
СНЕЖНЫЙ ПОКРОВ И СНЕЖНЫЕ ЛАВИНЫ

УДК 550.46

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ПЫЛИ СНЕЖНОГО ПОКРОВА НА ПРИМЕРЕ ГОРОДОВ ТЮМЕНЬ И ТОБОЛЬСК

© 2023 г. А. В. Захарченко^{1,*}, А. А. Тигеев¹

¹Тюменский научный центр Сибирского отделения РАН, Тюмень, Россия

*e-mail: avzakh@gmail.com

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 27.06.2023 г.

Выявлены различия содержания микроэлементов снеговой пыли в городах Тюмень и Тобольск с применением иерархического кластерного анализа. Для кластеризации использованы стандартизованные взвешенные значения. Выделено восемь кластеров, разделённых на группы и подгруппы. Обоснована неоднородность состава микроэлементов. Показано, что в Тобольске содержание элементов выше, чем в Тюмени и соответственно экологическая опасность территорий Тобольска выше, чем Тюмени.

Ключевые слова: иерархический кластерный анализ, микроэлементы, пыль в снегу, тест Mann–Whitney, Тюмень, Тобольск

DOI: 10.31857/S2076673423030146, **EDN:** PMROHZ

ВВЕДЕНИЕ

Неоднородность природных объектов – фундаментальная проблема в геохимии (Добровольский, 1983). Актуальность обусловлена поиском новых методических подходов и методик для оценки аэрозольной миграции веществ в атмосфере и характеристики загрязнения снежного покрова (Кондратьев, 2008; Amadio et al., 2014). Часто антропогенный фактор приобретает решающее значение в формировании состава твёрдого атмосферного аэрозоля (Касимов и др., 2012; Московченко, Бабушкин, 2012; Таловская и др. 2014). Техногенные аэрозоли, соединяясь с естественными частицами, формируют локальные области повышенного и даже аномального содержания загрязняющих веществ в снежном покрове. Рассмотрена проблема неоднородности фоновых точек, удалённых на значительное расстояние от источников загрязнения атмосферного воздуха.

В современной литературе широко используется иерархический кластерный анализ (далее – ИКА) для геохимической классификации микроэлементов, их происхождения и районирования (Omar et al., 2005; Templ et al., 2008; Shevchenko et al., 2017; Zhang et al., 2017). Расширить возможности метода можно, если провести стандартизацию исходных данных их содержания в снеговой пыли, перейдя от абсолютных к относительным значениям (Гилязов, 2015). Тогда каждый микроэлемент отражает свой вклад в геохимический

спектр точки наблюдения, форма которого уникальна и является производной от источника его поступления в атмосферу.

Предварительно кластерный анализ данных выполнен раздельно для городов Тюмень и Тобольск, а затем результаты сравнивались (Захарченко и др., 2023). Идея этой статьи заключается в сравнительном анализе геохимических спектров содержания микроэлементов в точках наблюдения указанных городов. Использована единая база данных с применением различных статистических методов анализа. Появление общих кластеров между этими городами можно интерпретировать, с одной стороны, как схожие условия формирования микроэлементного состава пыли в снежном покрове, а с другой стороны, если геохимический спектр отражает специфичный источник загрязнения, то как перенос между городами. Экологическую оценку можно дать при осреднении абсолютных значений содержания микроэлементов снеговой пыли в кластерах по точкам, которые в них входят.

Цель работы – выявить сходство или различия условий формирования микроэлементного состава снеговой пыли между близко расположеными городами Тюменью и Тобольском, где источники загрязнения атмосферы различаются. Кластеризация геохимических спектров позволяет отличать естественные фоновые точки наблю-

дения от фоновых, но подверженных техногенно-му воздействию, а это даёт возможность избежать ошибки второго рода и принять экологически опасные территории за безопасные.

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

Тобольск располагается в южно-таёжной подзоне с географическими координатами $58^{\circ}12'$ с.ш., $68^{\circ}16'$ в.д. Основу его промышленного комплекса составляют предприятия химической переработки нефти и энергетики, что может влиять на повышенное содержание углеводородов, окислов азота, фенола и пыли в атмосферном воздухе (Московченко, 2021). Тонкие аэрозоли абсорбируют на поверхности тяжёлые металлы, если они есть в выбросах предприятий.

Тюмень находится в подзоне подтайги, имеет географические координаты $57^{\circ}15'$ с.ш., $65^{\circ}54'$ в.д. В городе преобладают предприятия, производящие нефтегазовое оборудование (Московченко, 2012; Moskovchenko et al, 2021). К специализированным производствам можно отнести только аккумуляторный завод, который не представляет опасности по отношению к загрязнению атмосферного воздуха (Крестьянникова и др., 2015). К неспециализированным источникам относятся две ТЭЦ. При географическом сдвиге между городами на 1° широты от южной тайги до подтайги химический состав естественных твёрдых аэрозолей атмосферы может существенно измениться по своему геохимическому спектру, предположительно, в сторону снижения содержания микроэлементов.

Отбор проб снега проведён стандартным снегомером на всю глубину слоя снега (Московченко, Бабушкин, 2012). Для оценки содержания пыли составляли сборную пробу из 3–5 образцов в зависимости от толщины слоя снега. Все пробы снега отобраны в 2020 г.: в Тюмени 61 проба, в Тобольске – 31. Отделение твёрдой фракции проводилось фильтрацией через беззолочные нитроцеллюлозные фильтры “Millipore” с диаметром пор 0.45 мкм. Для получения достаточного количества твёрдого осадка фильтровали 1.5–2 л талой воды. После высушивания фильтров при $t = 95^{\circ}\text{C}$ их взвешивали для определения массы пыли с расчётом её содержания в литре талой воды (г/л).

Элементный химический состав твёрдофазных выпадений определялся в аналитическом сертификационном испытательном центре ИП-ТМ РАН (г. Черноголовка, Московская область), с дальнейшим расчётом содержания микроэлементов в снеговой пыли (мг/кг) (Московченко, Бабушкин, 2012). У отдельных химических элементов в некоторых пробах их содержание было ниже порога определения. Те элементы, в которых это повторялось часто, были исключены из

статистического анализа, а использовано 24 микроэлемента: Li, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Sb, Cs, Ba, W, Pb.

Корректное сравнение геохимических спектров микроэлементов между точками наблюдения возможно, если перейти от абсолютных значений содержания к относительным (стандартизация). Перейти к относительным единицам можно через нормирование отклонений от минимума $x_{ij} - \min(x_{ij})$ на весь размах шкалы содержания микроэлемента $\max(x_{ij}) - \min(x_{ij})$. Для каждой точки наблюдения стандартизованные значения определялись по формуле (Гилязов, 2015):

$$a_{ij} = \frac{x_{ij} - \min(x_{ij})}{\max(x_{ij}) - \min(x_{ij})}, \quad (1)$$

где x_{ij} – содержание химического элемента; $\min(x_{ij})$ – минимальное; $\max(x_{ij})$ – максимальное значения; a_{ij} – безразмерная величина, отражающая стандартизованное значение содержания элемента, которое изменяется от нуля до 1 в ряду точек наблюдения.

