

УДК 551.557

*Д.Н. Хайруллина, Н.П. Торсуев***О ПРОСТРАНСТВЕННО-ВРЕМЕННОЙ ИЗМЕНЧИВОСТИ КОРРЕЛЯЦИОННЫХ СВЯЗЕЙ МЕЖДУ КОМПОНЕНТАМИ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ ЗА МНОГОЛЕТНИЙ (1958-2007 гг.) ПЕРИОД**

Проводится анализ изменчивости значений и количества статистически значимых коэффициентов корреляции между хлорид-ионами и другими компонентами ХСО на метеостанциях (МС) севера Русской равнины за 1958-2007 гг. Выявлено, что наибольшая корреляционная связь наблюдается между ионами хлора и натрия. Было также обнаружено, что между корреляционной связью и значениями концентраций сравниваемых компонентов наблюдается прямая зависимость.

*Ключевые слова:* атмосферные осадки, аэрозоли, ядра конденсации, ионы хлора, корреляционный анализ, статистически значимый коэффициент корреляции, метеорологическая станция.

Процесс миграции в атмосфере ионов совершается преимущественно в связанном состоянии в виде солей в составе аэрозолей ядер конденсации [1]. В подавляющем большинстве случаев источником растворов этих солей являются водяные брызги с поверхности океанов и морей. При испарении водяных брызг в воздухе остаются во взвешенном состоянии морские соли (в виде аэрозолей), главным образом хлориды натрия и магния [2]. Ветрами они могут быть перенесены на значительные расстояния вглубь материков до тех пор, пока аэрозоли не растворятся в атмосферной влаге [3]. Так формируется морская компонента химического состава атмосферных осадков (ХСО). Поэтому весьма информативным является подход, основанный на расчёте степени связности хлоридов, как лидирующих по концентрациям компонентов морских аэрозолей [1; 2; 4], с другими ионами с целью выявить степень «загрязнённости» аэрозолями воздушной среды и, в некоторой степени, связать с источниками их поступления.

**Материалы и методика исследований**

В основу данной работы положена информация о ХСО за период с 1958 по 2007 г. по 14 метеорологическим станциям (МС), расположенным на севере Русской равнины. Но только 4 из них имеют максимально продолжительные ряды наблюдений: Мудьюг (1958-2007 гг.), Усть-Вымь (1958-2007 гг.), Нарьян-Мар (1962-2007 гг.) и Сыктывкар (1971-2007 гг.). Период наблюдений на МС Белозерск, Брусовица, Онега, Сура и Троицко-Печорск – с 1990 по 2007 г., на МС, расположенных в гг. Архангельске, Вологде, Северодвинске, Череповце (в крупных промышленных центрах) – с 1991 по 2007 г., на МС Ухта – с 1992 по 2007 г.

Целью данной работы является применение корреляционного анализа для определения степени сопряженности хлоридов с другими компонентами ХСО, а также делается попытка выявить пространственно-временную изменчивость этой связи на основе многолетних наблюдений. Для достижения цели выдвигаются задачи:

- приведение исходной выборки данных к нормальному распределению путём логарифмирования;
- расчет коэффициентов корреляции между компонентами ХСО внутри и между МС и отбор из них статистически значимых;
- нахождение пространственно-временной изменчивости распределения значений и количества статистически значимых коэффициентов корреляции.

В основе применяемого метода – корреляционного анализа – лежит проверка исходных данных на нормальное распределение. Все расчёты осуществляются в пакете программ Statgrafics Plus 5.1, а также в ПП «MS Excel 2010».

В подавляющем большинстве случаев исходные данные по концентрациям загрязняющих веществ (ЗВ) на МС севера Русской равнины имеют эмпирическое распределение, не подчиняющееся закону нормального распределения. Поэтому в первую очередь необходимо привести эмпирическое распределение случайных величин концентраций к нормальному распределению. Для этого все выборки должны быть прологарифмированы [5].

Далее следует учесть наличие взаимосвязи между показателями, а также её степень, что и составляет основную задачу корреляционного анализа. Степень этой тесноты отражает коэффициент корреляции, значения которого являются показателями наличия связи между компонентами [6].

При прямой связи между переменными коэффициент корреляции должен превышать 0,5, при обратной – должен быть меньше -0,5.

В задачу корреляционного анализа также входит оценка значимости (достоверности) связи между показателями. В этом случае *P*-значимость отобранных значений должна быть не более 0,05. Кроме того, уровень значимости зависит от объёма выборок. Если зависимость сильная, то она может быть обнаружена с высоким уровнем значимости даже на малой выборке [7; 8].

