весна	лето	осень	весна	лето	осень	весна	лето	осень
Al, мкг/л	$\frac{53}{34-71}$ *	$\frac{122}{23-540}$	$\frac{37}{30-44}$	$\frac{16}{6-26}$	$\frac{16}{10-39}$	$\frac{11}{5-18}$	$\frac{20}{5-35}$	$\frac{16}{9-36}$	$\frac{10}{4-21}$
	$\frac{46}{29-63}$ **	$\frac{119}{22-538}$	$\frac{35}{26-42}$	$\frac{9}{5-14}$	$\frac{12}{5-30}$	$\frac{8}{5-13}$	$\frac{13}{5-21}$	$\frac{10}{5-21}$	$\frac{5}{4-8}$
Fe, мкг/л	$\frac{17}{4-30}$	$\frac{39}{2-99}$	$\frac{21}{17-31}$	$\frac{8}{4-13}$	$\frac{13}{4-26}$	$\frac{10}{7-17}$	$\frac{2.8}{2.7-3}$	$\frac{8}{5-20}$	$\frac{8}{1-14}$
	$\frac{13}{3-24}$	$\frac{31}{2-99}$	$\frac{17}{15-21}$	$\frac{3.5}{0.1-8}$	$\frac{9}{0.1-21}$	$\frac{3.4}{0.1-9.1}$	$\frac{1.5}{0.1-2.9}$	$\frac{4}{0.01-9}$	$\frac{0.2}{0.01-1}$
Cu, мкг/л	$\frac{320}{190-450}$	$\frac{420}{200-900}$	$\frac{270}{150-380}$	$\frac{61}{50-73}$	$\frac{101}{0.1-460}$	$\frac{56}{22-90}$	$\frac{79}{46-112}$	$\frac{53}{33-97}$	$\frac{70}{34-97}$
	$\frac{225}{170-280}$	$\frac{330}{150-790}$	$\frac{210}{110-280}$	$\frac{34}{24-43}$	$\frac{90}{0.1-450}$	$\frac{37}{20-58}$	$\frac{32}{25-39}$	$\frac{32}{12-59}$	$\frac{29}{14-44}$
Zn, мг/л	$\frac{1.2}{0.9-1.6}$	$\frac{1.9}{0.9-3.2}$	$\frac{1.5}{1-2.6}$	$\frac{0.4}{0.3-0.45}$	$\frac{0.3}{0.01-0.5}$	$\frac{0.6}{0.4-0.7}$	$\frac{0.55}{0.3-0.8}$	$\frac{0.4}{0.3-1.1}$	$\frac{0.55}{0.4-0.7}$
	$\frac{0.9}{0.8-1.1}$	$\frac{1.3}{0.5-1.8}$	$\frac{1.1}{0.85-1.35}$	$\frac{0.35}{0.3-0.4}$	$\frac{0.2}{0.01-0.3}$	$\frac{0.4}{0.35-0.55}$	$\frac{0.45}{0.3-0.6}$	$\frac{0.35}{0.15-0.95}$	$\frac{0.4}{0.25-0.5}$
Co, мкг/л	$\frac{0.16}{0.13-0.2}$	$\frac{0.2}{0.1-0.6}$	$\frac{0.11}{0.1-0.16}$	$\frac{1.6}{1.1-2}$	$\frac{0.9}{0.1-1.7}$	$\frac{1.3}{0.1-4.1}$	$\frac{3}{2-5}$	$\frac{1.9}{0.1-4.8}$	$\frac{1.6}{0.7-3.2}$
	$\frac{0.15}{0.1-0.2}$	$\frac{0.2}{0.1-0.4}$	$\frac{0.1}{0.1-0.15}$	$\frac{0.8}{0.7-1.1}$	$\frac{0.7}{0.1-1.2}$	$\frac{1.2}{0.1-3.9}$	$\frac{2.6}{1.7-3.5}$	$\frac{1.6}{0.1-4.2}$	$\frac{1}{0.5-1.7}$
Ni, мкг/л	$\frac{1}{0.8-1.3}$	$\frac{1.6}{0.4-5.4}$	$\frac{0.6}{0.5-0.9}$	$\frac{6.1}{1.1-11.2}$	$\frac{1.2}{0.3-4.6}$	$\frac{1.4}{0.1-4.9}$	$\frac{5}{0.3-9}$	$\frac{5.7}{0.1-29}$	$\frac{7.2}{0.3-13}$
	$\frac{0.9}{0.8-1}$	$\frac{1.2}{0.1-5}$	$\frac{0.6}{0.3-0.9}$	$\frac{4.2}{0.7-7.7}$	$\frac{0.9}{0.1-4.6}$	$\frac{0.6}{0.1-1}$	$\frac{4.2}{0.3-8.2}$	$\frac{4.8}{0.1-24}$	$\frac{5.2}{0.3-10}$
Mn, мкг/л	$\frac{100}{97-105}$	$\frac{180}{80-330}$	$\frac{180}{110-240}$	$\frac{8}{6-10}$	$\frac{7}{4-22}$	$\frac{7}{4-11}$	$\frac{9}{8-11}$	$\frac{8}{5-13}$	$\frac{6}{3-11}$
	$\frac{70}{50-90}$	$\frac{130}{35-162}$	$\frac{140}{100-180}$	$\frac{7}{6-8}$	$\frac{7}{4-21}$	$\frac{6}{4-10}$	$\frac{9}{8-10}$	$\frac{7}{3-11}$	$\frac{5}{2-6}$
Pb, мкг/л	$\frac{1.1}{0.9-1.3}$	$\frac{0.9}{0.4-2.9}$	$\frac{0.5}{0.5-0.6}$	$\frac{0.3}{0.2-0.4}$	$\frac{0.4}{0.2-0.9}$	$\frac{0.4}{0.1-0.5}$	$\frac{0.2}{0.2}$	$\frac{0.5}{0.1-1.2}$	$\frac{0.5}{0.3-0.9}$
	$\frac{0.9}{0.7-1}$	$\frac{0.3}{0.1-0.45}$	$\frac{0.3}{0.2-0.4}$	$\frac{0.18}{0.16-0.2}$	$\frac{0.2}{0.1-0.5}$	$\frac{0.2}{0.1-0.4}$	$\frac{0.2}{0.2}$	$\frac{0.3}{0.1-0.7}$	$\frac{0.3}{0.2-0.4}$
Cd, мкг/л	$\frac{0.09}{0.07-1.2}$	$\frac{0.09}{0.05-0.25}$	$\frac{0.6}{0.03-2.8}$	$\frac{0.07}{0.04-0.1}$	$\frac{0.07}{0.03-0.013}$	$\frac{0.5}{0.01-2.6}$	$\frac{0.05}{0.03-0.08}$	$\frac{0.07}{0.06-0.1}$	$\frac{0.3}{0.05-1.1}$
	$\frac{0.08}{0.05-0.1}$	$\frac{0.08}{0.03-0.23}$	$\frac{0.6}{0.01-2.5}$	$\frac{0.06}{0.02-0.1}$	$\frac{0.05}{0.01-0.1}$	$\frac{0.1}{0.01-0.2}$	$\frac{0.04}{0.02-0.07}$	$\frac{0.06}{0.02-0.1}$	$\frac{0.25}{0.01-1}$

