

УДК 551.510.42

БРИОГЕОХИМИЧЕСКОЕ ГЕОСТАТИСТИЧЕСКОЕ ИЗУЧЕНИЕ АТМОСФЕРНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ СЕВЕРНОЙ УКРАИНЫ

© 2021 г. Ю. Г. Тютюнник^{а, *}, А. В. Шабатура^б, О. Б. Блюм^с, П. Даунис-и-Эстаделья^д

^аИнститут эволюционной экологии НАН Украины, Киев, Украина

^бКиевский национальный университет имени Тараса Шевченко, Киев, Украина

^сНациональный ботанический сад им. Н.Н. Гришко НАН Украины, Киев, Украина

^дУниверситет Жироны, Жирона, Испания

*e-mail: yulian.tyutyunnik@gmail.com

Поступила в редакцию 10.07.2020 г.

После доработки 30.11.2020 г.

Принята к публикации 22.12.2020 г.

Методом бриогеохимической индикации с использованием в качестве индикатора мха *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. на территории Северной Украины изучены закономерности поступления в приземную атмосферу, миграции и седиментации в ней К, Са, S, Mg, Al, P, Fe, Mn, Na, Zn, Ba, Ti, Sr, B, Cu, Pb, Ni, Cr, V, Se, Cd, Co. Для каждого элемента составлены карты уровней содержания в образцах мха. База данных этих содержаний (131 точка пробоотбора) изучена с помощью методов факторного анализа и биplot. Это позволило выявить основные причины поступления в воздух атмосферных поллютантов, их миграции в нем и седиментации на дневную поверхность. Для изучения особенностей пространственного распределения уровней содержания химических элементов во мху *P. schreberi* был использован метод вариограммного анализа. Установлено, что согласно наиболее общим закономерностям этого распределения изученные химические элементы объединяются в четыре группы: Fe, Mn, Se; Mg, Zn, Cu, Cr, Cd, Co; K, P, Ba, Ti, Sr, Ni, Pb; Ca, S, Al, Na, B, V. Группы отличаются по особенностям размещения пятен-аномалий в пространстве, по размерам аномалий и по их контрастности, а также — анизотропностью и изотропностью конфигурации поля концентрации химических элементов в образцах мха.

Ключевые слова: бриогеохимическая индикация, приземная атмосфера, техногенез, факторный анализ, биplot, вариограммный анализ

DOI: 10.31857/S258755662102014X

Целью настоящей работы является: оценка состояния атмосферного загрязнения северной части Украины методом бриогеохимической индикации, выявление причин и факторов, обуславливающих накопление мхом-индикатором химических элементов из атмосферы, и характеристика пространственного распределения их содержания в приземной атмосфере.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Бриогеохимическая индикация является одним из методов планшетного геохимического мониторинга атмосферы. В ее основе лежит установленный многочисленными исследованиями факт, что между содержаниями химических элементов в приземном слое воздуха и их концентрациями в живых мохообразных образуется хорошая корреляционная зависимость. Поэтому, определяя содержание химических элементов в индикаторах, можно давать, хотя и косвенную, но эффектив-

ную и достоверную оценку химического состава воздушной среды.

Пользуясь любым — не только “брио-” — методом бриогеохимической индикации, следует помнить об особенностях поглощения химических элементов растениями разных эволюционных и таксономических групп. В планшетном мониторинге атмосферного загрязнения наибольшую популярность приобрели брио- и лишайноиндикационные (т.е. с использованием лишайников) методы. Считается, что эти растения в связи с отсутствием проводящей системы и всасыванием воды и газов всей поверхностью практически не поглощают химические элементы из твердых субстратов, на которых произрастают, и больше — из атмосферных осадков и непосредственно из воздуха.

Бриогеохимическая индикация сегодня не просто популярна. С ее помощью в 36 странах Европы осуществляется постоянно действующая программа ICP Vegetation (Moss Surveys) Евро-

пейской экономической комиссии ООН (одним из координаторов программы является Объединенный институт ядерных исследований, г. Дубна, Российская Федерация). Созданы и регулярно обновляются карты оценок воздушного загрязнения Европы. В рамках этой программы получены результаты, лежащие в основе данной статьи.

Программой ICP Vegetation (Moss Surveys) рекомендуется (Heavy..., 2015) использовать несколько видов устойчивых к атмосферному загрязнению и широко распространенных в Европе мхов. В условиях Украины практически наиболее удобным оказался вид *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt.

Образцы мха *P. schreberi* отбирались с поверхности почвы, опада и отпада, просушивались и очищались согласно методическим рекомендациям (Heavy..., 2015). Объем одного образца мха составлял примерно 1 л. Затем биоматериал высушивался до абсолютно сухого состояния и подвергался мокрому озолению в азотной кислоте (ОСЧ) в микроволновой печи MWS-2 (Berghoff, Германия). Полученный раствор анализировался методом плазменно-эмиссионной спектроскопии на спектрометре ICAP 6300 DUO (Thermo-Fisher Co., США). Определялись K, Ca, S, Mg, Al, P, Fe, Mn, Na, Zn, Ba, Ti, Sr, B, Cu, Pb, Ni, Cr, V, Se, Cd, Co. Конечные концентрации химических элементов в образцах мха пересчитывались на микрограммы на грамм *абсолютно сухого веса* мха, что равнозначно $n \times 10^{-4}\%$ (далее по тексту размерности концентраций упоминаться не будут).

Регион исследования. Образцы *P. schreberi* были отобраны в пределах Ровенской, Житомирской, Киевской, Черниговской и Сумской областей Украины. Единичные точки отбора проб располагались на самом севере Винницкой (1 точка), Тернопольской (2) и Хмельницкой (1) областей. В зональном отношении территория была приурочена к полесьям — Малому, Волынскому, Житомирскому, Киевскому, Черниговскому, Новгород-Сиверскому (*полесские пробы*) и северной лесостепи (*лесостепные пробы*). В секторальном отношении территория отбора проб была разделена на правобережную — *правобережные пробы* (Днестровско-Днепровская физико-географическая провинция + Малое + Волынское + Житомирское + Киевское полесья) и левобережную — *левобережные пробы* (Черниговское + Новгород-Северское полесья + Левобережно-Днепровская физико-географическая провинция). Физико-географическое районирование территории исследования принято по (Физико-географическое..., 1968). Помимо привязки пунктов проб отбора к схеме физико-географического районирования Украины, они объединялись также в группы по степени развития на территории про-

цессов техногенеза. Эти группы обозначены как “фон”, “полуфон” и “техноген”¹.

Пробы были отобраны в 131-м пункте, географические координаты которых определялись в поле с помощью GPS-навигатора.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Представление, моделирование и геостатистический анализ полученных данных проводились следующими способами: а) картографирование фактических концентраций химических элементов в образцах мха и эмпирический анализ карт; б) эмпирический анализ индивидуальных и усредненных по группам точек (полесские, лесостепные, правобережные, левобережные, фоновые, полуфоновые, техногенные пробы) данных о концентрации химических элементов в образцах мха; в) выявление и оценка причин, формирующих атмогеохимическое поле, методами факторного анализа и биplot; г) вариограммный анализ пространственного распределения уровней содержания химических элементов в образцах мха. Главная задача работы — осуществить пространственный анализ атмогеохимического поля в региональном масштабе, используя разные подходы и способы, начиная с самого простого и традиционного вербального “обсуждения” значений концентраций и заканчивая достаточно абстрактными моделями вариограммного анализа.

Картографирование данных по содержанию химических элементов в *P. schreberi* было проведено с помощью классического метода локализованных значков. Для каждого элемента были построены шкалы значков и соответственно созданы “свои” карты — всего 22. В рамках статьи нет возможности ни опубликовать, ни обсудить каждую карту; ограничимся тремя “модельными” (рис. 1). Карта содержания в пробах мха Al показывает нам распределение в приземном слое воз-

¹ “Техноген”: точка находилась в зоне непосредственного воздействия производственных, транспортных и коммунально-бытовых источников выбросов. Обычно это окраины городов, поселков городского типа, больших сел, а также территории, подверженные воздействию шлейфов высоких атмосферных выбросов в местах их оседания и мигрирующих воздушных масс, загрязненных низкими выбросами транспорта. “Фон”: точка удалена на значительное расстояние от любых местных источников выбросов и не подвержена непосредственному воздействию воздушных масс, загрязненных ими. “Полуфон”: точка расположена в зоне воздействия слабых источников выбросов (например, сел с печным отоплением) либо на дальнем радиусе ореолов рассеяния крупных источников. Строгой формальной методики разграничения местоположений “техноген”, “полуфон”, “фон” нет. Оно проводилось, исходя из полевого опыта и интуиции исследователей, визуального изучения территории по маршруту, а также с учетом картографических материалов (топокарты 1 : 250000; отраслевые карты, если таковые имелись; космоснимки, доступные в сети Интернет). Понятия “техноген” и “полуфон” в статье используются в рабочем порядке.

