

**Анализ неоднородности химического состава
снежного покрова с использованием
методов кластеризации (k-means) и ГИС-технологии**

© 2022 г. А.В. Захарченко*, Д.В. Московченко, А.А. Тигеев

Тюменский научный центр Сибирского отделения РАН, Тюмень, Россия;
Институт проблем освоения Севера Сибирского отделения РАН, Тюмень, Россия
*avzakh@gmail.com

**Analysis of the heterogeneity of the chemical composition of snow cover using clustering
methods (k-means) and GIS-technolog**

A.V. Zakharchenko*, D.V. Moskovchenko, A.A. Tigeev

Tyumen Scientific Center, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tyumen, Russia;
Institute of the Problems of Northern Development, Siberian Branch of the Russian Academy of Sciences, Tyumen, Russia
*avzakh@gmail.com

Received November 6, 2021 / Revised February 26, 2022 / Accepted April 1, 2022

Keywords: *snow cover, cluster analysis, trace elements, melt water, solid aerosols.*

Summary

The purpose of the work is a comparative analysis of the geochemical spectra of melt water and dust in the snow cover of the city of Tyumen and its surroundings. Sampling was carried out in 2020 using standard methods. Content of macro-elements (Na, Mg, Al, P, S, K, Ca, Fe, Mn) was determined by the ICP-AES atomic emission method (iCAP-6500, Thermo Scientific, USA), microelements – by mass spectrometry with inductively coupled plasma ICP- MS (X-7 Thermo Elemental, USA). The main method of analyzing the inhomogeneity of the territory was multidimensional cluster analysis (k-means). If sampling points have a high (or low) content of individual chemical elements, but are located among the points with lower (or higher) content, then the problem of formation of them arises. The problem points of water-soluble macro-elements have a high content of Na, Ca and Mg that results from the use of different anti-icing reagents. Macro-elements of the solid phase of snow are mostly similar in composition to background soils; the problem points are more often found in the northern part of the city, however some of them may be observed in other sites. According to the geochemical spectrum, microelements of the liquid phase of the snow cover are divided into four clusters. Background cluster C1 is located at the maximum distance (20–35 km) from the city center. It is distinguished by higher contents of Ni, Cu, Pb, Li, Sn, W relative to the background cluster C2. The cluster C2 has the lowest content of microelements and combines some points of the background also in the central part of the city. Cluster C3 (2 points) is located in the industrial area. By the composition of microelements, the cluster C4 has a geochemical spectrum similar to the C2 cluster, but with a higher content of them. According to the content of microelements in the solid phase, the C1 cluster combines the background and partly urban areas. Clusters C2 and C3 are similar in geochemical spectrum, but differ in the content of heavy metals. Geographically, they tend to the northern part of the city. Problem points are notable in cluster C4. They are located far from the industrial zone and main roads. Their localization may be caused by the precipitation of snow dust from the atmosphere during its regional transport.

Citation: Zakharchenko A.V., Moskovchenko D.V., Tigeev A.A. Analysis of the heterogeneity of the chemical composition of snow cover using clustering methods (k-means) and GIS-technology. *Led i Sneg. Ice and Snow.* 2022, 62 (2): 227–240. [In Russian]. doi: 10.31857/S2076673422020128, edn: eoxrim.

Поступила 6 ноября 2021 г. / После доработки 26 февраля 2022 г. / Принята к печати 1 апреля 2022 г.

Ключевые слова: *снежный покров, кластерный анализ, микроэлементы, талая вода, твёрдые аэрозоли.*

Исследован химический состав снежного покрова в г. Тюмень и его окрестностях. Для изучения неоднородности территории использовался кластерный анализ (k-means). Его результаты отражают концентрирование на местности точек, схожих по геохимическому спектру, вокруг некоторых сравнительно однородных ядер. Обнаружены точки с высоким содержанием тяжёлых металлов, удалённые от источников загрязнения. Предполагается, что вымывание аэрозолей жидкими осадками из атмосферы может создавать повышенную концентрацию некоторых элементов в снежном покрове в виде мозаичных пятен. Кластеризация позволяет выявлять неоднородность химического состава снега, а использование ГИС-технологий – визуализировать расположение выделенных кластеров.

