

УДК 551.510.42

## ОСОБЕННОСТИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ НА ЮГЕ ДАЛЬНЕГО ВОСТОКА<sup>1</sup>

© 2008 г. В. А. Чудаева\*, О. В. Чудаев\*\*, С. Г. Юрченко\*

\*Тихоокеанский институт географии Дальневосточного отделения Российской академии наук  
699945 Владивосток, ул. Радио, 7

\*\*Дальневосточный геологический институт Дальневосточного отделения Российской академии наук  
690022 Владивосток, просп. 100-летия Владивостока, 159

Поступила в редакцию 31.08.2006 г.

Рассмотрено распределение макро- и микроэлементов в атмосферных осадках в растворенной и взвешенной форме (твердом остатке). Оценен вклад основных источников поступления вещества в атмосферные осадки на рассматриваемой территории.

Формирование химического состава атмосферных осадков на Дальнем Востоке связано с влиянием как морских, так и континентальных воздушных масс. Соотношение континентальной и океанической составляющих изменяется в зависимости от сезона и удаленности от побережья. Муссонный климат определяет в теплое время года основное поступление воздушных масс с океана, а в холодное – преимущественно с континента. Обширные лесовые пустыни Северного Китая и Монголии определяют значительную запыленность атмосферы азиатскими лессами, которые идентифицированы даже на Японских о-вах (по изотопному соотношению  $^{87}\text{Sr}/^{86}\text{Sr}$ ) [33, 34]. В Приморье они неоднократно фиксировались в феврале–апреле в виде оранжевого снега. Лесовая пыль определяет повышенную мутность и влияет на химический состав атмосферных осадков, прежде всего снега.

Определенная роль в изменении состава атмосферных осадков принадлежит антропогенному воздействию и, прежде всего, влиянию промышленных центров юга Дальнего Востока. В результате активной вулканической деятельности на Курильских о-вах в атмосферу выносятся газо-пылевая составляющая вулканических эксгаляций, которая вымывается в этих районах атмосферными осадками. Атмосферный (стратосферный) перенос элементов вулканического происхождения на дальние расстояния также имеет место.

Наиболее подробно состав атмосферных осадков (снега, дождей, аэрозолей) в Приморье был рассмотрен в [3–7], где кроме общего химического состава исследовано распределение группы микроэлементов, прежде всего в районе горнопромышленного техногенеза.

Установлено, что в этих условиях происходит трансформация состава из преимущественно хлоридно-натриевого в сернокислотный с преобладающим содержанием  $\text{SO}_4^{2-}$  и  $\text{H}^+$ . Преобладающее воздействие глобальных и/или региональных антропогенных источников (в основном пыли) зимой нивелирует сернокислотное техногенное влияние. Автором [5] рассчитано годовое поступление основных микроэлементов-трассеров Pb, Zn, Cd, Cu, Fe, Mn из атмосферы в виде растворимых, нерастворимых и сухих выпадений в техногенном ареале и регионально-фоновых условиях, а также установлены формы указанных микроэлементов в сухих остатках в импактной зоне и на удалении от источника загрязнения.

Менее детально состав дождевых и снеговых вод Приморья был рассмотрен в [11–15], где в частности приведены сведения по распределению ряда элементов (Ca, K, Mg, Na, Al, Mn, Fe, Ni, Zn, Cu, Pb, Cd) в твердом веществе снега, в том числе окрашенного в 2002 г. (растворенная форма элементов в снеге представлена ограниченно).

Сведения [9, 10; 18–20; 25, 26] по составу атмосферных осадков в Хабаровском крае позволяют судить о значительной изменчивости их макро состава в Приамурье, заметном влиянии лесных пожаров на состав снеговых вод, прежде всего, на содержание биогенных элементов. Результаты площадной съемки снежного покрова, использованные для индикации загрязнения отдельных районов макро- и микроэлементами (Cd, Pb, Cu, Ni, Co, Zn, Fe, Mn) свидетельствуют о существенном загрязнении промышленных районов по сравнению с заповедными территориями. Данные по динамике состава дождей на нескольких метеостанциях Дальнего Востока, опубликованы в [2], а по составу основных ионов в дождях – в [8].

<sup>1</sup> Работа выполнена при финансовой поддержке ДВО РАН (проекты 06-1-ОНЗ-117, 06-1-П16-069).

Сложность формирования состава атмосферных осадков, и в частности снега, сроки отбора проб после выпадения снега, использование фильтрованных или не фильтрованных проб нередко обуславливает противоречивые или плохо сопоставимые результаты исследований разных авторов. Микроэлементный состав атмосферных осадков рассматривается, как правило, ограниченно, что обусловлено, прежде всего, недостаточной чувствительностью аналитических методов при низкой минерализации вод.

В данной статье наряду с общим химическим составом впервые рассматриваются закономерности распределения широкого круга микроэлементов в атмосферных осадках (дожде и снеге) на территории юга Дальнего Востока как в растворенной так и взвешенной форме (твердой остаточной части аэрозолей), а также рассчитывается участие терригенной, морской и прочих составляющих в атмосферной миграции элементов.

#### МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Атмосферные осадки были собраны авторами или при их участии на разных территориях (рис. 1). Дождевые воды собирались в Приморском крае (в основном на окраине и в пригородной зоне г. Владивостока), юге о-ва Сахалин, где велико влияние морских воздушных масс на состав осадков и о-вах Курильских гряды (Кунашире, Парамушире, Итуруп), где наряду с морским возможно влияние вулканических эксгаляций в атмосферу.

Отбор дождевых вод проводился в теплое время года (апрель–октябрь) в 2001–2005 гг. Пункты отбора проб не являлись строго стационарными за исключением окраин городов Владивостока (22 пробы) и Южно-Сахалинска (12 проб). Частично отбор проводился в процессе экспедиционных работ на удалении от основных источников загрязнения и определялся доступностью территории и возможностью предварительной обработки проб сразу после отбора. Пробы дождевых вод, как правило, собирались в полиэтиленовый водосборник и полиэтиленовую посуду. Сразу после отбора пробы фильтровались через мембранные фильтры 0.45 мкм, замерялись рН,  $\text{HCO}_3^-$ , электропроводность.

Отбор снеговых проб осуществлялся в холодное время года (декабрь–март). Пробы свежевыпавшего снега были отобраны в 2004 г. в Приморье (около китайской границы и в центральных районах), в городах Владивостоке и Спасске (районах повышенного загрязнения), а также в заповеднике Кедровая падь. Выборочный отбор проводился в 2001–2003 и 2005 гг. Кроме того, были отобраны пробы снега в Хабаровском крае недалеко от побережья Татарского прол., а также в бассейне р. Шивки и на границе Хабаровского края и Амурской обл. (в ос-

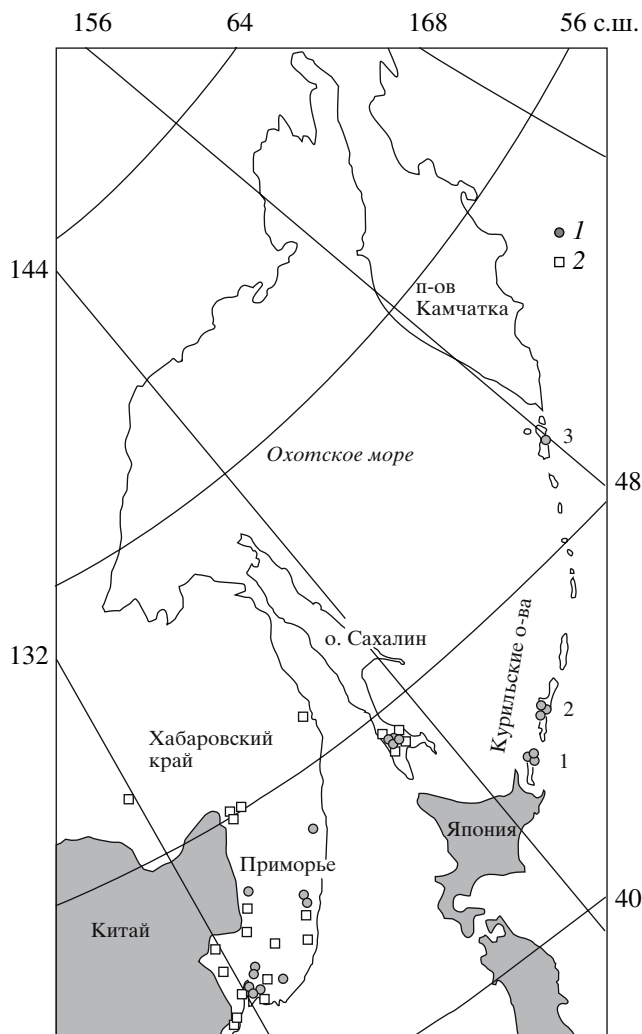


Рис. 1. Схема отбора дождевых 1 и снеговых 2 проб.