духа Северной Украины природной *терригенной пыли* (алюминий рассматривается как элемент для нее наиболее типичный из всех определявшихся). Карта содержания S показывает распределение *газовой составляющей* техногенеза (выбросы и воздушная миграция SO_2). Карта концентраций в *P. schreberi* Pb демонстрирует распределение в приземном слое воздуха *мелкодисперсных аэрозолей конденсации*, поступивших в атмосферу в результате *пирогенеза*². Свинец — типоморфный для техногенеза химический элемент, связанный преимущественно с мельчайшими твердыми фракциями пирогенных атмосферных выбросов — с так называемыми аэрозолями конденсации (Геохимия..., 1990). Повышенные концентрации в образцах мха, а значит и в атмосфере, алюминия наблюдаются вдоль границы между лесостепью и Полесьем, а также на северо-востоке в районах, примыкающих к отрогам Среднерусской возвышенности (см. рис. 1). В первом случае это может быть связано с зональной переменной ветрового режима, меньшей залесенностью и большей распаханностью лесостепных участков (все это причины более сильного пыления и насыщения воздуха терригенной пылью). Во втором случае, по-видимому, играет роль сильная эрозионная расчлененность юго-западных отрогов Среднерусской возвышенности, что также способствует насыщению воздуха терригенной пылью. Повышенные концентрации S более свойственны Левобережью, особенно в пределах севера Сумской и юга Черниговской областей: это регион с развитой химической промышленностью и нефтедобычей. Наибольшие концентрации Pb приурочены к северным пунктам отбора проб, к полесским участкам. Мы связываем это с более высокой влажностью воздушных масс, которая способствует формированию мелкодисперсных аэрозолей — основных “носителей” техногенного свинца, поступающего в приземную атмосферу от автотранспорта.

Эмпирический анализ численных данных традиционен. Усредненные данные о содержании химических элементов в пробах приведены в табл. 1.

Ряд накопления химических элементов во мху по всей выборке проб таков: $\text{K} > \text{Ca} > \text{S} > \text{Mg} > \text{Al} > \text{P} > \text{Fe} > \text{Mn} > \text{Na} > \text{Zn} > \text{Ba} > \text{Ti} > \text{Sr} > \text{B} > \text{Cu} > \text{Pb} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{V} > \text{Se} > \text{Cd} > \text{Co}$. На основе литературных данных (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989, с. 22–23; Solomons, Forstner, 1984, p. 114) мы произвели приблизительную оценку содержания большинства из изучавшихся элементов в приземной атмосфере над Европой в условиях наиболее близких к тем, в которых осуществлялся наш

отбор проб. Получился следующий ряд накопления химических элементов в пыли-аэрозольной фракции воздуха: $\text{Na} > \text{K} \approx \text{Ca} > \text{Zn} > \text{Al} \approx \text{Mg} > \text{Fe} > \text{Pb} > \text{Ti} > \text{Cu} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Ni} > \text{Cr} > \text{Cd} > \text{Se} > \text{Co}$. Большая часть S и P содержится в воздухе в форме газов, поэтому их не учитывали. Нетрудно видеть, что ряды накопления химических элементов для *P. schreberi* и для твердой фазы приземной атмосферы имеют важные отличия, хотя в общих чертах и похожи. Отличия касаются, прежде всего, таких элементов, как Na, Zn, Pb и Mn. Обусловлены они, на наш взгляд, формами миграции этих элементов в приземной атмосфере, а также биогеохимическими особенностями поглощения их мхом из растворимой (осадки, гидрометеоры, туман) и нерастворимой (сухие аэрозоли и пыль) фаз атмосферного воздуха. Эти особенности следует иметь в виду при оценке уровней содержания и пространственного распределения химических элементов в атмосфере по данным биогеохимической индикации.

При сравнении совокупностей проб, сгруппированных по разным физико-географическим и антропогенным условиям формирования атмосферно-химического поля, ряд накопления химических элементов, который был характерен для всей выборки проб мха-индикатора, строго не выдерживается (см. табл. 1). Но и те вариации в расположении химических элементов в рядах накопления, которые возникают, не принципиальны.

В условиях Полесья в ряду накопления в *P. schreberi* меняются местами $\text{Al} \downarrow^3$ и $\text{P} \uparrow$, а в условиях лесостепи заметно относительное в сравнении с Cd и Co уменьшение концентрации Se. В ряду поглощения для правобережных проб наблюдается перемена местами $\text{Sr} \uparrow$ и $\text{Ti} \downarrow \downarrow$ (расположенный между ними В имеет ту же концентрацию, что и в общей выборке) и заметно уменьшаются концентрации Cd, что сдвигает его в конец ряда.

В ряду для левобережных проб меняются местами $\text{V} \uparrow$ и $\text{Sr} \downarrow \downarrow$, а также $\text{Se} \downarrow \downarrow$, $\text{Cd} \uparrow \uparrow$ и $\text{Co} \downarrow$, что свидетельствует о своеобразии атмо- и биогеохимической обстановки на этой территории (см. рис. 1). Что касается рядов накопления по группам “техноген” — “полуфон” — “фон”, то в первых двух группах по отношению к ряду выборки они полностью выдерживаются. А в последней “фоновой” группе перестановки касаются в основном $\text{Al} \downarrow$ и $\text{P} \uparrow$. Изменения в относительных содержаниях Se, Cd, Co мало показательны, хотя абсолютное уменьшение концентрации селена в группе “фоновых” проб и существенно. Из сказанного следует, что: а) ряд накопления химических элементов по всей выборке отражает преимущественно те геохимические условия, кото-

² Пирогенез — техногенные процессы, сопровождаемые сжиганием твердого, жидкого и газообразного топлива (Тютюнник, Горлицкий, 2000).

³ “ $\uparrow$ ” — увеличение и “ $\uparrow \uparrow$ ” — сильное увеличение содержания; “ $\downarrow$ ” — уменьшение и “ $\downarrow \downarrow$ ” — сильное уменьшение содержания.

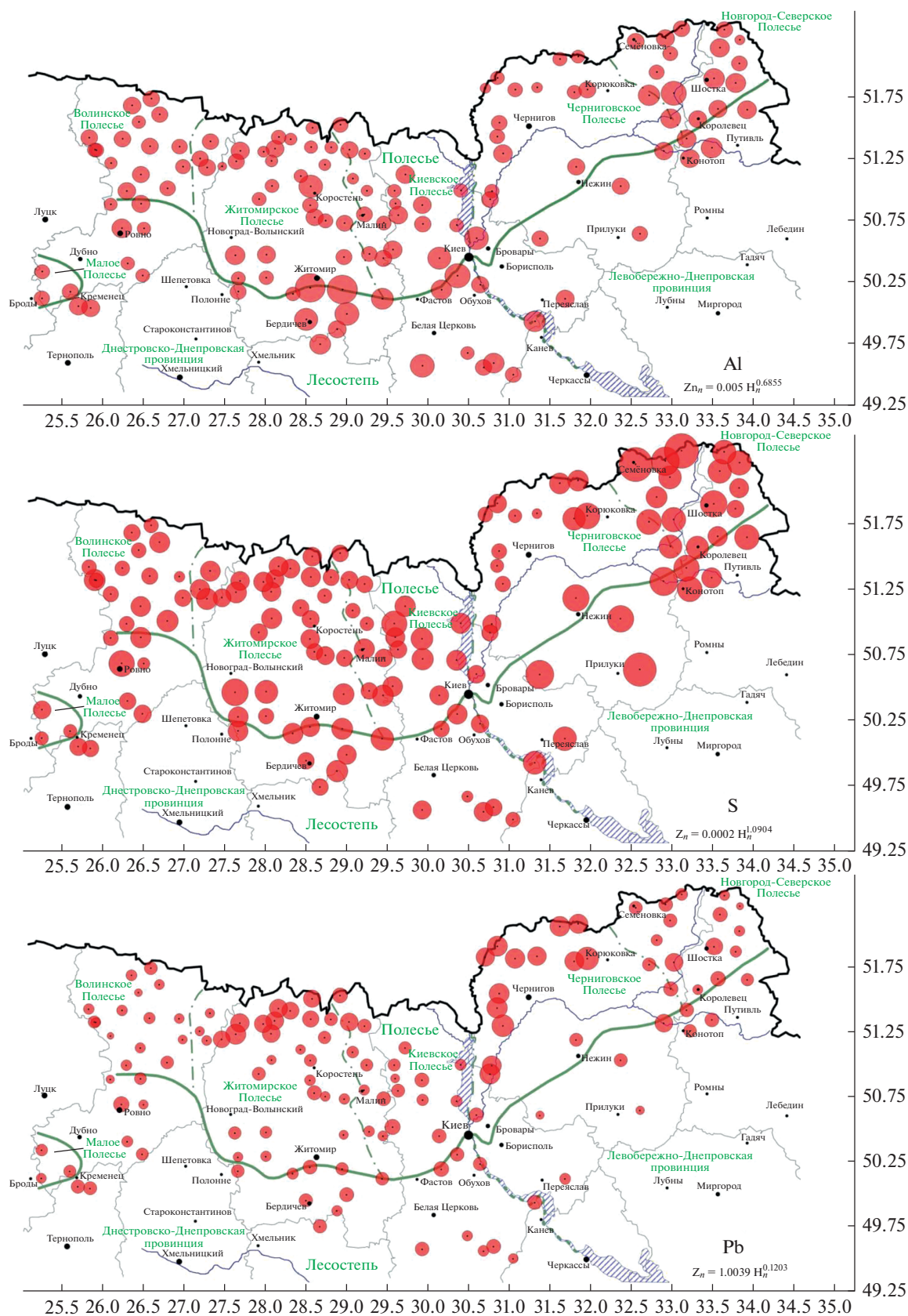


Рис. 1. Содержание Al, S и Pb в пробах мха *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt., отобранных на севере Украины. Z_n — диаметр кружка, H_n — концентрация элемента во мху ($n \times 10^{-4}\%$). По вертикали — градусы северной широты, по горизонтали — градусы восточной долготы.