Примечания. № 1 – подкороновый осадкосборник на удалении от города >10 км; № 2 – осадкосборник открытый на удалении от города >3 км; № 3 – осадкосборник открытый на удалении от города <2 км.

В числителе – среднее содержание элемента за период наблюдения, в знаменателе – минимальное и максимальное содержание.

* – содержание элемента в нефилтрованной пробе, ** – в филтрованной.

алюминий поступает в осадкосборники в растворенном виде, что можно объяснить его хорошей растворимостью при $pH < 8$ (Перельман, 1989).

Железо и марганец. Во всех осадкосборниках наиболее высокие средние концентрации Fe нефильтрованных проб наблюдаются в летний период, лишь в осадкосборнике № 3, расположенным рядом с городом среднее содержание Fe нефильтрованной пробы в летний и осенний периоды приблизительно равны. Сравнивая средние концентрации Fe в фильтрованных и нефильтрованных пробах, можно отметить, что в подкroновом осадкосборнике № 1 основное поступление Fe (более 80%) осуществляется в растворенной форме, что свидетельствует о его преимущественной биогенной миграции. В пробах воды открытого осадкосборника № 2, находящегося на удалении от города, основное (около 70%) поступление Fe в растворенном виде осуществляется в летний сезон. В пробах воды, отобранных вблизи города Валдай, доля растворенного Fe не превышает 50%, вероятно, основная часть Fe поступает с пылью. Fe эффективно мигрирует с хлоридами морского происхождения, также миграция Fe возможна в составе живого вещества и в виде пыли при процессах выветривания (Орлов, 2000). Т. к. содержание Fe в подкroновых осадках в летний период превышает его содержание в осадкосборниках, расположенных на открытых площадках, то можно предположить, что основная масса Fe в подкroновых осадках имеет биогенный генезис, а наиболее высокие содержания в летний период можно объяснить активизацией вегетационного периода, т. к. Fe участвует в процессах фотосинтеза. Органическое вещество способствует повышению растворимости соединений Fe (Китаева, 1990). В течение всего периода исследований более высокие концентрации Fe в пробах атмосферных осадков соответствуют ($r = 0.6$) повышенным содержаниям органического вещества исследуемых проб.