новном в 2004, три пробы – в 2003 г.). На юге о. Сахалин отбор снега проводился с 2–3 горизонтов наиболее обильных снегопадов 13 и 23 января и 12 марта 2004 г. В основном пробы были отобраны в районах, свободных от локального загрязнения, за исключением г. Южно-Сахалинска, Холмского перевала и пос. Синегорский, где были отмечены его повышенные значения. Пробы снега до 10 кг отбирались в новые полиэтиленовые мешки, растапливались и аналогично дождевым сразу фильтровались через мембранные фильтры 0.45 мкм с замером рН,  $\text{HCO}_3^-$ , электропроводности.

Определение основных ионов в атмосферных осадках проводилось стандартными колориметрическими методами, ионной хроматографией и пламенным атомно-абсорбционным методом. Фильтры с твердой фазой дождевой и снеговой воды после просушивания и взвешивания растворялись смесью сильных кислот, после чего в них проводилось определение химических элементов. Опреде-

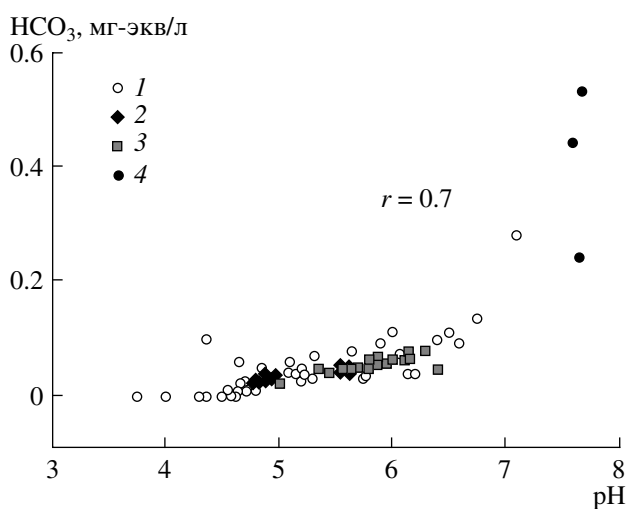
**Таблица 1.** Содержание твердого остатка (мутности) и минерализации (суммы основных ионов), мг/л, в атмосферных осадках юга Дальнего Востока (здесь и в табл. 2–4 числитель – пределы изменения, знаменатель – среднее значение, в скобках – число проб, прочерк – отсутствие данных)

Регион	Мутность		Минерализация	
	дождь	снег	дождь	снег
Приморье	$\frac{0.6-25.3}{7.0(10)}$	$\frac{1.3-96.5^*}{29.9(39)}$	$\frac{2.3-24.8}{8.46(26)}$	$\frac{0.9-49.1}{10.8(52)}$
Сахалин	$\frac{0.8-5.9}{3.4(2)}$	$\frac{1.0-36.3}{4.7(18)}$	$\frac{3.1-31.1}{11.3(11)}$	$\frac{4.7-28.9}{10.9(18)}$
Курилы	$\frac{1.0-14.8}{6.1(8)}$	–	$\frac{8.1-61.1}{27.6(9)}$	–
Хабаровский край	–	$\frac{3.2-36.4}{19.1(8)}$	–	$\frac{5.9-9.9}{7.2(8)}$
В целом	$\frac{0.6-25.3}{6.3(20)}$	$\frac{1.0-96.5}{21.6(65)}$	$\frac{2.3-61.6}{13.0(46)}$	$\frac{0.9-49.1}{10.5(78)}$

\* За исключением окрашенного снега 2002 г. (>1 г/л).

ление микроэлементов в растворенной и твердой фазах атмосферных выпадений проводилось методом ICP-MS.

При сопоставлении результатов были использованы средние значения для отдельных регионов. Независимо по Al литосферы и Na морской воды в растворенной и суммарной (раствор и взвесь) формах дождевых и снеговых вод были рассчитаны усредненные значения терригенной и морской доли того или иного элемента.



**Рис. 2.** Соотношение pH и концентраций  $\text{HCO}_3^-$  в снеговых пробах. 1 – Приморье, 2 – Хабаровский край, 3 – о. Сахалин, 4 – окрашенный снег.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Дождевые воды имели невысокую минерализацию, составлявшую единицы в отдельных случаях >20 мг/л (Владивосток, Южно-Сахалинск) (табл. 1). Повышенная минерализация была отмечена на Курильских о-вах, (район fumarольного поля вулкана Баранского), которая вероятно связана с дополнительным растворением fumarольных газов и более заметным влиянием морских аэрозолей. Тот же порядок имели величины минерализации снеговых вод (табл. 1).

Мутность снеговых вод в целом заметно выше, чем дождевых. При этом на о. Сахалин она ниже, чем в других районах благодаря обильным снегопадам (табл. 1). Максимальное содержание взвесей 1.5 г/л было отмечено в пробах окрашенного снега в 2002 г.

Величины pH как дождевых, так и снеговых вод редко превышали 6 (табл. 2), что соответствует данным [3, 5] для близлежащих районов и [29, 31, 36, 38] для других районов мира с гумидным климатом. Даже для о. Фуругельма (зал. Петра Великого, Японское море) [4] значение pH не превышало 5. Полученные значения pH атмосферных осадков находились в пределах 5–6 и лишь в двух пробах дождевых вод собранных в пределах городов Владивостока и Южно-Сахалинска и имеющих повышенное содержание карбонатов и повышенное значение твердой фракции (когда щелочная пыль нейтрализует исходную кислотность)  $\text{pH} > 7$ . Это характерно и для сельскохозяйственных районов [37]. Для снеговых вод более высокие значения pH были установлены в окрашенном снеге (7.68 в 2002 и 6.15 в 2004 гг.), что также характерно для атмосферных осадков сухих континентальных регионов.

Были отмечены и относительно низкие величины pH атмосферных осадков (немного >4, а для одной из проб снега еще ниже). Различия величин pH в пробах снега хорошо коррелируют с содержанием  $\text{HCO}_3^-$  (рис. 2). Все формы  $\text{HCO}_3^-$  и  $\text{CO}_3^{2-}$  приведены к  $\text{HCO}_3^-$ . Для дождей такой явной зависимости не обнаружено. Вероятно, наряду с карбонатной зоной составляющей здесь более заметную роль играют морские соли (прежде всего, хлориды щелочных металлов  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$ ), биогенные компоненты ( $\text{CO}_2$ ,  $\text{NO}_3^-$ ,  $\text{NH}_4^+$  и др.), гуминовые и фульвокислоты, определяющие конечное значение pH дождевой воды. Концентрации ионов во влаге дождя и снега могут существенно изменяться во времени, вместе с тем усредненные их значения достаточно близки (табл. 2).

Несмотря на относительно небольшое удаление от побережья пунктов отбора проб в Приморье и на Сахалине для основных анионов атмосферных осадков характерен в основном смешанный состав, в котором нередко преобладает карбонатный ион.