В этом случае изучаются не различия абсолютных значений содержания элемента, а форма кривой, отражающая различия относительных значений (a_{ij}) (1) содержания химических элементов между точками наблюдения, где i – порядковый номер точки отбора пробы, j – порядковый номер химического элемента в списке изученных. Затем определяем стандартизованное взвешенное P_{ij} (Захарченко и др., 2023):

$$P_{ij} = \frac{a_{ij}}{\sum_{j=1}^n (a_{ij}) - a_{ij}}, \quad (2)$$

где P_{ij} – индекс структуры, равный отношению стандартизированного значения к их сумме для всех

элементов $\frac{a_{ij}}{\sum_{j=1}^n (a_{ij})}$. Он отражает вероятностный вклад j -го химического элемента в форму геохимического спектра $\sum \frac{a_{ij}}{\sum_{j=1}^n (a_{ij})} = 1$.

Из суммы исключим значение этого элемента $\sum_{j=1}^n (a_{ij}) - a_{ij}$.

Исходные данные пересчитаны по формуле 2.

Для оценки экологической опасности снеговой пыли рассчитаны коэффициент концентрации как отношение содержания микроэлементов к фоновому значению:

$$Kc_i = \frac{C_i}{C_\phi}, \quad (3)$$

и интегральный индекс загрязнения микроэлементами снежной пыли:

$$Zc = \sum_i Kc_i - (n - 1),$$

где Kc – коэффициент концентрации; i – порядковый номер микроэлемента; n – число учитываемых элементов с $Kc > 1.5$. Для снежного покрова показатель загрязнения считается низким при $Zc < 32$, средним – 32–64, высоким и опасным – 64–128 (Касимов и др., 2012).

ИКА и геоинформационный анализ проводились с помощью программы Orange с пакетом Geo. Пакет Geo по данным GPS позволяет сразу же визуализировать результаты расчётов на местности относительно источников загрязнения атмосферного воздуха. В каждой точке наблюдения обозначен кластер, что позволяет сделать обратный переход от стандартизованных взвешенных значений к номинальным (мг/кг). Для всех элементов рассчитаны средние значения их содержания в кластере.

Распределение микроэлементов как случайной величины имеет степенной закон, что обусловило применение непараметрических методов для статистического анализа. Поэтому сравнение тюменской и тобольской выборок проведено с использованием U-теста Mann–Whitney. Для статистического анализа использовался пакет STATISTICA 12.

РЕЗУЛЬТАТЫ

ИКА проводился для стандартизованных взвешенных значений содержания микроэлементов в снежной пыли (P_{ij}) (2) объединённой базы данных Тюмени и Тобольска. Ожидали выявить присутствие специфических кластеров одного города в другом, что будет свидетельствовать об атмосферном переносе твёрдых аэрозолей. Выделено 8 крупных кластеров, объединяющие более мелкие объединения наблюдений (рис. 1).

На самом высоком уровне деления иерархии обособились два класса кластеров – это С1–С4, где точки наблюдения располагаются в Тюмени, и С5–С8 со смешанным расположением точек с преимуществом тобольских. Классы делятся на группы техногенные и естественные. Тюменские кластеры подразделяются на две подгруппы: неспецифичный С1 и специфичные С2, обусловленные выбросами металлообрабатывающих предприятий.

Точки кластера С1 разбросаны по всему городу и не привязаны к конкретному производству, но тяготеют к территориям с высотной застройкой (рис. 2). Кластер С2 тяготеет к промышленным металлообрабатывающим производствам (УГМК “Сталь”, ЖБИ–1,2,3). Кластер С3 относится к

подгруппе естественных и встречается в историческом центре и территории с малоэтажной застройкой. Кластер С4 специфичен тем, что располагается в северной промышленной части Тюмени и вдоль автотранспортных магистралей.

Тобольский смешанный класс иерархии делится на группы: условно-фоновые С5 и С6. К группе техногенных относятся С7 и С8 (рис. 3). Эта группа кластеров объединяет точки, расположенные по внешнему контуру промышленной зоны Тобольска и на удалении от неё. Геохимическую характеристику выделенных кластеров можно сделать, если перейти от стандартизованных взвешенных значений к средним номинальным значениям содержания микроэлементов снежной пыли (мг/кг) в кластерах (табл. 1).

Кластер С1 характеризуется повышенным содержанием Cr, Ni, Co, Zn, что указывает на техногенный источник снежной пыли. Условие формирования снежной пыли С1 заключается в суммарном смешанном пule загрязнения воздуха выбросами промышленных источников и автотранспорта. Схожее содержание этих микроэлементов в геохимическом спектре снежной пыли связывают с топливно-энергетическим комплексом (Таловская и др., 2014) и литейным производством (Yanin, 1998). Одна из точек кластера С1 обнаруживается в Тобольске, что объясняется сходными с Тюменью условиями формирования химического состава снежной пыли, так как рядом расположены точки кластера С8 с близким геохимическим спектром.

Тюменский кластер С2 содержит тяжёлые металлы в меньшем количестве, чем С1, но выделяется высоким содержанием Pb, втрое превышающим медианное значение. Точки С2 попадают на территории, отмеченные повышенным содержанием в снегу растворимой формы меди и свинца вблизи аккумуляторного завода (Крестьянникова и др., 2019).

Точки кластера С3, хотя и находятся в черте города Тюмени, имеют наименьшее содержание микроэлементов (Li, V, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cs, Pb) относительно других кластеров. Положение точек кластера – исторический центр, районы малоэтажной застройки.

Тюменский кластер С4 характеризуется повышенным содержанием тяжёлых металлов, особенно Cu и Zn, что характерно для пыли заводов металлообработки и машиностроения (Yanin, 1998). Кластер выделяется высоким содержанием элементов Nb, Mo, Cd, Sb, Ba, что качественно можно оценить при сравнении с медианой и квантилями. Геохимический спектр этого кластера имеет повышенное относительно медианы содержание Zn, Cu, Cd, Pb, что характерно для транспортного загрязнения атмосферного воздуха городов (Sereviciene et al., 2017). Если судить по