Mn — эссенциальный элемент, поэтому вполне закономерно, что максимальные значения наблюдаются в подкroновых осадках. Среднее содержание Mn фильтрованных и нефильтрованных проб воды подкroновых атмосферных осадков возрастает от весеннего периода (100 мкг/л) к летнему (180 мкг/л), доля растворенного Mn превышает 70% в течение всех сезонов. В осадкосборнике № 2, расположенном на открытом участке в отдалении от города среднее содержание Mn примерно одинаково (8 мкг/л) во все периоды исследования; стоит отметить, что Mn преимущественно находится в растворенном виде (90% и более). Среднее содержание Mn в городском осадкосборнике снижается от весеннего сезона (9 мкг/л) к осеннему (5 мкг/л), причем в весенний и осенний сезоны доля растворенного Mn превышает 90%, а в летний сезон снижается до 70%. Концентрация Mn в подкroновых водах превышает

содержание элемента в открытых осадкосборниках более чем в 10 раз. По данным А.А. Шайхутдиновой (2017) в Оренбургской области в зоне криолитового производства концентрация Mn варьирует от 110 до 150 мкг/л. Концентрации Mn подкroновых атмосферных осадков, полученные в районе исследования, сопоставимы с его содержанием вблизи промышленных зон, т.к. в криолитовом производстве марганец является не основным источником загрязнения окружающей среды, а лишь сопутствующим.

Цинк и медь. Самые высокие средние концентрации Zn и Cu фильтрованных и нефильтрованных проб в подкroновых осадках наблюдается в летний период. Как железо и марганец, медь и цинк являются эссенциальными элементами и входят в состав многих белков и ферментов, поэтому закономерности миграционной активности Fe характерны и для данных микроэлементов. В весенний и осенний сезоны доля растворенных Zn и Cu в подкroновом осадкосборнике превышает 70%, а в летний период снижается, однако остается выше 50%. В пробе воды открытого водосборника № 2, расположенном на удалении от города, среднее содержание Cu фильтрованных и нефильтрованных проб максимально в летний период, однако среднее содержание Zn в летний период минимально, а максимальные значения наблюдаются в осенний период. Поступление Zn и Cu с атмосферными осадками преимущественно осуществляется в растворенном виде. Стоит отметить, что поступление растворенной Cu в летний сезон и поступление растворенного Zn в весенний, на участке вдали от города в открытый водосборник, достигает более 90% от валового содержания элементов. В водосборнике № 3 среднее содержание Zn и Cu фильтрованных и нефильтрованных проб минимально в летний период, при этом растворенная часть составляет более 70%; концентрации элементов в фильтрованных и нефильтрованных пробах в осенний и весенний периоды примерно равны и превосходят значения концентраций Zn и Cu летнего периода почти в два раза. При этом Zn преимущественно мигрирует в растворенном виде в весенний период, а медь в осенний. Исходя из полученных данных по содержанию Zn и Cu, можно утверждать, что в лесу преобладает биогенная миграция рассматриваемых элементов и максимальные значения соответствуют активизации вегетации. Однако значения, полученные при анализе атмосферных осадков открытых водосборников, предполагают также вклад других источников поступления Zn и Cu в атмосферные осадки. По данным О.А. Гармо (2014) концентрация Zn, при отсутствии источников загрязнения, в атмосферных осадках варьирует от 10 до 40 мкг/л, по данным В. Кваевен (2001) содержание Cu варьирует от 2.5 до 13.4 мкг/л. По данным наших исследо-

ваний средние содержания Zn и Cu превышают литературные данные более чем в 5 раз, исходя из этого можно предположить, что Zn и Cu имеют также техногенный генезис.