Введение

Снежный покров – удобный объект для изучения антропогенного загрязнения атмосферного воздуха. Причины его неоднородности часто обусловлены внешними факторами регионального и даже трансграничного переноса веществ, географическим положением точки отбора пробы относительно источников загрязнения, а также условиями вымывания растворимого вещества и пыли из атмосферного воздуха. Необходимо учитывать внутреннюю структуру взаимосвязи геохимических показателей, обусловленную спецификой источника поступления веществ в атмосферу [1]. Встречаются ситуации, когда среди точек отобранных проб с низким (или высоким) содержанием некоторых химических элементов наблюдаются точки с высоким (или низким) содержанием. Возникает проблема их образования. Если в структуре данных есть такие точки, то их можно выделить как проблемные [2].

Выявить группировки многомерного геохимического набора данных наиболее рационально с помощью кластерного анализа. Но из-за сложной природы региональных геохимических данных (ненормальных, иногда мультимодальных распределений) результаты кластерного анализа зависят от их подготовки (например, выбора преобразования) и выбранного алгоритма кластеризации [1]. Методология геохимического районирования снежного покрова на основе иерархического кластерного анализа позволяет подойти к проблеме алгоритмически, избегая априорных предположений [3]. Кластерный анализ используется для выявления геохимических региональных структур [4], исследования метеорологических явлений, связанных с жизненным циклом и миграцией аэрозолей в атмосфере Арктики [5], а также разделения промышленного аэрозольного загрязнения от естественного [6].

Цель работы – разделение химического состава талых вод и твёрдой фазы снежного покрова методом кластерного анализа с последующим отображением географического положения выделенных кластеров. Особое внимание уделяется характеру распределения химического состава твёрдых взвешенных частиц, депонированных в снежной толще и талых водах. Одна из задач исследования – поиск геохимических путей переноса вещества и его рассеяния на городской и фоновой территориях.

Любая кластеризация основывается на разделении объектов на группы таким способом, чтобы различие объектов внутри одной группы было минимальным, а между разными группами – максимально велико. В случае использования *k*-means метода всё множество элементов разбивается на заданное число кластеров. Далее проводятся итерации перевычисления центра масс каждого кластера в пространстве с выбранной метрикой. Затем множество элементов вновь разбивается так, чтобы центр масс кластеров был наиболее близок к любому выбранному элементу. Алгоритм завершается, когда на какой-то итерации изменения внутрикластерного расстояния становятся неизменными. Качество кластеризации оценивается индексом «Силуэт» (Silhouette index) [7]. Чем ближе значение силуэта к 1, тем выше надёжность выделения кластеров.

Метод кластеризации может быть использован как инструмент районирования [8, 9]. С одной стороны, атмосферные вихри, перемещивая околосемные слои, создают монотонное геохимическое пространство, где отсутствуют локальные аномалии. Отметим, что г. Тюмень располагается на равнине, поэтому орографический фактор транслокации загрязняющих веществ сведён к минимуму. Ветры любого направления способствуют перераспределению загрязняющих веществ внутри города и выносу за его пределы [10]. С другой стороны, присутствие техногенных объектов вызывает локальные нарушения монотонности. Кроме того, вымывание поллютантов жидкими осадками из атмосферы носит мозаичный характер, вызывая выпадение одних химических элементов в растворённой форме, а других – в твёрдой фазе. Известен феномен мозаичного выпадения цезия-137 после черновыльской аварии по следу радиоактивного заражения территории [11, 12]. Он получил название «цезиевых пятен», обнаруженных при более детальной наземной съёмке радиоактивности. Несмотря на то, что в атмосфере происходит постоянное перемешивание потоков с разным химическим составом, можно ожидать пространственную группировку точек наблюдения с одинаковыми кластерами, как и выделение пятен загрязнения. В нашем случае ожидается появление уникальных по составу геохимических спектров с повышенным содержанием тяжёлых металлов.