## Результаты и их обсуждение

В результате проделанной работы сравнено 2016 помесечных коэффициентов корреляции внутри каждой МС, 805 из которых статистически значимы (40%). Более того, для достаточно объективного отражения степени сопряжённости компонентов атмосферных осадков внутри МС из обнаруженных 805 статистически значимых коэффициентов (*r*) выбрано 126 максимально значимых коэффициентов (обозначим их как *R*) для получения более точных зависимостей. После нахождения среднего среди значений *R* для всех компонентов появилась возможность в более наглядной форме отразить корреляционную связь между хлоридами и отдельными компонентами.

Поскольку основной источник поступления хлоридов – морская акватория [1; 2; 9], были рассчитаны значения *R* отдельно для прибрежных и отдельно для континентальных МС (рис. 1).

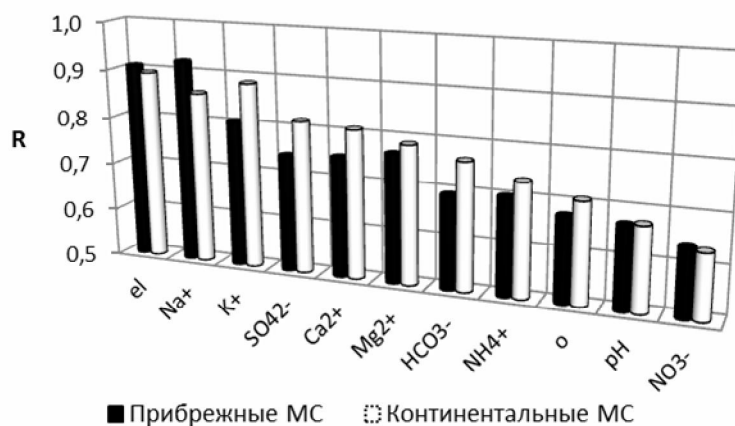


Рис. 1. Усреднённые значения *R* между хлорид-ионами и другими компонентами ХСО на прибрежных и континентальных МС

Было обнаружено, что на прибрежных МС (МС Мудьюг, Нарьян-Мар, Брусовица, Онега, Архангельск, Северодвинск) наибольший *R* наблюдается между ионами Cl<sup>-</sup> и Na<sup>+</sup> (0,92). В меньшей степени хлориды связаны с удельной электропроводностью (0,91), ионами калия (0,81) и магния (0,77), что обусловлено высокой растворимостью солей, образуемых данными компонентами, а также морским происхождением ионов магния [1].

На континентальных МС сложилась несколько иная ситуация. Здесь наибольшая связь наблюдается с электропроводностью (0,89), так как содержание хлоридов растёт прямо пропорционально увеличению минерализации [1]. Меньшая сопряжённость свойственна хлоридам с ионами калия (0,88), натрия (0,86), а также с сульфат-ионами (0,82). Можно отметить, что на континентальных МС (в отличие от прибрежных МС) более высокая связь ионов Cl<sup>-</sup> с SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> и K<sup>+</sup>, а также с HCO<sub>3</sub><sup>-</sup> и NH<sub>4</sub><sup>+</sup> связана с иными, не связанными с морской акваторией источниками поступления хлоридов, например промышленными предприятиями.

Помимо этого, на континенте наблюдаются более высокие значения для количества выпавших осадков (0,71), что может быть обусловлено выпадением хлоридов на континенте преимущественно с большим количеством осадков, когда при благоприятных метеорологических условиях промышленные предприятия выбрасывают больше загрязняющих веществ.

Известно, что высокие значения рН соответствуют щелочной среде. На прибрежных МС выявлена большая сопряжённость значений рН с концентрацией хлоридов (около 0,68), что позволяет предположить, что здесь миграция хлоридов больше связана с миграцией ионов  $H^+$ , то есть в виде  $HCl$ .

Несомненно, чем больше различных растворённых солей в атмосферных осадках, тем больше комбинаций со статистически значимыми коэффициентами корреляции можно обнаружить. Поэтому помимо корреляционных связей между ионами были выделены периоды, в которых наиболее часто можно обнаружить наиболее высокие коэффициенты корреляции (рис. 2).