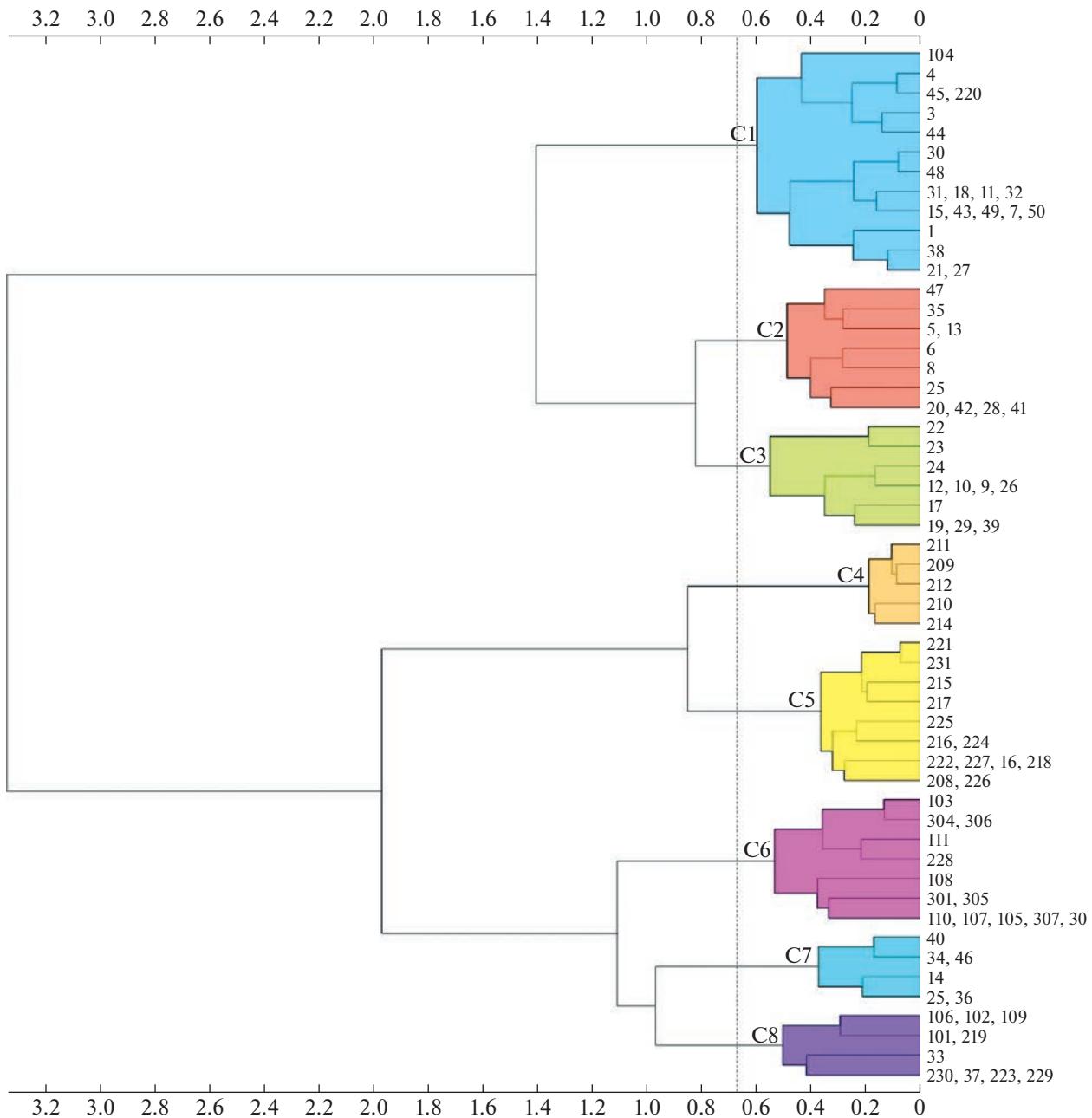


Рис. 1. Иерархическая структура кластеров С1–С8 геохимических спектров на основе стандартизованных взвешенных значений содержания микроэлементов в точках наблюдения городской черты Тюмени 1–50, в локации 101–111 показано расположение фоновых точек, г. Тюмень, февраль 2020; точки 208–231 располагаются в городской черте и промышленной зоне Тобольска, точки 301–307 использованы, как фоновые, г. Тобольск, март 2020.

Fig. 1. Hierarchical structure of C1–C8 clusters of geochemical spectra based on standardized weighted values of trace element content at observation points of the city limits of Tyumen 1–50, in location 101–111 the location of background points is shown, Tyumen, February 2020; points 208–231 are located in the city and industrial zone of Tobolsk, points 301–307 are used as background points, Tobolsk, March 2020.

географическому расположению, то точки кластера находятся вблизи автодорог с интенсивным движением с одним исключением – т. 23, расположенной около железнодорожных путей.

Кластер С5 содержит в снеговой пыли наименьшее количество тяжёлых металлов, распола-

гается за контуром тобольского техногенного кластера С8 и на удалении от городской черты Тюмени. Кластер С5 близок по геохимическому спектру кластера С3.

Кластер С6 относится к условно-фоновым и выделяется повышенным содержанием Ag и Sn в

Таблица 1. Среднее содержание микроэлементов (мг/кг) в кластерах C1–C8, медиана и верхние и нижние квантили (мг/кг), интегральный показатель загрязнения Z_c рассчитан на основе K_c , где в качестве естественного фона взяты средние значения кластера C5

	C1	C2	C3	C4	C5	C6	C7	C8	Квантиль низ	Медиана	Квантиль верх
Li	3.7	2.6	1.2	4.0	2.3	1.9	6.5	7.9	1.8	3.6	5.0
Sc	5.4	2.3	1.4	5.0	1.3	0.9	6.9	5.1	1.0	3.4	5.7
V	30.9	18.0	8.9	33.6	16.6	24.0	26.4	34.6	7.7	27.0	38.7
Cr	415	156	111	347	71	87	525	344	105	230	387
Co	28.7	10.1	6.9	22.6	2.6	3.2	37.3	18.6	4.4	14.3	25.2
Ni	496	166	123	383	42	71	771	300	82	252	439
Cu	87	94	51	153	41	33	95	107	40	72	112
Zn	281	229	169	363	112	139	965	544	154	267	393
Ga	2.1	1.6	0.8	2.4	1.5	1.8	3.3	4.1	1.2	2.0	2.9
As	4.2	5.3	1.8	5.5	2.2	5.0	12.3	13.5	2.2	4.9	7.9
Rb	5.5	4.8	2.1	5.7	6.0	4.8	15.4	22.5	3.0	5.8	11.1
Sr	32.1	30.6	13.2	34.3	16.2	15.1	48.6	62.2	13.9	30.0	42.9
Y	2.9	2.1	1.0	3.1	1.7	1.6	5.2	6.1	1.4	2.7	4.2
Zr	19.5	18.0	7.1	24.7	10.5	12.0	35.1	40.9	9.1	18.9	27.9
Nb	1.6	1.4	0.7	2.1	1.0	1.2	2.5	3.7	0.8	1.6	2.2
Mo	1.6	1.7	0.9	3.2	1.0	1.6	1.7	1.5	0.9	1.5	2.2
Ag	0.2	0.2	0.2	0.2	0.2	1.2	0.3	0.3	0.2	0.2	0.3
Cd	0.4	0.5	0.3	0.7	0.2	0.4	1.0	0.9	0.3	0.5	0.8
Sn	6.7	6.5	3.1	8.7	2.4	17.6	5.4	5.0	2.8	5.1	9.1
Sb	5.5	5.5	2.3	8.4	1.7	1.6	3.9	4.0	1.9	3.4	6.2
Cs	0.4	0.3	0.1	0.4	0.3	0.3	0.8	1.0	0.2	0.4	0.6
Ba	95	102	54	135	56	42	147	211	44	99	151
W	6.7	2.1	1.8	6.1	0.7	0.8	5.6	3.2	1.1	3.1	5.5
Pb	45	159	40	97	52	59	51	70	28	53.6	77
Zc	48.4	17.1	1	55.1	—	1	84.1	60.9	—	—	—

снеговой пыли в сравнении с C5 и C3 при минимальных содержаниях Co, Cu, W с характерным расположением в малоэтажной части Тобольска и условно фоновых тюменских точках.

Кластер C7 имеет очень высокое содержание тяжёлых металлов в геохимическом спектре, характерен для Тобольска, приближаясь к верхней квантили, что указывает на техногенный источник его поступления в атмосферу от загрязнения

воздуха предприятиями топливно-энергетического комплекса (Таловская и др., 2014; Talovskaya et al., 2016).

