

УДК 504.4, 551.510.5

К вопросу о степени сопряжённости компонентов химического состава атмосферных осадков (на примере севера Русской равнины)

Д.Н. Хайруллина

В работе рассматривается проблема, связанная с применением корреляционного анализа для выявления изменчивости сопряжённости компонентов химического состава атмосферных осадков (ХСО) в пространстве-времени на основе многолетних наблюдений на метеостанциях (МС) севера Русской равнины. Выявлено, что величина коэффициентов корреляции, а также их количество зависят от значений концентраций исследуемых компонентов ХСО. Так, наибольшая корреляционная связь наблюдается между ионами хлора и натрия. Кроме того, было обнаружено, что на прибрежных МС, а также в городах с развитой промышленностью наблюдается максимальное число сопряжённых пар ионов. При исследовании внутригодового распределения числа сопряжённых пар их максимум приходится на май, т.е. сезон фотохимической активности, когда возрастает концентрация ионов.

Ключевые слова: атмосферные осадки, аэрозоли, ядра конденсации, ионы хлора, корреляционный анализ, статистически значимый коэффициент корреляции, метеорологическая станция (МС)

Атмосферные осадки являются одним из звеньев круговорота веществ в окружающей среде (ОС), являясь механизмом самоочищения атмосферы от различных примесей. Их химический состав относится к важнейшим интегральным характеристикам загрязнения атмосферы [4, 7]. Главными компонентами формирования химического состава атмосферных осадков (ХСО) являются ионы солей соляной, серной и угольных кислот с натрием, калием, магнием и кальцием. Они составляют свыше 90-95% всех растворённых веществ [8].

Процесс миграции в атмосфере ионов совершается преимущественно в связанном состоянии в виде солей в составе аэрозолей ядер конденсации [5]. 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 [6]. Ветрами они могут быть перенесены на значительные расстояния вглубь материков до тех пор, пока аэрозоли не растворятся в атмосферной влаге [3]. Поэтому весьма информативным является подход, основанный на расчёте степени связности хлоридов, как лидирующих по концентрациям компонентов морских аэрозолей, с другими ионами, в целях выявить степень «загрязнённости» аэрозолями воздушной среды и, в некоторой степени, связать с источниками их поступления.

В данной работе рассматривается одно из действенных средств математической обработки и анализа результатов – корреляционный анализ – для определения степени сопряжённости хлоридов с другими компонентами ХСО, а также делается попытка выявить пространственно-временную изменчивость этой корреляционной связи на основе многолетних наблюдений.

В основу данной работы положена информация о ХСО за период с 1958 по 2007 гг. 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.), Сыктывкар (1971-2007 гг.). Период наблюдений на МС Белозерск, Брусовица, Онега, Сура, Тр. Печорск – с 1990 по 2007 гг., на МС Архангельск, Вологда, Северодвинск, Череповец – с 1991 по 2007 гг., на МС Ухта – с 1992 по 2007 гг.

В работе осуществляется поиск корреляционных связей внутри МС путём сравнения хлорид-ионов со всеми другими компонентами (с количеством атмосферных осадков (мм), ионами SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , NH_4^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , а также с pH и удельной электропроводностью).

В основе 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. Пример этому является гистограмма частот распределения концентрации хлоридов на МС Усть-Вымь, которая имеет явное отклонение от гистограммы нормального распределения, выразившееся в преобладании определенных значений концентрации ионов на левом интервале (рис. 1). Поэтому в первую очередь необходимо привести эмпирическое распределение случайных величин концентраций к нормальному распределению. Для этого все выборки должны быть прологарифмированы (рис. 2).

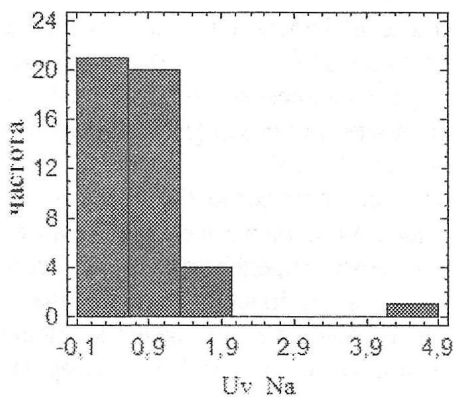


Рис. 1. Гистограмма частот распределения значений концентрации хлоридов на МС Усть-Вымь в январе при проверке на нормальное распределение

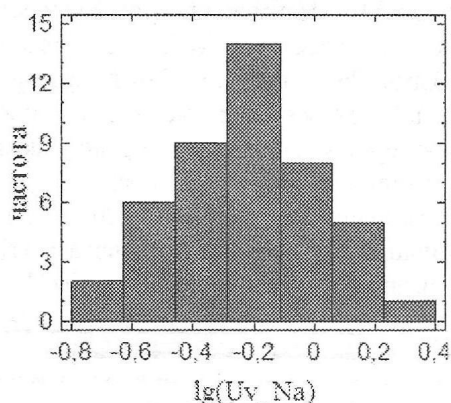


Рис. 2. Гистограмма частот распределения значений концентрации хлоридов на МС Усть-Вымь в январе при проверке на нормальное распределение после логарифмирования