Таблица 1. Усредненное содержание химических элементов в образцах мха *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt., отобранных в пределах Северной Украины, мкг/г абсолютно сухого веса

Группировка точек	Химические элементы и их содержание во мху																					
	Вся обследованная территория																					
Все пункты пробоотобра, 131 точка	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6665	3598	1404	1233	793	781	646	525	358	37.0	23.9	21.2	13.8	12.7	10.0	4.5	3.5	2.32	1.79	0.44	0.39	0.38
	По провинциям																					
Полесье, 100 точек	K	Ca	S	Mg	P	Al	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6584	3461	1371	1193	759	717	617	535	341	37.3	23.2	19.6	11.7	11.15	9.5	4.66	3.5	2.23	1.59	0.49	0.41	0.37
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Co	Cd	Se
Лесостепь, 31 точка	6930	4040	1511	1364	1039	856	741	491	412	36.1	26.4	26.2	20.5	17.7	11.3	3.98	3.7	2.58	2.44	0.40	0.35	0.29
	По провинциям																					
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Sr	Ti	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Co	Cd
Правобере- жье, 91 точка	6608	3544	1250	1211	784	611	599	551	420	36.1	22.3	16.1	12.7	12.2	10.6	3.90	2.7	2.57	1.92	0.46	0.38	0.29
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	B	Sr	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Cd	Co	Se
	6449	3563	1493	1156	1089	769	678	437	211	40.1	24.2	21.3	10.0	8.3	7.8	4.6	3.7	1.64	1.6	0.46	0.34	0.30
Левобере- жье, 40 точек	По природным и техногенным условиям формирования геохимического поля																					
	K	Ca	S	Mg	P	Al	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6707	3605	1389	1183	832	774	590	534	329	36.0	23.6	18.7	13.6	13.3	9.2	4.34	3.6	2.23	1.74	0.38	0.38	0.38
Фон, 51 точка	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6552	3521	1397	1279	831	788	684	479	364	35.9	23.9	23.4	14.3	12.8	10.6	4.51	3.4	2.36	1.92	0.48	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
Полуфон, 50 точек	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
Техноген, 30 точек	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0.40	0.38
	K	Ca	S	Mg	Al	P	Fe	Mn	Na	Zn	Ba	Ti	Sr	B	Cu	Pb	Ni	Cr	V	Se	Cd	Co
	6783	3715	1441	1242	764	685	679	587	396	40.6	24.5	21.8	13.1	11.4	10.3	4.76	3.7	2.40	1.67	0.47	0	

рые характерны для условий “техноген” и “полуфон”; б) геохимические условия накопления химических элементов в *P. schreberi* в Полесье близки к таковым для мха, отобранного на фоновых территориях.

О максимальных содержаниях в P. schreberi наиболее важных из определявшихся загрязнителей воздуха можно сказать следующее. Наибольшие (>3000) содержания S отмечены в Черниговской области: а) в окрестностях г. Семёновки (Полесье, далее — *П*; техноген, далее — *т*); б) около с. Лесное (лесостепь, далее — *Л*; полуфон, далее — *пф*); в) к югу от с. Бучки (*П*; фон, далее — *ф*). Наибольшие (>2000) концентрации Fe — южнее с. Смелое Черниговской области (*П*, *ф*). Mn: 1) >2800 : в лесном массиве в Коростенском районе Житомирской области (*П*, *ф*); 2) >1800 : с. Сидоровичи Киевской области (*П*, *т*). Zn: 1) >90 в лесном массиве к югу от трассы Ровно—Луцк, на границе Ровенской области (*Л*, *ф*); 2) >60 в окрестностях г. Костополь (*П*, *т*) и к югу от с. Сошенка (*П*, *ф*) Ровенской области; около г. Сновск Черниговской области (*П*, *т*). Cu > 25 : в лесном массиве к югу от с. Кодра (*П*, *пф*), в лесном массиве к западу от с. Шпили (*П*, *пф*) и в лесном массиве к западу—юго-западу от с. Капитановка (*Л*, *пф*) Киевской области. Pb > 10 : около г. Сновск (*П*, *т*), на въезде на танковый полигон около пос. Гончаровское (*П*, *т*) и южнее с. Ведельцы (*П*, *пф*) Черниговской области. Ni: > 25 — к северу от с. Хлопяники Черниговской области (*П*, *ф*); >10 — около г. Шостки Сумской области (*П*, *т*). Cr: > 7 — в лесном массиве между селами Дулинское и Рудня Житомирской области (*П*, *ф*); >6 около с. Зеленый Гай (*П*, *пф*) и к югу от с. Соболевка (*П*, *ф*) Житомирской области. V: > 6 к югу от с. Соболевка Житомирской области (*П*, *ф*) и между селами Черниевка и Катюржинцы на границе Житомирской и Хмельницкой областей (*Л*, *пф*); >5 к юго-востоку от с. Киянка (*Л*, *ф*) и к востоку от с. Тетерка (*П*, *пф*) Житомирской области. Cd: > 1.8 — танкодром около пгт Десна Черниговской области.

(P, m); >1.5 между пгт Радуль и с. Новосёлки Черниговской области (P, ϕ). Бóльшая часть максимальных концентраций важнейших из определенных нами загрязнителей атмосферы приурочена к полесским пробам (22 против 5 лесостепных), при этом они тяготеют либо к фоновым участкам (9), либо к участкам в условиях техногенеза (8). Это говорит о том, что максимальные содержания во мху-индикаторе этих поллютантов зависят не только от локальных выпадений продуктов техногенеза, но и от воздушной миграции последних в региональном масштабе.

Факторный анализ и биplot. Эти статистические методы анализа данных помогают понять **причины**, по которым химические элементы концентрируются в индикаторных образцах (не только мхов). Интерпретация результатов факторного анализа и биplotа носит принципиально вероятностный (предположительный) характер. Это не мешает их использованию в геохимии окружающей среды. Факторный анализ используется широко, он популярен и уже традиционен, поэтому останавливаться на его характеристике не будем.

Биплот родственен факторному анализу, но алгоритм моделирования и способы представления его результатов – иные. Общая характеристика метода дана в (Greenacre, 2010), его целенаправленная адаптация к геохимическим исследованиям в (Тютюнник и др., 2005; Martín-Fernández et al., 2004), а опыт моделирования методом биплот данных бриогеохимической индикации изложен в (Тютюнник и др., 2006; Шабатура и др., 2018). Графическое представление модели “биплот” дано на рис. 2. Оно показано своеобразным графиком (“звезда биплот”): пучок лучей группы химических элементов, более или менее плотно объединяющихся в ассоциацию, указывает на геохимическую причину или совокупность генетически родственных причин, обуславливающих эту ассоциацию. Четкость, целенаправленность, вероятности действия причины, ее выраженность на фоне иных факторов оцениваются по углам между

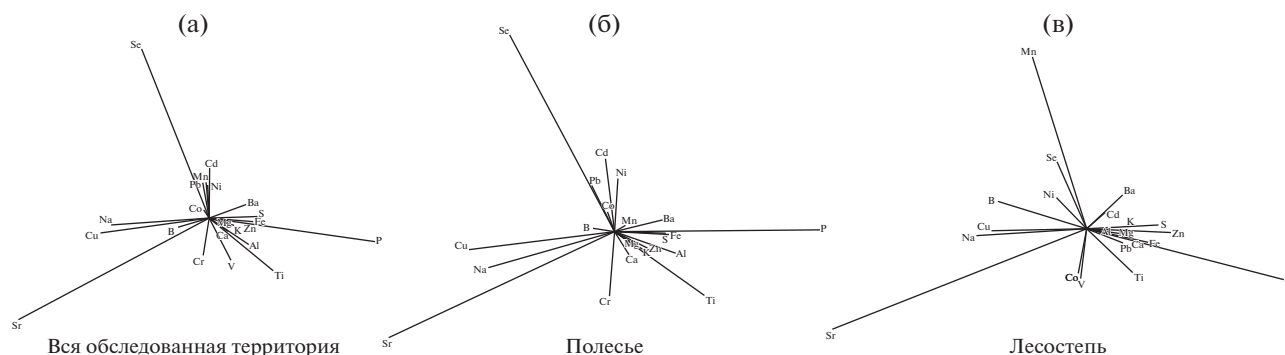


Рис. 2. Результаты изучения методом биplot базы данных о содержании химических элементов в образцах мха *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt., отобранных на севере Украины – графики биplot.

лучами пучка. Эти углы зависят от величины дисперсии логарифмов отношений концентраций двух соседних лучей-элементов ($\lg[EL_1]/[EL_2]$). Сила же влияния причины, ответственной за накопление того или иного элемента, оценивается по длине его луча. И углы между лучами, и длины лучей рассчитываются в гиперпространстве факторов и причин. Длины лучей характеризуются величинами средней вариабельности дисперсий. Количественные выражения длин лучей и углов между лучами могут быть даны в виде отдельной таблицы (Тютюнник и др., 2006). Таблица (в тексте не приводится) помогает правильно интерпретировать “звезду”, которая является проекцией гиперпространства геохимических факторов и причин на двумерную плоскость. При проецировании углы между лучами и длины лучей могут искажаться, и поэтому интерпретация “звезды” требует определенных навыков. Подчеркнем, что нами использована модификация метода биplot — биplot композиционный. В геохимических исследованиях она более эффективна (Тютюнник и др., 2014; Martín-Fernández et al., 2004).