Кластер C8 имеет повышенное содержание редких элементов Ga, As, Rb, Sr, Rb, Sr, Cd, Cs, Ba относительно других кластеров и медианы. Возможными источниками загрязняющих веществ служат химические, электротехнические и приборостроительные предприятия (Yanin, 1998); ис-

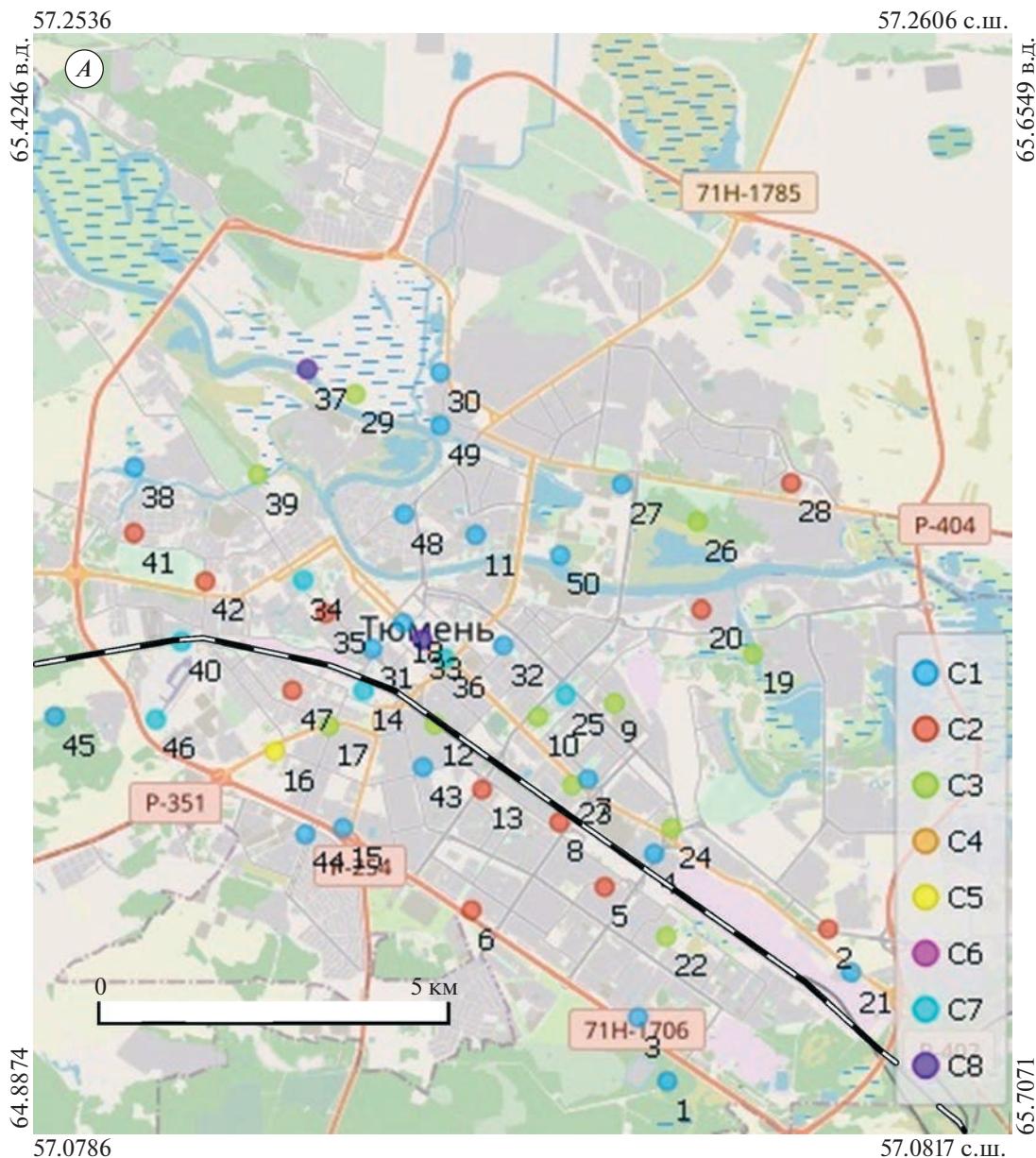


Рис. 2. Расположение кластеров по точкам наблюдения в Тюмени, февраль 2020 г.: *А* – в городской черте, *Б* – в городской черте и фоновые пригороды, 1 – автомагистрали, 2 – железнодорожные пути, цветом показаны кластеры C1–C8 для каждой точки указан порядковый номер наблюдения (см. рис. 1). По осям показана широта и долгота.

Fig. 2. Location of clusters by observation points in Tyumen, February 2020. *A* – in the city and background suburbs, *B* – in the city: 1 – highways, 2 – railways, clusters C1–C8 are shown in color for each point, the serial number of the observation is indicated (see Fig. 1). The axes show latitude and longitude.

точником может быть также нефтехимическое производство (Московченко и др., 2021). Сходный геохимический спектр тобольского кластера C8 обнаружен в Тюмени (т. 16), где отсутствуют производства, формирующие геохимический спектр этого кластера. Можно предположить возможность регионального переноса пыли между городами, однако в Тюмени присутствуют машиностроительные предприятия, способные создать условия для формирования химического состава

снеговой пыли, аналогичные условиям формирования этого кластера в Тобольске.

ОБСУЖДЕНИЕ

Условно-фоновыми можно считать точки (пробы), которые соответствуют условию удалённости более чем на 7 км от источника поступления пыли в атмосферу. Как показано при анализе аэрокосмических снимков на примере цементно-