Никель и кобальт. Среднее содержание Ni в фильтрованных и нефильтрованных пробах подкрановых вод ниже, чем в водосборниках на открытых участках (осадкосборники № 2 и № 3), причем наибольшие значения характерны для осадкосборника № 3 (29 мкг/л). Самые высокие содержания Ni в фоновом осадкосборнике отмечаются в весенний период, причем доля растворенного Ni превышает 60%. В атмосферных осадках осадкосборника № 3, расположенного вблизи города, зафиксированы самые высокие средние концентрации Ni. Увеличение концентрации происходит от весеннего сезона к летнему. Стоит отметить, что доля растворенного Ni в осадках вблизи городской территории снижается от весеннего сезона (90%) к летнему и осеннему (70%). По данным D. Barańkiewicz (1999) содержание Ni в атмосферных выпадениях фонового региона варьирует от 1 до 3 мкг/л, а в промышленных районах от 10 до 50 мкг/л. Концентрация Ni на исследуемой территории Валдайского района в городских осадках снижается от осеннего периода к весеннему. Значения концентрации Ni варьируют в широких пределах. Можно предположить, что отмеченные в ходе исследования максимальные концентрации Ni в атмосферных осадках вблизи городской территории соответствуют антропогенным выбросам. Среднее значение Co фильтрованных и нефильтрованных проб в подкрановых осадках гораздо ниже, чем в открытых водосборниках. В подкрановых осадках его концентрация увеличивается в летний период, однако разница между значениями во все исследуемые периоды почти не изменяется.

Со поступает в осадкосборники в растворенном виде, лишь в летний период около 5% поступает в виде взвеси. В открытых осадкосборниках максимальные значения средних концентраций Co фильтрованных и нефильтрованных проб наблюдаются в весенний и осенний периоды, причем содержание элемента в городском осадкосборнике немного выше, чем на фоновом участке. Как и в лесной зоне, на открытых участках кобальт мигрирует преимущественно (80% и более) в растворенных формах, исключением является фоновый участок в весенний период, где по данным проведенных анализов, кобальт поступал в осадкосборник в виде взвеси на 50%. D. Barańkiewicz et al. (1999) исследовали содержание Co в атмосферных осадках Германии, Бельгии и Польши. Типичные концентрации Co в атмосферных осадках фоновых участков варьируют от 0.05 до 0.5 мкг/л. Можно предположить, что повышенные концентрации Co в осадках городских терри-

торий свидетельствует о преобладающем антропогенном вкладе над природным.

Свинец и кадмий. Содержание Pb и Cd варьируются в достаточно узких пределах. Наибольшие концентрации наблюдаются в подкрановых водах в весенне-летний период, при этом Cd в весенне-летний период в подкрановых осадках поступал в осадкосборник только в растворенных формах. Доля растворенного Pb в подкрановых осадках превышает 70% в весенний и осенний периоды, в летний период доля растворенного Pb снижается до 30%. В осадкосборнике № 2 самое высокое среднее значение нерастворенного Pb отмечено в летний период, но доля растворенного Pb в этот сезон самая низкая. Средняя концентрация Cd нефильтованной пробы в фоновом осадкосборнике примерно одинаковая в течение трех сезонов, а доля растворенного Cd превышает 80%. Известно, что кадмий обладает высокой миграционной активностью, а увеличение его содержания в водной среде озер и ручьев связано с влиянием кислотного выщелачивания (Моисеенко и др., 2018).

Наименьшие средние содержания Pb и Cd в нефильтованных пробах осадкосборника, расположенного вблизи города, отмечены в весенний период, доля растворенных форм металлов достигает 100%. По данным S. Garnaud (1999) в атмосферных осадках Парижа концентрация Cd варьирует от 0.11 до 2.4 мкг/л, а концентрация Pb от 2.5 мкг/л на окраине города, до 60 мкг/л в центре города, тогда как на Валдайской возвышенности много ниже. Pb и Cd не являются эссенциальными элементами. Оценивая содержание Pb и Cd в пробах подкрановых атмосферных осадков и пробах, отобранных на открытой местности, можно заключить, что кроны деревьев не влияют на общерегиональное рассеивание рассматриваемых элементов.

СТАТИСТИЧЕСКИЙ МНОГОМЕРНЫЙ АНАЛИЗ ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИХ ПАРАМЕТРОВ ВОДНЫХ ПРОБ

С целью изучения степени достоверных различий химического состава выбранных образцов согласно их расположению был проведен дискриминантный анализ с каноническим графическим представлением. Полученные данные указывают (табл. 3 и рис. 4) на достаточные различия между тремя выбранными образцами атмосферных выпадений: пробы атмосферных осадков в лесу наиболее отличны от остальных, что может быть объяснено повышенным вкладом биологических процессов. Различия преимущественно обусловлены количествами сульфат ионов, ионов Pb, Ni (как во взвешенной фракции, так и в растворимой), мутностью.

