

Е. П. Каюкова

ГИДРОХИМИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ НА ПОЛИГОНЕ КРЫМСКОЙ ГЕОЛОГИЧЕСКОЙ ПРАКТИКИ СПбГУ

Работа посвящена изучению химического состава дождевых атмосферных осадков, выпадавших на территории полигона Крымской геологической практики СПбГУ в летние месяцы (июнь и июль). Атмосферные осадки — один из источников состава подземных и поверхностных вод территории, они оказывают огромное влияние на формирование динамического и гидрохимического режимов природных вод, общую экологическую ситуацию на рассматриваемой территории. Мониторинговые исследования здесь ведутся с 1999 г. по настоящее время в рамках студенческой геологической практики.

Введение. База СПбГУ находится в д. Трудолюбовке Бахчисарайского района АР Крым (44°47'10" N, 33°59'59" E, alt 270 м) в пределах Второй (Внутренней) гряды Крымских гор (около 500 м над ур. м.), имеющей ярко выраженный куэстовый рельеф с ландшафтами низкорной лесостепи. На территории развиты породы мезозойского и кайнозойского возраста: верхнетриасово-нижнеюрские дислоцированные флишевые и вулканогенно-осадочные среднеюрские отложения с угловым несогласием перекрываются моноклинально залегающими карбонатными породами мелового и палеогенового возраста, падающими на северо-запад под углами 5–10°. Климат в изучаемом районе умеренно-континентальный. Среднегодовые температуры положительные, колеблются около +11,6°С (от 10,5° до 12,4°), средние месячные температуры самого жаркого месяца июля в среднем — 22,7°С (от 20,6° до 25,4°). С 1998 по 2010 гг. за июнь (72,7 мм) и июль (57,7 мм) выпало около 23% годовых осадков [1]. Преобладающими ветрами чаще бывают ветры северо-восточных румбов, иногда имеющие характер фёнов.

Всего за анализируемый период (с 1999 по 2010 г.) было отобрано 47 проб атмосферных осадков; 35 проб проанализированы на основные анионы и катионы, причем 22 из них — с отдельным определением Na⁺ и K⁺. В 22 пробах определены и содержания ряда микрокомпонентов (до 49 наименований).

Образцы проб дождевых осадков собирались в пластиковую емкость на поляне вдали от деревьев на некотором расстоянии от поверхности земли. Непосредственно после выпадения осадков определялись рН, Eh, удельная электропроводность (с помощью портативных приборов фирмы HANNA), концентрация макрокомпонентов Cl⁻, HCO₃⁻, CO₃²⁻, Ca²⁺, SO₄²⁻ и жесткость анализировались объемным (титриметрическим) методом в условиях полевой лаборатории (в некоторых пробах сульфаты измерялись весовым способом на базе лаборатории кафедры гидрогеологии СПбГУ). Концентрация нитратов определялась электрохимическим методом с помощью портативного иономера «И-500». Аммоний, к сожалению, измерялся лишь однажды методом колориметрии.

Содержание микрокомпонентов в атмосферных осадках (от 20 до 49 элементов) и катионов (Na⁺, K⁺, Ca²⁺ и Mg²⁺) определялось после консервации методами ICP ES (атомно-эмиссионный спектрометр ICP61E) и ICP MS (масс-спектрометр Agilent 7500) в ла-

боратории ГУП «Водоканал», а в 2010 г. в лаборатории ВСЕГЕИ. Пределы обнаружения (в мг/л) для катионов Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} и NH_4^+ — 0,001; 0,005; 0,005; 0,0001 и 0,05 соответственно. После отбора данные пробы фиксировались азотной кислотой из расчета на 100 мл пробы 2 мл азотной кислоты (2%).

Результаты мониторинга. По преобладающим компонентам за исследуемый период более 30% проб атмосферных осадков — гидрокарбонатные кальциевые, 18% — сульфатно-гидрокарбонатные кальциевые, 15% — гидрокарбонатные натриево-кальциевые, 12% — сульфатно-гидрокарбонатные натриево-кальциевые.

Величина pH в осадках варьировала от слабокислых до слабощелочных (в пределах 5,9–8,9) со средним значением 7,0 (медиана 6,8), удельная электропроводность принимала значения от 15 до 185 мкСм/см, средняя минерализация составила 40 мг/л.

Макрокомпоненты. Средние значения ионного состава осадков, использованные при построении графиков (рис. 1), рассчитывались следующим образом: складывались средние значения за июнь-июль каждого конкретного года и затем вычислялось среднее значение за период исследования. Средневзвешенные значения концентрации ионов в осадках вычислялись с учетом количества атмосферных осадков: показатель умножался на количество выпавших осадков (по данным метеостанции пос. Почтовое), затем данные суммировались и делились на общее количество осадков.

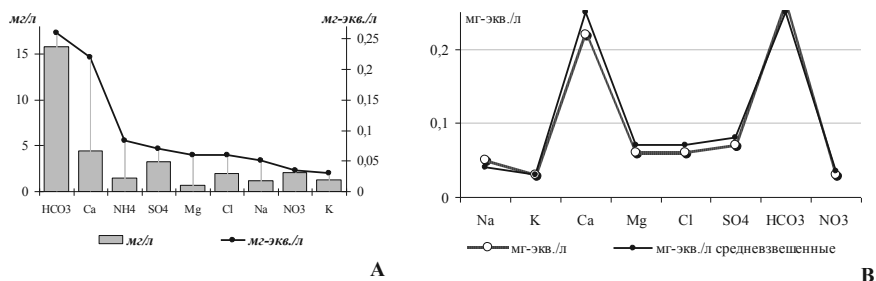


Рис. 1. Средние средних (А) и средневзвешенные (В) значения основных компонентов атмосферных осадков, июнь-июль 1999–2010 гг., д. Трудолюбовка, Крым

При построении графика и диаграммы, представленных на рис. 1, использована выборка из 40 проб атмосферных осадков (в том числе 18 проб для Na^+ и K^+ , 13 проб для NO_3^-). Среди исследуемых проб имеются такие, которые были отобраны при ливнях или при затяжных дождях и такие, которые были отобраны при выпадении крайне малых количеств осадков, а также при слое 0,0 мм по данным метеостанции пос. Почтовое. Именно эти пробы (отобранные при слое осадков 0,0 мм) отличает больший разброс значений минерализации и концентрации некоторых макрокомпонентов (рис. 2 и 3). В летний сезон перед дождем воздух насыщен пылеватыми частицами, которые при формировании капель дождя вовлекаются в этот процесс (первые порции дождя обогащены ионами сильнее последующих). По мнению А. М. Никанорова [2], содержание солей в атмосферных осадках находится в прямой зависимости от запыленности атмосферы и в обратной — от суммы выпадающих осадков, а следовательно средневзвешенные значения в составе осадков должны быть ниже среднеарифметических. В нашем случае средневзвешенные значения получились для ряда компонентов несколько выше средних арифметических (см. рис. 1), что можно объяснить только тем, что, несмотря на близость метеостанции пос. Почтовое (около 6 км), данные по количеству выпавших осадков, получаемые на метеостанции, близки, но не тождественны местным значениям. Имеется и разница в высотных отметках — около 100 м.