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 [2]:

$$r = \frac{\sum_{i=1}^n x_i y_i - \frac{\sum_{i=1}^n x_i \sum_{i=1}^n y_i}{n}}{\sqrt{(\sum_{i=1}^n x_i^2 - (\sum_{i=1}^n x_i)^2 / n) (\sum_{i=1}^n y_i^2 - (\sum_{i=1}^n y_i)^2 / n)}} \quad (1)$$

где R – коэффициент корреляции, x и y – сравниваемые показатели.

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 выборки. Если зависимость сильная, то она может быть обнаружена с высоким уровнем значимости даже на малой выборке.

При большом объёме выборки наблюдается большое количество комбинаций значений показателей и вероятность случайного обнаружения ком-

бинации значений, показывающих сильную зависимость, относительно невелика. Поэтому был произведён корреляционный анализ подвыборок, когда исходный ряд наблюдений разбивался на отдельные отрезки, например, по месяцам.

В результате проделанной работы сравнено 2016 помесечных коэффициентов корреляции внутри каждой МС, 805 из которых статистически значимо (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 выявить корреляционную связь между хлоридами и отдельными компонентами (рис. 3).

Так, среди всех ионов, сравниваемых с хлоридами, лидирующие позиции занимают ионы натрия ($R = 0,89$). Ионы калия также практически на всех МС наиболее тесно сопряжены с хлоридами ($R = 0,85$). Неплохая связь наблюдается и у хлоридов с кальцием и магнием (0,77). Эти показатели отражают хорошую растворимость главных природных солей NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂ [5].

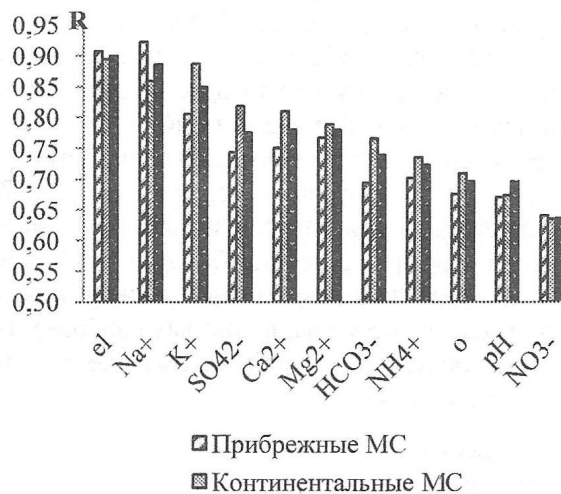


Рис. 3. Усреднённые значения R внутри МС, а также внутри прибрежных и континентальных МС

Поскольку основной источник поступления хлоридов – морская акватория, были рассчитаны значения R отдельно для прибрежных и отдельно для континентальных МС (рис. 3).

Было обнаружено, что на прибрежных МС (МС Мудьюг, Нарьян-Мар, Брусовица, Онега, Архангельск, Северодвинск) наибольший R наблюдается между хлоридами и ионами Na⁺ (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.

На континентальных МС сложилась несколько иная ситуация. Здесь наибольшая связь характерна для хлоридов с удельной электропроводностью (0,89), так как содержание хлоридов растёт прямо пропорционально увеличению минерализации [5]. 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^- с SO_4^{2-} и K^+ , а также с HCO_3^- и NH_4^+ 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 и 0,68), 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 pH соответствуют щелочной среде. На прибрежных МС выявлена большая сопряжённость значений pH с концентрацией хлоридов (около 0,68), чем на континентальных МС (0,67), что позволяет предположить, что здесь миграция хлоридов больше связана с миграцией ионов H^+ , т.е. 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. 4).

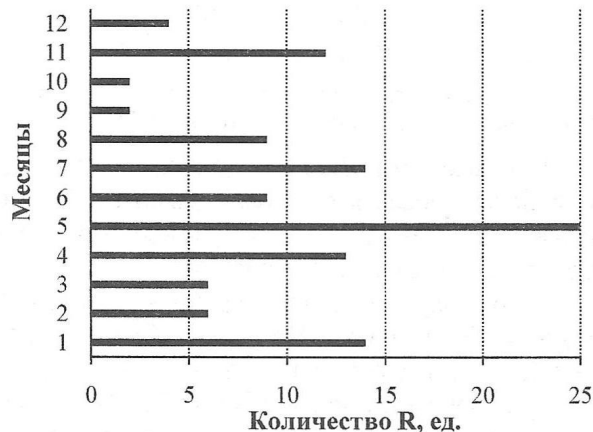


Рис. 4. Распределение количества R между компонентами по месяцам

Так, в мае наблюдается максимальное количество найденных R (25 единиц), что может быть связано с увеличением фотохимической активности в весенне-летний сезон [1], 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-Вымь (23 ед.) (рис. 6). 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 .