Как следует из табл. 2, наиболее сильный геохимический фактор F_1 репрезентируется ассоциацией Fe/Ti/Al/Ba/P⁴. В исследованиях других авторов, подвергавших факторному анализу данные о концентрации химических элементов в различных видах мхов-индикаторов, F_1 связывается с такими ассоциациями: Al/Fe/V/Cr/As/Ni — вся Европа (Harmens et al., 2015); Ca/Mg/Fe — Житомирская и Киевская области Украины (Шабатура и др., 2018); Ni/Fe/V/As/Cr — Украина (Карпаты, Прикарпатье и Закарпатье)

⁴ Обычно при интерпретации результатов факторного анализа данных биогеохимической индикации коэффициенты факторных нагрузок (КФН) по тому или иному химическому элементу, которые считаются значимыми и позволяют включать этот элемент в ассоциацию, принимаются равными 0.7 и выше. Однако при большом количестве исходных данных допускается снижение коэффициентов, подлежащих интерпретации. Это влечет увеличение числа химических элементов, принимающих участие в формировании ассоциации по тому или иному фактору. Так, в (Harmens et al., 2015) при моделировании массива данных по всей Европе КФН учитывались при значениях 0.5 и выше. Анализируя массив информации, включающий 131 пункт отбора проб, мы сочли возможным учитывать КФН 0.6 и выше. Обратим внимание, что некоторыми исследователями допускается неоправданное занижение порога значений КФН, учитываемых при интерпретации результатов факторного анализа. В (Lazo et al., 2018) всего лишь при 48 точках отбора проб значения коэффициентов факторных нагрузок, годных для интерпретации, понижались до 0.4. Это ошибка. В геохимическом плане она приводит к чрезмерному разрастанию ассоциаций. Ассоциации, состоящие из очень большого количества химических элементов, малоинформативны и плохо интерпретируются. Дабы не исказить первоисточники, мы приводим их в том виде, в каком они даются авторами цитируемых работ, но о сделанном замечании следует помнить. Элементы в ассоциациях записываются в той последовательности, в которой уменьшаются величины их КФН.

(Тютюнник и др., 2005); Al/Sc/Ta/Tb/Th/Ce/La/Yb/Cr/Sm/U/Hf/As/Mg/Cs/Co — Тульская область России (Ермаков и др., 2002); Yb/Tb/Mg/Ca/Fe/Sm/V/Sc/Cr/Ce/La/Ta/Ba — Россия (Южный Урал) (Frontasyeva et al., 2002); La/Th/Ce/Fe/Ti/Fe/Sc/Cr/Eu/Na/Al/V/Mg/Sm/Ba/Cs — Румыния (Трансильвания, окрестности г. Байя-Марэ) (Culicov et al., 2002); Zr/Ba/Rb/Hf/Cs/Fe/Ni/Sr/Sc/Th/Co/Cr — Румыния (Северо-Западная Трансильвания) (Solomons, Forstner, 1984); Th/Ce/La/Hf/Yb/Sc/Cs/U/Zr/Ti/V/Li/W/Al/Mn/Ba/Rb/Fe/Co/Sr/Ta/Se — Албания (Lazo et al., 2018), Ga/La—Lu/V/In/Al/Zr/Fe/Hf/Li/Be/Cr/Ge/Tl/Co/Y/Ta/Bi/Rb/As/Te/Ni/Sc/Ru—Pt/Sr/Ba — Македония (юго-запад, котловина Пелагония) (Dimovska et al., 2014). Далее по тексту, при рассмотрении факторов — F_2 , F_3 , ... — перечисленные регионы исследования цитируемых авторов повторяться не будут, для каждого источника они остаются теми же.

Несмотря на то, что использовались разные виды мхов-индикаторов и разные аналитические методы (атомная абсорбция, плазменно-эмиссионная спектрометрия, нейтронная активация и др.), что обуславливало разные списки определяемых элементов, практически все исследователи сходятся на том, что F_1 — это *влияние терригенной пыли*. С этим, в принципе, следует согласиться. Но нужно иметь в виду два важных момента. Во-первых, состав терригенной пыли напрямую связан с петрографическими, минералогическими и геохимическими особенностями исследуемой территории. Поэтому F_1 прямо или косвенно, но всегда будет отражать ее геологическую дифференциацию и особенности процессов гипергенеза. Во-вторых, мхи как живые организмы весьма специфичны в биогеохимическом отношении. В частности, они являются активными концентраторами таких важных пороодообразующих элементов, входящих в состав терригенной пыли, как Fe, Al и Ti (особенно Fe), и активными деконцентраторами таких не менее важных пороодообразующих элементов, как K, Ca и Mg. Этим можно объяснить тот факт, что Fe в терригенной ассоциации (F_1) у разных исследователей присутствует почти всегда, а Ca и Mg часто из нее выпадают.

Таким образом, F_1 как геохимический фактор может иметь тройную интерпретацию: а) влияние седиментации терригенной пыли, б) зависимость от местных геолого-геохимических условий, в) биогеохимические особенности мхов как живых организмов. Обобщенно можно сказать так: F_1 — это природно-геохимический фактор, в котором различаются составляющие (подпричины) групп “а”, “б” и “в”. По следующим факторам (F_2 , F_3) они могут дивергировать и проявлять себя каждая как отдельная причина.

Таблица 2. Результаты факторного анализа (варимакс) данных о содержании химических элементов в 131 образце мха *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt., отобранном на территории Северной Украины

Элемент	Коэффициенты факторной нагрузки						
	F_1	F_2	F_3	F_4	F_5	F_6	F_7
K	0.26	0.02	−0.07	0.28	0.75	0.15	0.28
Ca	0.42	0.24	−0.21	0.60	0.01	−0.16	0.25
S	0.58	−0.02	−0.08	−0.01	0.19	−0.29	0.13
Mg	0.50	0.03	0.02	0.64	0.29	0.04	0.17
Al	0.63	0.31	0.07	−0.11	0.17	0.30	−0.09
P	0.60	−0.24	−0.21	−0.35	0.05	−0.39	0.16
Fe	0.81	0.06	0.13	0.25	−0.18	−0.05	0.05
Mn	−0.08	0.19	0.03	−0.08	0.67	0.01	−0.20
Na	0.05	0.15	−0.04	0.81	0.01	0.20	−0.11
Zn	0.06	−0.14	0.10	−0.07	−0.02	−0.05	0.87
Ba	0.62	−0.06	0.20	0.26	0.18	0.21	0.05
Ti	0.71	0.00	−0.23	−0.07	−0.20	0.35	−0.16
Sr	0.04	0.79	−0.16	0.21	−0.04	0.22	−0.14
B	0.14	0.77	0.14	−0.01	0.32	0.08	0.02
Cu	−0.24	0.79	0.35	0.14	0.10	0.06	0.02
Pb	−0.06	0.19	0.83	0.13	−0.10	0.00	0.16
Ni	0.25	0.10	0.71	−0.14	0.18	0.06	−0.29
Cr	−0.04	0.05	−0.01	0.09	0.27	0.74	−0.15
V	0.24	0.35	−0.10	−0.12	−0.17	0.68	0.22
Se	−0.13	0.03	0.22	0.71	−0.02	−0.12	−0.09
Cd	−0.07	0.13	0.83	0.07	−0.03	−0.09	0.12
Co	0.07	0.70	0.23	0.06	−0.01	−0.01	−0.09
Исчерпанная дисперсия, %	19.6	15.5	9.8	8.9	6.1	5.5	4.9

Примечание: Полужирным выделены коэффициенты факторных нагрузок, учитываемых по данному фактору.

Это подтверждается биplotом (см. рис. 2а). В правой части графика наблюдается пучок лучей Ti, Al, Ca, K, Mg, P, Fe, S, Ba. Это элементы минеральной фракции терригенной пыли (породообразующие элементы). Большая их часть — Ti, Al, Mg, P, Fe, S, Ba — входит в выявленную ассоциацию по фактору F_1 . “Кооптирование” в пучок луча цинка отчасти можно объяснить искажением угла при проектировании луча Zn из гиперпространства на плоскость. Пучок лучей Ti, Al, Ca, K, Mg, P, Fe, S, Ba достаточно рыхл — углы между лучами значительны. Это указывает на комплексный характер проявления F_1 , состоящего из вышеназванных подпричин.

В характеризуемом пучке можно различить три группы пучков второго порядка (подпучков). С “подпучком” Ti, Al, Ca наиболее тесно связана составляющая “а”. Значительная роль титана обусловлена тем, что в Житомирской области находятся россыпи ильменитовых песков, разрабатываемые как месторождения титановых руд. В подпучке K, Mg, Fe, P сосредоточены типичные биогенные элементы. Очевидно, это составляющая “в”. Группировка из Ba и S связана, скорее всего, с какими-то минералогическими “тонкостями” пыли, то есть с составляющей “б”. Отметим, что в (Stain et al., 2001) фактор влияния терригенной пыли авторы связывают не с одним первым фактором (F_1), а с двумя: F_1 —

Zr/Ba/Rb/Hf/Cs/Fe/Ni/Sr/Sc/Th/Co/Cr и F_2 — Sm/La/Al/U/Mg/V/Na/Ce/Th, т.е. то, что у нас фигурирует как составляющие F_1 , эти авторы считают отдельными факторами.

Ассоциация по F_2 (это второй по силе воздействия фактор), выделенная нами, такова: Sr/Cu/V/Co. Ассоциация очень четкая, поскольку КФН по всем ее элементам — не менее 0.7, а следующее после 0.7 значение КФН, по V, равно уже 0.35 (неинформативно). В литературе по бриогеохимической индикации F_2 связывается с разными ассоциациями: Cd/Pb/Zn (Harmens et al., 2015), Zn/Cd (Тютюнник и др., 2005), K/Ca/Cl/Sr/Br/Zn/Rb (Ермакова и др., 2002), Zn/Cu/Sb/Fe/Ag/Cd/Cl/K/Hf (Dimovska et al., 2014), As/Sb/Cu/Se/Pb (Culicov et al., 2002), Hg/Sb/Zn/Mo/Ca/Pb/Cu/Rb (Lazo et al., 2018), Cd/Ag/Pb/Zn/Sn/Hg/Cu (Dimovska et al., 2014), однако похожей на выявленную нами нет. Заметим, что ранее при бриогеохимических исследованиях в Киевской и Житомирской областях по F_2 нами была выявлена эта же ассоциация — Cu/V/Co/Sr, но менее четко выраженная (Шабатура и др., 2018).