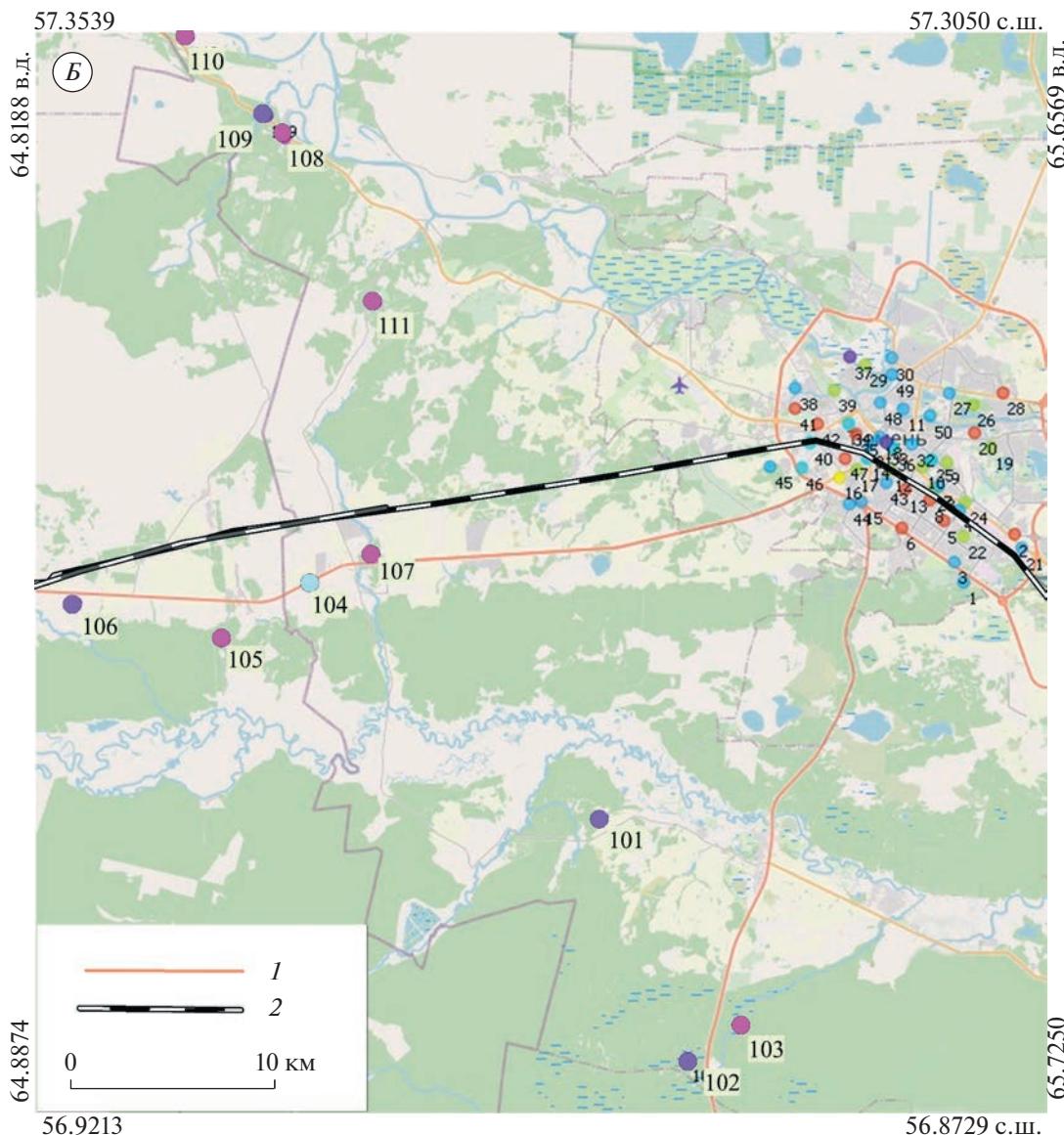




Рис. 3. Расположение кластеров по точкам наблюдения в Тобольске, март, 2020 г.: 1 – автомагистрали, 2 – железнодорожные пути, цветом показаны кластеры C1–C8 для каждой точки показан порядковый номер наблюдения (см. рис. 1). По осям показана широта и долгота.

Fig. 3. Location of clusters by observation points in Tobolsk, March, 2020: 1 – highways, 2 – railway tracks, clusters C1–C8 are shown in color for each point, the serial number of the observation is indicated (see Fig. 1). The axes show latitude and longitude.

(Московченко и др., 2021), то почти по всем элементам тобольские меньше маршрутных за исключением Ti, Cr, Ni, Zn, которые имеют местное техногенное происхождение. Ожидалась обратная тенденция, исходя из предыдущих исследований, которые указывают на то, что от подтайги к южной тайге содержание микроэлементов снижается (Ермолов и др., 2014; Shevchenko et al., 2017). Обозначилась проблема неоднородности геохимической информации (ПНГХ). Суть её – если использовать среднегеометрическое фоновое значение природного колебания содержаний химических элементов, то во многих случаях фоновые значения оказываются близки или выше городских (Московченко и др., 2021). Особенно

это заметно по коэффициенту обогащения (далее – КО), рассчитанному по отношению к содержанию алюминия в снеговой пыли (по Доброльскому). Отложенный по логарифмической шкале КО показатель характеризует степень антропогенного вклада в содержание микроэлемента: 10 – естественный, 10–100 – естественно-антропогенный, >100 – антропогенный (Доброльский). Выясняется, что по КО твёрдые аэрозоли снеговой пыли фоновых участков отличаются накоплением халькофильных элементов (Cd, Zn, Pb, As) относительно городских. Из этого делается вывод, что территория города и промышленной зоны экологически безопасна. В случае с геохимическими данными КО по Тобольску

фоновые значения Cd, Pb, Sb, Zn, Mo, Bi, Ni, Cu, S, Cr попадают в интервал 10–100, Ag, Sn – >100 (Московченко и др., 2021). Следовательно, несмотря на удалённость фоновых точек наблюдения от источников загрязнения, антропогенный вклад в формирование геохимического спектра снежной пыли оказывается существенным. Из этого вытекает, что удалённость на десятки километров от источников выброса в атмосферу загрязняющих веществ не служит гарантом независимости их состава от антропогенного влияния. Формирование микроэлементов снежного покрова неоднородно, например, пыль внутри городской черты по отдельным элементам может содержать их меньше, чем в фоновых условиях. Возникает семантическая неоднородность геоданных, когда появляются разногласия по поводу значений, их интерпретации или предполагаемого использования (Yingjie Hu, 2017). Необходим инструмент для сортировки данных, способный разделить среди условно фоновых и городских точек наблюдения те, которые не подвержены антропогенному воздействию, и их следует рассматривать как естественно-фоновые и использовать для расчёта K_c (3).

ИКА стандартизованного взвешенного значения содержания микроэлемента позволяет разделить геохимические спектры фоновых точек наблюдения. Кластеры C5 и C6 присутствуют в обоих городах и объединяют условно фоновые точки, удалённые от городской черты и промышленных объектов на расстояние более 7 км. Из табл. 1 следует, что C5 содержит наименьшее количество тяжёлых металлов (Cr, Co, Ni, Cu), C6 имеет наибольшее содержание Ag, Sn и наименьшее Sc, Sb, Ba. Сравним выборки по кластерам C5 и C6, используя тест Mann–Whitney. Различия (при $p < 0.05$) выражались высоким содержанием Ag и Sn в кластере C6 относительно C5. Учитывая рассуждения относительно КО серебра и олова >100, можно говорить о техногенном поступлении загрязняющих веществ в точки наблюдения кластера C6, тогда кластер C5 следует отнести к естественно-фоновым. В городской черте существуют условия для формирования снежной пыли с низким содержанием микроэлементов – кластер C3. Сравнивая выборки кластеров C3 и C6, получаем достоверные различия (при $p < 0.05$) для Ag, Sn, W. При этом Ag и Sn в C6 содержится больше, чем в C3, но W больше в C3 относительно C6. КО для W от 1–10 (Московченко и др., 2021), следовательно, C3 также можно отнести к городским естественно-фоновым. Город накладывает свою специфику. Сравнивая кластеры C5 и C3, обнаруживаем различия (при $p < 0.05$) – в C3 повышенное содержание Ni и пониженное содержание Pb и Sc относительно C5. Точки кластера C3 также можно отнести к естественно-фоновым, использовать их для анализа внутригородских условий

формирования микроэлементного состава снежной пыли. Использование кластерного анализа позволяет избежать ошибки принять территории, подверженные воздействию, за экологически безопасные.

Сравнение выборок по кластерам фоновых территорий и зоны воздействия проведено по тесту Mann–Whitney. Выявлено, что содержание микроэлементов снежной пыли внутри городской черты Тюмени и Тобольска отличается суммами ранговых значений статистики Z. Различия выявлены (при $p < 0.05$) для микроэлементов: Li, V, Cr, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, Pb, для остальных нуль гипотеза остаётся в силе. Различия обусловлены тем, что тобольские средние значения выше, чем тюменские. Можно предположить, что локальное промышленное загрязнение атмосферного воздуха вокруг Тобольска вносит более существенный вклад в загрязнение микроэлементами снежной пыли, чем в Тюмени.

Сравнение выборок Тобольска и Тюмени проведено раздельно для кластеров фоновых и техногенных. В случае фона микроэлементов Li, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Cs, Pb в Тобольске содержится больше, чем Тюмени (при $p < 0.05$). Для техногенных кластеров микроэлементов Li, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, Cd, Cs, Ba в твёрдой фазе снежного покрова в Тобольске содержится больше, чем в Тюмени (при $p < 0.05$), а элементы Sn, Sb имеют обратную тенденцию (при $p < 0.05$). Относительно фоновых кластеров содержание элементов Zn, As, Rb, Sc городских кластеров различается более чем в два раза.

При сравнении опубликованных данных (Московченко и др., 2021) среднегеометрические тюменские значения содержания для большинства микроэлементов больше городских тобольских значений. Авторам приходится искать причины семантической неоднородности данных, хотя вывод лежит на поверхности – фоновые точки следует разделить на подверженные антропогенному воздействию и те, которые формируются в условиях близких к естественным.