Материалы и методы

Пробы снега на территории г. Тюмень (57,1522° с.ш.; 65,527° в.д.) и на удалении от него (фон) отобраны 18–21 февраля 2020 г. Средняя дата разрушения снежного покрова – 9 апреля [13]. Согласно руководящему документу – Руководство по контролю загрязнения атмосферы РД 52.04.186–89 – фоновыми точками наблюдения считались точки, удалённые на десятки километров от возможных источников поступления загрязняющих веществ. На территории города толщина снежного покрова в среднем составляет 26 см, что существенно меньше показателей фоновых точек наблюдения, где средняя толщина равна 41 см [14, 15]. Выпадение осадков на фоновых и городских почвах примерно одинаково, однако плотность снега в городе выше. Количество осадков, выпавшее с ноября по февраль, составило 106 мм, что выше среднегодового – 91 мм [16, 17].

Талые воды на фоновых участках имеют кислую реакцию со средним значением $\text{pH} = 4,7$. В городе большинство проб имеют слабокислую реакцию, встречаются также пробы с нейтральной и слабощелочной реакцией. Разница pH составляет в среднем 1,6 ед. Наблюдается рост минерализации талых вод. Если для снеготалых вод фоновой территории характерна минерализация в среднем 9,5 мг/л, то в городе среднее значение минерализации возрастает до 68,1 мг/л. Максимальные значения (202–564 мг/л) отмечаются вблизи автодорог с интенсивным движением транспорта, где используются противогололёдные реагенты, основной компонент которых – техническая соль NaCl . Значения суммарного показателя загрязнения микроэлементами снежного покрова Z_c в 72% случаев попадают в интервал 64–128, что соответствует высокому и опасному уровню загрязнения.

Отбор в марте и апреле может осложняться оттепелями, меняющимися физическими качествами снега, например, плотность, поэтому работы вели в стабильных метеоусловиях февраля. Точки отбора проб располагали по равномерной сетке внутри городской черты, а фоновые точки находились к западу и югу на расстоянии 20–35 км от центра города. Исследования проводили по общепринятой методике [18, 19]. Положение точек наблюдения отмечалось с помощью GPS. Сме-

шанные пробы отбирали весовым снегомером на территории города и на фоновых участках, удалённых от него на расстояние 20–35 км в западном и юго-западном направлениях.

Разделение твёрдой и растворённой фракций проводили путём фильтрации через беззольные 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, а затем рассчитывали содержание пыли в 1 л талой воды, г/л. Отобрано 111 образцов. При изучении химического состава талой воды отбирали только те пробы, для которых ожидалось антропогенное воздействие. Число фоновых точек также было сокращено для экономии средств. Общее число определений в пробах содержания химических элементов – 41. Предполагалось, что содержание вещества в талой воде менее информативно по сравнению с твёрдой фазой. При последующем анализе химического состава жидкой и твёрдой фаз снежного покрова установлено, что данное предположение не соответствовало действительности, но изменить что-либо уже было невозможно. Методически при интерпретации результатов кластеризации учитывается одно важное обстоятельство – фоновые наблюдения, позволяющие сразу выделить кластер относительно чистых территорий от возможно загрязнённых городскими поллютантами. Остальные кластеры также качественно могут быть привязаны по их местоположению относительно возможных источников загрязнения атмосферного воздуха.

Раздельный анализ содержания макро-, микроэлементов в твёрдой и жидкой частях позволяет рассмотреть весь набор кластеров для выявления информации об условиях поступления загрязняющих веществ в снежный покров. Кластеры растворённых макроэлементов позволяют выявить аномалии, вызванные использованием антигололёдных веществ. Содержание подвижных водорастворимых форм тяжёлых металлов (ТМ) указывает на их связь с органическими и минеральными веществами, а также на близость расположения источников загрязнения. Твёрдая фаза обычно более обогащена на единицу веса ТМ. Кластер высокого содержания ТМ позволит локализовать в пространстве источник загрязнения, если такой есть.