Фактор F_2 связывают чаще всего с влиянием техногенеза и воздушной миграции его продуктов в региональном масштабе. Техногенез, однако, сложное явление, на разных территориях с разной хозяйственной специализацией он проявляется по-разному, и эти различия, безусловно, отражаются на составе тех ассоциаций, которые с техногенезом связаны. Что можно сказать в нашем случае?

Во-первых, форма техногенеза, которая обусловила ассоциацию Sr/Cu/V/Co, для обследованной территории весьма существенна (F_2 — сильный фактор).

Во-вторых, она захватывает весь изученный регион. В-третьих, это довольно “узкая” форма техногенеза, она связана с каким-то одним его проявлением или несколькими, но генетически близкими между собой. Об этом говорит то, что значения КФН для элементов ассоциации по F_2 резко отделены от значений для всех прочих элементов. Учитывая перечисленные моменты, можно прийти к выводу, что формой техногенеза, репрезентируемой вторым фактором, является *атомная энергетика и обращение с радиоактивными отходами*.

На крайнем западе и крайнем востоке обследованная территория попадает соответственно в зоны воздействия Ровенской и Курской АЭС. В центральной части — в зоны воздействия Хмельницкой и Чернобыльской АЭС. Последняя, хотя и остановлена, но вместе с сопутствующей поставарийной радиационной инфраструктурой — объект “Укрытие”, пункты временной локализации

(ПВЛРО) и захоронения (ПЗРО) радиоактивных отходов, пылящие радиационно-загрязненные территории — продолжает оставаться важным источником радиогеохимического влияния на окружающую среду. Техногенез в ядерной энергетике легко объясняет триплет Sr/V/Co. Соединения бора добавляются в теплоноситель — воду — в качестве замедлителя нейтронов, а при ликвидации аварии на Чернобыльской АЭС они использовались также при тушении пылающего реактора. Sr^{89} ($T_{1/2}$ 50.5 сут) и Sr^{90} ($T_{1/2}$ 28.1 лет) являются одними из самых массовых осколочных радионуклидов атомной энергетики, причем, в отличие от стабильного стронция, они при миграции в атмосфере тяготеют к мелкодисперсным аэрозолям конденсации. Co^{58} ($T_{1/2}$ 70.86 сут) и Co^{60} ($T_{1/2}$ 5.27 лет) являются важными коррозионными продуктами наведенной активности; они тяготеют к мелкодисперсным аэрозолям дезинтеграции и поступают в атмосферу иначе, чем Sr^{89} и Sr^{90} .

Поскольку плазменно-эмиссионная спектрометрия изотопов не различает, нестабильные изотопы стронция и кобальта определены в сумме со стабильными. Таким образом, часть ассоциации, представленная Sr— $\text{Sr}^{89, 90}$ /V/Co— $\text{Co}^{58, 60}$, хорошо объяснима: влияние на обследованную территорию трех работающих атомных станций. С медью — проблема. Как она попала в ассоциацию? Среди продуктов нейтронной активации АЭС есть изотоп Cu^{64} , но время его жизни коротко ($T_{1/2}$ 12.7 ч), а объемы поступления в окружающую среду малы. Вряд ли участие в ассоциации меди можно связать с Cu^{64} . А вот приуроченность металла к поставарийным объектам (“Укрытие”, ПВЛРО, ПЗРО) Зоны отчуждения Чернобыльской АЭС вполне реальна. Возможно, медь на них и указывает. Однако это предположение требует проверки, нужны дополнительные исследования.

Биплот (см. рис. 2а) также дает нам ассоциацию Sr/V. То, что луч Co отодвинулся в сторону от пучка Sr—V, говорит о специфике его поступления в окружающую среду как дезинтеграционного продукта нейтронной активации (коими Sr и V не являются). Малая длина луча кобальта говорит о том, что уровни накопления его во мху-индикаторе невысоки. Что касается луча меди, то кажущаяся близость луча Cu к лучу Na обусловлена искажением угла при проецировании гиперпространства на плоскость.

Фактор F_3 . Прежде всего, обратим внимание на то, что процент исчерпанной дисперсии, отражающий силу влияния фактора, по F_3 довольно резко снижается (см. табл. 2). F_3 индицируется ассоциацией Pb/Cd/Ni. При этом разрыв между значениями КФН для членов ассоциации и прочих химических элементов, как и в случае F_2 , ве-

лик (0.71 и выше против 0.35 и ниже). Это значит, что F_3 ассоциацией Pb/Cd/Ni маркируется очень четко. Биплот это подтверждает: углы между лучами Pb, Cd и Ni малы, лучи собраны в компактный пучок (см. рис. 2а).

В литературе с F_3 связываются такие ассоциации: Ni/Cu и Cu (Тютюнник и др., 2014), V/Ti/S/Ba (Шабатура и др., 2018), Na/Ni/Cs/Co/Ba (Ермакова и др., 2002), Th/U/Na/La/Ce/Sm (Frontasyeva et al., 2002), Br/Cl/Ca (Culicov et al., 2002), Mg/Ni/Cr/Co/K/Fe/Zn/P (Lazo et al., 2018), Mo/As/Cu/Se/Au/Sb/Ag (Stain et al., 2001), K/P/Na/Ca/Mg/B (Dimovska et al., 2014). Объясняются они чаще всего влиянием местных и узко-региональных проявлений техногенеза. Эти проявления различны на разных территориях, поэтому и “пестрота” ассоциаций по F_3 закономерна. В общем случае F_3 отражает влияние техногенеза вариабельно — с учетом его местных особенностей и специфики природных условий миграции и седиментации атмосферных поллютантов. Важным доводом в пользу техногенной интерпретации F_3 являются выявленные в (Lazo et al., 2018) отрицательные значения по нему коэффициентов факторных нагрузок для К и Р. В биогеохимии давно известно, что эти биогены в условиях техногенеза начинают накапливаться растениями менее интенсивно — отсюда и отрицательные значения КФН.

Что касается “нашей” ассоциации Pb/Cd/Ni, то Pb мы рассматриваем как маркер низких местных пироженных выбросов мелкодисперсных аэрозолей (обычно свинец связывают с выхлопными газами автотранспорта); Cd — как индикатор мелкодисперсных продуктов техногенеза, мигрирующих в составе воздушных потоков регионального и глобального масштаба; Ni — как что-то среднее — в смысле геохимической причинности — между свинцом и кадмием. Умеренные длины лучей “Pb”, “Cd” и “Ni” на графике биплота (см. рис. 2а) свидетельствуют о том, что в региональном плане геохимическое воздействие F_3 на территорию слабее, нежели воздействие на нее F_2 (ср. с длинами лучей Sr, Cu и V).

Таким образом, в нашем случае F_3 можно интерпретировать как *общее воздействие техногенеза, обусловленное поступлением в атмосферу и наличием в ней мелкодисперсных аэрозолей конденсации*.

В отношении природы четвертого фактора единого мнения исследователей нет. F_4 , F_5 , F_6 связывают с различными геохимическими причинами регионального и локального порядка: местные выбросы, природные геохимические аномалии, морские аэрозоли, микроклиматические условия атмосферной миграции и седиментации пыле-аэрозолей, окислительно-восстановительные и щелочно-кислотные параметры среды и др.

Следует иметь в виду, что F_4 , F_5 , F_6 — факторы с малыми величинами исчерпания дисперсии, а значит и причины, ими отражаемые, менее существенны, чем те, которые связаны с F_1 , F_2 , F_3 .

В настоящей работе по F_4 образуется ассоциация Na/Se/Mg/Ca. Группа Na/Mg/Ca связана, скорее всего, с *крупнодисперсной карбонатной пылью полигенетического происхождения*, т.е. образующейся как при выветривании природных известковых горных пород, так и в результате производства стройматериалов, строительных работ. Наличие в ассоциации селена не вполне ясно; нужны дополнительные исследования. Биплот (см. рис. 2а) не дает пучка Na—Se—Mg—Ca. Лучи Se и Na имеют высокую степень индивидуальности, а лучи Mg и Ca уходят в пучок терригенной ассоциации, никак не проявляя свою связанность именно с карбонатными субстанциями. F_5 представлен ассоциацией K/Mn. Ее можно объяснить попаданием на образцы мха *капельножидкой фазы* — атмосферных осадков, тумана, гидрометеоров: K — хороший водный мигрант и биоген, а Mn — чуткий индикатор Eh и pH водной среды. На биплоте пучка K—Mn нет. Короткий луч калия видим в пучке маркеров терригенной пыли (возможно, частички слюд и калиевых полевых шпатов?), а луч марганца — среди ТМ, тяготеющих к техногенным мелкодисперсным аэрозолям конденсации (в которых Mn также может содержаться). F_6 репрезентируется ассоциацией Cr/V. Cr и V объединяет то, что оба химических элемента являются тугоплавкими металлами, и их соединения при разных степенях окисления в окружающей среде мигрируют по-разному. В подвижных формах Cr и V токсичны для живых организмов. О ванадии известно также, что он — типоморфный химический элемент высоких теплоэнергетических выбросов (сжигание угля и мазута). Cr, хотя и не относится к типоморфным элементам пирогенеза, также в таких выбросах всегда присутствует. Учитывая названные моменты геохимического “родства” V и Cr, можно предположить, что F_6 — фактор *высоких локальных выбросов от отопительных и промышленных систем*. Их распределение на обследованной территории носит точечный характер, оно не густо, но повсеместно.