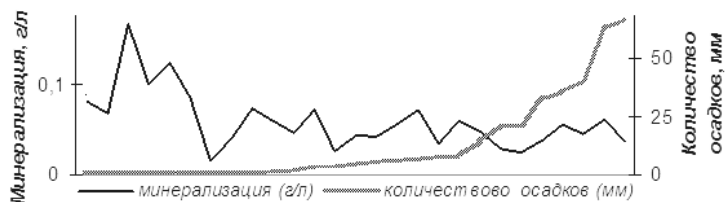


Рис. 2. Зависимость минерализации атмосферных осадков от их количества

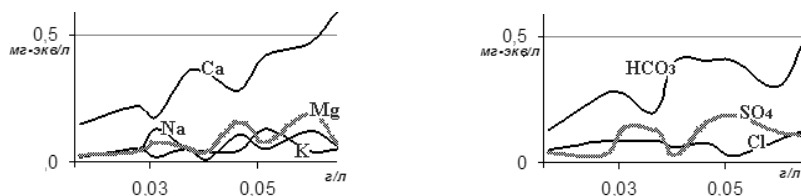


Рис. 3. Влияние солевого состава на минерализацию атмосферных осадков.

Примечание: для Na и K использована выборка из 22 проб; для pH использована выборка из 20 проб; для NO_3 использована выборка из 13 проб; для всех остальных показателей — 47 проб атмосферных осадков.

Коэффициент корреляции между минерализацией осадков и их количеством составил $-0,3$. Такая же незначительная зависимость — между количеством атмосферных осадков и основными макрокомпонентами.

Средний состав основных компонентов в атмосферных осадках Восточной части Бахчисарайского района Крыма в летний период с 1999 по 2010 гг. представлен в табл. 1. Среди макрокомпонентов, особенно концентрации кальция, ощутимо изменилось (при пересчете на средневзвешенное количество (см. рис. 1)) его содержание в атмосферных осадках. Оно стало больше, чем у других компонентов. Вероятно, это связано с продолжительностью и интенсивностью выпадения осадков и, возможно, с запыленностью атмосферы в летний период.

Таблица 1. Средний состав основных компонентов в атмосферных осадках Восточной части Бахчисарайского района АО Крым (июнь-июль, 1999–2010 гг.)

	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	HCO ₃	NO ₃	NH ₄	pH
	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	мг/л	
средние	1,78	2,37	6,34	0,88	2,18	5,10	21,88	2,08	1,5	6,98
медиана	1,24	1,56	6,07	0,67	1,80	4,70	19,50	1,10	–	6,92
минимум	0,69	0,31	2,66	0,31	0,43	0,00	12,00	0,02	–	5,90
максимум	4,34	10,78	14,00	2,30	5,86	19,00	48,80	6,00	–	8,90
дисперсия	1,19	6,50	9,29	0,34	2,54	23,61	76,31	4,48	–	0,83
стандартн. отклонение	1,09	2,55	3,05	0,58	1,60	4,86	8,74	2,12	–	0,91
коэфф. вариации	61,2	107,7	48,1	66,3	73,2	95,2	39,9	101,78	–	13,09
стандартн. ошибка	0,26	0,60	0,72	0,14	0,38	1,15	2,06	0,59	–	0,18

Примечание: для Na и K использована выборка из 18 проб; для pH использована выборка из 20 проб; для NO_3 использована выборка из 13 проб; для NH_4 — 1 проба; для всех остальных показателей — 47 проб атмосферных осадков.

При изучении гидрохимических особенностей атмосферных осадков данной территории крайние, аномально выделяющиеся значения, не рассматривались.

Ионный состав осадков характеризуется пестротой, однако главную роль в летние месяцы среди анионов постоянно играет HCO_3^- , а среди катионов обычно Ca^{2+} (90% всех проанализированных проб). Средние эквивалентные концентрации компонентов ведут себя следующим образом: анионы — $\text{HCO}_3^{2-} > \text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$ катионы — $\text{Ca}^{2+} > (\text{Mg}^{2+} \text{ или } \text{Na}^+) > \text{K}^+$.

По преобладающим ионам А. А. Матвеев и О. И. Башмакова делят атмосферные осадки на шесть основных групп [3]. Атмосферные осадки, выпадающие в районе Второй гряды Крымских гор, по этой классификации относятся к пятой группе гидрокарбонатных кальциевых вод. Такие же осадки (по данным А. М. Никанорова [2]) выпадают в горных районах Кавказа.

Максимальные вариации концентраций элементов приходятся на ионы K^+ , NO_3^- и SO_4^{2-} (около 108, 102 и 95% соответственно). Относительная изменчивость остальных ионов — в пределах 40–73%, с минимальными значениями для HCO_3^- .

Основную тяжесть в солевом составе осадков изучаемого района несут на себе ионы жесткости: кальций, магний, стронций (коэффициенты корреляции 0,83, 0,72 и 0,73 соответственно) и гидрокарбонаты (коэффициент корреляции 0,72) (см. рис. 3). Максимальный коэффициент корреляции имеет минерализация дождевых осадков с общей жесткостью — 0,9.

По преобладанию тех или иных компонентов можно судить о генезисе атмосферных осадков. Кроме региональных факторов на формирование химического состава атмосферных осадков значительное влияние могут оказывать различные атмосферные и антропогенные факторы. В зависимости от циркуляционных процессов в атмосфере осадки, выпадающие на изучаемой территории, могут испытывать как континентальное, так и морское влияние.

Наиболее исследованными в отношении гидрохимии атмосферных осадков оказались 2010, 2006 и 2005 годы. В эти годы была возможность отобрать пробы (шли дожди) и выполнить их полный анализ (с отдельным определением K^+ и Na^+). Следует иметь в виду, что, в то время как ионы нитратов и аммония являются важными составляющими в общем балансе ионов, они, к сожалению, именно в эти годы не были измерены.

Во всех пробах атмосферных осадков 2010 г. и части 2006 г. отношения $r\text{Cl}/r\text{Na}$ ниже, чем в водах океана. Отношения других макрокомпонентов к Na за весь период наблюдений выше, чем те же отношения в водах океана [4]. Так, табл. 2 показывает, что отношения HCO_3^{2-} , Ca^{2+} и (в меньшей степени) K^+ к Na^+ значительно выше, чем в морской воде, то есть эти ионы должны поступать из других источников, например таких как почва, или могут иметь антропогенное происхождение.

На фоне общего преобладания ионов континентального происхождения (данные 2005, 2006 и 2010 гг.), большее влияние континентальной составляющей имеют катионы 2006 г. по сравнению с 2005 и 2010 гг., а анионы меньше. Любопытно, что во всех анализах 2006 г., в которых определялись отдельные Na^+ и K^+ , коэффициенты $(r\text{K}+r\text{Ca})/(r\text{Na}+r\text{Mg})$ оказались выше, чем в аналогичных анализах 2005 г. и 2010 г. (кроме осадков, выпавших 14 июля 2010 г.). В 2007 г. было мало дождей и удалось отобрать лишь одну пробу. В остальные годы, к сожалению, ионы Na^+ и K^+ определялись суммарно. В среднем летние осадки 2006 г. оказались более минерализованными (см. табл. 2).

Таблица 2. Эквивалентные соотношения макрокомпонентов в атмосферных осадках в сравнении с теми же соотношениями в водах океана и некоторые климатические характеристики Восточной части Бахчисарайского района Крыма, июнь — июль 2005–2010 гг.

