

УДК 551.577.13:51

## ИССЛЕДОВАНИЕ ХИМИЧЕСКОГО СОСТАВА АТМОСФЕРНЫХ ОСАДКОВ ПО ДАННЫМ СЕЛЬСКИХ СТАНЦИЙ БАРЕНЦЕВА РЕГИОНА РОССИИ МЕТОДАМИ МНОГОМЕРНОГО АНАЛИЗА

© 2014 г. В. М. Феоктистов\*, В. Н. Харин\*\*, Е. Н. Спектор\*\*

\* Карельская государственная педагогическая академия  
185680 Петрозаводск, ул. Пушкинская, 17

\*\* Институт прикладных математических исследований КарНЦ РАН  
185910 Петрозаводск, ул. Пушкинская, д. 11  
E-mail: feoktistov@petrsu.ru

Поступила в редакцию 15.09.2012 г.

Методы многомерного анализа использованы для исследования изменчивости концентраций Ag, Al, As, B, Ba, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, Fe, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Si, Sn, Sr, Th, Tl, U, V, Zn,  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $SO_4^{2-}$  в составе атмосферных осадков 11 сельских станций, проведенного в рамках проекта “Экогеохимия Баренцева региона”. С помощью иерархического факторного анализа выявлены структура и пространственно-временное распределение семи факторов первого порядка и двух факторов второго порядка. Совокупности ингредиентов, определяющие состав факторов первого порядка, характеризуют источники состава атмосферных осадков, в качестве которых определены специфические и летучие продукты сжигания мазута и каменного угля, морские и земляные аэрозоли, биогенные процессы. Факторы второго порядка показали две независимые совокупности компонентов, присущие химическому составу атмосферных осадков исследованных станций в зимнее и летнее время года. Пошаговый дискриминантный и кластерный анализ позволил классифицировать станции наблюдений по химическому составу атмосферных осадков и показать степень их различия между собой.

*Ключевые слова:* атмосферные осадки, микроэлементы, иерархический факторный, кластерный анализ.

DOI: 10.7868/S0321059614040063

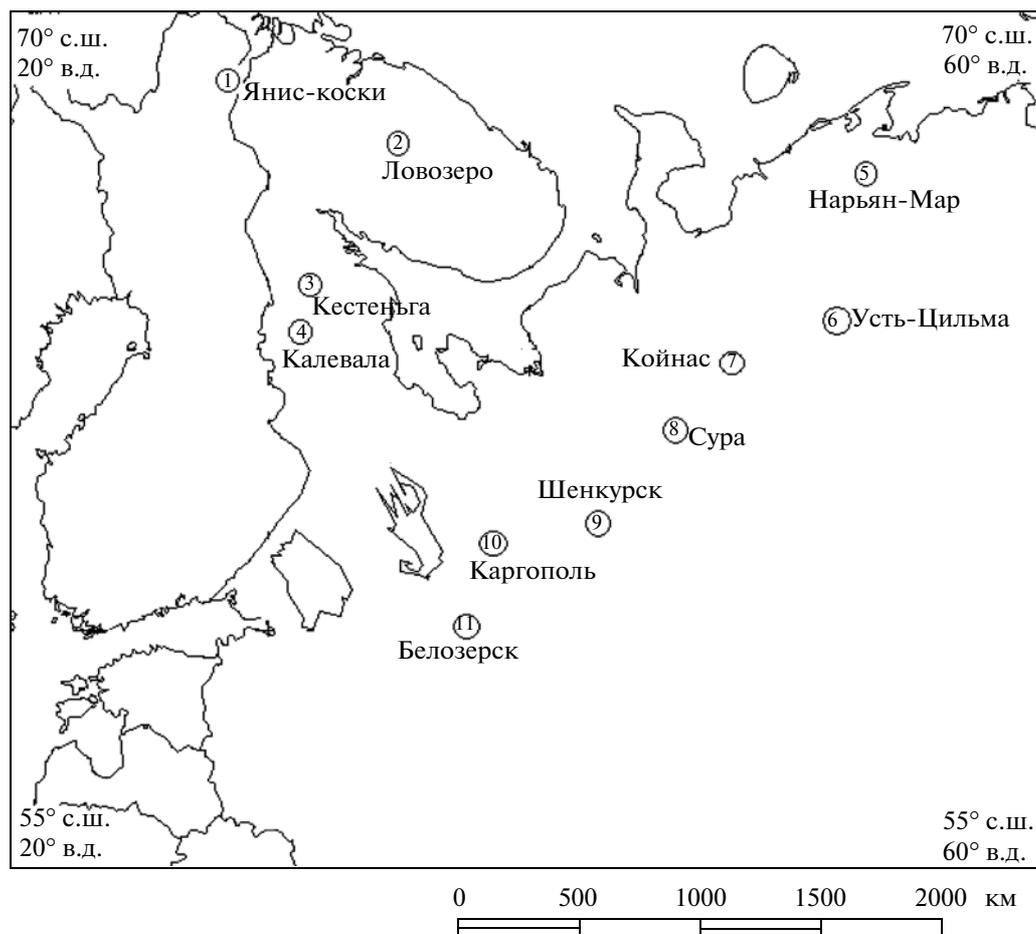
В последние десятилетия изучению выпадения химических компонентов с атмосферными осадками (АО) уделяется особое внимание в связи с ростом антропогенного загрязнения окружающей среды. Одновременно существенно возросли аналитические возможности исследователей. Применение таких многоэлементных методов анализа, как нейтронный активационный, рентген-флуоресцентный, масс-спектрометрия с возбуждением атомов ионизацией в индуктивно связанной плазме (МС-ИСП), ионная хроматография и др., позволяют получать большие массивы данных о химическом составе АО, аэрозолей и других объектов окружающей среды. Интерпретация полученных данных традиционными методами значительно усложняется. Практика показывает, что все более широко используются методы многомерного статистического анализа (классификации), которые позволяют осмыслить на новом

уровне получаемую информацию, выявить источники формирования состава АО [17–19, 21].

Цель данной работы – изучение особенностей химического состава выпадающих АО над рядом сельских станций территории Баренцева региона России, не подверженных активным антропогенным или природным воздействиям, выявление взаимосвязанных и независимых совокупностей ингредиентов для определения источников их загрязнения методами многомерного анализа.