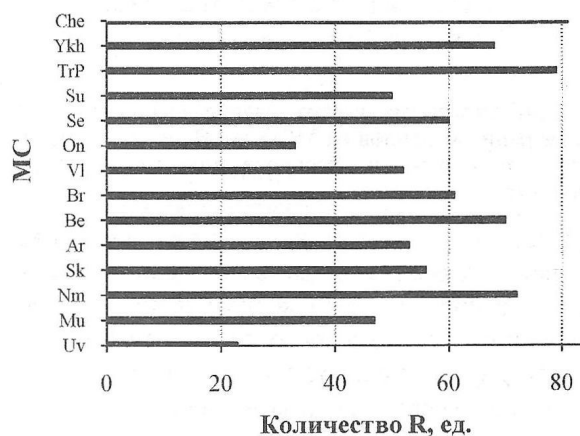


Рис. 6. Распределение количества R между компонентами по МС

На МС Онега наблюдается также 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 г. Сейчас также здесь производится нефтедобыча, развит энергетический комплекс и лесозаготовительная промышленность.

Большое число сопряженных пар ионов найдено в гг. Череповец (81 ед.), Троицко-Печорск (79 ед.), Белозерск (70 ед.) и Северодвинск (60 ед.), что связано с большей загрязнённостью этих городов. Так, в г. Череповец развиты металлургическое и химическое производства. В Троицко-Печорске сказывается влияние лесозаготовительной про-

мышленности, 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. Северодвинск развиты судостроение и машиностроение, пищевые отрасли, энергетика. Все эти техногенные источники поступления аэрозолей увеличивают минерализацию атмосферных осадков в городах и их окрестностях, а, значит, и вероятность нахождения большего числа сопряжённых пар ионов.

Итак, в результате проведённого корреляционного анализа было выявлено, что значения и количество статистически значимых коэффициентов корреляции между ионами прямо пропорционально их содержанию, а именно:

1) сопряжённость хлоридов наиболее высока с ионами натрия, а также с ионами калия, (особенно на прибрежных МС), так как эти ионы являются активными мигрантами и в больших количествах накапливаются в море (прежде всего хлориды и ионы натрия),

2) внутри прибрежных МС встречается гораздо больше анализируемых сопряжённых пар ионов, нежели на МС, расположенных в глубине кон-

тинента, поскольку основной источник хлоридов – морская акватория,

3) значимые коэффициенты корреляции наиболее часто встречаются в мае, во время весеннего сезона фотохимической активности, когда возрастает концентрация ионов,

4) наиболее часто значимые коэффициенты корреляции встречаются в городах с развитой промышленностью.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Бримблкомб П. Состав и химия атмосферы. М.: Мир, 1988. 351 с.
2. Верешагин М.А., Наумов Н.П., Шанталинский К.М. Статистические методы в метеорологии. Казань: Изд-во Казан. ун-та, 1990. 197 с.
3. Драйвер Дж. Геохимия природных вод. М.: Мир, 1985. 440 с.
4. Петренчук О.П. Экспериментальное исследование атмосферного аэрозоля. Л.: Гидрометеиздат, 1979. 263 с.
5. Посохов Е.В. Формирование хлоридных вод гидросферы. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 247 с.
6. Самарина В.С. Гидрогеохимия. Л.: Изд-во Ленингр. ун-та, 1977. 360 с.
7. Селезнёва Е.С. Атмосферные аэрозоли. Л.: Гидрометеиздат, 1966. 173 с.
8. Справочник по гидрохимии/ под ред. Никанорова А.М. Л.: Гидрометеиздат, 1989. 391 с.

To a question of associativity of components of chemical compound of atmospheric precipitation in the north of the Russian plain

D.N. Khayrullina

The article based on correlation analysis, which can be applied to definition of variability of associativity of components of chemical compound of atmospheric precipitation. The value and the quantity of correlation factors depend on values of concentration of investigated components. So, the greatest correlation is observed between chlorine and sodium ions. Besides, the maximum number of the interfaced pairs of ions is marked on coastal and industrial cities. Statistically, the maximum of number of the interfaced pairs is found out in May, more specifically, during a season of photochemical activity when concentration of ions increases.

Keywords and expressions: atmospheric precipitation, aerosols, condensation nuclei, chlorine ions, the correlation analysis, statistically significant correlation factor, meteorological station (MS).

Хайруллина Динара Николаевна – аспирантка кафедры ландшафтная экология Казанского (Приволжского) федерального университета; Dinara-Hi@yandex.ru

Поступила в редакцию 8.11.2011 г.