На графике биплота (см. рис. 2а) лучи Cr и V соседствуют; хотя угол между ними довольно велик, геохимическая общность, тем не менее, просматривается. F_7 ассоциирован с Zn, который одновременно является и биогенным, и типичным представителем воздушных поллютантов группы тяжелых металлов. Мы интерпретируем F_7 как фактор влияния на процессы поглощения тяжелых металлов мхом биохимических и биогеохимических особенностей этого растительного организма (*фактор биогенеза*). На биплоте

(см. рис. 2а) луч Zn попадает в пучок терригенной ассоциации, однако это, как уже говорилось, можно частично объяснить эффектом искажения углов лучей при проецировании их из гиперпространства на плоскость. В то же время видно, что к лучу цинка близки лучи других важных биогенов — Р и S. Косвенно это подтверждает заключение о том, что цинк в нашем случае связан, прежде всего, с биогенезом.

Заметим, что факторный анализ и биplot информативно дополняют друг друга, особенно в области действия причин малой силы. Что упускается из виду одним статистическим методом, подмечается другим. Поэтому эти два способа интерпретации геохимических данных целесообразно использовать совместно.

В заключение обратим внимание на то, что графики биplotа, построенные для выборок по Полесью и лесостепи (см. рис. 2б, 2в), хотя в целом и схожи, но имеют и заметные отличия. Это говорит о том, что причины, определяющие поступление химических элементов в воздух, их миграцию в приземной атмосфере, седиментацию на дневную поверхность и поглощение мхом *P. schreberi*, в природных условиях зон смешанных лесов и лесостепи заметно различаются по интенсивности своих проявлений.

Вариограммный анализ пространственного распределения концентраций химических элементов во мхах заключается в построении для каждого из них особых графиков — *вариограмм* и эмпирической интерпретации этих графиков. Это типичный геостатистический метод, его теоретические основы изложены в (Cressie, 1991). Эффективность применения вариограммного анализа в геохимии показана в (Olea, 1999; Paz-Ferreiro et al., 2009). Метод позволяет устанавливать то, как и в согласии с какими статистически значимыми закономерностями показатели концентраций распределяются по территории. Выявляя эти закономерности, можно косвенно судить о причинах, обуславливающих пространственное распределение химических элементов, а сами элементы типизировать по особенностям поведения в пространстве.

Вариограммы были построены для каждого из 22 химических элементов. Затем графики были разбиты на группы — типизированы. Сходство и различие графиков легко определяется визуально (наглядность — одно из достоинств вариограммного анализа). Разумеется, полного тождества между графиками внутри каждой группы нет, но различия между ними внутри группы меньше, чем различия между графиками разных групп. Сравнение графиков по сходству—различию позволило выделить четыре группы химических элементов, а именно: 1) Fe, Mn, Se; 2) Mg, Zn, Cu, Cr, Cd, Co; 3) K, P, Ba, Ti, Sr, Ni, Pb; 4) Ca, S, Al, Na,

V, V. Наиболее типичные для каждой группы графики показаны на рис. 3.

Группа 1 (см. рис. 3, Mn). Вариограммы данного типа свойственны химическим элементам, не имеющим статистически значимой закономерности распределения концентраций в образцах мха в пространстве. Начиная с шага примерно в 10 км, для элементов этой группы наблюдается отсутствие каких-либо правил в распределении по территории. Они распределены произвольно и равномерно в виде пятен аномалий разных размеров. Размеры пятен аномалий колеблются от минимальных (равных наименьшим расстояниям между точками отбора проб) до крупных (для Mn — с шагом до 20 км). Но преобладают мелкие пятна аномалий. Внутри них разбросы уровней концентраций химических элементов в образцах мха схожи. Колебания уровней содержания элементов в образцах в крупных аномалиях в 3–4 раза больше, чем в мелких.

В целом модель может быть интерпретирована так. 1. Незначительные локальные выпадения загрязнителей, содержащих Fe, Mn, Se, формируют на территории исследования изотропную микропятнистость с примерно одинаковым и неконтрастным распределением концентраций в пятнах-аномалиях. 2. Крупные локальные (окрестности городов) и региональные выпадения Fe, Mn, Se, связанные с атмосферной миграцией пыле-аэрозолей, формируют аномалии больших размеров с контрастными (от центра к периферии) содержаниями химических элементов в образцах мха. Совпадение графиков по широтному и меридиональному направлениям говорит о том, что и в том, и в другом случаях данная модель распределения химических элементов в пробах мха “работает” одинаково.

Группа 2 (см. рис. 3, Zn). Диаграммы этого типа говорят о том, что обследованная территория недостаточна, чтобы с удовлетворительной степенью достоверности выявить какую-то пространственную закономерность в распределении концентраций. Но в принципе какие-то закономерности могут существовать. В целом распределение концентраций в образцах химических элементов этой группы в пространстве носит макроанизотропный характер, т.е. анизотропия проявляется на больших расстояниях (для Zn — при шаге 160–170 км). Но на малых расстояниях распределение концентраций элементов в пространстве носит изотропный характер, размеры пятен аномалий невелики и не сильно отличаются друг от друга. В самих аномалиях содержания химических элементов в образцах не имеют большого разброса.

Анизотропность распределения концентраций проявляет себя по-разному в меридиональном и широтном направлениях: на малых расстояниях проявляется слабо, но на больших — в широт-

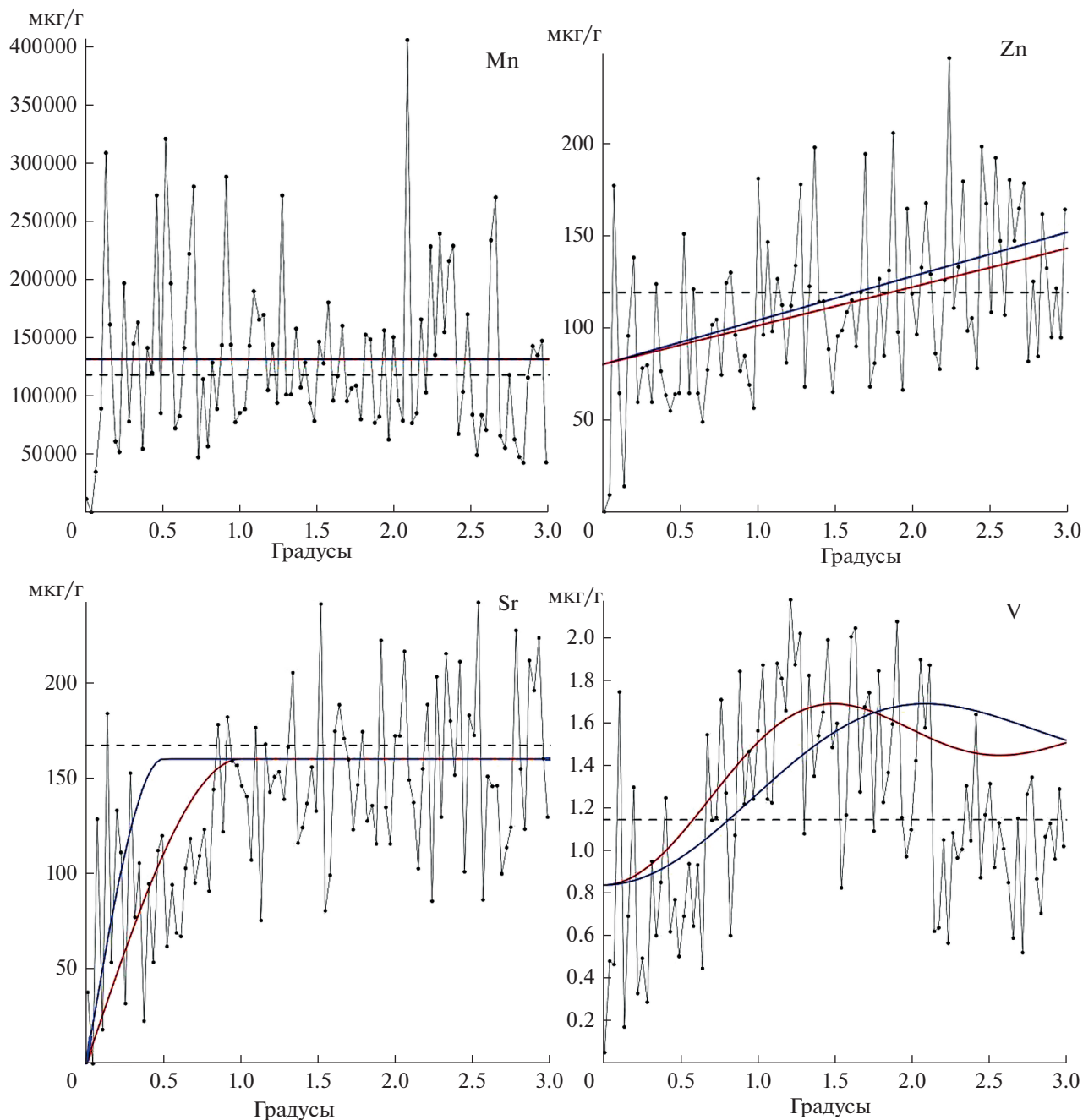


Рис. 3. Типовые вариограммные графики для 4-х групп химических элементов (объяснения в тексте). По вертикали – дисперсии приращения (мкг/г); по горизонтали – расстояние между точками расчета дисперсии (градусы); линия “пунктир с точкой” – график вариограммы для меридионального направления; точечная линия – график для широтного направления.