### ОБЪЕКТЫ И МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

В рамках международной программы “Экогеохимия Баренцева региона” с июня 2000 по май 2001 г. на 30 станциях наблюдений собирались месячные пробы АО. Район исследований включает в себя: Финляндию (5 станций наблюдений), Мурманскую (5), Ленинградскую (3), Архангель-



**Рис. 1.** Карта-схема расположения сельских пунктов наблюдений на территории Баренцева региона. Цифры в кружках – номера станций.

скую области и часть Вологодской, Республику Коми (11) и Республику Карелию (РК) (6).

В настоящей работе рассматриваются данные о химическом составе АО, собранные на метеорологических станциях, расположенных на окраинах небольших населенных пунктов (до нескольких тысяч жителей) сельского типа. Вблизи этих станций нет крупных предприятий. Исключены также станции, расположенные на побережьях морей, так как в отдельные месяцы на этих станциях на АО оказывает интенсивное влияние так называемый морской фактор. В перечень рассматриваемых станций вошли 2 станции Мурманской области (Янискоски и Ловозеро), 2 станции на территории РК (Кестеньга и Калевала) и 7 станций Архангельской (Нарьян-Мар, Усть-Цильма, Койнас, Сура, Шенкурск, Каргополь) и прилегающей к ней Вологодской (Белозерск) областей (рис. 1).

Отбор проб АО и их химический анализ выполнялись по единой методике для всей территории Баренцева региона [20]. На всех метеостан-

циях было установлено по 5 сборников АО, представляющих собой цилиндры из плотного картона (диаметром 21, длиной 80 см), так что их нижние края расположены на высоте 1 м от поверхности земли. Внутри каждого из них крепились одноразовые полиэтиленовые мешки. АО накапливались в течение месяца, затем мешки снимались, измерялось количество осадков весовым методом, и с помощью автоматической пипетки с одноразовым наконечником отбиралась средняя проба в две емкости по 100 мл. В зимний период снеговые пробы предварительно растапливались при комнатной температуре. Пробы АО отправлялись в Санкт-Петербург, а затем в лабораторию Геологической службы Финляндии (г. Эспоо) для химического анализа. До проведения анализа все пробы замораживались. В пробах из первой емкости (без какой-либо предварительной обработки) определяли рН, щелочность, электропроводность и основные анионы (сульфат-, нитрат-, хлорид- и фторид-ионы) с помощью ионной хроматографии. Пробы из второй

емкости использовали для микрокомпонентного анализа, подкисляли азотной кислотой, фильтровали через мембранный фильтр (диаметр пор 0.45 мкм) и анализировали методом масс-спектрометрии с возбуждением и ионизацией атомов в индуктивно связанной плазме (МС-ИСП). Определялись следующие элементы: Ag, Al, As, B, Ba, Be, Bi, Br, Ca, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, I, K, Li, Mg, Mn, Mo, Na, Ni, P, Pb, Rb, S, Sb, Se, Si, Sn, Sr, Th, Tl, U, V, Zn.

Полученные образцы АО относятся к смешанным выпадениям, так как вклад сухих выпадений не оценивался. Микрокомпоненты в АО представлены кислоторастворимыми формами этих элементов. Достоверность полученных результатов гарантировалась системой аккредитации финской аналитической лаборатории.

Статистической обработке подвергались результаты химических анализов АО со всех рассматриваемых станций. Несколько микроэлементов (Be, Bi, I, Se, F), содержание которых в большинстве месячных проб АО было меньше предела обнаружения используемого метода, были исключены из рассмотрения, так как предварительные вычисления показали, что они способствовали образованию “ложных” факторов [13].

Исходная матрица концентраций рассматриваемых ингредиентов включала 36 показателей для 132 проб АО.

#### *Методика исследования*

**Факторный анализ.** Факторный анализ (ФА) широко используется для исследования геохимических данных, позволяет выявить возможные совокупности (комбинации, ассоциации) отдельных химических показателей на основе присущих им внутренних взаимосвязей и формирует интегральные непосредственно неизмеряемые (так называемые латентные) факторы, которые наиболее полно описывают структуру исходных переменных. Количество этих факторов значительно меньше количества исходных переменных, что позволяет более легко интерпретировать аналитические данные.

В нескольких предыдущих работах [11–13] использовался так называемый иерархический факторный анализ (ИФА). При проведении ИФА факторы первого порядка получали из матрицы парных коэффициентов корреляций нормированных значений плотностей выпадения исследуемых переменных по методу “максимального правдоподобия” с последующим их косоугольным вращением. Полученные на первом этапе вычислений

факторы, как правило, имели между собой значительную корреляцию и поэтому могут рассматриваться далее как новые переменные для последующего анализа их взаимосвязей до получения независимых друг от друга ортогональных факторов второго или более высоких порядков [4]. Это позволяет более полно оценить корреляцию между исходными переменными.

Во всех видах ФА “факторная нагрузка” отдельного ингредиента – это корреляция данного фактора (интегрального показателя) с исходными значениями этого ингредиента. Высокая (по абсолютной величине) факторная нагрузка химического ингредиента выражает его высокий вклад в фактор. В результате нормализации исходных переменных появляются отрицательные значения факторных нагрузок и значений факторов. По знаку факторной нагрузки отдельного ингредиента можно судить о характере его участия во взаимосвязях полученной совокупности ингредиентов. Положительный знак свидетельствует о его совместимости, а отрицательный – об антагонизме со всей совокупностью ингредиентов фактора.

Численное значение фактора характеризует выраженность определенного сочетания компонентов по месяцам года для данной станции наблюдений, а распределение значений фактора по рассматриваемым станциям наблюдений позволяет наглядно проследить изменение выраженности полученного фактора по исследуемой территории. На основе интерпретации знаков и величин факторных нагрузок и значений факторов по каждому из пунктов наблюдений можно попытаться определить условия формирования химического состава АО и оценить особенности их пространственно-временного распределения.

Отнесение фактора к тому или иному источнику формирования состава АО проводили по данным авторов статьи, полученным ранее при изучении состава АО станций, расположенных в непосредственной близости к различным источникам антропогенных выбросов [10–13], а также по данным [17–19].