Использование ИКА позволило отсеять техногенно загрязнённые фоновые точки наблюдения и выделить естественно-фоновые (C5). На этой основе имеем более точную оценку показателя K_c и, соответственно, интегральный индекс загрязнения Zc. В Тобольске индекс указывает на высокий и опасный уровень загрязнения, особенно в зоне техногенного воздействия (>64), средний – в Тюмени (32–64), низкий уровень загрязнения характерен для тобольской фоновой группы кластеров – 27.2 (<32). В Тюмени для фоновых наблюдений индекс загрязнения отсутствует.

ВЫВОДЫ

1. Использование стандартизованных взвешенных значений содержания микроэлементов позволяет провести сепарацию данных как внутри зоны воздействия антропогенных факторов, так и относительно фоновых точек наблюдения с выделением 8 кластеров.

2. В Тюмени широко распространён неспецифичный кластер С1 с повышенным содержанием тяжёлых металлов. Ему аналогичен С4 с повышенным содержанием Cu и Zn. Специфичным можно считать С2 с высоким содержанием Pb. Источником их формирования служит суммарный смешанный пул загрязнения воздуха выбросами автотранспорта и промышленных источников. Кластер С3 имеет наименьшее содержание микроэлементов относительно других кластеров.

3. Кластеры С5 и С6 наблюдаются как в Тюмени, так и в Тобольске, и относятся к условно фоновым точкам наблюдения. В результате анализа С5 отнесён к естественно-фоновым, а С6 с высоким содержанием Ag и Sn – к фоновым с техногенным влиянием.

4. Тобольские кластеры С7 и С8 специфичны для города. С7 имеет наиболее высокое содержание тяжёлых металлов, хотя находится в точках наблюдения, удалённых от города. Кластер С8 характеризуется высоким содержанием редких и рассеянных микроэлементов. Условия их образования заключаются в присутствии предприятий топливно-энергетического комплекса, а также химического, электротехнического и приборостроительного производств.

5. Сравнение выборок Тобольска и Тюмени проведено раздельно для кластеров фоновых и техногенных. В случае фона микроэлементов Li, V, Zn, Ga, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sn, Cs, Pb в Тобольске содержится больше, чем Тюмени. В городских условиях микроэлементов Li, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Ag, Cd, Cs, Ba в твёрдой фазе снежного покрова в Тобольске содержится также больше, чем в Тюмени, а элементы Sn, Sb имеют обратную тенденцию.

6. Использование кластеризации позволило выделить из условно фоновых точек наблюдения естественно фоновый кластер С5. Его использование позволило характеризовать по индексу Zc уровень загрязнения в Тобольске как высокий и опасный, а в Тюмени как средний.

Благодарности. Работа выполнена при поддержке гранта РФФИ № 19-05-50062/20.

Acknowledgements. This study was supported by Russian Foundation for Basic Research, grant no. 1905-50062/20.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

- Бондаревич Е.А.* Оценка техногенного загрязнения городской среды Читы по состоянию снежного покрова // Лёд и Снег. 2019. Т. 3. № 59. С. 389–400. <https://doi.org/10.15356/2076-6734-2019-3-393>
- Гилязов А.Ф.* Кластерный анализ как инструмент районирования территории по крупности речных наносов (на примере бассейна Волги) // Вест. Удмуртского ун-та. Биология. Науки о Земле. 2015. Т. 25. № 2. С. 149–158.
- Добровольский В.В.* География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 272 с.
- Ермолов Ю.В., Махатков И.Д., Худяев С.А.* Фоновые концентрации химических элементов в снежном покрове центрального сектора Западной Сибири // Оптика атмосферы и океана. 2014. Т. 27. № 9. С. 790–800.
- Захарченко А.В., Пасько О.А., Тигеев А.А., Московченко Д.В.* Кластерный анализ стандартизованных значений содержания микроэлементов твёрдой фазы снега городов Тобольск и Тюмень // Экология и промышленность России. 2023. Т. 27. № 4. С. 61–65. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-4-61-65>
- Захарченко А.В., Тигеев А.А., Пасько О.А., Колесниченко Л.Г., Московченко Д.В.* Региональный и локальный геохимические переносы веществ, депонированные в сугробовом покрове // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2020. № 6. С. 41–53. <https://doi.org/10.31857/S0869780920060119>
- Касимов Н.С., Кошелева Н.Е., Власов Д.В., Терская Е.В.* Геохимия снежного покрова в восточном округе Москвы // Вест. МГУ. 2012. Сер. 5. География. № 4. С. 14–24.
- Кондратьев И.И.* Атмосферный трансграничный перенос загрязняющих веществ из центров эмиссии восточной Азии на юг Дальневосточного региона России // Вест. ДВО РАН. 2008. № 1. С. 107–112.
- Крестьянникова Е.В., Козлова В.В., Ларина Н.С., Ларин С.И.* Химико-экологическая оценка загрязнения свинцом атмосферы города Тюмени // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2015. Т. 17. № 5. С. 679–684.
- Крестьянникова Е.В., Долгушин А.В., Ларина Н.С.* Особенности миграции водорастворимых форм меди в атмосфере г. Тюмени. // Экология и промышленность России. 2019. № 23 (5). С. 42–46. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-5-42-46>
- Леженина А.А., Ярославцева Т.В., Рапута В.Ф.* Мониторинг аэрозольного загрязнения снежного покрова на основе наземной и спутниковой информации // Журнал Сибирского федерального ун-та. Сер. Техника и технологии. 2016. № 9 (7). С. 950–959. <https://doi.org/10.17516/1999-494X2016-9-7-950-95>
- Московченко Д.В., Бабушкин А.Г.* Особенности формирования химического состава сугробового покрова на территории Ханты-Мансийского автономного округа // Криосфера Земли. 2012. Т. XVI. № 1. С. 71–81.
- Московченко Д.В., Пожитков Р.Ю., Курчатова А.Н., Тимшанов Р.И.* Геохимическая характеристика