год	Осадки (мм), июнь-июль	Т°С воздуха июль-июль	Минерализ. (мг/л) средние (min-max)	rK/rNa	rCa/rNa	rMg/rNa	rCl/rNa	rSO ₄ /rNa	rHCO ₃ /rNa	(rK+rCa)/(rNa+rMg) средние (min-max)	кол-во проб
2005	187,5	18,2–22,2	45,30 (24,3–60,4)	1,31 (0,18–2,85)	5,32 (1,38–10,92)	2,02 (0,63–3,67)	1,35 (0,32–3,28)	2,14 (1,05–3,59)	5,56 (2,01–9,52)	2,11 (0,96–2,87)	5
2006	218,1	20,0–20,6	48,64 (37,6–69,7)	0,96 (0,37–1,23)	9,05 (5,5–14,64)	1,11 (0,97–1,32)	2,08 (1,5–2,71)	1,68 (0,78–2,74)	8,33 (5,48–11,08)	4,67 (3,31–6,83)	4
2007	20,2	21,8–24,2	–	0,51	9,71	0,71	0,86	3,32	8,57	6	1
2010	119,0	21,1–23,4	42,21 (23,6–75,3)	0,65 (0,15–1,46)	4,04 (1,75–12,07)	0,74 (0,43–1,18)	0,46 (0,16–0,88)	1,42 (0–7,66)	4,77 (2,12–8,23)	2,57 (2,03–5,78)	8
средние 1998–2010 гг.	130,5	19,9–22,8	44,5	0,66	4,50	1,15	1,15	1,37	5,21	–	–
океан [4]	–	–	–	0,022	0,044	0,225	1,163	0,121	0,004	0,05	–

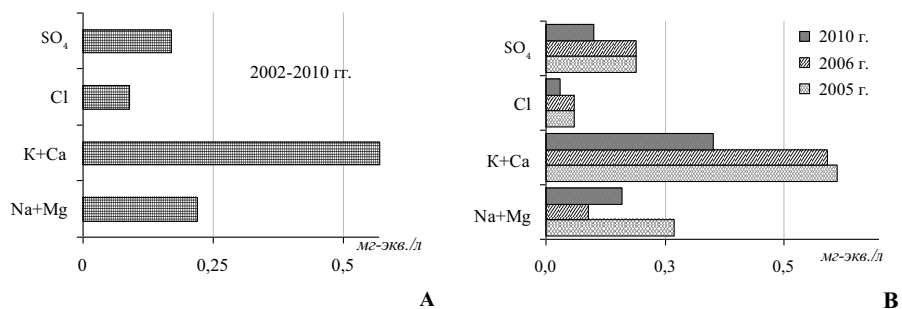


Рис. 4. Средние соотношения макрокомпонентов в атмосферных осадках в июне-июле за период 2002–2010 гг. (А) и отдельно по годам (В)
 Примечание: при построении использованы 19 проб атмосферных осадков, собранных в июне-июле 2002–2010 гг.

На графиках, построенных по данным 2005–2010 гг. (рис. 4) видно, что по соотношению катионов сумма K^+ и Ca^{2+} в основном преобладает над суммой Na^+ и Mg^{2+} , т. е. наличие подавляющее влияние континента. Что касается анионов SO_4^{2-} и Cl^- , то преобладающее значение имеют ионы SO_4^{2-} , хотя в 30% случаев на первое место выходят ионы Cl^- .

Далее все химические анализы атмосферных осадков, собранные на территории базы СПбГУ в деревне Трудюловке с 1999 г. по 2010 г., были разделены на две группы. В первую группу вошли данные, в которых $rCl > rSO_4$, во вторую — $rSO_4 > rCl$. Ионы Na^+ и K^+ рассматриваются суммарно, чтобы использовать все имеющиеся в наличии анализы (рис. 5).

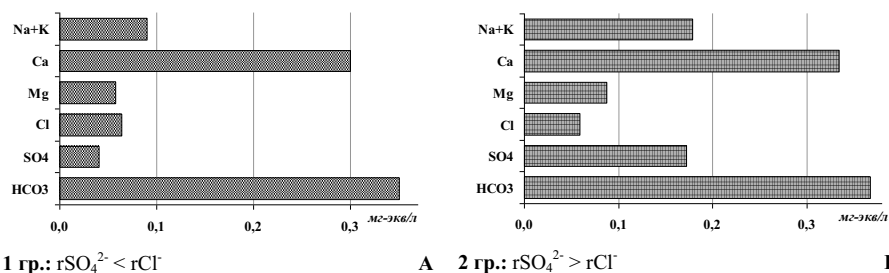


Рис. 5. Концентрации основных компонентов атмосферных осадков в зависимости от соотношений анионов SO_4^{2-} и Cl^- : А — $rSO_4^{2-} < rCl^-$; В — $rSO_4^{2-} > rCl^-$.
 Примечание: при построении использованы 39 проб атмосферных осадков, собранных в июне-июле 1999–2010 гг.

Анализ каждой группы показал, что в осадках с большим континентальным влиянием (2 гр.) все катионы, с учетом анализа медианы выборки, преобладают (причем кальций в процентном отношении увеличился меньше, чем другие катионы). Соотношения ионов рассмотрены как по величине медианы, так и по максимальным значениям концентраций. Оказалось, что максимальные значения ионов кальция в осадках 1 гр. все же ниже, чем во 2 гр. Среди анионов в осадках с континентальным влиянием преобладают сульфаты и незначительно гидрокарбонаты, содержание хлора одинаково. Осадки с большим морским влиянием отличаются меньшей минерализацией (значение медианы 36,5 мг/л) по сравнению с осадками с континентальным

влиянием (38,2 мг/л). На диаграммах, построенных для каждой из групп, можно видеть, что пробы осадков с большим континентальным влиянием жестче (за счет кальция и магния) (см. рис. 5).

Микрокомпоненты. Микрокомпонентный состав атмосферных осадков изучался в 2005, 2006 и 2010 гг. (табл. 3). На долю микрокомпонентов приходится около 4,5 масс.%. Среди микрокомпонентов с равномерным пространственным распределением (коэффициент вариации не превышает 30%) характеризуются только Pt и Ge. Крайне неравномерное распределение (коэффициент вариации больше 100%) имеют треть изученных микрокомпонентов. Остальные характеризуются коэффициентом вариации от 30 до 60%: Ga, Li, W, V, Fe, U, C, Sc, Ti, La, Mo, Sr, Ce, Al и Pr (в порядке возрастания). Наибольшими значениями коэффициента вариации (более 200 %) обладает только Cu, что можно объяснить антропогенным влиянием, так как из трех летних сезонов лишь один отличается большим разбросом значений Cu.

Таблица 3. Микрокомпонентный состав атмосферных осадков Восточной части Бахчисарайского района Крыма (июнь-июль 2005, 2006, 2010 гг.)