Факторные нагрузки факторов второго порядка были получены по программе пакета “Статистика 6.0”, а значения факторов рассчитаны авторами статьи самостоятельно. Следует отметить, что интерпретация полученных факторов (генерирование гипотез) – наиболее важная и ответственная задача данного анализа.

**Дискриминантный и кластерный анализ** использованы в данном исследовании для дифференциации станций наблюдений по химическому составу АО.

По общепринятой методике линейного дискриминантного многомерного анализа различие (или сходство) между рассматриваемыми группами (в данном случае – станциями наблюдений) определяется путем нахождения некоторой дискриминационной (классифицирующей) функции исходных переменных [5]. Все химические ингредиенты рассматриваются как дискриминационные переменные (дискриминаторы), и из их числа путем пошагового дискриминационного анализа выделяются такие, по которым рассматриваемые группы наиболее различаются.

Первый шаг кластерного анализа сводится к нахождению “расстояния” (меры различия) между объектами (станциями наблюдений или ингредиентами) по всей совокупности рассматриваемых параметров. Следующая операция – собственно кластеризация (объединение в группы (или грозди)) – состоит в последовательном объединении станций наблюдений в группы, в которых сходство между станциями больше, чем с другими группами. Сначала объединяются наиболее сходные станции (с наименьшими расстояниями между собой), затем – приближающиеся к ним по этому показателю и так далее до момента слияния всех объектов в один общий кластер. Достоинство кластерного анализа заключается в том, что он позволяет все множество анализируемых признаков (в настоящей работе – концентрации ингредиентов в составе АО) свести к одному признаку – обобщенной мере расстояния между каждым парными изучаемыми объектами, провести классификацию объектов и изобразить полученные отношения графически в виде дендрограммы.

## РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Сбор АО проводился на стационарных пунктах наблюдений, расположенных на окраинах небольших сельских населенных пунктов. На концентрации ингредиентов в составе АО могут оказать влияние как источники выбросов загрязняющих веществ из близлежащих частных домов, котельных, так и расположение самого пункта наблюдений относительно местных стационарных источников выбросов, метеорологические условия периода наблюдений, а также загрязняющие вещества, поступившие за счет переноса с соседних территорий.

Среднемесячные значения плотностей выпадения исследованных компонентов по рассматриваемой территории изменялись в широких пределах: от сотых долей грамма до нескольких

десятков килограмм на квадратный километр (табл. 1).

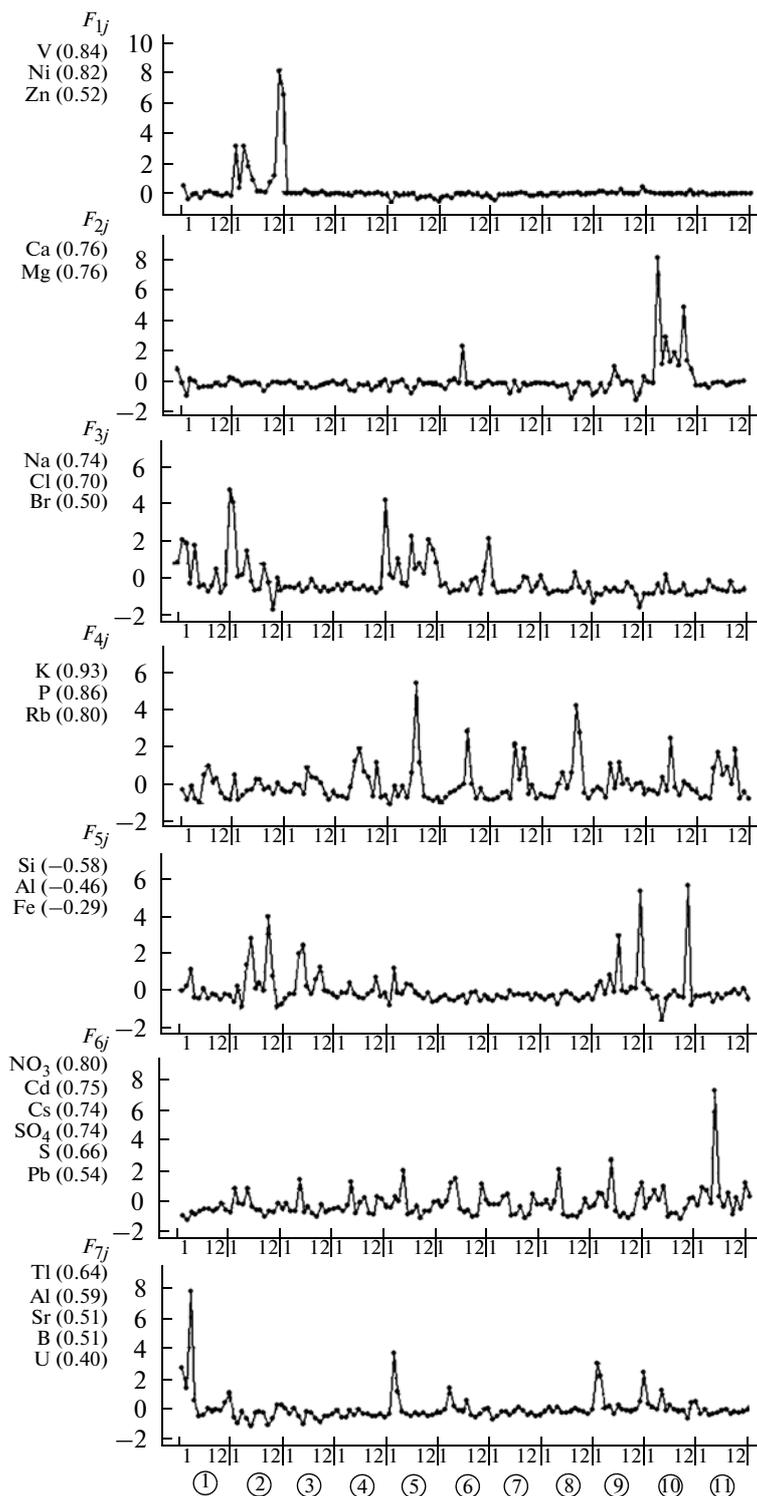
### *Иерархический факторный анализ*

Методом максимального правдоподобия нормированных значений концентраций ингредиентов АО с косоугольным вращением были получены 7 факторов первого порядка. Выраженность факторов первого порядка по станциям наблюдений, как правило, была избирательной, т.е. многие факторы были характерны только для одной или нескольких станций.