- снежного покрова Тюмени // Вест. МГУ. 2021. Сер. 5. География. № 3. С. 13–26.
- Moskovchenko D.V., Pozhitkov R.Yu., Soromotin A.B.* Геохимическая характеристика снежного покрова г. Тобольск // Изв. Томского политехнич. ун-та. Инженеринг георесурсов. 2021. Т. 332. № 5. 156–169.
<https://doi.org/10.18799/24131830/2021/05/319>
- Onuchin A.A., Buranina T.A., Zubareva O.H., Treafilova O.B., Danilova I.B.* Загрязнение снежного покрова в зоне воздействия предприятий Норильского промышленного района // Сибирский экологический журнал. 2014. № 6. С. 1025–1037.
- Talovskaya A.B., Yazikov E.G., Filimonenko E.A.* Оценка загрязнения атмосферного воздуха урбанизированных районов Томской области по данным изучения снегового покрова // Геоэкология. Инженерная геология. Гидрогеология. Геокриология. 2014. № 5. С. 408–417.
- Talovskaya A.B., Filimonenko E.A., Yazikov E.G.* Динамика элементного состава снегового покрова на территории северо-восточной зоны влияния Томск-Северской промышленной агломерации // Оптика атмосферы и океана. 2014. № 6. С. 491–495.
- Amodio M., Catino S., Dambruoso P.R., De Gennaro G., Di Gilio A., Giungato, P., Tutino M.* Atmospheric deposition: sampling procedures, analytical methods, and main recent findings from the scientific literature // Advances in Meteorology. 2014. V. 2014. P. 27.
<https://doi.org/10.1155/2014/161730>
- Moskovchenko D.V., Pozhitkov R.Yu., Zakharchenko A.V., Tigeev A.A.* Concentrations of Major and Trace Elements within the Snowpack of Tyumen, Russia // Minerals. 2021. V. 709. № 11 (7). P. 2–21.
<https://doi.org/10.3390/min11070709>
- Omar A.H., Won J.G., Winker D.M., Yoon S.C., Dubovik O., McCormick M.P.* Development of global aerosol models using cluster analysis of Aerosol Robotic Network (AERONET) measurements // Journ. of Geophys. Research. 2005. V. 110 (10). P. 10–14.
<https://doi.org/10.1029/2004JD004874>
- Shevchenko V.P., Oleg S.P., Sergey N.V., Krickov I.V., Manasypov R.M., Politova N.V., Kopysov S.G., Dara O.M., Auda Yves, Shirokova L.S., Kolesnichenko L.G., Zemtsov V.A., Kirpotin S.N.* Impact of snow deposition on major and trace element concentrations and elementary fluxes in surface waters of the Western Siberian Lowland across a 1700km latitudinal gradient // Hydrol. Earth System Science. 2017. V. 21. P. 5725–5746.
<https://doi.org/10.5194/hess-21-5725-2017>
- Sereviciené V., Vasiliauskiene V., Paliulis D., Aleknaite J.* Integrated evaluation of road transport pollution impact on the urban air // Environmental Engineering 10th Intern. Conf. Vilnius Gediminas Technical University Lithuania, 27–28 April 2017. Environmental Engineering-Vilnius Spausdinta. 2017. P. 1–12.
<https://doi.org/10.3846/enviro.2017.048>
- Yanin E.P.* Electrical Engineering Industry and the Urban Environment (man-made pollution and ecological effects). Moscow. Dialog-MGU Publishers, 1998. 37 p.
- Talovskaya A.V., Filimonenko E.A., Osipova N.A., Yazikov E.G., Nadeina L.V.* Dust pollution of snow cover in the industrial areas of Tomsk city (Western Siberia, Russia). // IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science. 2016. V. 33. P. 1–5.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/33/1/012024>
- Templ M., Filzmoser P., Reimann C.* Cluster analysis applied to regional geochemical data: Problems and possibilities // Applied Geochemistry. 2008. V. 23 №. 8. P. 2198–2213.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.03.004>
- Yingjie Hu.* Geospatial Semantics. In: Bo Huang, Thomas J. Cova, Ming-Hsiang Tsou et al. (Eds): Comprehensive Geographic Information Systems, Elsevier. Oxford, UK. 2017. P. 1–26.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09597-X>
- Zhang W., Xu H., Zheng F.* Classifying Aerosols Based on Fuzzy Clustering and Their Optical and Microphysical Properties Study in Beijing, China // Advances in Meteorology. 2017. P. 1–18.
<https://doi.org/10.1155/2017/4197652>

Citation: Zakharchenko A.V., Tigeev A.A. Microelements in dust in the snow cover: a case study of the cities of Tyumen and Tobolsk. *Led i Sneg. Ice and Snow.* 2023, 63 (3): 397–409 [In Russian]. doi 10.31857/S2076673423030146

Microelements in Dust in the Snow Cover: a Case Study of the Cities of Tyumen and Tobolsk

A. V. Zakharchenko^{a,*} and A. A. Tigeev^a

^a*Tyumen Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tyumen, Russia*
^{*}e-mail: avzakh@gmail.com

Received April 5, 2023; revised May 10, 2023; accepted June 27, 2023

Inhomogeneities of trace elements content in dust of snow cover were studied in two industrial Siberian cities Tobolsk and Tyumen. The clustering method was used, for which standardized values of the content of trace elements in the snow dust of both cities were used. Eight clusters have been identified, which were divided into two classes by location: Tyumen and Tobolsk. The classes were divided into groups: non-specific and specific ones, of which the two subgroups were distinguished: technogenic and natural. The average values of

trace elements in nominal terms were calculated for each cluster. Clusters C1, C2, C4, C7, C8 are characterized by a high content of heavy metals V, Cr, Ni, Cu, Co, Zn, Cd, W, Pb. Background clusters C5 and C6 have a low content of trace elements. Specific technogenic C4 contains more copper than other clusters, and C2 contains more lead. Sources of the formation of technogenic clusters are emissions into the atmosphere of enterprises of the fuel and energy complex, foundry and machine-building industries, and transport. The heterogeneity of the content of microelements in the snow dust under background conditions is demonstrated. The microelements are divided into natural background (cluster C5) and the background with anthropogenic pollution with higher content of Ag and Sn (cluster C6). In urban conditions, a solid phase of snow with a low and minimal content of trace elements in dust (cluster C3) is formed. Increased content of Ni and a reduced content of Pb and Sc is noted in the C3 cluster relative to C5. Using the Mann-Whitney test, it was revealed that the content of trace elements in snow dust within the cities Tyumen and Tobolsk are different for the following elements: Li, V, Cr, Cu, Zn, Ga, As, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Ag, Cd, Sb, Cs, Ba, Pb. Mean values are higher than similar ones in Tyumen. The content of Zn, As, Rb, Sc elements in urban clusters differs by more than two times relative to the background ones. In the case of elements Sn, Cs, W, the content of them in the snow dust of Tyumen is higher than that of Tobolsk. The method of clustering makes possible to identify natural background values (C5) and to calculate more precise values of the coefficient Kc as well as to determine the index of the integral pollution. In Tobolsk, the index is indicative of high and dangerous level of pollution, especially in the zone of technogenic impact. The average level is typical for the city of Tyumen.

Keywords: hierarchical cluster analysis, trace elements, dust in snow, Mann-Whitney test, Tyumen, Tobolsk