	кол-во проб n	среднее	медиана	минимум	максимум	стандартное отклонение	коэффициент вариации	предел обнаружения
		мкг/л	мкг/л	мкг/л	мкг/л	мкг/л	%	мкг/л
Ag	9	2,69	1,50	0,05	35,00	9,04	161,09	0,003
Al	18	172,4	169,0	1,30	460,0	102,55	59,50	0,3
As	9	0,799	0,460	0,240	2,700	0,788	98,60	0,1
Au	9	0,003	0,002	0,001	0,008	0,003	82,94	0,002
B	9	47,72	27,00	0,50	170,0	59,24	124,13	1
Ba	18	148,8	126,0	6,60	420,0	135,84	91,27	0,01
Bi	9	0,005	0,003	0,001	0,020	0,006	126,79	0,001
Cd	18	0,117	0,092	0,012	0,320	0,099	85,01	0,01
Ce	9	0,083	0,082	0,031	0,180	0,048	57,43	0,001
Co	18	0,177	0,140	0,050	0,410	0,088	49,56	0,01
Cr	18	5,19	6,04	0,25	11,00	3,26	62,71	0,05
Cs	9	0,031	0,027	0,007	0,074	0,023	75,02	0,001
Cu	18	30,43	5,74	1,50	340,0	78,88	259,21	0,1
Fe	18	366,2	388,5	5,00	600,0	159,04	43,43	30
Ga	9	0,052	0,059	0,027	0,072	0,017	33,48	0,005
Ge	9	0,025	0,025	0,018	0,039	0,006	25,52	0,001
Hf	9	0,098	0,043	0,010	0,540	0,167	171,59	0,001
Hg	9	0,170	0,110	0,019	0,430	0,158	92,95	0,01
La	9	0,038	0,032	0,014	0,077	0,021	55,55	0,001
Li	9	0,530	0,500	0,200	0,900	0,180	33,91	1
Mn	18	13,38	6,96	0,05	97,00	21,75	162,58	0,05
Mo	18	0,164	0,145	0,050	0,400	0,091	55,62	0,01
Nb	9	0,030	0,025	0,013	0,079	0,020	66,51	0,005
Nd	9	0,023	0,015	0,008	0,049	0,016	67,39	0,001
Ni	18	6,78	4,81	0,40	50,60	11,26	166,06	0,1
P	9	53,78	67,15	10,00	2900,0	778,09	166,36	5

Окончание табл. 3

	кол-во проб n	среднее	медиана	минимум	максимум	стандартное отклонение	коэффициент вариации	предел обнаружения
		мкг/л	мкг/л	мкг/л	мкг/л	мкг/л	мкг/л	мкг/л
Pb	18	4,279	2,250	0,050	26,800	6,166	144,09	0,005
Pd	9	0,104	0,043	0,008	0,6	0,187	180,24	0,001
Pr	9	0,008	0,006	0,003	0,016	0,005	59,81	0,001
Pt	9	0,015	0,015	0,010	0,019	0,003	20,35	0,002
Rb	18	87,15	1,37	0,45	550,0	172,05	197,43	0,05
Re	9	0,001	0,001	0,001	0,003	0,001	98,51	0,001
Sb	18	0,475	0,375	0,100	2,040	0,452	95,22	0,01
Sc	9	0,749	0,500	0,500	1,520	0,392	52,31	1
Si	18	1630,3	1050,0	172,00	4600,0	1461,6	89,65	10
Sn	18	0,702	0,500	0,098	3,300	0,902	128,53	0,01
Sr	18	37,49	28,95	12,00	89,40	21,21	56,57	0,01
Ta	9	0,001	0,001	0,001	0,002	0,001	61,20	0,001
Te	9	0,016	0,015	0,003	0,076	0,023	143,46	0,005
Th	14	0,058	0,014	0,003	0,290	0,098	167,83	0,001
Ti	18	8,95	8,23	0,50	20,10	4,90	54,75	0,1
Tl	18	0,030	0,035	0,002	0,050	0,021	72,04	0,001
U	14	0,037	0,036	0,013	0,070	0,017	45,11	0,001
V	18	0,787	0,735	0,250	1,300	0,312	39,69	0,1
W	9	0,046	0,043	0,015	0,073	0,018	38,57	0,005
Y	9	0,042	0,023	0,012	0,120	0,037	88,64	0,005
Zn	18	78,22	37,10	2,00	290,00	93,57	119,62	0,05
Zr	9	5,50	2,07	0,32	32,80	10,32	187,41	0,01

Примечание: **Be** во всех пробах ниже предела обнаружения (0,1 мкг/л).

Формирование состава осадков. Первоначальный химический состав атмосферных осадков создают аэрозоли атмосферы, в качестве которых выступают мельчайшие кристаллики галита, кальцита, гипса, доломита, частицы дыма, капли газовых растворов (SO₂, HCl и др.), органические вещества и т. д. [2]. При влажности 100 % атмосферная влага конденсируется на крупных аэрозольных частицах, играющих роль ядер конденсации, и выпадает в виде атмосферных осадков, которые, вымывая различные химические вещества из нижних слоев атмосферы, обогащают свой химический состав. Над континентами в приземной части атмосферы основной источник аэрозолей — земная поверхность (почвы и горные породы). По массе почва дает около 50% всех аэрозольных частиц в атмосфере [2, 5]. Океан поставляет в атмосферу аэрозоли морской соли. При дующих с моря ветрах (Крым омывается водами двух внутренних морей) в результате ветрового механического выноса концентрация морских солей в осадках бывает повышенной. Определенную роль в формировании химического состава атмосферных осадков играет и антропогенный фактор (выбросы промышленных предприятий, продукты сгорания, автомобильный транспорт, распашка земель, вырубка лесов и т. п.)

Для выяснения возможных источников растворенных ионов в атмосферных осадках и оценки их количества, был проведен анализ, включающий вычисление факторов обогащения (EF) для каждого иона по отношению к морской соли, фракции морских солей (SSF) и фракции не морских солей (NSSF) [6, 7, 8]. При вычислении использовались данные химического состава морской воды [4].

Факторы обогащения характеризуют степень избытка или недостатка элементов в дождевой воде по отношению к источникам их происхождения [6, 7, 8]. Na⁺ был условно принят полностью поступающим из морской воды. Фактор обогащения (EF_{Na}), рассчитанный с использованием Na⁺ как опорного элемента, отражает истощение или обогащение атмосферных осадков по отношению к морской воде. Отношения K⁺, Mg²⁺, Ca²⁺, Cl⁻, SO₄²⁻ и HCO₃⁻ к Na⁺ (для сравнения с отношениями в морской воде) представлены в табл. 2. Факторы обогащения (*enrichment factors*) EF_{Na} для каждого иона по отношению к воде океана для оценки роли морской поверхности как источника компонентов в осадках рассчитывались следующим образом:

$$EF_{Na}(x_i) = (x_i/Na)_{\text{дождь}} / (x/Na)_{\text{океан}}$$

где $(x_i/Na)_{\text{дождь}}$ и $(x/Na)_{\text{океан}}$ — отношения масс отдельных ионов в составе дождевых осадков к Na⁺ в дождевых осадках и в морской воде соответственно. Cl⁻ и Na⁺ являются лучшими опорными элементами для морской воды как элементы чисто морского происхождения. Факторы обогащения для K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Cl⁻ и SO₄²⁻ (с использованием Na⁺ как опорного элемента) приведены в табл. 4 (средние концентрации элементов морской воды приняты по данным Пилсона [4]).

В тех случаях, где EF_{Na} приближается к единице — элемент имеет морское происхождение, тогда как EF_{Na} больше единицы, предполагает, что значительная часть элементов химического состава имеют не морское происхождение.

Таблица 4. Расчеты, характеризующие влияние морских и не морских солей на химический состав атмосферных осадков (данные 2005, 2006, 2010 гг.)

	Na ⁺	K ⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻
дождь/Na	1	0,66	4,5	1,15	1,15	1,37	5,2
океан/Na	1	0,02	0,04	0,23	1,16	0,12	0,004
EF _{Na}	1	30	103	5	1,1	11	1182
(X)xs	0	0,1	0,3	0,1	–	0,1	0,4
SSF, %	100	3,3	1	19,4	100	9	0,1
NSSF, %	0	96,7	99	80	0	91	99,9
EF _{Al}	30	37	66	18	9	2,5	–
EF _{Si}	37	36	57	13	5	2	–

На основе факторов обогащения (EF_{Na}), представленных в табл. 4, можно сделать вывод, что ионы Cl⁻ (EF_{Cl} около 1) и частично ионы Mg²⁺ (EF_{Cl} около 5) имеют морское происхождение, в то время как HCO₃²⁻, Ca²⁺ и K⁺ значительно обогащены. Это означает, что существуют другие (отличные от морских) источники поступления элементов в атмосферу и дождевые воды.