Содержание макроэлементов (Na_2O , MgO , Al_2O_3 , P_2O_5 , S , K_2O , CaO , Fe_2O_3) определяли атомно-эмиссионным методом ICP-AES (iCAP-6500, Thermo Scientific, USA). Содержание микроэлементов Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Re, Ir, Pt, Au, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U – методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой ICP-MS (X-7 Thermo Elemental, USA). Элементный химический состав твёрдофазных выпадений (Li, Be, Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Ga, As, Se, Rb, Sr, Y, Zr, Nb, Mo, Rh, Pd, Ag, Cd, Sn, Sb, Te, Cs, Ba, La, Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu, Hf, Ta, W, Hg, Tl, Pb, Bi, Th, U) проанализирован в аналитическом сертификационном испытательном центре Института проблем технологии микроэлектроники и особо чистых материалов РАН (г. Черноголовка, Московская область). Расчёт содержания пыли в талой воде (г/л) и экологического показателя поступления пыли Z_d проводился согласно общепринятым методикам [13, 14].

В кластерном анализе использованы не все химические элементы, определённые при химико-аналитических работах. Во-первых, исключались те, у которых более трёх значений были ниже порога определения используемого метода. Для успешной кластеризации данных необходимо, чтобы не было пропусков и все клетки исходной для анализа таблицы были заполнены. Если в клетке значилось «ниже порога определения», то записывалось значение этого порога. Во-вторых, исключались редкоземельные металлы; в-третьих, из данных были убраны малоинформативные, неизменные между точками наблюдения по результатам кластерного анализа.

Кластерный и геоинформационный анализы проводили с помощью программы Orange 3.29.3 с пакетом Geo. В процессе анализа данных весь массив разделяли на две группы: 1) химический состав растворённых в талой воде элементов; 2) химический состав твёрдой фазы. Затем проводилось разделение на макро- и микроэлементы. Все эти данные анализировали отдельно. Данные нормализовались в интервале 0–1, а затем они поступали в блок k-means, где выполнялась кластеризация. Результаты кластеризации выводили в таблицу, для визуализации использовался

линейный график и violin plot (скрипка) – функция, которая представляет собой аналог ящика с усами, широко используемого в статистической обработке данных. Но в отличие от него violin plot даёт представление о плотности распределения значений относительно центра кластера, а также показывает положение медианы и квантилей (25% и 75%). В дальнейшем для каждого кластера рассчитывались средние значения содержания химических элементов. Пакет Geo по данным GPS позволяет сразу же визуализировать положение кластеров на местности. Кластеры отмечались на картографической основе цветом и разной формой значков.

Результаты и обсуждение

Кластерный анализ водорастворимых макроэлементов (Mg, Na, Al, S, K, Si, Ca, P) разделил их множество на три кластера неравной величины. Первый кластер C_1 содержит 17 точек и занимает промежуточное положение по содержанию Na между кластерами C_2 и C_3 . Второй кластер C_2 сопоставим с фоновыми значениями и для него характерно низкое содержание Mg, Si, S, K по сравнению с кластерами C_1 и C_3 . В третий кластер C_3 вошли всего три точки, которые имеют наибольшее содержание Na при пониженном содержании Mg и Al относительно кластера C_1 (табл. 1). Силуэт (Silhouette), отражающий надёжность выделения кластера, находится в пределах 0,56–0,6, причём самое низкое значение характерно для кластера C_1 (56), а самое высокое – для C_3 , хотя число элементов в кластере всего три. Центральная часть города по содержанию водорастворимых макроэлементов покрыта кластером, охватывающим и фоновые точки наблюдения кластера C_2 , среди которых вкраплены среднезагрязнённые точки кластера C_1 (рис. 1, а). Кластер C_1 имеет наиболее высокое содержание Na, что может быть вызвано попаданием в снег антигололёдных реагентов.