ном направлении выше, чем в меридиональном (для Zn – на 6%). Это можно интерпретировать как влияние на пространственное распределение концентраций Mg, Zn, Cu, Cr, Cd, Co широтной зональности (т.е. смены полесских условий на лесостепные).

Группа 3 (см. рис. 3, Sr). Графики “стронциевого типа” характерны для химических элементов,

чье пространственное распределение концентраций во мху обладает свойствами макроизотропии и микроанизотропии. В частности, для Sr анизотропия, т.е. неодинаковое распределение концентраций по румбам, проявляет себя до величины шага около 80 км. С увеличением шага анизотропия исчезает и в распределении пятен-аномалий исчезает преобладающее направление.

При этом пятна-аномалии имеют преимущественно малые размеры.

Колебания содержания в образцах мха K, P, Ba, Ti, Sr, Ni, Pb в аномалиях значительны — до 100%, т.е. аномалии элементов 3-й группы контрастнее, чем аномалии элементов двух предыдущих групп.

Мелкие пятна-аномалии имеют примерно в 2 раза лучше выраженную анизотропность в широтном направлении, чем в меридиональном. Распределение больших пятен аномалий, как говорилось, преимущественно изотропно, то есть мало отличается в меридиональном и широтном направлениях. Картина обратная той, которая наблюдалась в группе 2, где широтно-меридиональная анизотропия наблюдалась в аномалиях большого размера, а изотропия — в пятнах малых размеров.

Группа 4 (см. рис. 3, V). Это довольно неоднородная, согласно конфигурации графиков, группа химических элементов. То есть внутри группы закономерности пространственных вариаций содержания во мху разных элементов заметно различаются. Тем не менее всех их объединяет более или менее четко выраженный волнообразный характер графика. Такой график говорит о том, что пространственное распределение Ca, S, Al, Na, B, V в аномалиях и малого, и большого размеров анизотропно, т.е. имеет хорошо выраженные отличия по разным румбам. Распределение V наиболее типично и характеризуется тем, что в пределах шага около 160 км оно хорошо моделируется. В больших масштабах закономерности пространственного распределения концентраций элемента статистически значимо себя не проявляют. По силе проявления анизотропности пространственного распределения концентраций аномалии могут быть разделены на три группы. В первую входят аномалии малых размеров (для V с шагом не более 80 км), в которых анизотропность проявляется слабо. Далее идет группа среднеразмерных аномалий (для V 80–160 км) с хорошо диагностируемой анизотропией. Мы полагаем, что именно эта группа аномалий наиболее тесно связана с явлениями и факторами техногенеза, сосредоточенными в пределах обследованной территории. Крупноразмерные (для V более 160 км) аномалии имеют также хорошо выраженную анизотропию, но, как подчеркивалось, в ней трудно уловить какие-то закономерности, а значит, и связать с теми или иными геохимическими причинами. Что касается широтных и меридиональных особенностей в распределении и конфигурации аномалий, то для разных элементов группы они разные: у одних преобладает анизотропия по меридиональному направлению (что можно связать с западным переносом и провинциальными

отличиями в воздушной миграции), у других — по широтному (зональные отличия).

ВЫВОДЫ

1. Бриогеохимическая индикация в пределах Северной Украины с использованием *Pleurozium schreberi* является эффективным методом изучения химических параметров приземной атмосферы (атмогеохимического поля), выявления природных и техногенных причин поступления химических элементов в воздух, их миграции и седиментации на дневную поверхность.

2. Для территории Северной Украины в целом ряд накопления химических элементов в *P. schreberi* таков: $K > Ca > S > Mg > Al > P > Fe > Mn > Na > Zn > Ba > Ti > Sr > B > Cu > Pb > Ni > Cr > V > Se > Cd > Co$. Наибольшие содержания ($n \times 10^{-4}\%$) в образцах мха-индикатора самых опасных из определявшихся атмосферных загрязнителей таковы: S — 3552, Mn — 2816, Fe — 2115, Zn — 94, Cu — 29.6, Pb — 12.45, Ni — 25.1, Cr — 7.12, V — 6.23, Cd — 1.88.

3. Установлено, что геохимические причины, обуславливающие накопление химических элементов мхом-индикатором из воздуха, таковы: оседание терригенной пыли (F_1); влияние атомной энергетики и обращения с радиоактивными отходами (F_2); воздействие мелкодисперсных техногенных аэрозолей конденсации, поступивших в атмосферу (F_3); воздействие крупнодисперсных аэрозолей дезинтеграции и пыли карбонатного состава, имеющих полигенетическое происхождение (F_4); влияние атмосферных осадков, туманов, гидрометеоров (F_5); воздействие локальных выбросов отопительных и промышленных систем (F_6); влияние биохимических механизмов накопления химических элементов *P. schreberi* (F_7).

4. Для выявления пространственных закономерностей распределения концентраций химических элементов в образцах *P. schreberi* перспективным является вариограммный анализ. С его помощью установлено, что по особенностям этого распределения все изученные химические элементы можно разделить на четыре группы: Fe, Mn, Se; Mg, Zn, Cu, Cr, Cd, Co; K, P, Ba, Ti, Sr, Ni, Pb; Ca, S, Al, Na, B, V. Группы отличаются конфигурациями и порядком размещения пятен-аномалий в пространстве, размерами аномалий и их контрастностью, а также анизотропией поля распределения в образцах мха концентраций химических элементов по меридиональному и широтному направлениям.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Геохимия окружающей среды / под ред. Ю.Е. Сагет, Б.А. Ревич, Е.П. Янин и др. М.: Недра, 1990. 335 с.

- Ермакова Е.В., Фронтьасева М.В., Стейннес Э. Изучение атмосферных выпадений тяжелых металлов и других элементов на территории Тульской области с помощью метода мхов-биоиндикаторов / Препринт. P14-2002-15. Дубна, 2002. 18 с.
- Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях / Пер. с англ. М.: Мир, 1989. 440 с.
- Тютюнник Ю.Г., Андреев М.П., Даунис-и-Эстаделя Дж., Мартин-Фернандес Дж., Блюм О.Б. Биогеохимические исследования атмосферного загрязнения Южных Шетландских островов (Антарктида) // Биосфера. 2014. Т. 6. № 3. С. 167–177.
- Тютюнник Ю.Г., Блюм О.Б., Шабатура А.В. Атмосферное загрязнение мышьяком и тяжелыми металлами Украинских Карпат и предгорных территорий // Геогр. и природ. ресурсы. 2005. № 1. С. 138–146.
- Тютюнник Ю.Г., Горлицкий Б.О. Техногенне забруднення міських ґрунтів України (феноменологічний аналіз) // Доповіді НАН України. 2000. № 6. С. 208–211.
- Тютюнник Ю.Г., Толосана-Дельгадо Р., Павловски-Глан В., Блюм О.Б. Тяжелые металлы – индикаторы причин атмосферного загрязнения в Украинских Карпатах (геостатистический анализ) // Геоэкология. 2006. № 5. С. 433–439.
- Физико-географическое районирование Украинской ССР / Под ред. В.П. Попова, А.М. Маринича, А.И. Ланько. К.: Изд-во Киев. ун-та, 1968. 684 с.
- Шабатура А.В., Блюм О.Б., Тютюнник Ю.Г. Региональные атмогеохимические поля в центральной части северной Украины по данным бриогеохимической индикации // Биосфера. 2018. Т. 10. № 1. С. 23–25.
- Cressie N. Statistics for Spatial Data. N.Y.: John Wiley and Sons, 1991. 900 p.
- Culicov O.A., Frontasyeva M.V., Steinnes E., Okina O.S., Santa Zs., Todoran R. Atmospheric Deposition of Heavy Metal Around the Lead and Copper-Zinc Smelters in Baia Mare, Romania, Studies by the Moss Biomonitoring Technique, Neutron Activation Analysis and Flame Atomic Absorption Spectrometry. Preprint E-14-2002-102. Dubna, 2002. 12 p.
- Dimovska B., Šajn R., Stafilov T., Bačeva K., Tănăsolia C. Determination of atmospheric pollution around the thermoelectric power plant using a moss biomonitoring // Air Qual. Atmos. Health. 2014. № 7. P. 541–557.
- Frontasyeva M.V., Smirnov L.I., Steinnes E., Lyapunov S.M., Cherchintsev V.D. A Heavy Metal Atmospheric Deposition Study in the South Ural Mountains. Preprint D14-2002-69. Dubna, 2002. 14 p. [http://www1.jinr.ru/Preprints/2002/069\(D14-2002-69\)e.pdf](http://www1.jinr.ru/Preprints/2002/069(D14-2002-69)e.pdf) (дата обращения 10.04.2020).
- Greenacre M. Biplots in Practice. Bilbao: Fundación BBVA, 2010. 240 p.
- Harmens H., Norris D.A., Sharps K., Mills G., Alber R., Aleksienak Y., Blum O., Cucu-Man S-M., Dam M., De Temmerman L., Ene A., Fernandez J.A., Martinez-Abaigar J., Frontasyeva M., Godzik B., Jeran Z., Lazo P., Leblond S., Liiv S., Magnússon S.H., Mankovski B., Pihl Karlsson G., Piispanen J., Poikolainen J., Santamaria J.M., Skudnik M., Spiric Z., Stafilov T., Steinnes E., Stihl C., Suchara I., Thöni L., Todoran R., Yurukova L., Zechmeister H.G. Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some “hotspots” remain in 2010 // Env. Pollut. 2015. V. 200. P. 93–104.
- Heavy Metals, Nitrogen and POPs in European Mosses: 2015 – Survey Monitoring Manual: International Co-operative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops. Working Group on Effects Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, 2015. 26 p. <https://icpvegetation.ceh.ac.uk/sites/default/files/Moss%20protocol%20manual.pdf> (дата обращения 10.04.2020).
- Lazo P., Steinnes E., Qarri F., Allajbeu Sh., Kane K., Stafilov T., Frontasyeva M.V., Harmens H. Origin and spatial distribution of metals in moss samples in Albania: A hotspot of heavy metal contamination in Europe // Chemosphere. 2018. V. 190. P. 337–349.
- Martín-Fernández J.A., Daunis-i-Estadella J., Tyutyunnik Yu.G. Experiencia del estudio geoestadístico de composición química de suelos, de los indicadores de factores y de las condiciones geoquímicas: Report de Recerca IMA 04-01-RR. Girona: Univ. de Girona, 2004. 50 p.
- Olea R.A. Geostatistics for Engineers and Earth Scientists. Boston: Kluwer Academic Publ., 1999. 303 p.
- Paz-Ferreiro J., Vázquez E., Vieira S. Geostatistical analysis of a geochemical dataset // Bragantia. 2009. V. 69. P. 121–129.
- Solomons W., Förstner U. Metals in the Hydrocycle. Berlin–Heidelberg–N.Y.–Tokio: Springer-Verlag, 1984. 349 p.
- Stain O.A., Licăci A., Frontasyeva M.V., Steinnes E. New results from air pollution studies in Romania // Radio-nuclides and Heavy Metals in Environment. NATO Science Series (Ser. IV: Earth and Environmental Series). Dordrecht: Springer, 2001. V. 5. P. 179–190.