Таблица 2. Значения pH и концентрации основных ионов в атмосферных осадках, мг/л

Показатель	Вид осадков	Регион				В целом
		Приморье	Сахалин	Курилы	Хабаровский край	
pH	Дождь	$\frac{4.2-7.5}{5.2(33)}$	$\frac{4.6-7.1}{5.9(13)}$	$\frac{4.6-5.8}{5.3(9)}$	–	$\frac{4.2-7.5}{5.3(55)}$
	Снег	$\frac{3.8-7.7}{5.4(53)}$	$\frac{5.0-6.4}{5.9(18)}$	–	$\frac{3.7-5.6}{4.7(8)}$	$\frac{3.7-7.7}{5.4(79)}$
HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	Дождь	$\frac{0-12.7}{2.4(31)}$	$\frac{0.5-11.0}{5.3(11)}$	$\frac{0.5-9.8}{4.6(9)}$	–	$\frac{0-12.7}{3.4(51)}$
	Снег	$\frac{0-32.5}{3.8(53)}$	$\frac{1.5-4.9}{3.4(18)}$	–	$\frac{0-2.9}{1.4(8)}$	$\frac{0-32.5}{3.5(79)}$
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Дождь	$\frac{0.2-15.8}{4.3(32)}$	$\frac{0.4-13.5}{3.3(11)}$	$\frac{0.7-16.7}{6.4(9)}$	–	$\frac{0.2-16.7}{4.4(52)}$
	Снег	$\frac{0.2-34.5}{4.3(53)}$	$\frac{0.4-7.6}{1.5(18)}$	–	$\frac{0.33-7.1}{3.3(7)}$	$\frac{0.2-34.5}{3.52(79)}$
Cl <sup>-</sup>	Дождь	$\frac{0.03-9.1}{2.5(31)}$	$\frac{0.4-3.5}{1.1(11)}$	$\frac{0.6-26.5}{9.7(9)}$	–	$\frac{0.03-26.5}{3.5(51)}$
	Снег	$\frac{0.12-12.5}{1.9(53)}$	$\frac{0.42-12.9}{3.2(18)}$	–	$\frac{0.27-2.3}{1.2(8)}$	$\frac{0.12-12.9}{2.1(79)}$
Ca <sup>2+</sup>	Дождь	$\frac{0.02-7.2}{0.9(39)}$	$\frac{0.26-2.6}{0.7(12)}$	$\frac{0.01-1}{0.26(9)}$	–	$\frac{0.01-7.2}{0.7(60)}$
	Снег	$\frac{0.05-11.0}{1.7(53)}$	$\frac{0.08-0.38}{0.22(18)}$	–	$\frac{0.12-2.0}{0.8(8)}$	$\frac{0.05-11.0}{1.3(79)}$
Mg <sup>2+</sup>	Дождь	$\frac{0.01-0.8}{0.17(39)}$	$\frac{0.03-0.6}{0.14(12)}$	$\frac{0.01-1.4}{0.46(9)}$	–	$\frac{0.01-1.4}{0.2(60)}$
	Снег	$\frac{0.02-1.4}{0.4(53)}$	$\frac{0.06-0.8}{0.3(18)}$	–	$\frac{0.09-0.3}{0.15(8)}$	$\frac{0.02-3.3}{0.4(79)}$
Na <sup>+</sup>	Дождь	$\frac{0.09-4.9}{0.9(39)}$	$\frac{0.12-7.0}{1.1(12)}$	$\frac{0.07-12}{4.3(9)}$	–	$\frac{0.07-12}{1.5(60)}$
	Снег	$\frac{0.06-6.7}{1.5(52)}$	$\frac{0.26-7.1}{2.0(18)}$	–	$\frac{0.1-1.9}{0.45(8)}$	$\frac{0.06-7.2}{1.5(78)}$
K <sup>+</sup>	Дождь	$\frac{0.001-3.5}{0.5(39)}$	$\frac{0.05-1.95}{0.38(12)}$	$\frac{0.02-4.6}{1.83(9)}$	–	$\frac{0.001-4.6}{0.67(60)}$
	Снег	$\frac{0.04-2.8}{0.48(52)}$	$\frac{0.06-1.4}{0.2(18)}$	–	$\frac{0.1-0.46}{0.24(8)}$	$\frac{0.02-2.8}{0.4(78)}$

Дожди над Курильскими о-вами преимущественно хлоридные (рис. 3). В катионном составе дождевых вод как в Приморье, так и на юге Сахалина чаще отмечается смешанный Na<sup>+</sup>–Ca<sup>2+</sup>-состав, что соответствует данным [4, 9, 11], приведенным к % – экв форме. На Курильских о-вах преобладает Na<sup>+</sup>, указывая на более заметное присутствие морских солей.

Для снеговых вод характерен в основном смешанный анионный состав с преобладанием сульфат-иона в районах антропогенного загрязнения (г. Владивосток). В катионном составе сахалинских проб наблюдается смещение в сторону Na<sup>+</sup> и K<sup>+</sup> (рис. 3). Его содержание в снеге на Сахалине в целом выше, чем в Приморье. В Хабаровском крае повышенное содержание Na<sup>+</sup> отмечено лишь на побережье Татарского пролива.

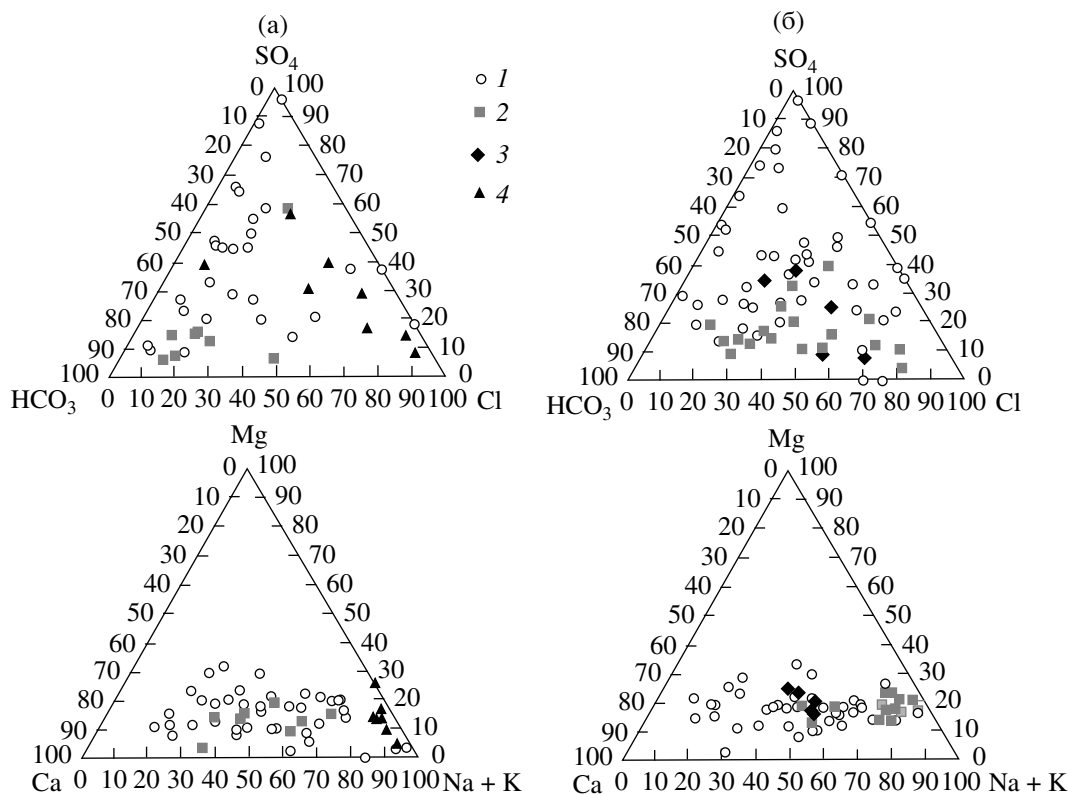


Рис. 3. Соотношение основных ионов, %-экв., в пробах дождя (а) и снега (б). 1 – Приморье, 2 – о. Сахалин, 3 – Курильские о-ва, 4 – Хабаровский край.

#### Микроэлементы (растворенная форма)

Большее количество микроэлементов было впервые определено в атмосферных осадках Дальнего Востока. Вариации для большинства рассмотренных микроэлементов даны в табл. 3, 4. Колебания значений микроэлементов, содержащихся в атмосферных осадках, в пределах одного района значительны. Тем не менее, прослеживаются некоторые закономерности их распределения между районами.