Ингредиенты и основные факторные нагрузки каждого фактора первого порядка по месяцам для исследуемых пунктов наблюдений представлены на рис. 2.

Первый фактор ( $F_1$ ) первого порядка (вклад в полную дисперсию этого фактора – 13.2%) имеет высокие нагрузки для элементов V, Ni и Zn. Очень сильная выраженность такого сочетания элементов проявилась для ст. пос. Ловозеро в зимний период. V и Ni – типичные сопутствующие элементы для продуктов сжигания топочного мазута [11, 19]. Это согласуется с тем, что основной вид топлива местной котельной – мазут. В остальных пунктах наблюдений (рис. 2) значения  $F_1$  фактора были минимальны в течение всего года.

Второй фактор первого порядка ( $F_2$ ) (20.8%) характеризуется высокими нагрузками Ca и Mg. Выраженность этого фактора характерна только для ст. Каргополь (Архангельская область) и особенно весной. Как было отмечено ранее, факт выпадения значительных количеств Ca и Mg на этой станции кажется неожиданным [12]. Техногенные источники этих элементов в районе данного населенного пункта неизвестны. Однако с геологической точки зрения, район г. Каргополя характеризуется близким залеганием и выходом на поверхность палеозойских известняков [1]. Земли Каргопольского района хорошо освоены под сельское хозяйство, это основная житница области. С одной стороны, на почвах такого типа возможно образование аэрозолей земляной пыли, обогащенной соединениями Ca и Mg. С другой стороны, повышенные количества подвижных форм этих элементов в почвах, по-видимому, способствуют их поглощению и усиленной транспирации растительностью в атмосферу с последующим выпадением в составе АО. Подобное влияние местных условий (растительности, почв, геологических особенностей) на содержание ряда макро- и микроэлементов в составе АО наблюдалось, например, на территории Валдая [2]. Авто-



**Рис. 2.** Выраженность факторов первого порядка ( $F_{1j}$ – $F_{7j}$ ) по составу и месяцам года по станциям наблюдений. Здесь и на рис. 3: 1–11 – номера станций наблюдений;  $j$  – месяц года; в скобках – величины факторных нагрузок.

ры [7, 8] отмечают корреляцию между элементами в составе горных пород и конденсатов древесных и травянистых растений, а также между испарением почвы и составом АО.

Третий фактор ( $F_{3j}$ ) (10.5%) имеет высокие нагрузки для ингредиентов  $\text{Cl}^-$ , Na, Br. Эти показатели, как отмечают в [3, 17], появляются в составе АО под воздействием аэрозолей с моря и характе-

Таблица 1. Средняя плотность выпадения ингридиентов в составе АО по сельским станциям территории Баренцева региона, г/км<sup>2</sup> мес.

Показатель	Янискоски	Ловозеро	Кестеньга	Калевала	Нарьян-Мар	Усть-Цильма	Койнас	Сура	Шенкурск	Каргополь	Белозерск
Ag	0.07	0.17	0.15	0.11	0.09	0.06	0.06	0.06	0.11	0.09	0.07
Al	982	1890	1170	557	1270	311	170	322	2560	1310	568
As	30.3	7.56	7.95	6.67	23.4	11.6	4.6	10.2	41.9	14.5	7.8
B	80.1	64.4	25.5	35.1	85.8	59.6	36.1	38.7	109	117	66.5
Ba	116	101	104	44.7	148	21.9	51.9	84.0	109	130	61.7
Br	126	202	105	127	325	96.7	93.3	97.6	146	133	120
Ca	10300	11600	10600	10100	15000	10300	5810	8820	22000	81000	15700
Cd	1.65	3.66	2.38	2.48	5.11	1.75	1.56	2.09	3.34	3.91	4.66
Co	3.49	4.91	3.65	1.39	2.74	1.18	3.48	1.16	2.72	5.36	1.40
Cr	10.4	8.46	3.87	5.08	6.63	2.93	1.85	3.72	7.43	8.98	8.18
Cs	0.10	0.24	0.27	0.27	0.29	0.18	0.18	0.21	0.38	0.40	0.38
Cu	54.5	671	31.4	57.8	39.8	19.0	23.9	31.5	43.4	46.1	33.0
Fe	961	2790	1110	552	930	302	136	276	2100	1520	554
K	4650	5910	6800	9270	4200	4270	5740	9830	7580	9000	7760
Li	2.47	2.84	1.84	1.37	3.31	1.28	1.11	1.55	3.84	3.50	1.66
Mg	2620	3730	2360	2270	5290	1870	1820	2050	4460	34300	2660
Mn	138	217	296	246	234	149	222	244	330	337	206
Mo	1.62	1.54	0.91	0.98	2.14	0.42	0.70	0.59	1.40	2.62	1.16
Na	13100	18800	5650	6480	34800	7960	7220	5400	5690	5330	4760
Ni	22.3	174	9.97	10.5	14.5	5.44	4.42	9.62	13.4	14.0	8.12
P	1300	1650	1680	3730	379	1520	2230	3920	2840	3450	3360
Pb	102	66.0	45.4	56.1	131	53.7	36.9	48.9	95.9	74.5	93.0
Rb	6.89	10.1	17.7	22.1	6.43	7.15	8.75	14.3	12.6	12.0	11.2
S	16400	23000	22900	22200	51000	36900	19100	23700	31200	30500	29800
Sb	26.4	11.1	3.99	10.8	18.6	5.15	16.6	8.01	19.4	12.5	19.7
Si	671	2290	1468	765	1150	495	386	464	2180	2140	873
Sn	1.78	2.02	2.19	5.14	2.88	1.96	1.20	4.54	4.26	5.71	2.26
Sr	90.9	85.8	59.6	43.5	149	31.4	26.8	46.8	100	97.6	60.3
Th	0.09	0.14	0.37	0.37	0.17	0.07	0.17	0.10	0.20	0.28	0.08
Tl	0.47	0.13	0.12	0.18	0.76	0.27	0.15	0.21	0.71	0.36	0.32
U	0.14	0.15	0.08	0.07	0.37	0.07	0.03	0.05	0.25	0.24	0.11
V	15.4	449	15.7	14.6	20.2	9.1	7.6	11.4	26.1	21.0	18.1
Zn	183	1742	221	243	1160	119	176	227	347	324	226
Cl <sup>-</sup>	20800	31100	7260	7490	44400	10900	9720	8820	8120	7590	6130
NO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	21500	28400	38000	61400	63200	28300	28300	36400	49800	56400	63500
SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	74800	131000	87300	153000	283000	143000	90500	99200	194000	110000	145000