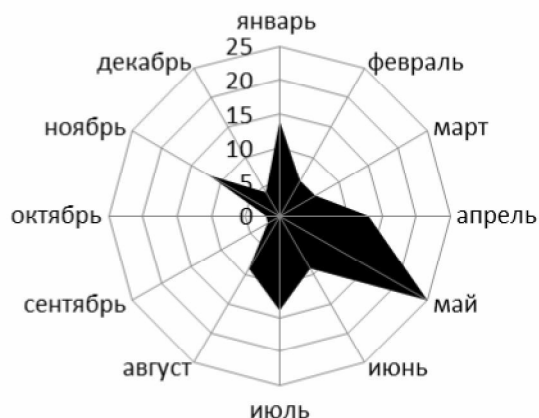


Рис. 2. Распределение количества  $R$  между компонентами ХСО по месяцам

Так, в мае наблюдается максимальное количество найденных  $R$  (25 единиц), что может быть связано с увеличением фотохимической активности в весенне-летний сезон [9], когда увеличивается концентрация ионов.

Наименьшее количество  $R$  найдено в сентябре-октябре (по 2  $R$ ), а также в феврале-марте (по 6), что, по-видимому, определяется сменой сезонов, а значит, выпадением большого количества осадков. Последнее, в свою очередь, ведёт к уменьшению концентрации компонентов в атмосферных осадках.

Кроме того, было рассчитано количество статистически значимых коэффициентов корреляции для каждой МС. Наименьшее их количество наблюдается на «чистой» МС, расположенной в г. Усть-Вышь (23 ед.) (рис. 3).

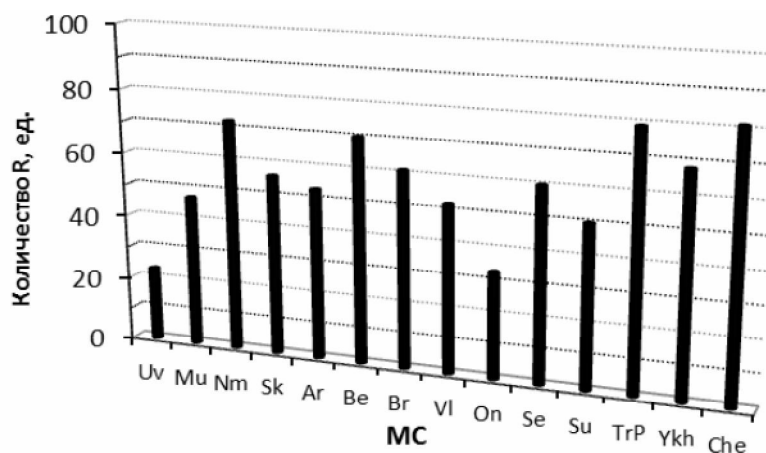


Рис. 3. Распределение количества  $R$  между компонентами ХСО по МС

Этот город располагается далеко от основных источников поступления атмосферных аэрозолей (морской акватории, промышленных предприятий, сосредоточенных в крупных городах и др.), поэтому для него характерна меньшая концентрация ионов в атмосферных осадках, а значит, и меньшее количество  $R$ . На МС Онега также наблюдается небольшое число  $R$  (33 ед.), что связано с небольшим количеством промышленных предприятий в городе.

Напротив, на МС Нарьян-Мар, расположенной у побережья, как и МС Онега, общее число  $R$  гораздо выше (72 ед.), на что повлияло развитие промышленности в этом городе уже с 1933 года. Сейчас здесь также производится нефтедобыча, развиты энергетический комплекс и лесозаготовительная промышленность.

Большое число сопряженных пар ионов найдено в гг. Череповце (81 ед.), Троицко-Печорске (79 ед.), Белозерске (70 ед.) и Северодвинске (60 ед.), что связано с большей загрязненностью этих городов. Так, в г. Череповце развиты металлургическое и химическое производства. В Троицко-Печорске сказывается влияние лесозаготовительной промышленности, а также промышленности недалеко расположенного г. Сосногорска. Основными отраслями экономики Белозерска, в свою очередь, являются предприятия деревообрабатывающей и пищевой промышленности, здесь велико влияние и промышленного центра, г. Череповца. В г. Северодвинске развиты судостроение и машиностроение, пищевые отрасли, энергетика [9]. Все эти техногенные источники поступления аэрозолей увеличивают минерализацию атмосферных осадков в городах и их окрестностях, а значит, и вероятность нахождения большего числа сопряженных пар ионов.

Помимо сравнения компонентов внутри МС, сравнивались хлориды каждой МС с хлоридами других МС (табл.).