Для количественной оценки вклада ионов различного происхождения в состав дождевой воды, были рассчитаны: фракция соли морского происхождения (sea salt factor) SSF и фракция соли не морского происхождения (non sea salt factor) NSSF [9, 10, 11]:

$$SSF_{Na}(x_i) = [Na_{\text{дождь}} \times (x/Na)_{\text{океан}} / x_{\text{дождь}}] \times 100 (\%),$$

где $x_{\text{дождь}}$ — компонент атмосферных осадков, $(x/Na)_{\text{океан}}$ — отношение того же компонента в Na^+ в морской воде. Чтобы понять вклад основных ионов из не морских источников (таких как антропогенная деятельность или влияние континента) была рассчитана доля не морских источников NSSF [9, 10, 11]:

$$NSSF_{Na}(x_i) = 100 - SSF(\%).$$

Это выражение также предполагает, что весь Na^+ в рассматриваемых образцах на 100% происходит из морской соли.

Согласно проведенным расчетам компоненты Na^+ и Cl^- и в незначительной степени (19%) Mg^{2+} имеют морское происхождение. Компоненты HCO_3^- , Ca^{2+} , K^+ , Mg^{2+} , SO_4^{2-} определены как компоненты не морского генезиса, то есть их источниками происхождения могут быть как деятельность человека, так и влияние земной коры. Фактор обогащения Cl^- -иона оказался незначительным, но выше чем у Na^+ , в связи с чем определялось избыточное количество ионов по отношению к хлору для компонентов дождевой воды [10]:

$$(x_i)_{XS_{Na}} = (x_i)_{\text{дождь}} - (x/Na)_{\text{океан}} \times Na_{\text{дождь}},$$

где $(x_i)_{XS_{Na}}$ — избыточная концентрация иона (большая, чем необходимо для образования морской соли), $x_{\text{дождь}}$ — компонент атмосферных осадков, $(x/Na)_{\text{океан}}$ — отношение того же компонента к Na^+ в морской воде (все расчеты см. в табл. 4). Избыточные концентрации HCO_3^- и Ca^{2+} (наряду с высокими факторами обогащения) подтверждают их континентальное происхождение.

При формировании химического состава атмосферных осадков морская соль вносит свой вклад в SO_4^{2-} в незначительных концентрациях ($SSF(SO_4^{2-}) = 9\%$), на не морские соли NSSF приходится 91%, то есть ионы SO_4^{2-} в составе атмосферных осадков в основном имеют не морское происхождение. Максимальные значения $SSF(SO_4^{2-})$ отмечены 28 июля 2010 г. — почти 22%.

Высокие величины $NSS(SO_4^{2-})$ могут быть вызваны антропогенными источниками — в результате окисления поступающих в атмосферу SO_2 и H_2SO_4 (основная причина — сжигание ископаемого топлива). В основном отмеченные уровни SO_4^{2-} — низкие и оценены как фоновые (3–5 мг/л). Эти значения могут служить точкой отсчета для сравнения с загрязненными городскими и промышленными районами. Когда значения $(SO_4^{2-})_{XS}$ превышают фоновые, существуют три возможных источника его поступления в атмосферные осадки: местное производство кислоты, природные выбросы или перенос из отдаленных природных или антропогенных источников. Наибольшие избыточные значения отмечены 29 июня 2010 г. — 0,4 мг-экв./л (при средних 0,1 мг-экв./л).

К сожалению, ионам NO_3^- и NH_4^+ не было уделено должного внимания, но вероятнее всего (так как изучаемый район относится к сельскохозяйственным) данные ионы в дождевой воде могут присутствовать в значительных количествах. По данным 13 проб жидких осадков NO_3^- в среднем — около 2 мг/л, с максимальным значением 6 мг/л (за период 1999–2005 гг.).

На химический состав атмосферных осадков огромное влияние оказывает состояние атмосферы, где образовалось облако. Падающая капля дождевой воды попутно поглощает большое количество примесей, содержащихся в воздухе. Количество вымываемых дождевой водой различных химических веществ из нижних слоев атмосферы подсчитано В. П. Зверевым, по данным которого атмосферная составляющая общего ионного стока — 5,1% ($3,16 \times 10^{11}$ кг/год) [12].

В восточной части Бахчисарайского района в настоящий период (1998–2010 гг.) среднее количество солей, поступающих с осадками, составляет приблизительно 250 кг/га в год. Выпадение солей с атмосферными осадками рассчитывалось по формуле:

$$C_{(кг/га \text{ в год})} = c_{i(мг/л)} \times \sum_{i=1}^{12} m_{i(мм)} \times 10^{-2},$$

где c_i — среднемесячная концентрация иона (мг/л), m_i — месячная сумма осадков (мм), 10^{-2} — пересчетный коэффициент. Вследствие того, что мы располагаем данными только за летний период, расчеты могут быть несколько завышены.

Для определения общего вклада в ионный состав атмосферных осадков континентальных источников использована формула [13]:

$$V_{з.кора} = \Sigma(r_i - k \cdot Cl) / \Sigma r_i,$$

где Σr_i — суммарная концентрация всех измеренных ионов, $\Sigma(r_i - k \cdot Cl)$ — суммарная концентрация всех ионов за вычетом ионов, образовавшихся из морской воды, вклад морских источников вычислялся по формуле [13]:

$$V_{океан} = 1 - V_{з.кора}.$$

Результаты представлены на рис. 6.

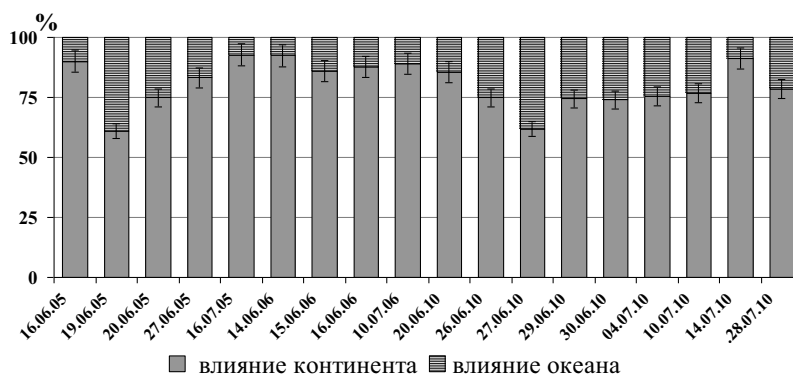


Рис. 6. Вклад континентальной и морской составляющих в химический состав летних атмосферных осадков, 2005–2010 гг. (Бахчисарайский р-н, Крым)

Используя факторы обогащения (EF), можно дать приблизительную оценку избытка или недостатка элементов в атмосферных осадках по отношению не только к источникам морского, но также и континентального происхождения. В качестве опорных элементов для источников континентального происхождения обычно используют стабильные химически неактивные элементы, имеющие континентальный (коровый) источник, такие как Al, Fe, Ti, Sc и Si [6, 7]:

$$EF_{Al} = (x/Al)_{дождь} / (x/Al)_{з.кора},$$

где x — измеренные концентрации элементов в атмосферных осадках, Al — средние концентрации элементов в земной коре. Были рассчитаны факторы обогащения по Al , Ti и Si (значения оказались близки). Содержания микрокомпонентов в верхней оболочке земной коры принимались по данным А. П. Виноградова [14].