ризуют влияние морских вод. Высокие значения этого фактора обнаружены для АО станций Ловозеро (январь, февраль) и Нарьян-Мар (январь) и средние – для станций Янискоски, Усть-Цильма и Койнас. Это показывает влияние на них моря, несмотря на то, что расстояние до него более 100 км. Можно отметить некоторое сходство выраженности этого фактора для пунктов наблюдений Кольского п-ова и Архангельской области.

Для четвертого фактора первого порядка ( $F_{4j}$ ) (7.6%) характерны высокие нагрузки Р, К, Rb. Для всех исследованных станций максимальная выраженность этого фактора наблюдалась в летние месяцы (июнь–август), при этом на северных станциях Кольского п-ова значения этого фактора были минимальными. Состав элементов данного фактора предполагает их биологическое происхождение, при этом Rb оказался в этой совокупности элементов, по-видимому, как химический аналог К, хотя его среднее содержание в АО составляет 0.2% от К. Высокая выраженность указанного сочетания элементов на рассматриваемых станциях, где отсутствуют промышленные предприятия, позволяет считать этот фактор природным. По-видимому, отмеченная его сезонность обусловлена влиянием пыльцы и спор растений лесных массивов [18]. Однако ранее авторами настоящей статьи было отмечено подобное сочетание элементов в составе АО вблизи предприятий, перерабатывающих рудное сырье, например в городах Мончегорске и Тихвине [13]. Это указывает на возможность поступления аэрозолей отмеченных элементов в атмосферу при переработке пород, содержащих апатит.

Для пятого фактора ( $F_{5j}$ ) (4.6%) характерны высокие отрицательные нагрузки Si, Al, средние – Fe. Наибольшая выраженность такого сочетания элементов наблюдается для АО на станциях Ловозеро (май, сентябрь), Кестеньги (апрель–май), Шенкурск (июнь, ноябрь) и Каргополь (октябрь). Максимальная выраженность этого фактора весной и осенью позволяют предполагать, что его источник – аэрозоль земляной пыли. Ранее этот фактор отмечен не был. По-видимому, когда проводился ИФА станций, подверженных интенсивному техногенному воздействию, этот фактор маскировался более интенсивными антропогенными источниками загрязнений.

Для шестого фактора первого порядка ( $F_{6j}$ ) (6.4%) характерны высокие нагрузки для химических показателей  $\text{NO}_3^-$ , Cd, Cs,  $\text{SO}_4^{2-}$ , S и Pb. Этот фактор представлен вымываемыми из атмосферы газообразными диоксидами азота и серы, образующимися при сжигании топлива, и лету-

**Таблица 2.** Коэффициенты корреляции между факторами первого порядка

Фактор	$F_{1j}$	$F_{2j}$	$F_{3j}$	$F_{4j}$	$F_{5j}$	$F_{6j}$
$F_{1j}$	1.00					
$F_{2j}$	-0.03	1.00				
$F_{3j}$	0.47	0.12	1.00			
$F_{4j}$	-0.07	0.36	0.04	1.00		
$F_{5j}$	0.32	0.40	0.47	0.14	1.00	
$F_{6j}$	0.20	0.21	0.29	-0.04	0.47	1.00
$F_{7j}$	0.10	0.35	0.53	0.09	0.72	0.50

чими формами тяжелых металлов [6]. Средняя выраженность этого фактора отмечена на всех станциях наблюдений в апреле, и только для Белозерска в апреле она была максимальной, предположительно, из-за поступления отмеченных ингредиентов от череповецкого промышленного центра. Подобное сочетание ингредиентов в составе АО именно весной отмечалось ранее в [19] и может быть обусловлено низкой эффективностью их вымывания из атмосферы в холодное время года [16]. Появление этого фактора практически на всех станциях, кроме Янискоски, может свидетельствовать о некотором, хотя и незначительном, поступлении высокоподвижных (и газообразных) загрязняющих компонентов от источников с соседних территорий за счет трансграничного переноса, как это отмечалось ранее [12, 14].

Для седьмого фактора ( $F_{7j}$ ) (5.9%) характерны высокие значения факторных нагрузок Tl, As, Sr и В. Эти элементы, по мнению авторов настоящей статьи, характерны для выбросов от сжигания каменного угля. Анализ химического состава каменных углей Печорского бассейна и образцов их золы уноса показал повышенное количество всех отмеченных элементов и ряда других [9, 15]. Следует отметить, что состав элементов данного фактора несколько отличается от состава подобного фактора, полученного ранее в [12], где были обнаружены, наряду с отмеченными элементами, высокие факторные нагрузки породообразующих элементов (Al, Fe, Si), которые присутствовали, например, в атмосфере г. Воркуты. В настоящем исследовании из породообразующих элементов сформирован отдельный фактор  $F_{5j}$ .

С учетом довольно значительной корреляции между факторами первого порядка (табл. 2) получены два фактора более высокого, а именно – второго порядка (первый  $\Phi_{1j}$  и второй  $\Phi_{2j}$  факторы второго порядка), которые, согласно методике их вычисления, не коррелируют между собой [4]. Распределение выраженности факторов второго