**Дождь.** В Приморье отмечается повышенное содержание Zn, Sr, Ba, Mo, Li, Al, V, Cr, Mn, Ni, Cu в дождях (табл. 3). Наиболее высокие концентрации отмечены в пробах, собранных на окраине г. Владивостока. Увеличение содержания большинства этих элементов к югу Приморского края было отмечено ранее [24]. В ряде проб дождевой воды, собранных на окраине г. Южно-Сахалинска найдены повышенные концентрации Zn, Rb, Sr, Ba, Pb, Mo, Be, Sc. Близкие значения халькофильных элементов были найдены в дождях Приморья за пределами зоны наиболее интенсивного промышленного загрязнения [5]. В обзорах по содержанию Pb, Hg, As, Cd в атмосферных осадках приводятся данные с большим разбросом концентраций микроэлементов для разных регионов мира, относимых к фоновым [1, 22, 27]. Высокие

значения Cu, Pb, Zn, Ni в атмосферных осадках на урбанизированных территориях, составляющие десятки мкг/л, приводятся в [32, 35].

Дожди на Курильских о-вах практически не подвержены антропогенному влиянию. Здесь наряду с морским заметное влияние могут оказывать вулканические эксгаляции, поэтому содержание микроэлементов в дождях для каждого из островов имеет свою специфику. Наиболее высокие концентрации As, Zn, Cd, Cs были отмечены на Кунашире, Be – на Итурупе, Mo, V, Cr, Co, Ni, Cu, Mn, Zn, Sb, Al – на Парамушире.

Таким образом, повышенное содержание тех или иных микроэлементов в дождевой воде Курильских о-вов можно связать в первую очередь с влиянием активной фумарольной деятельности в этом регионе. Отмечено высокое содержание указанных элементов в гидротермах на Курильских о-вах [23, 30], что говорит об их интенсивном поступлении с глубины на земную поверхность.

**Снег.** Повышенные концентрации многих микроэлементов (Al, Mn, Fe, Ni, Cd, Cu, Zn, Pb) в дождевых водах и растворенной части снеговых характерны также для континентальных районов юга Дальнего Востока (табл. 4). Это связано как с континентальным переносом (прежде всего из Китая

**Таблица 3.** Содержание растворенных микроэлементов, мкг/л, в пробах дождевой воды (здесь и в табл. 4 *n* – число проб)

Элемент	Приморье ( <i>n</i> = 34)	Сахалин ( <i>n</i> = 12)	Курильские о-ва		
			Итуруп ( <i>n</i> = 5)	Кунашир ( <i>n</i> = 3)	Парамушир ( <i>n</i> = 1)
Sr	$\frac{0.3-51.2}{7.1}$	$\frac{0.7-25.4}{6.0}$	$\frac{0.14-11.2}{3.8}$	$\frac{4.1-12}{7.6}$	17.3
Ba	$\frac{0.3-335}{17.1}$	$\frac{0.7-14.9}{6.1}$	$\frac{0.15-4.9}{1.9}$	$\frac{1.1-9.3}{6.6}$	11.1
Li	$\frac{0.02-1.9}{0.42}$	$\frac{0.01-0.47}{0.34}$	$\frac{0.04-0.56}{0.21}$	$\frac{0.27-0.92}{0.59}$	1.11
Rb	$\frac{0.1-4.5}{0.68}$	$\frac{0.06-18.1}{1.3}$	$\frac{0.03-1.7}{0.7}$	$\frac{0.77-1.4}{1.1}$	3.1
Cs	$\frac{0.01-0.2}{0.04}$	$\frac{<0.01-0.1}{0.016}$	$\frac{<0.01-0.1}{0.02}$	$\frac{0.1-0.17}{0.14}$	0.05
Al	$\frac{0.6-137.6}{24.0}$	$\frac{0.2-67}{13.1}$	$\frac{0.8-22.3}{8.31}$	$\frac{<1-19.3}{8.4}$	114.7
Ga	$\frac{0.03-2.3}{0.61}$	$\frac{0.07-1.2}{0.48}$	$\frac{0.01-0.3}{0.11}$	$\frac{<0.1-1.1}{0.65}$	0.96
Cr	$\frac{0.03-2.9}{0.52}$	$\frac{0.07-1.3}{0.24}$	$\frac{0.03-0.8}{0.28}$	$\frac{0.07-1.6}{0.56}$	2.6
V	$\frac{0.32-4.4}{0.56}$	$\frac{0.15-0.5}{0.26}$	$\frac{0.03-0.4}{0.15}$	$\frac{0.31-0.7}{0.63}$	1.99
Mo	$\frac{0.01-6.9}{1.2}$	$\frac{0.3-6.7}{0.8}$	$\frac{0.01-0.1}{0.07}$	$\frac{0.22-0.32}{0.27}$	0.64
Mn	$\frac{0.05-29.7}{7.2}$	$\frac{0.5-14.2}{5.3}$	$\frac{0.5-8.4}{4.2}$	$\frac{9.0-11.7}{10.1}$	23.0
Fe	<0.2–51.1	<0.2–36.2	$\frac{25-132}{48}$	$\frac{6.1-8.4}{7.2}$	24.2
Co	$\frac{<0.01-0.2}{0.12}$	$\frac{<0.01-0.3}{0.11}$	$\frac{0.002-0.04}{0.017}$	$\frac{0.01-0.02}{0.016}$	0.45
Ni	$\frac{0.09-8.2}{2.5}$	$\frac{0.1-2.4}{0.69}$	$\frac{0.04-3.3}{1.2}$	$\frac{0.5-6.0}{3.0}$	14.3
Cu	$\frac{0.05-22.0}{4.8}$	$\frac{0.13-3.6}{1.3}$	$\frac{0.3-24.1}{9.8}$	$\frac{3.0-68.7}{31.6}$	131.9
Zn	$\frac{2.0-154}{36.8}$	$\frac{4.4-65.6}{21.6}$	$\frac{8.2-55.1}{29.0}$	$\frac{13.1-288}{113.0}$	123.8
Cd	$\frac{0.011-0.9}{0.24}$	$\frac{0.06-0.19}{0.08}$	$\frac{0.02-0.98}{0.31}$	$\frac{0.53-9.43}{3.4}$	1.38
Pb	$\frac{0.003-3.3}{0.69}$	$\frac{0.01-3.0}{0.56}$	$\frac{0.001-0.6}{0.17}$	$\frac{0.05-0.67}{0.31}$	0.87
Bi	$\frac{0.016-0.2}{0.10}$	$\frac{0.08-0.11}{0.09}$	$\frac{0.047-0.1}{0.07}$	$\frac{0.02-0.2}{0.11}$	0.19
As	$\frac{0.17-3.0}{0.69}$	$\frac{0.16-1.7}{0.38}$	$\frac{0.28-1.5}{0.66}$	$\frac{3.15-12.2}{6.5}$	2.0
Sb	$\frac{0.02-1.8}{0.45}$	$\frac{0.3-1.4}{0.42}$	$\frac{0.06-1.2}{0.49}$	$\frac{0.2-0.8}{0.56}$	1.68