Если значение $EF_{Al,Ti,Si}$ элементов приближается к единице, концентрации таких элементов аналогичны их содержанию в земной коре. В нашем случае лишь сульфаты из макрокомпонентов приближаются к этим требованиям. Все макрокатионы имеют повышенные значения факторов обогащения относительно опорных элементов земной коры ($Ca^{2+} > K^+ > Na^+ > Mg^{2+}$), но наиболее высокие значения принимают факторы обогащения Ca^{2+} ($EF_{Al} = 80$, $EF_{Si} = 57$). Вероятно, это связано с природными особенностями территории (геологическими, литологическими, климатическими и т. п.), в отдельных случаях свой вклад могут вносить антропогенные источники. Ни с одним из макрокомпонентов дождевых вод такие компоненты как Al , Fe , Si значимой корреляции не имеют (табл. 5).

Таблица 5. Коэффициенты корреляции некоторых компонентов в атмосферных осадках Восточной части Бахчисарайского района Крыма (июнь-июль 2005–2010 гг.)

	Na	K	Ca	Mg	Cl	SO ₄	HCO ₃	NO ₃	Al	Fe	Si	Sr
Na	1	0,43	0,12	0,32	0,7	0,47	0,46	0	0,02	0,36	-0,21	0,72
K	0,43	1	0,11	0,53	0,74	0,73	0,05	0,17	-0,13	0,13	-0,06	0,31
Ca	0,12	0,11	1	0,45	0,43	0,31	0,74	0,1	0,06	-0,06	0,28	0,62
Mg	0,32	0,53	0,45	1	0,46	0,5	0,47	0,7	0,06	0,04	-0,08	0,32
Cl	0,7	0,74	0,43	0,46	1	0,55	0,11	0,25	0,06	-0,07	0,46	0,26
SO ₄	0,47	0,73	0,31	0,5	0,55	1	0	0,24	0,02	0,12	0,04	0,4
HCO ₃	0,46	0,05	0,74	0,47	0,11	0	1	-0,05	0	0,14	-0,02	0,75
NO ₃	0	0,17	0,1	0,7	0,25	0,24	-0,05	1	-0,68	-0,26	-0,07	0,24
Al	0,02	-0,13	0,06	0,06	0,06	0,02	0	-0,68	1	0,37	0,44	-0,02
Fe	0,36	0,13	-0,06	0,04	-0,07	0,12	0,14	-0,26	0,37	1	-0,48	0,24
Si	-0,21	-0,06	0,28	-0,08	0,46	0,04	-0,02	-0,07	0,44	-0,48	1	-0,02
Sr	0,72	0,31	0,62	0,32	0,26	0,4	0,75	0,24	-0,02	0,24	-0,02	1

Примечание: жирным выделены значимые положительные коэффициенты корреляции ($r < 0,05$).

Химический состав аэрозольных частиц в атмосфере не идентичен полностью химическому составу почв (не все минералы и почвенные продукты одинаково диспергируются). Пыль значительно обогащена окислами железа и марганца по сравнению с грунтом — ее источником, кроме того в почвенных аэрозолях присутствуют: кремний, оксид алюминия, карбонаты, кальцит [2, 5].

При взаимодействии атмосферной CO_2 с пылеватыми частичками карбонатов (которые насыщают атмосферу за счет выветривания широко развитых известняков, доломитов, мергелей) образуются HCO_3^- и Ca^{2+} . Реакция идет по схеме: $CaCO_3 + H_2O + CO_2 = Ca^{2+} + 2HCO_3^-$.

Для определения роли катионов в процессах нейтрализации серной и азотной кислот использован фактор нейтрализации (NF), который может быть рассчитан по следующей формуле [15]:

$$NFx_i = x_i / (\text{NO}_3^- + \text{SO}_4^{2-}),$$

где x_i — вещество, ответственное за нейтрализацию. Высокие концентрации Ca^{2+} по сравнению с другими ионами в составе дождя и высокие значения фактора нейтрализации Ca^{2+} ($NF_{\text{Ca}}=2,2$) означают, что именно Ca^{2+} обладает большей нейтрализующей способностью, за ним следуют Mg^{2+} ($NF_{\text{Mg}}=0,6$) и K^+ ($NF_{\text{K}}=0,3$).

Богатая карбонатом кальция атмосферная пыль, попадая в состав дождевой воды, оказывает нейтрализующее действие на атмосферные осадки. Именно поэтому pH в атмосферных осадках, выпадающих на территории Второй гряды Крымских гор, почти нейтральна — от 5,9 до 8,9 (медиана 6,92, коэффициент вариации 13%).

На основе данных химического состава атмосферных осадков с использованием PHREEQC (программа, разработанная в 1990 г. Геологической службой США (USGS)) изучены степени насыщения дождевой воды относительно ряда минералов.

Вероятность осаждения твердой фазы из раствора оценивалась расчетом индексов насыщения (Saturation index), учитывающих активности ионов в атмосферных осадках и определяемых как логарифмы отношений произведений ионных активностей (IA) к произведениям растворимостей (K): $SI = \log (IA/K)$.

Дождевые воды пересыщены (индекс насыщения $SI > 0$) по отношению к гематиту (Fe_2O_3), гетиту (FeOOH), гиббситу ($\text{Al}(\text{OH})_3$), каолиниту ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$), слюде ($\text{KAl}_3\text{Si}_3\text{O}_{10}(\text{OH})_2$). Воды не насыщены ($SI < 0$) в отношении минералов: доломита (MgCO_3), кальцита (CaCO_3), галита (NaCl), манганита (MnOOH), сепиолита ($\text{Mg}_4(\text{Si}_6\text{O}_{15})(\text{OH})_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$). Воды находятся в равновесии ($SI = 0$) с халцедоном (SiO_2), баритом (BaSO_4), кварцем (SiO_2), гидроксидом железа ($\text{Fe}(\text{OH})_3$). Результаты представлены на рис. 7.

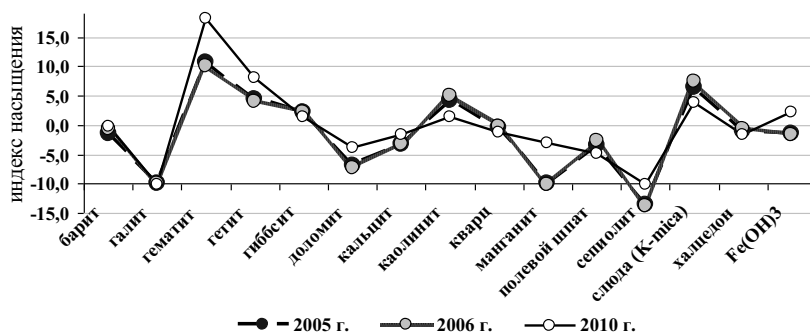


Рис. 7. Индексы насыщения широко распространенных минералов в химическом составе атмосферных осадков Восточной части Бахчисарайского района Крыма

Что касается микрокомпонентов, то их подавляющая часть имеет средние факторы обогащения по отношению к континентальным опорным компонентам меньше единицы (или близкие единице), а это значит, что атмосферные осадки этими компонентами не обогащены. Средние коэффициенты обогащения (по данным 2005, 2006, 2010 гг.) некоторых элементов в осадках идут в следующем порядке: $\text{Fe} > \text{Hg} > \text{Ti} > \text{Si} > \text{Al} > \text{Zn} >$

$Cd > Sn > Ba > As > Pb > Cu > Mo > Sr > Li > Ni > Cr > Rb > U > Mn > Co > V$. Значимую концентрацию с Al имели Cd, Zn, V, Tl, Co (по убывающей). Компоненты Ni, Mo, P, Rb, U, Th и Cr вели себя независимо от Al (значимая корреляция отсутствовала).