Кластер C_3 объединяет всего три точки, но выделяется относительно других кластеров высоким содержанием Na, Ca, Mg, S. Такой химический состав указывает на присутствие сульфатов металлов в снежном покрове, которые используются как антигололёдные реагенты. Кластер C_1 объединяет часть городских и фоно-

Таблица 1. Среднее содержание химических макроэлементов в жидкой и твёрдой фазах в кластерах С1–С3, в скобках – число точек отбора проб/силуэт кластера

Содержание, мкг/л	Жидкая фаза			Твёрдая фаза		
	С1 (17/0,56)	С2 (21/0,64)	С3 (3/0,52)	С1 (11/0,62)	С2 (38/0,72)	С3 (10/0,57)
Na	16 114	4466	60 368	628	85	1133
Mg	1778	582	3303	19 842	2146	34 942
Al	18	9	12	4469	558	7224
Si	333	132	453	–	–	–
P	18	20	60	135	23	323
S	1148	747	2075	343	51	602
K	407	204	992	568,9	88,7	1117
Ca	7836	2906	14 310	4655,2	507,7	10 349
Ti	–	–	–	286	35	649
Mn	1,4	3,5	2,7	172	23	315
Fe	11	14	12	10 542	1024	16 268

вые точки наблюдения. Он имеет повышенное содержание Na, Ca, Mg, K относительно кластера С2, но меньшее, чем в кластере С3. На северо-востоке и юго-востоке территории города преобладают среднезагрязнённые точки кластера С1 с вкраплениями точек кластера С2 с невысоким содержанием вещества. Исходя из расположения точек кластера С3, их можно отнести к пространственно-локализованным (рис. 2, б). Например, проблемная точка 3 кластера С3 с высоким загрязнением снега расположена на улице Широкой в окружении точек кластера с низким загрязнением снега (С1, С2). Точка 15 (кластер С3), расположенная в начале Червишевского тракта с напряжённым движением транспорта, также окружена точками кластеров С1 и С2. То же самое относится и к точке 32, находящейся в центре города. Складывается впечатление, что точки кластера С3 локализованы случайным попаданием загрязнителей при чистке улиц после оттепелей со снегопадами.

При кластеризации макроэлементов (Mg, Na, Al, S, K, Ca, P, Ti, Fe, Mn) твёрдой фазы выделено три кластера (см. рис. 2). Схема выделения аналогична кластерам макроэлементов жидкой фазы: С1 – имеет промежуточное положение между С2 и С3; С2 – объединены с фоновыми точками; С3 – имеет наибольшее содержание вещества. По силуэту, отражающему наиболее надёжное выделение кластера, наибольшее значение имеет С2, наименьшее – С3, промежуточное между ними – С1. Violin plot показывает, что по высокому содержанию Na вы-

деляются С3 > С1 и С2, по Mg, Ca, Fe – С2 < С1 и С3, по Al, S, K, Mn, Ti кластеры распределяются следующим образом: С2 < С1 < С3, по F – С2 < С1, а кластер С3 перекрывает по разбросу значений С1 и С2. Силуэты кластеров водорастворимых микроэлементов различаются, а значение силуэта достаточно высокое (0,54–0,59), что указывает на надёжность их выделения (табл. 2). Кластер С1 расположен на значительном удалении (20–30 км) от города (рис. 3, а). Будучи фоновым по расположению, он объединяет 4 точки с относительно высокими значениями Cu, Zn, Sr, Ba. Эти точки имеют близкие геохимические спектры по содержанию и составу микроэлементов, что выражается в достаточно высоком значении силуэта равном 0,59.

Самый многочисленный кластер С2 (21 точка) объединяет точки наблюдения, расположенные как внутри города (см. рис. 3, б), так и в положении фоновых. Он имеет значение силуэта равное 0,57 и отличается от С1 низким содержанием тяжёлых металлов. Этот кластер располагается на территории с относительно чистым от тяжёлых металлов снежным покровом пригорода и парковой зоны города. Кластер С3 объединяет всего 2 точки наблюдения, а выделен в связи с высоким содержанием Sr, Се и Ва и низким – Cu, Pb, As, Li. Точки этого кластера по геохимическому спектру существенно отличаются от всех остальных. Кластер С3 географически располагается вблизи ТЭЦ и промышленной зоны. Относится ли обнаруженная аномалия ко всей промышленной зоне, пока сказать трудно.