Таблица 4. Содержание растворенных микроэлементов, мкг/л, в пробах снега

Элемент	Приморье, чистые районы (n = 13)	Хабаровский край (n = 7)	Побережье Татарского прол. (n = 1)	Юг Сахалина (n = 18)	Города юга Приморья (n = 8)	Окрашенный снег (n = 3)
Sr	$\frac{0.36-8.6}{3.0}$	$\frac{3.3-7.2}{5.5}$	3.07	$\frac{1.0-6.6}{3.5}$	$\frac{3.2-35.0}{9.6}$	$\frac{5.4-36.1}{17.5}$
Ba	$\frac{0.05-12}{4.4}$	$\frac{3.2-8.2}{6.25}$	1.87	$\frac{0.3-6.2}{2.2}$	$\frac{2.7-11.7}{9.5}$	$\frac{4.5-9.4}{6.3}$
Li	$\frac{0.37-0.58}{0.46}$	$\frac{0.43-0.57}{0.52}$	0.41	$\frac{0.38-0.52}{0.44}$	$\frac{0.44-0.55}{0.51}$	$\frac{0.51-0.68}{0.58}$
Rb	$\frac{0.14-1.07}{0.37}$	$\frac{0.35-1.1}{0.79}$	0.22	$\frac{0.08-1.3}{0.23}$	$\frac{0.13-0.77}{0.34}$	$\frac{0.53-1.24}{0.8}$
Cs	$\frac{0.02-0.039}{0.014}$	$\frac{0.01-0.08}{0.05}$	0.004	$\frac{0.002-0.02}{0.006}$	$\frac{0.005-0.05}{0.024}$	$\frac{0.014-0.02}{0.016}$
Al	$\frac{0.9-72.1}{32.3}$	$\frac{15-64}{34.6}$	5.4	$\frac{0.5-28.7}{14.6}$	$\frac{2.9-85.0}{22.7}$	$\frac{20-25}{22.2}$
Ga	$\frac{0.02-1.2}{0.39}$	$\frac{0.2-0.84}{0.61}$	0.036	$\frac{0.01-0.5}{0.13}$	$\frac{0.3-3.5}{1.0}$	$\frac{0.4-0.7}{0.50}$
Cr	$\frac{0.002-0.2}{0.08}$	$\frac{0.03-1.2}{0.38}$	0.059	$\frac{0.02-0.3}{0.06}$	$\frac{0.02-0.3}{0.09}$	$\frac{0.03-0.2}{0.09}$
V	$\frac{0.2-0.44}{0.21}$	$\frac{0.32-0.8}{0.58}$	0.12	$\frac{0.17-0.7}{0.36}$	$\frac{0.47-2.1}{0.57}$	$\frac{0.62-1.0}{0.80}$
Mo	$\frac{0.016-0.3}{0.08}$	$\frac{0.8-0.54}{0.22}$	0.06	$\frac{0.005-0.5}{0.08}$	$\frac{0.05-0.3}{0.13}$	$\frac{0.08-0.44}{0.29}$
Mn	$\frac{2.8-29}{12.7}$	$\frac{7.6-20.6}{14.4}$	8.2	$\frac{0.7-13.1}{3.5}$	$\frac{3.1-16.4}{9.1}$	$\frac{0.9-23.8}{10.2}$
Fe	$\frac{2.2-37.4}{11.8}$	$\frac{3.2-31}{17.4}$	2.7	$\frac{2.1-9.7}{3.3}$	$\frac{3.0-137.4}{34.9}$	$\frac{3-17.2}{10.1}$
Co	$\frac{0.01-0.3}{0.14}$	$\frac{0.17-0.2}{0.18}$	0.11	$\frac{0.08-0.2}{0.10}$	$\frac{0.14-0.3}{0.17}$	$\frac{0.12-0.2}{0.15}$
Ni	$\frac{0.03-1.1}{0.28}$	$\frac{0.03-0.6}{0.26}$	0.10	$\frac{0.02-1.7}{0.17}$	$\frac{0.1-1.64}{0.52}$	$\frac{0.18-1.2}{0.6}$
Cu	$\frac{0.12-2.0}{0.9}$	$\frac{0.31-2.4}{1.3}$	0.92	$\frac{0.06-2.2}{0.58}$	$\frac{0.11-2.5}{1.45}$	$\frac{0.6-26.1}{9.3}$
Zn	$\frac{0.8-41.2}{10.8}$	$\frac{8.0-35.8}{23.2}$	5.19	$\frac{2.2-37.0}{9.8}$	$\frac{6.0-60.2}{15.4}$	$\frac{4.1-8.3}{6.02}$
Cd	$\frac{0.03-0.86}{0.09}$	$\frac{0.18-1.37}{0.51}$	0.12	$\frac{0.05-0.6}{0.12}$	$\frac{0.05-0.3}{0.12}$	$\frac{0.12-0.16}{0.14}$
Pb	$\frac{0.02-2.7}{0.76}$	$\frac{0.14-2.24}{0.97}$	0.39	$\frac{0.018-1.3}{0.18}$	$\frac{0.02-2.6}{0.78}$	$\frac{0.03-0.31}{0.17}$
Bi	$\frac{0.017-0.04}{0.024}$	$\frac{0.02-0.08}{0.05}$	0.016	$\frac{0.016-0.02}{0.017}$	$\frac{0.016-0.04}{0.027}$	$\frac{0.02-0.15}{0.062}$
As	$\frac{0.03-1.7}{0.47}$	$\frac{0.58-1.6}{0.88}$	0.23	$\frac{0.16-0.7}{0.33}$	$\frac{0.06-1.2}{0.48}$	$\frac{0.6-1.8}{1.16}$
Sb	$\frac{0.02-0.3}{0.13}$	$\frac{0.1-0.26}{0.14}$	0.075	$\frac{0.05-0.2}{0.081}$	$\frac{0.02-0.3}{0.11}$	$\frac{0.1-0.4}{0.24}$

и Монголии), так и с более заметным локальным загрязнением этого района.

Особенности континентального переноса веществ лучше всего прослеживаются на окрашенном снеге, периодически выпадающем на территории Приморского края. В пробах снега, отобранных 09 апреля 2002 г. на окраине Владивостока и 25 февраля 2004 г. в заповеднике “Кедровая падь”, были обнаружены близкие концентрации Br, I, V, Ga, As, Sr, Li, Rb, Cs, Tl, что указывает на химическую специфичность “оранжевого снега”. Отношение  $\text{Br}^-/\text{Na}^+$  и  $\text{Br}^-/\text{Cl}^-$  в снеговой воде окрашенной пробы 2002 г. на порядок превышало величину, характерную для морской воды, указывая на аридный источник выноса веществ в атмосферу

$\text{Br}^-/\text{Na}^+$  1000 (окрашенный снег) – 25.8;

$\text{Br}^-/\text{Na}^+$  1000 (морская вода) – 6.4;

$\text{Br}^-/\text{Cl}^-$  1000 (окрашенный снег) – 43.8;

$\text{Br}^-/\text{Cl}^-$  1000 (морская вода) – 3.4.

Вместе с тем пробы обычного и слабо окрашенного снега, отобранные в заповеднике в течение одного сезона (10 и 25 февраля 2004 г.), заметно отличаются содержанием растворенных тяжелых металлов, Sb, As, Se, редких щелочных элементов (Li, Rb, Cs) и др., отражая большую зависимость химического состава снежной массы от условий ее формирования. Сходство распределения элементов в “оранжевом снеге” и пробах, отобранных в Хабаровском крае близ границы с северным Китаем, указывает на сходный источник переноса вещества с запада (из Китая и Монголии).

Исследования [15] “оранжевого снега” в 2002 г. также указывают на его особую континентальную специфику на основании соотношений  $\text{SO}_4^{2-}/\text{Cl}^-$ ;  $\text{Ca}^{2+}/\text{Cl}^-$ ;  $\text{Ca}^{2+}/\text{Mg}^{2+}$  и высокой мутности, а также отмечают повышенную бета-активность эоловой пыли и повышение  $^{137}\text{Cs}$ . Увеличение щелочности и содержания ионов  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{HCO}_3^-$  в окрашенном снеге (2002 г.) в южных районах Хабаровского края, примыкающих к Китаю, отмечалось в [25, 26].

Заметные различия по химическому составу имеют пробы снега отдельных снегопадов на Сахалине. Пробы снега после снегопада 13 января (7 проб) в сравнении с пробами после снегопада 23 января 2004 г. (9 проб) имеют более высокую хлоридную составляющую, почти в четыре раза больше Br, более высокие концентрации Ni, Cu, Zn, Cd, Pb Mn, Fe, Rb, Sr, Ba.

Влияние городов также проявляется в возрастании концентраций тех или иных специфических компонентов, поступающих в атмосферу с пылегазовыми выбросами. Снег, отобранный в пределах городов юга Приморья, характеризуется максимальным количеством растворенных микроэлементов, особенно Fe, Ni, Ga, Sr, Ba (табл. 4).