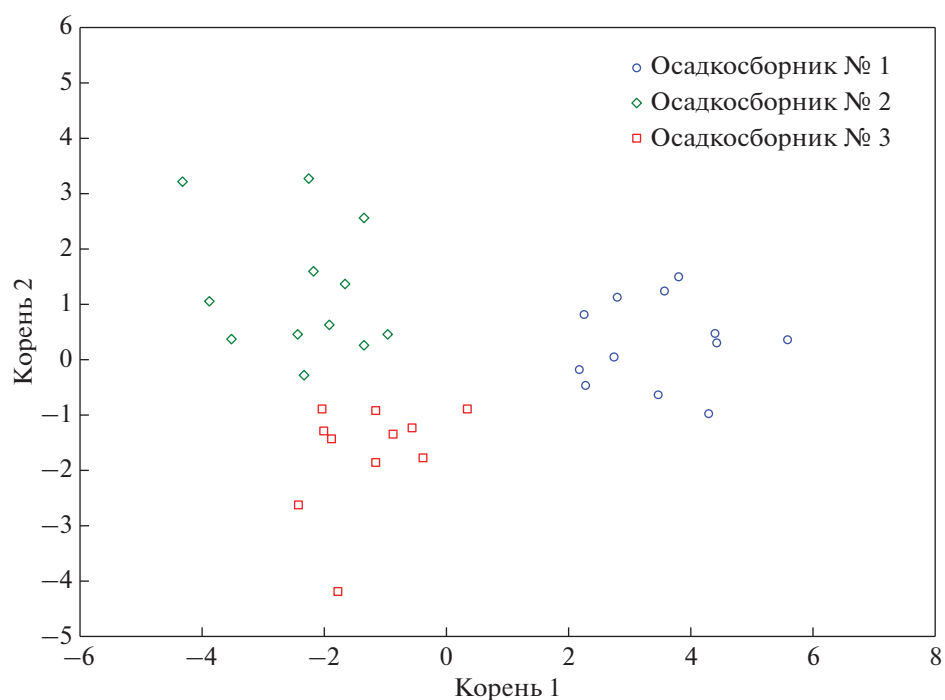


Рис. 4. Канонический анализ параметров проб атмосферных осадков.

Для выявления геохимических и техногенных факторов, влияющих на формирование химического состава атмосферных выпадений применялся многомерный статистический анализ (PCCA, RDA analyses). Многомерное шкалирование позволило

оценить связи между зависимыми и независимыми переменными.

В качестве независимых переменных были выбраны показатели COD_{Mn} , общий азот отражающие влияние биотических факторов на поведение

Таблица 3. Основные параметры дискриминантного анализа

Элемент	Критерий Уилкса	Ламбда	F- (2,20)	p-значение	Toler.	R^2
Cu вз.	0.053	0.884	1.310	0.291	0.055	0.944
Cu ф	0.051	0.908	1.002	0.384	0.069	0.930
Ni вз.	0.064	0.730	3.690	0.043	0.019	0.980
Ni ф	0.069	0.674	4.821	0.019	0.018	0.981
Zn вз.	0.051	0.915	0.925	0.412	0.147	0.852
Zn ф	0.048	0.977	0.226	0.799	0.255	0.744
Pb ф	0.089	0.523	9.109	0.001	0.224	0.775
Cd вз.	0.069	0.676	4.787	0.019	0.098	0.901
Cd ф	0.057	0.812	2.311	0.125	0.130	0.869
Мутность	0.077	0.609	6.411	0.007	0.693	0.306
COD_{Mn}	0.079	0.590	6.940	0.005	0.222	0.778
Pb вз.	0.053	0.882	1.328	0.287	0.240	0.759
SO_4	0.051	0.911	0.969	0.396	0.653	0.346