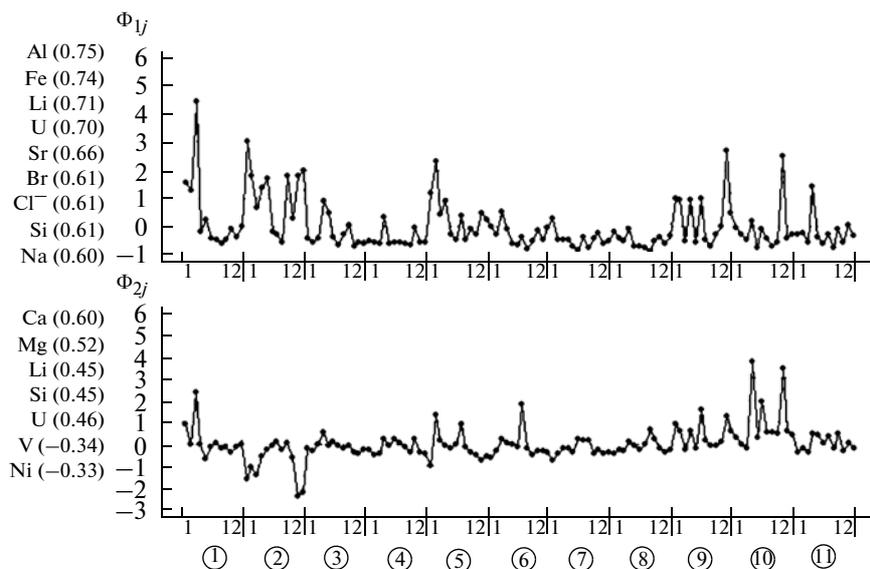


Рис. 3. Выраженность факторов второго порядка ( $\Phi_{1j}$ ,  $\Phi_{2j}$ ) по составу и месяцам года по рассматриваемым станциям.

порядка по станциям наблюдений, состав ингредиентов и основные факторные нагрузки представлены на рис. 3.

$\Phi_{1j}$  имеет высокие факторные нагрузки ( $>0.7$ ) для Al, Fe, Li и U. Нагрузки от 0.7 до 0.4 имели многие элементы: Sr, Si, Br, Cl<sup>-</sup>, Na, Ba, Tl, As, Zn, Cd, Pb, B, Cr, Ni. В состав этого фактора сгруппировались ингредиенты первого, третьего, пятого, шестого и седьмого факторов первого порядка. Наибольшая выраженность сочетания элементов этого фактора характерна для зимнего периода на станциях Ловозеро, Шенкурск, Нарьян-Мар, в отдельные месяцы – на других станциях. Этот фактор объединяет в себе ингредиенты АО, обусловленные присутствием в атмосфере продуктов сжигания ископаемого топлива (угля, мазута) и морских аэрозолей.

$\Phi_{2j}$  имел высокие положительные нагрузки для Ca, Mg, Li, Si, U и отрицательные нагрузки для Ni и V. Совокупность элементов этого фактора сформирована преимущественно элементами второго и четвертого факторов, а также элементами первого фактора первого порядка с отрицательными знаками. Элементы с положительными знаками нагрузок объединяет то, что они выпадают с АО в летний или весенне-осенний период. Выраженность этого фактора отмечена на ст. Каргополь (апрель–октябрь) и в отдельные месяцы на других станциях. Элементы с отрицательными знаками нагрузок характерны для выбросов при сжигании мазута, как было отмечено в описании  $F_{1j}$ . Во второй фактор второго порядка

вошли несколько элементов первого фактора второго порядка (Si, Li, U), что указывает на, возможно, не антропогенное, а природное происхождение этих элементов и их попадание в АО с земной пылью. Их появление характерно именно для летнего сезона. При этом нагрузки элементов K и P, также характерных для АО летнего периода, в составе  $\Phi_{2j}$  оказались невысоки (0.29 и 0.26).

Следует отметить, что наблюдаемая иногда резкая изменчивость месячных значений всех факторов первого и второго порядка обусловлена изменениями метеорологических параметров. Наглядный пример – распределение показателей на ст. Ловозеро в зимний период. В начале года (январь–февраль) на состав АО оказывал сильное влияние морской фактор (под воздействием северных ветров с моря), а в конце года (ноябрь, декабрь) – по-видимому, при их отсутствии – антропогенный фактор (продукты сжигания мазута) ( $F_{1j}$ ).

Иерархический факторный анализ концентраций рассматриваемых ингредиентов позволил, во-первых, выявить источники формирования состава АО – факторы первого порядка и во-вторых, получить две совокупности химических ингредиентов (факторы второго порядка), которые не зависят друг от друга и характеризуют состав АО в летнее и зимнее время. Возникает вопрос об оценке однородности аэрогенных выпадений по рассматриваемой территории: насколько пункты наблюдений различных регионов отличаются друг от друга по химическому составу АО? Такую информацию авторы настоящей статьи попыта-

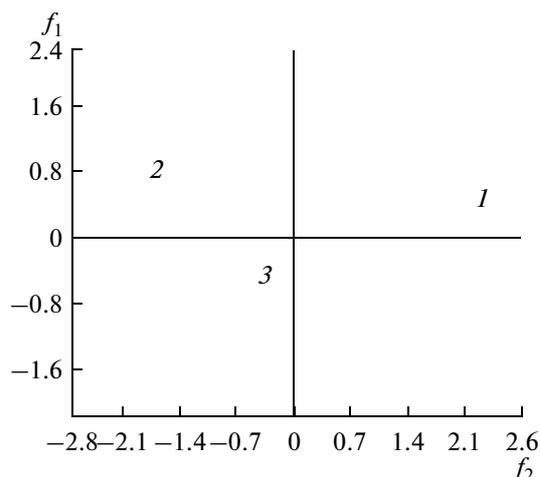


Рис. 4. Расположение центров групп (регионы РФ) в пространстве канонических переменных  $f_1$  и  $f_2$ . 1 – Мурманская область, 2 – Республика Карелия, 3 – Архангельская область.

лись получить с помощью пошагового дискриминантного и кластерного видов анализов [5].

#### Дискриминантный и кластерный анализ

Пошаговому дискриминационному анализу был подвергнут массив данных концентраций химических ингредиентов АО 11 рассматриваемых станций наблюдений, расположенных в трех субъектах РФ. По итогам отбора из 36 анализируемых ингредиентов в дискриминационную функцию были включены семь – наилучшие дискриминаторы (разделители): Ag, B, Ni, Pb, Th, V и  $\text{NO}_3^-$ . Остальные 29 ингредиентов однородно распределяются по рассматриваемым станциям. Дискриминаторы могут иметь как природное (из почв, моря, выделений растений и т.д.), так и антропогенное происхождение. Для рассматриваемой территории, по-видимому, большая часть дискриминаторов имеет антропогенную природу.