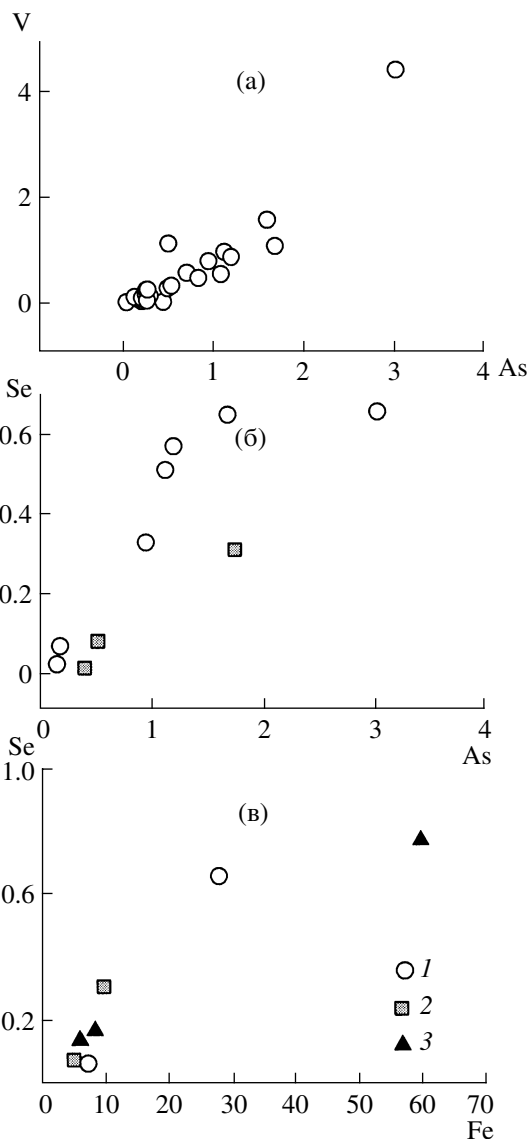


Рис. 4. Взаимосвязь V–As, Se–As, Se–Fe (а–в соответственно) в пробах дождя на юге Дальнего Востока, мкг/л. 1 – Приморье; 2 – Хабаровский край; 3 – Курильские о-ва.

В целом закономерности изменения соотношений микроэлементов в атмосферных осадках проявляются слабо из-за разнообразия их источников, концентраций и форм. Для отдельных регионов можно проследить некоторые взаимосвязи, в частности, концентрации V и As хорошо коррелирует в дождевых пробах Приморья (рис. 4а), что позволяет предположить их основной источник – сульфидные минералы. Содержание Se, несмотря на ограниченное число совместных определений, также обнаруживает положительную корреляцию с содержанием As и Fe (рис. 4б, в). Поскольку Se хорошо сорбируется Fe-окислами, не исключено, что он находится в фильтрованной фазе в виде тонких (<0.45 мкм) феррогидратов.



**Таблица 5.** Степень накопления элементов в твердом остатке атмосферных осадков относительно кларка в литосфере

Кратность	Дождь	Снег
>10	Ge, Cd, As	–
10–5	Mo, Pb	Pb, As, Ge
5–1	Cu, Fe, Zn, Ga, Li	Mo, Fe, Cd, Ga, Zn
1–0.5	Al, Se	Li, Be, Cs, Rb, Sr, Ba, Bi, Se
<0.5	K, Ba, Cs, V, Be, Mg, Na, Mn, Sc, Co, Bi, Rb, Sr, Ca	Cu, Ba, V, Al, Rb, Ni, Co, Sr, Sc, Mn, Na, Mg, Bi, Ca

### Взвешенная форма

Изучение состава твердого остатка атмосферных выпадений было проведено на более ограниченном материале (11–15 проб). Несмотря на относительно низкую мутность атмосферных осадков (за исключением окрашенного снега, табл. 1), содержание ряда микроэлементов в твердом аэрозольном остатке было достаточно высоким. В целом их значения заметно отличались от кларка (содержания в земной коре) (табл. 5). Накопление элементов во взвесах дождевых и снеговых вод по отношению к литосфере носит сходные черты: Ge, Cd, As, Mo, Pb  $\gg$  Ba, Sr, Rb, V, Bi, Mn (табл. 5). При этом в дождевом остатке элементы концентрируются несколько больше, что возможно связано с размерами нерастворенных аэрозольных частиц.

Рассчитанные ряды близко соответствуют коэффициенту обогащения (относительно литосферы) для атмосферных осадков северо-западной части Тихого океана [6], в порядке уменьшения: Cd–Pb–Zn–Cu–Mn–Ti–Al, что указывает на некоторые общие закономерности накопления элементов в атмосферных аэрозолях в глобальном масштабе.

На основании сопоставления величин концентраций элементов в растворенной и твердой фазах дождевых вод были построены ряды в порядке уменьшения роли твердой нерастворимой (или малорастворимой) фазы в их переносе с использованием значений, находившихся выше пределов обнаружения

для дождей Al (100–75%) > Fe, Cr, Ge, Pb, Sb (75–50%) > V, Ga, Li, Co, Y, Cs, Ag, As, Mo, Se (50–25%) > Mn, Ba, Ni, Mg, Cu, K, U, Sc, Be, Bi, Rb, Th (25–10%) > Cd, Sr, Zn, Ca, Na, Hg (<10%);

для снега Ge, Al, Cr, Fe (100–75%) > Pb, Cs, Ga (75–50%) > Ni, V, Rb, Ba, Tl, K, Li, Cu (50–25%) > Co, Y, As, Mo, Mn, Se, Sr, Sc, Na, Ca, Be (25–10%) > Sb, Zn, Cd, Hg (<10%).

Несмотря на различия в количестве и пространственном распределении проб атмосферных осадков, в целом эти ряды имеют сходные черты, указывающие на то, что Al, Fe, Cr, Ge, Pb слабо раство-

ряются в атмосферной влаге и концентрируются, прежде всего, в твердой части атмосферных осадков, а Cd, Zn, Sr, Ca, Na, Hg находятся в основном в растворенном состоянии. Это хорошо согласуется с данными по центральной Африке [31] и Иордании [28], что указывает на многие общие закономерности накопления элементов в системе раствор – аэрозоль. Похожие черты распределения элементов в растворе снеговой воды и твердой фазе прослеживаются и для района оз. Байкал [21].

### Основные источники химических элементов

По имеющимся данным была сделана попытка расчета участия основных составляющих в формировании атмосферных осадков на юге Дальнего Востока.

**Терригенная составляющая.** Принимая Al как элемент, подавляющее количество которого поступает с суши, его концентрация была использована для расчета осредненной континентальной (терригенной) составляющей ряда других элементов в атмосферных осадках. Были использованы отношения элементов к алюминию в земной коре (кларки элементов) и осредненные содержания элементов в дожде и снеге. Расчет был выполнен по формуле

$$\begin{aligned} & \text{терригенная доля элемента} = \\ & = Al_{\text{атм. осад.}} \times (\text{кларк элемента/кларк Al}). \end{aligned}$$

Как для растворенных так и для суммарных (растворенной и твердой) величин концентрации и получены осредненные значения для каждого расчетного элемента. Поскольку значения отношений кларк элемента/кларк Al для микроэлементов очень низки, а ошибка расчета при этом велика, формула использовалась лишь для элементов с относительно высокими концентрациями. В результате таких расчетов были получены ряды элементов по уменьшению доли, %, терригенной составляющей в растворенной фазе

для дождя Fe (65) > Mg (3.4) > K (3.3) > Mn (2.1) > Ca (1.9) > Sr (1.5) > Ba (1.3) > Na (1.0);

для снега Fe (88) > Mg (8) > Ba (7) > Mn (6) > Ca (5.5) > Sr (4.6) > K (4) > Na (2.5).