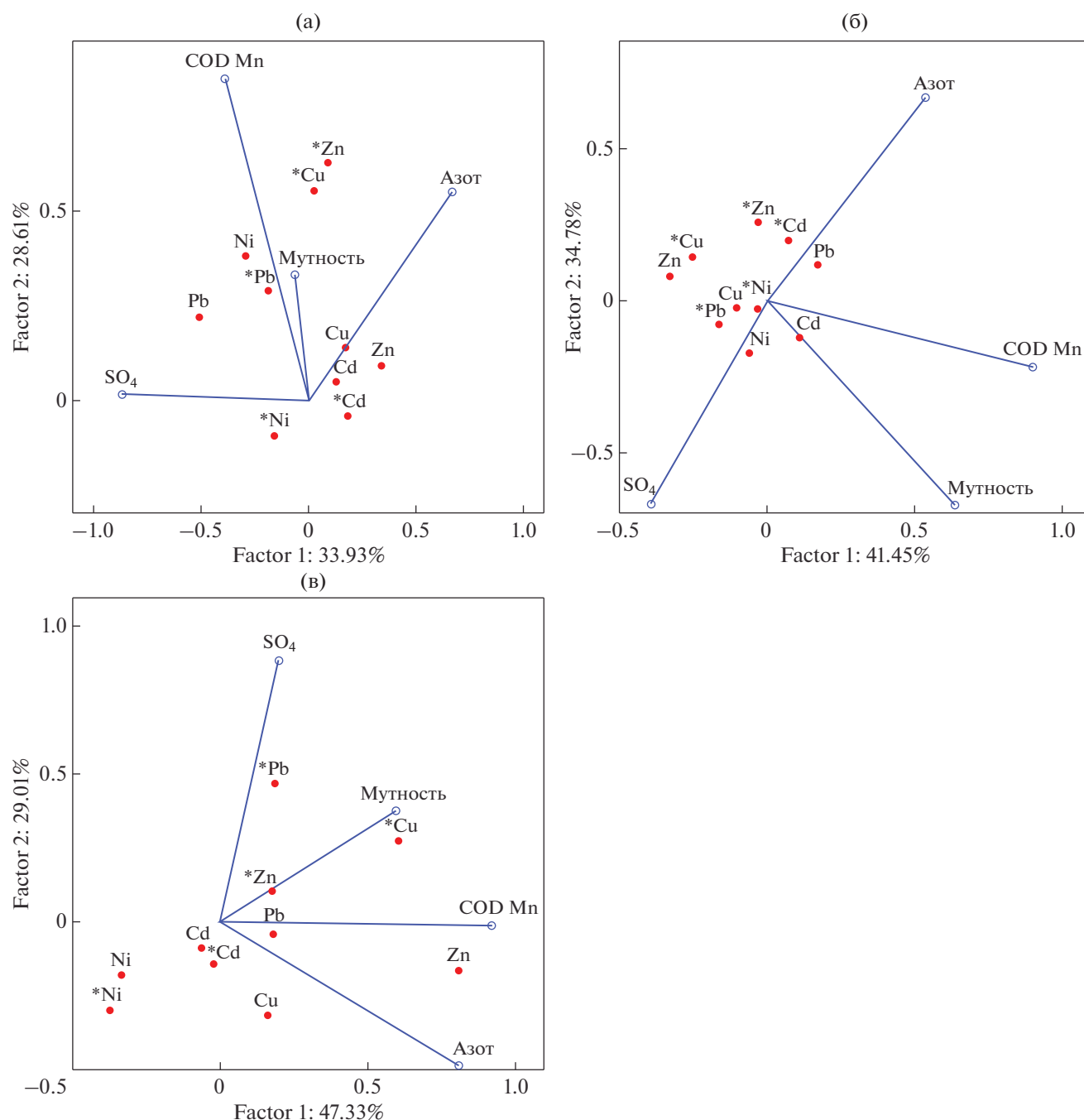


Рис. 5. Многомерный анализ PCA: элемент со звездочкой — концентрация во взвеси, без звездочки — концентрация в растворе.

микроэлементов, SO₄ — техногенных факторов и показатель мутности, как критерий влияния пылевой эмиссии (рис. 5).

Такие элементы, как Cu, Zn, Pb в пробах атмосферных осадков в лесу характеризуются наибольшим сродством к биогенным компонентам — органическому веществу и общему азоту, связи с

сульфат ионами малохарактерны для подавляющего большинства элементов.

Для проб осадкосборника № 3 проявляется сопряжение большого числа элементов с показателями сульфатов, как маркером общерегионального переноса загрязненных воздушных масс, на открытом пространстве. Кроме того, достаточно явно представлено сродство растворенного Cd к

показателю мутности, а взвешенных Cd и Zn к общему азоту.