### Зависимость значений $R$ между хлоридами от расположения МС друг относительно друга

Uv														
Mu														
Nm														
Sk														
Ar					0,83									
Be						0,58								
Br							0,89							
Br					0,86	0,71		0,64	0,62					
Vl									0,50					
On					0,57					0,50				
On					0,56	0,61		0,75	0,65	0,58				
Se						0,60		0,65	0,56		0,57	0,56		
Su							0,56		0,63			0,53	0,79	
TrP							0,58	0,54			0,72			0,52
Ukh								0,61	0,55	0,66		0,68		0,76
Ukh									0,68				0,76	0,54
Che										0,68				
Che										0,54		0,61		0,61
Che														
МС	Uv	Mu	Nm	Sk	Ar	Be	Br	Vl	On	Se	Su	TrP	Ukh	

0,80-0,89	очень высокая
0,70-0,79	высокая
0,60-0,69	средняя
0,50-0,59	низкая
	нет связи (< 0,50)

В результате было обнаружено, что на МС, преимущественно расположенных на побережье (МС Мудьюг, Северодвинск, Брусовица, Архангельск, Онега, Нарьян-Мар), наблюдается максимально значимая корреляционная связь с прибрежными МС (то есть расположенными в относительной близости друг от друга, где к тому же фиксируются наибольшие значения концентраций «морских» ионов). Так, наиболее высокие коэффициенты корреляции обнаружены при сочетании метеостанций, расположенных на о. Мудьюг и в г. Архангельске (0,83), на о. Мудьюг и в г. Брусовица (0,86), в г. Архангельске и г. Белозерске, расположенном на побережье Белого озера (0,89). Меньшие значения выявлены с МС, расположенными в глубине континента (в среднем 0,70). Наименьшие значения наблюдают при сочетании континентальных МС (табл. ).

### Выводы

В результате проведенного корреляционного анализа было выявлено, что значения и количество статистически значимых коэффициентов корреляции между ионами прямо пропорциональны их содержанию, а именно:

– наиболее высокая связь наблюдается между хлорид-ионами и ионами натрия (особенно на прибрежных МС), так как эти ионы являются активными мигрантами и в больших количествах накапливаются в море – источнике аэрозолей преимущественно в виде NaCl;

- внутри прибрежных МС встречается гораздо больше анализируемых сопряжённых пар ионов, нежели на МС, расположенных в глубине континента, поскольку основной источник хлоридов – морская акватория;
- значимые коэффициенты корреляции наиболее часто встречаются в мае во время весеннего сезона фотохимической активности, когда возрастает концентрация всех ионов;
- наиболее часто значимые коэффициенты корреляции встречаются в городах с развитой промышленностью;
- наиболее значимая связь между ионами встречается между прибрежными МС.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Посохов Е.В. Формирование хлоридных вод гидросферы. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 247 с.
2. Самарина В.С. Гидрогеохимия. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977. 360 с.
3. Драйвер Дж. Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985. 440 с.
4. Бримблкомб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
5. Лунева Е.В., Савельев А.А., Хомяков П.В., Торсуев Н.П. К методике удлинения рядов наблюдений за химическим составом атмосферных осадков // Журн. экологии и промышленной безопасности. 2007. №2. С. 35-38.
6. Верещагин М.А., Наумов Э.П., Шанталинский К.М. Статистические методы в метеорологии. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1990. 197 с.
7. Алексеев Г.А. Объективные методы выравнивания и нормализации корреляционных связей. Л.: Гидрометеиздат, 1971. 274 с.
8. Брукс К., Карузерс Н. Применение статистических методов в метеорологии. Л.: Гидрометеиздат, 1963. 382 с.
9. Исаченко А.Г. Экологическая география Северо-Запада России. СПб.: РГО, 1995. 206 с.

Поступила в редакцию 20.03.12

*D.N. Khayrullina, N.P. Torsuev*

**On the existential variability of correlations between compounding ingredients of atmospheric precipitation for the long-term (1958-2007) period**

The article analyzes the variability of values and quantities for statistically significant correlation coefficients between chlorine ions and other components of atmospheric precipitation at the weather stations (WS) in the north of the Russian plain for the period of 1958-2007. It has been ascertained that the correlation between chlorine ions and sodium ions is the greatest one. In addition, a direct relation between correlation and the concentration values of the components compared has been shown.

*Keywords:* atmospheric precipitation, aerosols, condensation nuclei, chlorine ions, correlation analysis, statistically significant correlation factor, meteorological station.

Хайруллина Динара Николаевна, аспирант  
Казанский (Приволжский) федеральный университет  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18  
E-mail: Dinara-Hi@yandex.ru

Khayrullina D.N., postgraduate student  
Kazan federal university  
420008, Russia, Kazan, Kremlevskaya st., 18  
E-mail: Dinara-Hi@yandex.ru

Торсуев Николай Павлович,  
доктор географических наук, профессор  
Казанский (Приволжский) федеральный университет  
420008, Россия, г. Казань, ул. Кремлевская, 18

Torsuev N.P., doctor of geography, professor  
Kazan federal university  
420008, Russia, Kazan, Kremlevskaya st., 18