При использовании суммарных концентраций элементов

для дождя Fe (62) > Mn (61) > Ca (46) > Mg (39) > Ba (37) > Sr, K (28) > Na (19);

для снега Fe (83) > Ca (44) > Mg (42) > Mn (35) > Sr (31) > Ba (25) > K (22) > Na (20).

Последний подход кажется более правомерным, поскольку учитывает количество элемента, находящегося в единице объема атмосферных осадков. Однако он более трудоемкий, включает больше аналитических операций и соответственно погрешностей.

**Морская составляющая.** Как видно из приведенных рядов, Na<sup>+</sup> является элементом, в наименьшей

степени приносимым с континента. Поэтому был использован авторами как маркер морского влияния на атмосферные осадки и при расчете морской составляющей. Некоторые исследователи считают, что  $Cl^-$ , в значительном количестве поступающий в атмосферу с выбросами транспорта, нежелательно использовать в качестве морского маркера [36]. В расчете была использована разница между суммарным содержанием Na в атмосферных осадках и его терригенной составляющей: морская доля элемента =  $(Na_{атм.} - Na_{терриг. атм.}) \times (\text{содержание элемента в морской воде/содержание } Na^+ \text{ в морской воде})$ . Таким образом, была рассчитана доля, %, морского участия в миграции элементов в атмосферных осадках и получены соответствующие ряды по растворенной концентрации элементов

для дождя  $Cl (77) > Mg (68) > K (29) > Sr (26) > Ca (19) > SO_4 (18) > Mn (7) > HCO_3 (0.7) > Ba (0.5) > Fe (0.4)$  (ряд очень близок к тому, что был получен [36] для дождей Франции по максимальным значениям  $Cl, Na > Sr, K > SO_4 > Ca$ );

для снега  $Cl (82) > Mg (73) > SO_4 (32) > Sr (28) > Ca, K (23) > Mn (7) > HCO_3 (0.9) > Ba (0.2) > Fe (0.04)$ .

По суммарной концентрации элементов (растворенной и взвешенной)

для дождя  $Mg (56) > Ca (22), Sr (21) > K (15) > Mn (5) > Ba (0.2) > Fe (0.004)$ ;

для снега  $Mg (70) > Sr (27) > K (25) > Ca (22) > Mn (6) > Ba (0.2) > Fe (0.007)$ .

На основании изучения золотой взвеси над океаном установлено, что K, Cs, Rb, Cr, Zn, Cu, As, Sb, Hg поступают в морские аэрозоли с поверхностного слоя, более обогащенного микроэлементами в сравнении со средней морской водой [17]. Поэтому "морская" компонента в атмосферной миграции этих элементов может быть выше, чем рассчитанная на основании приведенных выше формул.

**Прочие составляющие.** На миграцию элементов в отдельных районах, прежде всего в приземном слое атмосферы, может влиять антропогенный фактор. Однако выделить количественно антропогенную долю в миграции отдельных элементов затруднительно, так как "фоновые" концентрации могут иметь большой диапазон значений [22, 27]. В данном случае получены большие вариации элементов в атмосферных осадках за пределами городов.

Доля микроэлементов вулканического происхождения в их атмосферной миграции также может быть большой, так как в газовой фазе вулканических извержений содержание Rb, Cs, Pb, Hg, Cu, Zn, Cd, As, Sb в десятки – десятки тысяч раз больше, чем в изливающейся лаве [16]. Их повышенные содержания, полученные авторами в единичных дождях Курильских о-вов, пока не позволяют достоверно рассчитать участие вулканической деятельности в формировании состава атмосферных выпадений рассматриваемого региона.

**Таблица 6.** Соотношение основных источников поступления элементов, %, в атмосферные осадки юга Дальнего Востока, рассчитанное по суммарным концентрациям в растворе и взвеси

Элемент	Источник поступления	Дождь	Снег
Na	Терригенный	19	20
	Морской	81	80
	Прочие	–	–
K	Терригенный	28	22
	Морской	15	25
	Прочие	57	53
Ca	Терригенный	46	44
	Морской	22	22
	Прочие	32	34
Mg	Терригенный	39	37
	Морской	56	63
	Прочие	5	–
Ba	Терригенный	37	25
	Морской	0.2	0.2
	Прочие	62.8	75
Sr	Терригенный	28	31
	Морской	21	27
	Прочие	49	42
Fe	Терригенный	62	83
	Морской	<0.01	0.01
	Прочие	38	17
Mn	Терригенный	61	35
	Морской	5	6
	Прочие	34	59

Важным источником, прежде всего, биофильных элементов может быть транспирация растений, что также немаловажно для юга Дальнего Востока, имеющего достаточно большие лесные площади.

Учитывая приведенные выше расчеты, можно вывести для группы элементов с относительно высокими концентрациями усредненные соотношения отдельных составляющих атмосферных осадков юга Дальнего Востока (табл. 6). Отмечается некоторый дисбаланс в соотношении источников поступления элементов ( $Mg^{2+} > 100\%$ ), так как расчет проводился независимыми методами, а усредненное содержание элементов в литосфере не вполне отражает их распределение в верхнем почвенном слое, являющемся основным источником поступления пыли с континента в атмосферу. В данном случае оба значения пропорционально уменьшены.

Доля "прочих" источников включает в себя вулкано-, био-, антропогенное и др. поступления в атмосферу. Например, высокая доля "прочих" источ-

ников  $K^+$  может быть обусловлена его высокой биофильностью и, соответственно, повышенным биогенным поступлением в атмосферные осадки.

### ВЫВОДЫ

Атмосферные осадки юга Дальнего Востока отличаются большим разнообразием как по макротак и по микроэлементному составу. Это связано с особенностями миграции отдельных элементов, различным соотношением континентальных, морских и других составляющих на разных участках и в разные периоды времени. Отмечаются некоторые региональные закономерности, обусловленные влиянием океана, определяющим повышение роли морских компонентов (прежде всего Na и Cl) в атмосферных осадках Сахалина, Курильских о-вов и континентального побережья Дальнего Востока.

Минерализация дождевых и снеговых вод, как правило, составляет  $>20$  мг/л, а значения рН растворов в основном  $>6$ . Заметное изменение этих величин связано с добавлением морских солей, континентальным запылением и местным загрязнением атмосферы, а также локальным вулканическим воздействием на Курильских о-вах.

Атмосферные осадки содержат большое количество микроэлементов в растворенной и взвешенной форме. Их максимальные концентрации связаны, прежде всего, с антропогенным загрязнением (на юге Приморья) и влиянием вулканической деятельности (на Курильских о-вах). Особенностью "оранжевого снега", периодически приносимого в Приморье из Монголии и Китая, является высокая мутность и повышенные концентрации Br, I, V, Ga, As, Sr, Li, Rb, Cs.

Доля твердой фазы для разных элементов в атмосферных осадках различна, в целом она уменьшается от 100 (Al) до  $<10\%$  (Hg). При этом характерно большое сходство этих соотношений в дождевых и снеговых водах, что обусловлено химической спецификой элементов. Сходным является и накопление элементов в твердом остатке дождевых и снеговых вод по отношению к литосфере (Ge, Cd, As, Mo, Pb  $\gg$  Ba, Sr, Rb, V, Bi, Mn).

Авторы выражают благодарность В.А. Мелкому, Г.А. Челнокову, И.В. Брагину (ДВГИ ДВО РАН), В.П. Шестеркину (ИВЭП СО РАН) за помощь в отборе материала, М. Матсуо и А. Куно (Токійский университет) за помощь в аналитических работах.

### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бурцева Л.В., Лапенко Л.А., Кононов Э.Я. и др. Фоновые содержания свинца, ртути, мышьяка и кадмия в природных средах // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеоздат, 1991. Вып. 7. С. 23–56.
2. Ежемесячные данные по химическому составу атмосферных осадков за 1981–1985 гг. Л.: Гидрометеоздат, 1989. 196 с.
3. Елпатьевский П.В. Химический состав снеговых вод и его изменение техногенным фактором // Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976. С. 48–56.
4. Елпатьевский П.В. Некоторые черты гидрохимии пресных вод в островных условиях южного Приморья // Процессы миграции вещества в береговой зоне. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1978. С. 68–77.
5. Елпатьевский П.В. Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах. М.: Наука, 1993. 253 с.
6. Елпатьевский П.В., Аржанова В.С., Богданова Н.Н. Микроэлементы в атмосферных осадках северо-западной части Тихого океана // Изв. АН СССР. Сер. геог. 1979. № 4. С. 84–89.
7. Елпатьевский П.В., Нестеров В.Н. Химический состав атмосферных осадков Сихотэ-Алинского биосферного заповедника как показатель фоновых характеристик атмосферы // Прикладные аспекты программы "Человек и биосфера". Матер. III совещ. по координационной деятельности нац. комитетов соц. стран по программе ЮНЕСКО. М.: 1983. С. 196–212.
8. Зверев В.П., Варварина О.Ю., Путилина В.С. Закономерности изменения состава атмосферных осадков на территории России // Геоэкология. 1997. № 5. С. 30–38.
9. Иванов А.В., Кашин Н.П. Основные факторы формирования химического состава атмосферных осадков и снежного покрова в Приамурье // Гляциохимические и криогенные гидрохимические процессы. Владивосток: ДВО РАН, 1989. С. 73–87.
10. Иванова В.И., Гончаров А.Ф. Микроэлементный состав снежного покрова, льда и воды Амура // Гляциохимические и криогенные гидрохимические процессы. Владивосток: ДВО РАН, 1989. С. 106–108.
11. Качур А.Н. Некоторые особенности химического состава атмосферных осадков в связи с техногенезом // Геохимия зоны гипергенеза и техническая деятельность человека. Владивосток: ДВНЦ АН СССР, 1976. С. 26–47.
12. Кондратьев И.И. Фоновые потоки аэриального вещества юга Дальнего Востока России, как региональная основа оценки загрязнения атмосферы. Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. Владивосток: ТИГ ДВО РАН, 2000. 14 с.
13. Кондратьев И.И. Элементарный состав и сезонная изменчивость концентрации аэрозоля в атмосфере Сихотэ-Алинского биосферного заповедника // Метеорология и гидрология. 2002. № 2. С. 31–41.
14. Кондратьев И.И., Качур А.Н. Роль орографических и климатических факторов в формировании химического состава снежного покрова Сихотэ-Алинского биосферного района // География и природ. ресурсы. 2004. С. 112–117.
15. Кондратьев И.И., Качур А.Н., Юрченко С.Г., Миценцева Л.И., Шупкин Г.Т., Семькина Г.А. Синоп-

- тические и геохимические аспекты аномального выноса пыли на юге Приморского края // Вестн. ДВО РАН. 2005. № 3. С. 55–65.
16. Миклишевский А.З., Яковлев Ю.В., Меняйлов И.А. и др. О геохимической роли поступления химических элементов с летучей компонентой активного вулканизма // Геохимия. 1979. № 11. С. 1652–1661.
17. Миклишевский А.З., Яковлев Ю.В., Савельев Б.В., Атрашкевич В.В. Поступление микроэлементов в атмосферу с поверхности морской воды // Геохимия. 1981. № 6. С. 927–936.
18. Новороцкая А.Г. Гляциохимические характеристики снежного покрова на территории Комсомольского заповедника // Гляциохимические и криогенные гидрохимические процессы. Владивосток: ДВО РАН, 1989. С. 88–93.
19. Новороцкая А.Г. Микроэлементный состав снежного покрова на территории Комсомольского заповедника // Гляциохимические и криогенные гидрохимические процессы. Владивосток: ДВО РАН, 1989. С. 109–112.
20. Новороцкая А.Г. Гляциохимия снежного покрова Приамурья // Исследование водных и экологических проблем Приамурья. Владивосток; Хабаровск: Дальнаука, 1999. С. 138–141.
21. Пословин Л.А., Остромогильский А.Х. О влиянии аэрозолей на формирование элементного состава снежного покрова // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеоиздат. 1984. Вып. 2. С. 156–162.
22. Ровинский Ф.Я., Бурцева Л.В., Петрухин В.А. и др. Фоновое содержание свинца, ртути, мышьяка и кадмия в природных средах (по мировым данным) // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеоиздат, 1982. Вып.1. С. 14–35.
23. Чудаев О.В., Чудаева В.А., Челноков Г.А. Геохимические аспекты формирования термальных вод зон активного вулканизма (на примере Курильской островной дуги) // Гидрогеология и геохимия вод складчатых областей Сибири и Дальнего Востока. Владивосток: Дальнаука, 2003. С. 82–97.
24. Чудаева В.А. Миграция химических элементов в водах Дальнего Востока. Владивосток: ДВО РАН, 2001. 391 с.
25. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М., Форина Ю.А. Влияние трансграничного переноса на формирование химического состава снежного покрова Приамурья // Гидрометеорологические и географические исследования на Дальнем Востоке. Матер. V конф. Владивосток: ДВГУ, 2004. С. 50–51.
26. Шестеркин В.П., Шестеркина Н.М., Форина Ю.А. Особенности формирования химического состава снежного покрова южных районов Приамурья // Фундаментальные проблемы изучения и использования воды и водных ресурсов. Матер. Науч. Конф. 20–24 сентября 2005г. Иркутск: Ин-т географии СО РАН, 2005. С. 155–157.
27. Юшкан Е.И., Чичева Т.Б., Лаврецьева Е.В. Фоновое содержание свинца, ртути, мышьяка и кадмия в природных средах (по мировым данным). Сообщение 2 // Мониторинг фонового загрязнения природных сред. Л.: Гидрометеоиздат. 1984. Вып. 2. С. 17–35.
28. Al-Monani I.F., Daradken A.S., Haj-Hussein A.T. et al. Trace elements in daily collected aerosols in Al-Hashimya, central Jordan // Atmospheric Resear. 2005. V. 73. P. 87–100.
29. Andreae M.O., Talbot R.W., Berresheim H., Beecher K.M. Precipitation chemistry in central Amazonia // J. of Geophysical Resear. 1990. V. 93. P. 16987–16999.
30. Chudaev O.V., Chudaeva V.A., Sugimori K. et al. Chemical composition of the thermal waters in Kuril's Islands (Far East of Russia) // Water-Rock Interaction. Proceedings of Inter. Symp. 2004. V. 1. P. 105–108.
31. Freydier R., Dupre B., Lacaux J.P. Precipitation chemistry in intertropical Africa // Atmospheric Environ. 1998. V. 32. № 4. P. 749–765.
32. Gnecco I., Beretta C., Lanza L.G., Barbara P.La. Storm water pollution in the urban environment of Genoa, Italy // Atmospheric Resear. 2005. V. 77. P. 60–73.
33. Kanayama S., Yabuki S., Yanagisawa F., Motoyama R. The chemical and strontium isotope composition of atmospheric aerosols over Japan: the contribution of long-range-transported Asian dust (Kosa) // Atmospheric Environ. 2002. V. 36. P. 5159–5175.
34. Kanayama S., Yabuki S., Yanagisawa F., Abe O. Geochemical features and source characterization from Sr isotopes of “Kosa” particles in red snow that fell on Yamagata Prefecture, NE Japan in January and March, 2001 // J. of Arid Land Studies. 2002. V. 11. № 4. P.291–300.
35. Moteley-Massei A., Ollivon D., Tiphagne K., Garban B. Atmospheric bulk deposition of trace metals to the Seine river basin, France: concentrations, sources and evolution from 1988 to 2001 in Paris // Water, Air Soil Pollution. 2005. V. 164. P. 119–135.
36. Negrel P., Roy S. Chemistry of rainwater in the Massif Central (France): a strontium isotope and major element study // Applied Geochemistry, 1998. V. 13. № 8. P. 941–952.
37. Satsangi G.S., Lakhani A., Khare P. et al. Composition of rain water at a semi-arid rural site in India // Atmospheric Environ. 1998. V. 32. № 21. P. 3783–3793.
38. Williams M.R., Fisher T.R., Melack J.M. Chemical composition and deposition of rain in the central Amazon, Brazil // Atmospheric Environ. 1996. V. 31. P. 207–217.