В образцах городских осадков выявлено большее, по сравнению с другими пробами, сродство взвешенных Zn и Cu к мутности. Связь с сульфат-ионами проявилась лишь для взвешенного Pb и, скорее всего, носит локальный антропогенный характер. Стоит отметить, что между осадкоборниками, расположенными на открытых участках, проявляется ряд отличий. SO₄ имеют большее сродство с рядом тяжелых металлов в образцах осадков осадкоборника № 2. Более закрытое положение осадкоборника № 3 вблизи города Валдай, а также значительный растительный покров усиливают роль перманганатной окисляемости и общего азота.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Химический состав атмосферных выпадений выбранной территории формируется под действием геохимических, биогенных и техногенных факторов и зависит от местоположения осадкоборника.

Геохимический процесс выветривания почв и горных пород на исследуемых участках обуславливает повышенные содержания Si, Al, основных катионов и показателя мутности. Выявлена однонаправленная динамика изменения содержания кремния и показателя мутности во времени, что говорит о высоком вкладе пылевой составляющей в состав атмосферных осадков. Концентрации основных катионов, органического вещества наибольшие в подкroновых осадках, за счет смыва компонентов с кроны деревьев, pH таких осадков слабoкислый и составляет около 5.5. Повышенные содержания эссенциальных элементов N, Fe, Mn, Zn, Cu в подкroновых водах свидетельствуют о вкладе биогенного фактора.

Состав атмосферных осадков на открытом участке вдали от города отражает общерегиональную нагрузку. Наивысшие содержания Pb, Ni, Cd и SO₄ отмечаются во всех осадкоборниках в летний период. Также в летний период отмечается самая высокая пылевая нагрузка в исследуемом районе и всей климатической зоне, поэтому летний сезон наиболее показателен для определения элементов, поступающих в атмосферные осадки посредством трансграничного переноса. Стоит отметить, что концентрации Zn и Cu в открытых осадкоборниках № 2 и № 3 (вблизи города) имеют аномально высокие значения, что связано как с антропогенным вкладом поступления данных элементов, так и с геохимическими особенностями территории.

Проведенная статистическая обработка полученных данных показала достоверные различия выбранных образцов по ряду признаков — суль-

фат-ионы, ионы тяжелых металлов. Выявлено некоторое сходство между пробами вод осадкоборников, расположенных в городе. PCA-анализ показал доминирующее влияние факторов биогенного характера на содержание большинства элементов в осадках в лесу и достаточно высокий вклад сульфат-ионов на концентрации элементов в водах осадкоборника № 2, обусловленный трансграничным переносом.

Статья выполнена при финансовой поддержке гранта РНФ 18-17-00184.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Алекин О.А. (1970) *Основы гидрохимии*. Л.: Гидрометеиздат, с. 443.
- Арчегова И.Б., Кузнецова Е.Г. (2011) Влияние древесных растений на химический состав атмосферных осадков в процессе восстановления среднетаежных лесов. *Лесоведение* (3), 34-43.
- Давыдова Н.Д. (2017) Формирование химического состава водных объектов Южно-Минусинской котловины в условиях атмосферного загрязнения. *Успехи современного естествознания* (12), 134-139.
- Какарека С.В. (2002) *Химический состав атмосферных осадков*. Минск: Природная среда Беларуси / Под ред. В.Ф. Логинова. С. 118-123.
- Китаева Л.И. (1990) Связь между содержанием Fe, Zn, Mn, количеством гумуса и кислотностью в почвах Пензенской области. *Почвоведение* (9), 132-135.
- Никонов В.В., Лукина Н.В., Безель В.С., Бельский Е.А., Беспалова А.Ю., Головченко А.В., Горбачева Т.Т., Добровольская Т.Г., Добровольский В.В., Зукерт Н.В., Исаева Л.Г., Лапенис А.Г., Максимова И.А., Марфенина О.Е., Паникова А.Н., Пинский Д.Л., Полянская Л.М., Стайнс Е., Уткин А.И., Фронтасьева М.В., Цибульский В.В., Чернов И.Ю., Яценко-Хмелевская М.А. (2004) *Рассеянные элементы в бореальных лесах*. М.: Наука, с. 616.
- Моисеенко Т.И., Гашкина Н.А. (2018) Биогеохимия Cd: антропогенное рассеивание, биоаккумуляция и экотоксичность. *Геохимия* (8), 759-773.
- Moiseenko T.I., Gashkina N.A. (2018) Biogeochemistry of Cd: anthropogenic dispersion, bioaccumulation, and ecotoxicity. *Geochem. Int.* **56**(8), 798-811.
- Моисеенко Т.И., Даувальтер В.А., Каган Л.Я. (1997) Горные озера как индикаторы загрязнения воздуха. *Водные ресурсы* **24**(5), 600-608.
- Орлов Д.С., Безуглова О.С. (2000) Биогеохимия. Ростов-н/Д: "Феникс", 236-238.
- Перельман А.И. (1989) *Геохимия*. М.: Высш. Школа, с. 528.
- Пироговская Г.В., Хмелевский С.С. (2007) Химический состав атмосферных осадков в центральной и юго-восточной части республики Беларусь. *Почвоведение и агрохимия* **2**(39), 246-254.
- Пристова Т.А. (2005) Роль атмосферных осадков в биологическом круговороте углерода, азота и зольных элементов лиственно-хвойного насаждения средней тайги. *Вестник ИБ* (12), 213-221.