Наилучшим дискриминатором является Ni (полученное значение  $F$ -исключения для него – наибольшее), далее следуют Th, B и V. Результаты пошагового сравнения групп (по  $F$ -матрице после последнего шага) показали, что станции Мурманской, Архангельской областей и КР достоверно попарно различаются по совокупности отмеченных выше дискриминаторов. Проверка правильности классификации месячных проб АО станций наблюдений и их принадлежности к соответствующим станциям была проведена по апостериорным (вычисленным) вероятностям и подтвердила, что станции Мурманской области (в 75% случаев), Архангельской (85%) и Карелии (67%) имеют ха-

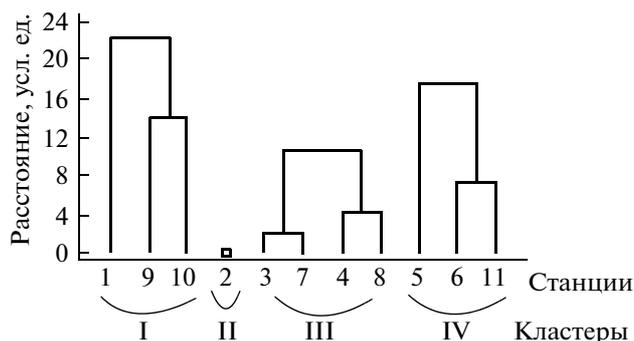


Рис. 5. Дендрограмма классификации сельских станций наблюдений Баренцева региона.

рактерный, отличный от других состав. Для графического представления результатов пошагового дискриминационного анализа был проведен канонический анализ выявленных дискриминаторов и найдены канонические функции  $f_1$  и  $f_2$ , представляющие собой линейные комбинации дискриминаторов с соответствующими коэффициентами и имеющие наибольшие значения коэффициентов канонических корреляций. Расположение осредненных оценок центров групп (регионы РФ) в дискриминационном пространстве канонических переменных  $f_1$  и  $f_2$  показано на рис. 4 и свидетельствует об их достаточном различии между собой.

Для уточнения оценки сходства (различия) отдельных рассматриваемых станций наблюдений авторами проведен кластерный анализ. По среднегодовым значениям концентраций химических показателей 11 станций наблюдений методом Варда [5] была вычислена мера евклидова расстояния между парами отдельных станций. Первоначально количество кластеров задавалось исходя из результатов дискриминантного анализа и составило 3. Полученная дендрограмма показала, что первый кластер содержал группу из шести станций (Янискоски, Шенкурск, Каргополь, Нарьян-Мар, Усть-Цильма и Белозерск), второй кластер состоял из одной станции (Ловозеро), а третий кластер вошли станции Кестеньга и Койнас, Калевала и Сура. Когда увеличили число задаваемых при расчете кластеров до четырех, то получили дендрограмму, показанную на рис. 5. Первый кластер образован станциями Янискоски, Шенкурск, Каргополь, второй и третий содержат станции, аналогичные предыдущему варианту анализа. Четвертый кластер содержит станции Нарьян-Мар, Усть-Цильма и Белозерск. Таким образом, на основании осредненных значений химических ингредиентов АО 11 исследо-

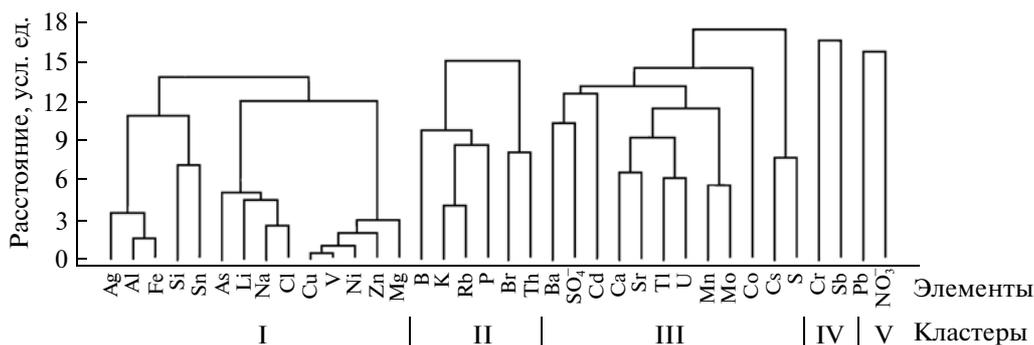


Рис. 6. Дендрограмма классификации рассматриваемых химических элементов, выпадающих с АО на сельских станциях наблюдений Баренцева региона.

ванных станций выделены 4 группы станций. Состав АО ст. Ловозеро отличается от состава АО всех других станций, главным образом, в зимний период из-за интенсивного воздействия морского и антропогенного (за счет продуктов сгорания дизельного топлива) факторов. Остальные станции сформировали 3 кластера. В них вошли станции Мурманской и Архангельской областей: Янискоски, Шенкурск, Каргополь (кластер 1; рис. 5); Карелии и Архангельской области: Кестеньга и Койнас, Калевала и Сура (кластер 3), а также Архангельской области: Нарьян-Мар, Усть-Цильма и Белозерск (кластер 4). В двух кластерах объединились станции, имеющие сходный состав АО и принадлежащие разным регионам, независимо от их географического расположения.

Также был проведен кластерный анализ исходного массива данных по всем переменным. Полученные результаты кластерного анализа по этому варианту выявили определенные взаимосвязи между отдельными химическими элементами и сходство с результатами ИФА (рис. 6). Кластер 1 состоял из трех “гроздей” (групп элементов), по своей структуре очень близкий первому фактору второго порядка. Этот кластер образован элементами морских аэрозолей, земляной пыли и продуктов сгорания мазута. В состав элементов кластера 2 вошли биогенные элементы. Кластер 3 содержит ингредиенты, характеризующие продукты сгорания угля. Кластер 4 содержит 2 элемента – Cr и Sb, его происхождение неизвестно. Кластер 5 образован  $\text{NO}_3^-$  и Pb. В ИФА эти элементы вместе постоянно составляли фактор, характеризующий летучие компоненты от сгорания природного топливного сырья.