Средняя загрязненность воздуха и почв, нарушенность земель, загрязненность природных вод в Крыму ниже (примерно в два раза), чем в среднем по Украине [16]. Деревня Трудолюбовка находится в горной местности между г. Бахчисараем и г. Симферополем, являющимся крупным промышленным центром. К вредным предприятиям, находящимся в непосредственной близости от д. Трудолюбовка, относится ЗАО Бахчисарайский комбинат «Стройиндустрия», являющийся одним из крупнейших предприятий по производству строительных материалов на юге Украины и единственным предприятием, производящим цемент на Крымском полуострове. Комбинат включает производство цемента (две печи по производству клинкера и четыре цементные мельницы проектной мощностью 517 тыс. тонн цемента в год) и сухих строительных смесей, растворобетонные узлы ТМ «Бахчисарайский бетон».

Ведущим в составе комбината является производство цемента (с 2006 г. объемы реализации цемента не опускались ниже отметки 500 тыс. тонн в год). Главная продукция — товарный клинкер и цемент — производятся «мокрым» способом. В процессе производства цемента утилизируются отходы металлургического и химического производств — такие как шлак доменный гранулированный, сырьё глинистое органоминеральное и огарок колчеданный. Для изготовления клинкера производят кальцинацию карбоната кальция, источником которого служат природные запасы известняка или мергеля. Для этих целей рядом с комбинатом почти 80 лет используется карьер, сплошь покрытый многометровым слоем известняковой пыли, которая под воздействием ветра поднимается в атмосферу, насыщая ее карбонатными взвесями и загрязняя воздух. По данным Э. Б. Хоботовой [17], цементное производство сопровождается выбросами в атмосферу пыли с высоким содержанием тяжелых металлов (Cd, Pb, Zn, Ni, Cu, Cr), мышьяка, ртути, газов (углекислого, сернистого, SO₂, оксидов азота и др.) и прочих вредных примесей.

ЗАО Бахчисарайский комбинат «Стройиндустрия» расположен в километре от трассы Симферополь — Севастополь, на северо-восточной окраине г. Бахчисарая в непосредственной близости от жилых домов. Населению г. Бахчисарая такое соседство приносит большие экологические проблемы. К счастью для жителей д. Трудолюбовки (находящейся на расстоянии около 5–6 км на юго-восток от комбината) преобладающими ветрами в регионе являются северо-восточные, которые уносят вредные выбросы комбината прочь от деревни [18] (рис. 8).

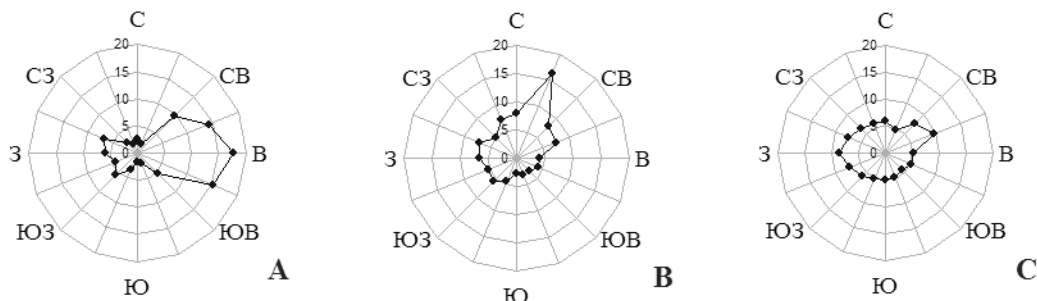


Рис. 8. Розы ветров: июнь-июль 2010 г. (А), июнь-июль 2006 г. (В), июнь-июль 2005 г. (С) (по данным метеостанции пос. Почтовое [18])

Влияние метеоусловий. Многочисленные карьеры по добыче известняка (расположенные на куэстах Внутренней и Внешней гряд), цементное производство, автомобильный транспорт, сельское хозяйство и другие антропогенные факторы формируют местные источники, способные оказывать негативное влияние на экологическую обстановку изучаемой территории в целом и атмосферу в частности. К тому же, воздушные массы, циркулирующие над полуостровом Крым (и за его пределами), привносят в атмосферу значительные количества разнообразной минеральной пыли, высокодисперсные взвеси которой содержат частички почв других регионов, легко растворимые соли (поднимаемые ветром с поверхности солончаков и соляных озер), выбросы промышленных предприятий, газы грязевых вулканов и многое другое.

Обычно летом на полуострове циркулируют местные воздушные потоки, господствуют антициклоны, возможны местные горно-долинные и склоновые ветры, циклоны (приносящие атмосферные осадки) не часты. Погода сухая, жаркая и маловетренная (в 2005, 2006, 2010 гг. в летние месяцы на метеостанции п. Почтовое зафиксирован штиль — 23, 25, 27 дней соответственно). Летом территория плохо проветривается, и загрязнения, попавшие в атмосферу, могут накапливаться в приземном слое.

Исходя из того, что в районе Второй гряды Крымских гор атмосферные осадки обусловлены, главным образом, циклонической деятельностью были построены розы ветров (с учетом силы ветра) за июнь-июль 2005, 2006, 2010 гг. (по данным архива погодных условий [18]). На розах ветров, представленных на рис. 8, видно, что в летний период в основном дуют ветры восточных и северо-восточных направлений, заметны влияния западных ветров. Северо-восточные ветры связаны с вхождением континентального воздуха, юго-западные — с вхождением морского тропического (средиземноморского) воздуха, северо-западные — с Атлантическими циклонами.

Анализируя химический состав атмосферных осадков в сочетании с розами ветров можно заметить, что наибольшую континентальную составляющую имеют осадки, приносимые северо-северо-восточными ветрами, несущими континентальный воздух. В 2006 г. вклад морских солей в химический состав дождевых вод составляет лишь 10%, а в составе взвесей, преобладают глинистые минералы. В 2006 г. факторы обогащения Си и Zn несколько выше, чем в другие сезоны, вероятно за счет антропогенного влияния (пыль заводов или карьеров по разработке месторождений), причем между собой они коррелируются в этот сезон очень хорошо (коэф. корреляции 0,99).

Такие элементы как Ni, Ti, Fe также имеют невысокие факторы обогащения, тем не менее, в 2010 г. эти значения почти на порядок выше, чем в другие годы, что может быть связано и с естественными причинами. Элементы Ni ($EF_{Al}=0,1$), Ti ($EF_{Al}=1,55$) и Fe ($EF_{Al}=8,81$) можно отнести к почвенно-эрозионным элементам. Именно в этом году отмечаются повышенные значения факторов обогащения кальцием ($EF_{Al}=104$, на 20% выше средних значений), а кальций — индикатор пыли. Согласно моделированию в составе взвесей осадков 2010 г. преобладают минералы, содержащие железо (особенно $Fe(OH)_3(a)$). Летом 2010 г. основную роль играли ветры восточных румбов (в диапазоне от СВ до ЮВ), то есть воздушные массы пришли со стороны Керченского полуострова, где расположен Керченский железорудный бассейн и почвы богаты железистыми минералами. К тому же, недалеко от г. Керчи располагается наиболее крупный в Крыму источник загрязнения атмосферы — Камыш-Бурунский железорудный комбинат. Его выбросы в 1996 г. составили 25,5 тыс. т загрязняющих веществ (41% всех выбросов стационарных источников Крыма) [19].