- Пристова Т.А., Забоева И.В. (2007) Химический состав атмосферных осадков и лизиметрических вод подзола иллювиально-железистого под хвойно-лиственными насаждениями (республика Коми). *Почвоведение* (12), 1472-1481.
- Ревазян Р.Г., Бабаян Э.Г., Халифян М.А. (1983) Характеристика химического состава стоковых вод с деревьев в лесах Дилижанского заповедника. *Биологический Журнал Армении* 36(3), 219-222.
- Савенко В. С. (1995) Атмосферные аэрозоли как источник фосфора в водных экосистемах. *Водные ресурсы* 22(2), 187-196.
- Соколов Ю.Н. (2012) Генеральный план муниципального образования Валдайское городское поселение Валдайского района Новгородской области. Природные условия и оценка состояния окружающей среды. Материалы по обоснованию: Великий Новгород, (2), 13-23.
- Шайхутдинова А.А., Немерешина О.Н., Гусев Н.Ф. (2017) Распределение тяжелых металлов и фтора в природных водах в зоне влияния криолитового производства. *Известия ОГАУ* 68(6), 216-219.
- Швер Ц.А. (1979) *Атмосферные осадки на территории СССР*. Л.: Гидрометеиздат, с. 305.
- Barańkiewicz D., Siepak J. (1999) Chromium, Nickel and Cobalt in Environmental Samples and Existing Legal Norms. *Pol. J. Environ. Stud.* 8(4), 201-208.
- Eaton A., Arnold E., Archie A.E., Rice E.W., Clesceri L.S. (1992) *Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater*. APHA, Washington, DC.
- Garnaud S., Mouchel J.-M., Chebbo G., Thevenot D. (1999) Heavy metal concentrations in dry and wet atmospheric deposits in Paris district: comparison with urban runoff. *Sci. Total Environ., Elsevier* 235-245.
- Garmo Ø.A., Skjelkvåle B.L., de Wit H.D., Colombo L., Curtis C., Fölster J., Hoffmann A., Hruška J. et al. (2014). Trends in Surface Water Chemistry in Acidified Areas in Europe and North America from 1990 to 2008. *Water, Air, Soil Pollut.* 1-14.
- Gruber N., Galloway J.N. (2008). An Earth-system perspective of the global nitrogen cycle. *Nature* 451, 293-296.
- Husar R.B., Prospero J.M., Stowe L. (1997). Characterization of tropospheric aerosols over the oceans with the NOAA advanced very high resolution radiometer optical thickness operational product. *JGR* 102(14), 889-909.
- Houghton J.T., Ding Y., Griggs D.J., Noguer M., van der Linden P.J., Dai X., Maskell K., Johnson C.A. (eds.). (2001). *Climate change*. N.Y.: Cambridge University Press.
- Kvaeven B., Ulstein M.J., Skjelkvåle B.L., Raddum G.G., Hovind H. (2001). ICP Waters—an International Programme for Surface Water Monitoring. *Water, Air, & Soil Pollut.* (130), 775-780.
- Moiseenko T.I., Gashkina N.A., Dinu M.I. (2016). Enrichment of Surface Water by Elements: Effects of Air Pollution, Acidification and Eutrophication. *Environ. Process.* (3), 39-58.
- Nye P.H. (1961) Organic matter and nutrient cycles under moist tropical forests. *Plant. Soil.* 13(4), 333-346.
- Skjelkvåle B.L., Andersen T., Fjeld E., Mannio J., Wilander A., Johansson K., Jensen J.P., Moiseenko T. (2001). Heavy metal surveys in Nordic lakes; concentrations, geographic patterns and relation to critical limits. *Ambio* 30(1), 2-10.