## ВЫВОДЫ

Иерархический факторный анализ химического состава АО поселков сельского типа на территории Баренцева региона России выявил 7 факторов (групп ингредиентов) первого порядка и 2 фактора второго порядка, которые вносят основной вклад в формирование химического состава АО данной территории. Каждая группа ингредиентов первого порядка характеризуется общим источником происхождения. В качестве источников химического состава АО показаны специфические и летучие продукты сжигания мазута и каменного угля, морские и земляные аэрозоли, биогенные процессы.

Природа факторов второго порядка ( $\Phi_{1j}$  и  $\Phi_{2j}$ ) и их распределение по сезонам показали наличие двух независимых друг от друга совокупностей ингредиентов, характеризующих состав АО в зимний и летний периоды года.

С помощью дискриминантного анализа выявлено семь ингредиентов АО, которые могут служить критерием для сравнения состава АО рассматриваемых станций (прежде всего Ni, Th, B и V), и показано, что АО трех рассматриваемых регионов РФ существенно различаются между собой. Кластерный анализ средних значений ингредиентов АО по станциям позволил уточнить степень различия рассматриваемых станций наблюдений. Наиболее специфичен состав АО ст. Ловозеро, что связано с влиянием моря и продуктов сжигания топочного мазута. Остальные станции рассматриваемой территории образовали три кластера, которые характеризуются относительно близкими составами АО и их формированием преимущественно за счет местных условий. При этом в двух кластерах объединились станции, имеющие сходный состав АО, относящиеся к разным районам исследуемой территории.

Кластерный анализ исходного массива данных по всем ингредиентам выявил определенное сходство полученных результатов с результатами ИФА.

Авторы выражают глубокую признательность руководителям проекта “Экогеохимия Баренцева региона” за предоставленные результаты химических анализов проб атмосферных осадков, а также А.И. Полищук (ГГО им. А.И. Воейкова) за помощь в работе.

#### СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агроклиматический справочник по Архангельской области. Л.: Гидрометеиздат, 1961, 220 с.
2. *Алексеев В.А.* Изучение геохимических потоков микроэлементов на фоновом лесном водосборе Северо-запада ЕТС // Вод. ресурсы. 1989. Т. 16. № 6. С. 91–96.
3. *Василенко В.Н., Назаров И.М., Фридман Ш.Д.* Мониторинг загрязнения снежного покрова. Л.: Гидрометеиздат, 1985, 181 с.
4. *Иберла К.* Факторный анализ. М.: Статистика, 1980. 398 с.
5. *Ким Дж.-О., Мюллер Ч.У., Клекка У.Р. и др.* Факторный, дискриминантный, кластерный анализ. М.: Мир, 1989. 171 с.
6. *Малахов С.Г., Маханько Э.П.* Выбросы токсичных металлов и их накопление в поверхностном слое земли // Успехи химии. 1990. Т. 9. Вып. 11. С. 1777–1798.
7. *Мельчаков Ю.Л.* Балансы химических элементов и роль эватранспирационного массопереноса в ландшафтах Северного и Южного Урала // Изв. ВГО. 2005. Т. 137. Вып. 5. С. 69–79.
8. *Мельчаков Ю.Л., Суриков В.Т.* Роль биогеохимических процессов в массопереносе химических элементов с атмосферными осадками (на примере территории Северного Урала) // География и природные ресурсы. 2007. № 1. С. 83–90.
9. *Титаева Н.А., Гаврилов Е.И., Егоров С.С. и др.* Исследование загрязнения окружающей среды микроэлементами в районе угольной электростанции // Геохимия. 1993. № 12. С. 1757–1767.
10. *Феоктистов В.М., Харин В.Н., Спектор Е.Н.* Экологический мониторинг: метод главных компонент для интерпретации выпадения химических элементов с атмосферными осадками // Инженерная экология. 2006. № 6. С. 47–58.
11. *Феоктистов В.М., Харин В.Н., Спектор Е.Н.* Применение иерархического факторного анализа для интерпретации выпадения химических элементов с атмосферными осадками на территории Карелии // Метеорология и гидрология. 2007. № 12. С. 58–70.
12. *Феоктистов В.М., Харин В.Н., Спектор Е.Н.* Структура выпадения химических элементов с атмосферными осадками на севере европейской части территории России, полученная с использованием методов многомерного анализа // Метеорология и гидрология. 2008. № 12. С. 33–47.
13. *Феоктистов В.М., Харин В.Н., Спектор Е.Н.* Анализ выпадения химических ингредиентов с атмосферными осадками на территории северо-запада России методом иерархического факторного анализа // Экол. химия. 2008. Т. 17. № 4. С. 193–207.
14. *Шлычков А.П., Хакимова Л.З., Хомяков П.В., Торсуев Н.П.* Антропогенная изменчивость поступления сульфатов с атмосферными осадками (Север ЕТР) // Изв. ВГО. 2005. Т. 137. Вып. 1. С. 68–73.
15. *Юдович Я.Э., Золотова В.В.* Элементы-примеси в углях Печорского бассейна // Народное хозяйство Республики Коми. 1994. Т. 3. № 1. С. 16–25.
16. *Яхнин Э.Я., Томилина О.В., Чекушин В.А., Салминен Р.* Сравнительный анализ данных о составе атмосферных осадков и снежного покрова на территории Ленинградской области и юго-восточной Финляндии и уточнение параметров выпадения тяжелых металлов // Экол. химия. 2003. Т. 12. № 1. С. 1–12.
17. *Anazawa K., Ohmori H.* Chemistry of surface water at a volcanic summit area. Norikura. Central Japan: Multivariate statistical approach // Chemosphere. 2001. V. 45. P. 807–816.
18. *Anttila P., Paatero P., Tapper U., Järvinen J.* Source identification of bulk deposition in Finland by positive matrix factorization // Atmospheric Environ. 1995. V. 29. № 14. P. 1705–1718.
19. *Berg T., Royset O., Steinnes T.* Principal component analysis of date trace elements an main components in precipitation falling on Norway // Environ. Monitoring and Assessment. 1994. V. 31. P. 259–273.
20. *Volden T., Reimann C., Dagestad A.* Precipitation Sampling Manual. Barents Ecogeochemistry // NGU. 1999. Rep. 99 (128). 9 p.
21. *Vong R.J.* Atmospheric chemometrics for identification of trace element sources in precipitation // Analytica Chim. Acta. 1993. V. 277. P. 389–404.