Только в 2010 г. в дождевых водах определялась ртуть и ее концентрации варьировали от 0,019 до 0,43 мкг/л с $EF_{Al}(Hg)=2,8$. Ни с одним из почвенно-эрозионных элементов в составе атмосферных осадков ртуть не коррелируется, то есть наиболее вероятно ее антропогенное происхождение. Это может быть связано как с выбросами местного цементного производства, так и с привносом загрязняющих веществ со стороны промышленных районов Керченского полуострова.

2005 г. отличался слабыми ветрами северо-восточных-восточных и западных направлений. В отличие от других сезонов осадки летом 2005 г. имели меньшую минерализацию, в составе взвесей преобладали глинистые минералы.

Выводы. Атмосферные осадки Второй гряды Крымских гор по химическому составу отвечают осадкам, характерным для континентальных районов. По кислотности осадки относятся к почти нейтральным, что характерно для незагрязненных атмосферных вод. Преобладающими ионами являются гидрокарбонаты и кальций, средняя минерализация составляет 40 мг/л. На один га территории Восточной части Бахчисарайского района в течение года с атмосферными осадками выпадает около 250 кг химических веществ. Все макрокомпоненты хорошо коррелируются с минерализацией, но наибольшие коэффициенты корреляции имеют катионы жесткости и гидрокарбонаты.

Согласно расчетам Cl^- и Na^+ в составе летних дождевых осадков имеют преимущественно морское происхождение. Вклад морской составляющей в химический состав атмосферных осадков около 20%. В данной местности наиболее явным признаком преобладания континентального влияния на химический состав осадков являются повышенная концентрация SO_4^{2-} .

Довольно большое количество Ca^{2+} и HCO_3^- может быть следствием выбросов цементного комбината, однако исследования показали, что в основном данные ионы, обычно, имеют почвенный генезис.

Ионы в составе атмосферных осадков на 80–90% имеют континентальное происхождение, источники поступления HCO_3^- , Ca^{2+} , K^+ и значительной части Mg^{2+} и SO_4^{2-} — почвы и горные породы (часто это частички карбонатных пород).

При изучении соотношений между ионами металлов в пробах атмосферных осадков, по сравнению с аналогичными соотношениями в земной коре (при опорных элементах — Al, Fe, Sc и Si) выявлено, что атмосфера в д. Трудолюбовке тяжелыми металлами не загрязнена. Антропогенное загрязнение тяжелыми металлами отсутствует (во всех пробах EF_{Al} около 1). В 2010 г. отмечены незначительные содержания ртути антропогенного происхождения. Частный характер имеют повышенные значения некоторых микрокомпонентов (Cu, Zn, Ni, Rb, Ti, Fe).

При анализе роли направлений перемещения воздушных масс, приносящих осадки, выявлено, что с северо-восточными ветрами связаны более минерализованные осадки. Изучены индексы насыщения минеральных компонентов в составе атмосферных осадков: ветры ССВ румбов несут почвенную пыль, богатую железистыми минералами, ветры восточных направлений — глинистыми частицами.

В зимний период приземной слой атмосферы изучаемой территории лучше проветривается и если учесть, что все исследования проводились в летний период, когда возможны застойные явления в атмосфере, то можно заключить, что благодаря розе ветров приземной слой атмосферы в изучаемом районе имеет устойчивую экологически благоприятную обстановку.

Литература

1. Каюкова Е. П. Мезоклимат полигона Крымской геологической практики и современные тенденции его изменения // Вестн. С.-Петерб. ун-та. Сер. 7, 2010. Вып. 4. С. 32–46.
2. Никаноров А. М. Гидрохимия. СПб.: Гидрометеоздат, 2001. 444 с.
3. Матвеев А. А., Башмакова О. И. Химический состав атмосферных осадков некоторых районов СССР // Гидрохимические материалы. 1966. Т. 42. С. 3–17.
4. *Pilson Michael E. Q.* An Introduction to the Chemistry of the Sea. Upper Saddle River NJ: Prentice Hall, 1998. 431 p.
5. Ивлев Л. С., Довгалюк Ю. А. Физика атмосферных аэрозольных систем. СПб.: НИИХ СПбГУ, 1999. 194 с.
6. *Duce R. A., Hoffman E. J.* Chemical fractionation at the air/sea interface. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1976, Vol. 4. P. 187–228.
7. *Chester R., Nimmo M., Murphy K. J. T., Nicholas E.* (1990), Atmospheric trace metals transported to the western Mediterranean: data from a station on Cap Ferrat. In: Second EROS 2000 Workshop, Blanes, Spain. P. 597–612.
8. *Zhang M., Wang S., Wu F., Yuan X., Zhang Y.* (2006). Chemical Compositions of Wet Precipitation and Anthropogenic Influences at a Developing Urban Site in Southeastern China. Atmos. Res. 84. P. 311–322.
9. *Riley J. P., Chester R.* Introduction to Marine Chemistry. Academic Press, London; New York, 1971. 465 p.
10. *Duce R. A., Hoffman E. J.* Chemical fractionation at the air/sea interface. Annual Review of Earth and Planetary Sciences, 1976, Vol. 4. P. 187–228.
11. *Kulshrestha U. C., Sarkar A. K., Srivastava S. S., Parashar D. C.* Investigation into atmospheric deposition through precipitation studies at New Delhi (India). Atmospheric Environment, 1996, 30 (24). P. 4149–4154.
12. *Зверев В. П.* Вода в земле. М.: Научный мир, 2009. С. 251.
13. *Полькин В. В., Голобокова Л. П., Погодаева Т. В., Козлов В. С., Коробов В. Б., Лисицын А. П., Панченко М. В., Пескова М. А., Ходжер Т. В., Шевченко В. П.* Состав аэрозолей приземного слоя атмосферы над Белым морем во второй половине августа 2003 и 2004 гг. // Фундаментальные исследования океанов и морей / Гл. ред. Н. П. Лаверов. Кн. 2. М.: Наука, 2006. С. 413–439.
14. *Виноградов А. П.* Средние содержания химических элементов в главных типах изверженных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555–571.
15. *Das R., Das S. N., Misra V. N.* Chemical composition of rainwater and dustfall at Bhubaneswar in the east coast of India. Atmospheric Environment, 2005, 39. P. 5908–5916.
16. *Кобечинская В. Г., Коробейников А. Л., Отурина И. П.* Динамика изменения качества воды и атмосферного воздуха в экосистемах Крыма. Культура народов Причерноморья. Т. 3. <http://www.crimea.edu/internet/Education/culture/> (дата обращения: 15 февраля 2011 г.)
17. *Хоботова Э. Б., Уханева М. И., Семенович Т. А., Махова О. Г., Пантелеева Н. М.* Определение химического и дисперсного составов цементной пыли. Коммунальное хозяйство городов // Научно-технический сборник № 61. Харьков, 2004. С. 119–123.
18. <http://rp5.ru>; <http://meteo.infospace.ru> (дата обращения: 3 декабря 2010 г.).
19. *Безруков Ю. Ф.* Экологические проблемы Крыма. Симферополь, 1997. Сайт Таврического национального университета им. В. И. Вернадского, <http://www.tnu.in.ua/> (дата обращения: 10 февраля 2011 г.)

Статья поступила в редакцию 22 марта 2011 г..