Briogeochemical and Geostatistic Study of North Ukraine Atmospheric Pollution

Yu. G. Tyutyunnik^{1, *}, A. V. Shabatura², O. B. Blum³, and P. Daunis-i-Estadella⁴

¹Institute for Evolutionary Ecology, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine

²Taras Shevchenko National University of Kyiv, Kiev, Ukraine

³Gryshko National Botanical Garden, National Academy of Sciences of Ukraine, Kiev, Ukraine

⁴University of Girona, Girona, Spain

*e-mail: yulian.tyutyunnik@gmail.com

By the method of briogeochemical indication using moss *Pleurozium schreberi* (Brid.) Mitt. as an indicator, on the territory of Northern Ukraine, the features and regularities of the entry into the surface atmosphere, migration and sedimentation in it of K, Ca, S, Mg, Al, P, Fe, Mn, Na, Zn, Ba, Ti, Sr, B, Cu, Pb, Ni, Cr, V,

Se, Cd, Co were studied. For each element, maps of its content in moss are compiled. A database of these contents (131 sampling points) was studied using factor analysis and biplot methods. This made it possible, with a satisfactory degree of reliability, to name the main causes of atmospheric pollutants entering the air, their migration in it, and sedimentation on the day surface. To study the features of the spatial distribution of the levels of chemical elements in *P. schreberi* moss, a variogram analysis method was used. It was established that according to the most general rules of this distribution, the studied chemical elements are combined into four groups: Fe, Mn, Se; Mg, Zn, Cu, Cr, Cd, Co; K, P, Ba, Ti, Sr, Ni, Pb; and Ca, S, Al, Na, B, V. The groups are distinguished by the distribution of anomaly spots in space, the size of the anomalies and their contrast, as well as the anisotropy and isotropy of the configuration of the atmogeochemical field, the distribution of the concentration values along the meridional and latitudinal rhombuses.

Keywords: briogeochemical indication, surface atmosphere, technogenesis, factor analysis, biplot, variogram analysis

REFERENCES

- Cressie N. *Statistics for Spatial Data*. N.Y.: J. Wiley and Sons, 1991. 900 p.
- Culicov O.A., Frontasyeva M.V., Steinnes E., Okina O.S., Santa Zs., Todoran R. Atmospheric deposition of heavy metals around the lead and copper-zinc smelters in Baia Mare, Romania, studied by the moss biomonitoring technique, neutron activation analysis and flame atomic absorption spectrometry. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2002, vol. 254, no. 1, pp. 109–115.
- Dimovska B., Šajn R., Stafilov T., Bačeva K., Tănăsela C. Determination of atmospheric pollution around the thermoelectric power plant using a moss biomonitoring. *Air Qual. Atmos. Health.*, 2014, vol. 7, no. 4, pp. 541–557.
- Ermakova E.V., Frontas'eva M.V., Steinnes E. Study of atmospheric precipitation of heavy metals and other elements on the territory of the Tula oblast using the moss-biomonitor method. *Ekol. Khimiya*, 2004, vol. 13, no. 3, pp. 167–180. (In Russ.).
- Fiziko-geograficheskoe raionirovanie Ukrainskoi SSR* [Physical and Geographic Zoning of the Ukrainian SSR] Popov V.P., Marinich A.M., Lan'ko A.I. Eds. Kiev: Kiev University Publ., 1968. 684 p.
- Frontasyeva M.V., Perelygin V.P., Vater P., Eds. NATO Sci. Ser. (Ser. IV: Earth and Environmental Series), vol. 5. Dordrecht: Springer, 2001, pp. 179–190. doi 10.1007/978-94-010-0993-5_27
- Frontasyeva M.V., Smirnov L.I., Steinnes E., Lyapunov S.M., Cherchintsev V.D. A heavy metal atmospheric deposition study in the South Ural mountains. *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2004, vol. 259, no. 1, pp. 19–26.
- Greenacre M. *Biplots in Practice*. Bilbao: Fundación BBVA, 2010. 240 p.
- Harmens H., Norris D.A., Sharps K. et al. Heavy metal and nitrogen concentrations in mosses are declining across Europe whilst some “hotspots” remain in 2010. *Environ. Pollut.*, 2015, vol. 200, pp. 93–104.
- Heavy Metals, Nitrogen and POPs in European Mosses: 2015 Survey. Monitoring Manual*. International Cooperative Programme on Effects of Air Pollution on Natural Vegetation and Crops. Working Group on Effects Convention on Long-range Transboundary Air Pollution, 2015. 26 p. Available at: <https://icpvegetation.ceh.ac.uk/sites/default/files/Moss%20protocol%20manual.pdf> (accessed: 10.04.2020).
- Kabata-Pendias A. *Trace Elements in Soils and Plants*. Boca Raton: CRC Press, 2010. 4th ed. 548 p.
- Lazo P., Steinnes E., Qarri F., Allajbeu Sh., Kane K., Stafilov T., Frontasyeva M.V., Harmens H. Origin and spatial distribution of metals in moss samples in Albania: A hotspot of heavy metal contamination in Europe. *Chemosphere*, 2018, vol. 190, pp. 337–349.
- Martín-Fernández J.A., Daunis-i-Estadella J., Tyutyunnik Yu.G. *Experiencia del estudio geoestadístico de composición química de suelos, de los indicadores de factores y de las condiciones geoquímicas: Report de Recerca IMA 04-01-RR*. Girona: Universitat de Girona, 2004. 50 p.
- Olea R.A. *Geostatistics for Engineers and Earth Scientists*. Boston: Kluwer Academic Publ., 1999. 303 p.
- Paz-Ferreiro J., Vázquez E., Vieira S. Geostatistical analysis of a geochemical dataset. *Bragantia*, 2009, vol. 69, pp. 121–129.
- Popov V.P., Marinich A.M., Lan'ko A.I., Eds. Kiev: Kiev Univ. Publ., 1968. 684 p.
- Saet Yu.E., Revich B.A., Yanin E.P., et al. *Geokhimiya okruzhayushchei sredy* [Geochemistry of the Environment]. Moscow: Nedra Publ., 1990. 335 p.
- Shabatura A.V., Blyum O.B., Tyutyunnik Yu.G. Regional atmogeochemical fields in the Central part of Northern Ukraine according to briogeochemical indication data. *Biosfera*, 2018, vol. 10, no. 1, pp. 23–25. (In Russ.).
- Solomons W., Förstner U. *Metals in the Hydrocycle*. Berlin, Heidelberg, New-York, Tokio: Springer-Verlag, 1984. 349 p.
- Stan O.A., Lucaciu A., Frontasyeva M.V., Steinnes E. New Results from Air Pollution Studies in Romania. In *Radionuclides and Heavy Metals in Environment*.
- Tyutyunnik Yu.G., Andreev M.P., Daunis-i-Estadella, J., Martín-Fernández J., Blyum O.B. Biogeochemical studies of atmospheric pollution of the South Shetland Islands (Antarctica). *Biosfera*, 2014, vol. 6, no. 3, pp. 275–284. (In Russ.).
- Tyutyunnik Yu.G., Blyum O.B., Shabatura A.V. Atmospheric pollution with arsenic and heavy metals of the Ukrainian Carpathians and foothill territories. *Geogr. Prir. Resur.*, 2005, no. 1, pp. 138–146. (In Russ.).
- Tyutyunnik Yu.G., Gorlitskii B.O. Technogenic pollution of urban soils of Ukraine (phenomenological analysis). *Dopovidi NAN*, 2000, no. 6, pp. 208–211. (In Ukr.).
- Tyutyunnik Yu.G., Tolosana-Delgado R., Pavlovski-Glan V., Blyum O.B. Heavy metals as the indicators of atmospheric precipitation reasons in the Ukrainian Carpathian mountains (a geostatistical analysis). *Geokol. Inzh. Geol., Gidrogeol., Geokriol.*, 2006, no. 5, pp. 433–439. (In Russ.).