REFERENCES

- Bondarevich E.A. Assessment of technogenic pollution of the urban environment in Chita by the snow cover state. *Led i Sneg. Ice and Snow.* 2019, 59 (3): 389–400. <https://doi.org/10.15356/2076-6734-2019-3-393> [In Russian].
- Gilyazov A.F. Cluster analysis as a tool of zoning according to the size of river sediments (by the example of Volga basin). *Vestnik udmurtskogo universiteta, Biologiya. Nauki o Zemle.* Bulletin of Udmurt University. Series Biology Earth Sciences. 2015, 25 (2): 149–158 [In Russian].
- Dobrovolskiy V.V. *Geografiya mikroelementov. Globalnoe rasseyvanie.* Geography of trace elements. Global scattering. Moscow: Mysl Publish. 1983: 272 p. [In Russian].
- Ermolov Yu.V., Makhatkov I.D., Khudyayev S.A. Background concentration of chemical elements in snow cover of the typical regions of the Western Siberia. *Optika Atmosfery i Okeana.* Atmospheric and Oceanic Optics. 2014, 27 (9): 790–800 [In Russian].
- Zakharchenko A., Pasko O., Tigeev A., Moskovchenko D. On the Background Values of the Geochemical Spectra of Microelements of the Solid Phase of Snow During their Comparative Analysis in the Cities of Tobolsk and Tyumen. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii. Ecology and Industry of Russia.* 2023, 27 (4): 61–65. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2023-4-61-65> [In Russian].
- Zakharchenko A.V., Tigeev A.A., Pas'ko O.A., Kolesnichenko L.G., Moskovchenko D.V. Transboundary, regional and local geochemical transfer of chemicals in snow cover. *Geoekologiya. Inzhenernaya geologiya, gidrogeologiya, geokriologiya.* Geoecology. Engineering geology, hydrogeology, geocryology. 2020, 6: 41–53 <https://doi.org/10.31857/S0869780920060119> [In Russian].
- Kasimov N.S.; Kosheleva N.E.; Vlasov D.V.; Terskaya E.V. Geochemistry of snow cover within the Eastern district of Moscow. *Vestnik Moskovskogo Universiteta, Seriya 5. Geografiya.* Moscow University bulletin. Series 5. Geography. 2012, 4: 14–24 [In Russian].
- Kondratyev I.I. Atmospheric transboundary transfer of pollutants from the East Asia emission centers to the southern Far Eastern region of Russia. *Vestnik DVO RAN.* Bulletin of the FEB RAS. 2008, 1: 107–113 [In Russian].
- Krestyannikova E.V., Kozlova V.V., Larina N.S., Larin S.I. Chemical and environmental assessment of lead pollution in the atmosphere of the city of Tyumen. *Izvestiya Samarskogo nauchnogo tsentra Rossiiskoi akademii nauk.* Proc. of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. 2015, 17 (5): 679–684 [In Russian].
- Krestyannikova E.V., Dolgushin A.V., Larina N.S. Features of the Migration of Water-Soluble Forms of Copper in the Atmosphere of the City of Tyumen. *Ecology and Industry of Russia. Ecology and Industry of Russia.* 2019, 23 (5): 42–46. <https://doi.org/10.18412/1816-0395-2019-5-42-46> [In Russian].
- Lezhenin A.A., Yaroslavtseva T.V., Raputa V.F. Monitoring of aerosol pollution of snow cover with ground based observation data and satellite information. *Zhurnal Sibirskogo federal'nogo universiteta. Seriya: Tekhnika i tekhnologii.* Journ. of the Siberian Federal University. Series: Engineering and Technology. 2016, 9 (7): 950–959. <https://doi.org/10.17516/1999-494X2016-9-7-950-959> [In Russian].
- Moskovchenko D.V., Babushkin A.G. Features of formation of the chemical composition of snow cover on the territory of the Khanty-Mansi Autonomous Okrug. *Kriosfera Zemli.* Earth's Cryosphere. 2012, XVI (1): 71–81 [In Russian].
- Moskovchenko D.V., Pojtkov R.Yu., Kurchatova A.N., Timoshanov R.I. Geochemistry of snow cover within the tyumen city. *Vestnik Moskovskogo universiteta. Seriya 5. Geografiya.* Moscow University Bulletin. Series 5. Geography. 2021, 3: 13–26 [In Russian].

- Moskovchenko D.V., Pozhitkov R. Yu., Soromotin A.V.* Geochemical characteristics of snow cover in Tobolsk. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta. Inzhiniring georesursov.* Bulletin of the Tomsk Polytechnic University. Geo Assets Engineering. 2021, 332 (5): 156–169.
<https://doi.org/10.18799/24131830/2021/5/3195> [In Russian].
- Onuchin A.A., Burenina T.A., Zubareva O.N., Trefilova O.V., Danilova I.V.* Pollution of snow cover in the impact zone of enterprises in norilsk industrial areas. *Sibirskij ekologicheskij zhurnal.* Contemporary Problems of Ecology. 2014, 6: 714–722 [In Russian].
- Talovskaya A.V., Yazikov E.G., Filimonenko E.A., Yazikov E.G.* Assessment of atmosphere pollution in urbanized areas of Tomsk region by the results of snow cover study. *Geokriologija. Inzhenernaya geologija. Gidrogeologija. Geokriologija. Geoeocology. Engineering Geology. Hydrogeology. Geocryology.* 2014, 5: 408–417 [In Russian].
- Talovskaya A.V., Filimonenko E.A.* Dynamics of the elemental composition of the snow cover in the north-eastern zone of influence of Tomsk-Seversk industrial agglomeration. *Optika atmosfery i okeana.* Optics of the atmosphere and ocean. 2014, 27 (6): 491–495 [In Russian].
- Amadio M., Catino S., Dambruoso P.R., De Gennaro G., Di Gilio A., Giungato, P., Tutino M.* Atmospheric deposition: sampling procedures, analytical methods, and main recent findings from the scientific literature. *Advances in Meteorology.* 2014, 2014: 27.
<https://doi.org/10.1155/2014/161730>
- Moskovchenko D.V., Pozhitkov R.Yu., Zakharchenko A.V., Tigeev A.A.* Concentrations of Major and Trace Elements within the Snowpack of Tyumen, Russia. *Minerals.* 2021, 709: 11 (7), 2–21.
<https://doi.org/10.3390/min11070709>
- Omar, A.H., Won J.G., Winker D.M., Yoon S.C., Dubovik O., McCormick M.P.* Development of global aerosol models using cluster analysis of Aerosol Robotic Network (AERONET) measurements. *Journ. of Geophys. Research.* 2005, 110 (10): 10–14.
<https://doi.org/10.1029/2004JD004874>.
- Shevchenko V.P., Oleg S.P., Sergey N.V., Krickov I.V., Manasypov R.M., Politova N.V., Kopysov S.G., Dara O.M., Auda Yves, Shirokova L.S., Kolesnichenko L.G., Zemtsov V.A., Kirpotin S.N.* Impact of snow deposition on major and trace element concentrations and elementary fluxes in surface waters of the Western Siberian Lowland across a 1700 km latitudinal gradient. *Hydrol. Earth Syst. Sci.* 2017, 21: 5725–5746.
<https://doi.org/10.5194/hess-21-5725-2017>.
- Sereviciene V., Vasiliauskiene V., Paliulis D., Aleknaite J.* Integrated evaluation of road transport pollution impact on the urban air. *Environmental Engineering 10th International Conference Vilnius Gediminas Technical University Lithuania, 27–28 April 2017.* Environmental Engineering-Vilnius Spausdinta. 2017: 1–12.
<https://doi.org/10.3846/enviro.2017.048>.
- Yanin E.P.* Electrical Engineering Industry and the Urban Environment (man-made pollution and ecological effects). Moscow: Dialog-MGU Publishers, 1998: 37 p.
- Talovskaya A.V., Filimonenko E.A., Osipova N.A., Yazikov E.G. and Nadeina L.V.* Dust pollution of snow cover in the industrial areas of Tomsk city (Western Siberia, Russia). *IOP Conf. Series: Earth and Environmental Science.* 2016, 33: 1–5.
<https://doi.org/10.1088/1755-1315/33/1/012024>.
- Templ M., Filzmoser P., Reimann C.* Cluster analysis applied to regional geochemical data: Problems and possibilities. *Applied Geochemistry.* 2008, 23 (8): 2198–2213.
<https://doi.org/10.1016/j.apgeochem.2008.03.004>
- Yingjie Hu.* Geospatial Semantics. In Bo Huang, Thomas J. Cova, and Ming-Hsiang Tsou et al. (Eds): *Comprehensive Geographic Information Systems*, Elsevier. Oxford, UK. 2017: 1–26.
<http://dx.doi.org/10.1016/B978-0-12-409548-9.09597-X>
- Zhang W., Xu H., Zheng F.* Classifying Aerosols Based on Fuzzy Clustering and Their Optical and Microphysical Properties Study in Beijing, China. *Advances in Meteorology.* 2017: 1–18.
<https://doi.org/10.1155/2017/4197652>.