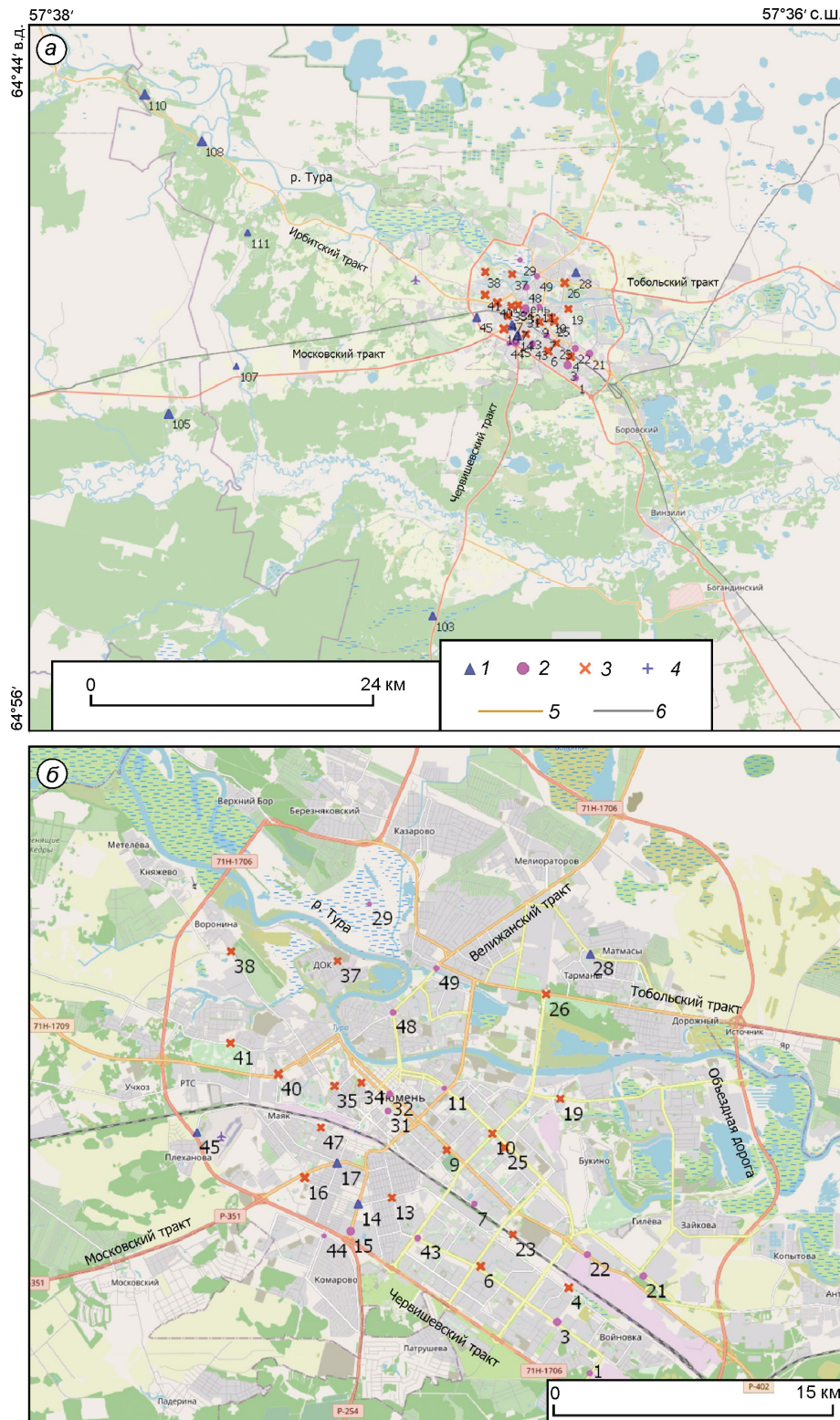


Рис. 1. Локализация кластеров макроэлементов талой воды для всех точек (а) и для точек в черте города (б). Кластеры: 1 – C1, 2 – C2, 3 – C3; 4 – C4; 5 – автомагистрали; 6 – железная дорога. Цифры – порядковые номера точек отбора проб, г. Тюмень, февраль 2020 г.

Fig. 1. Location of a clusters of macroelements of melt water for all points (a), for points within the city (b). Clusters: 1 – C1, 2 – C2, 3 – C3; 4 – C4; 5 – motorways; 6 – railways. The numbers indicate the serial numbers of sampling points. City of Tyumen, February 2020

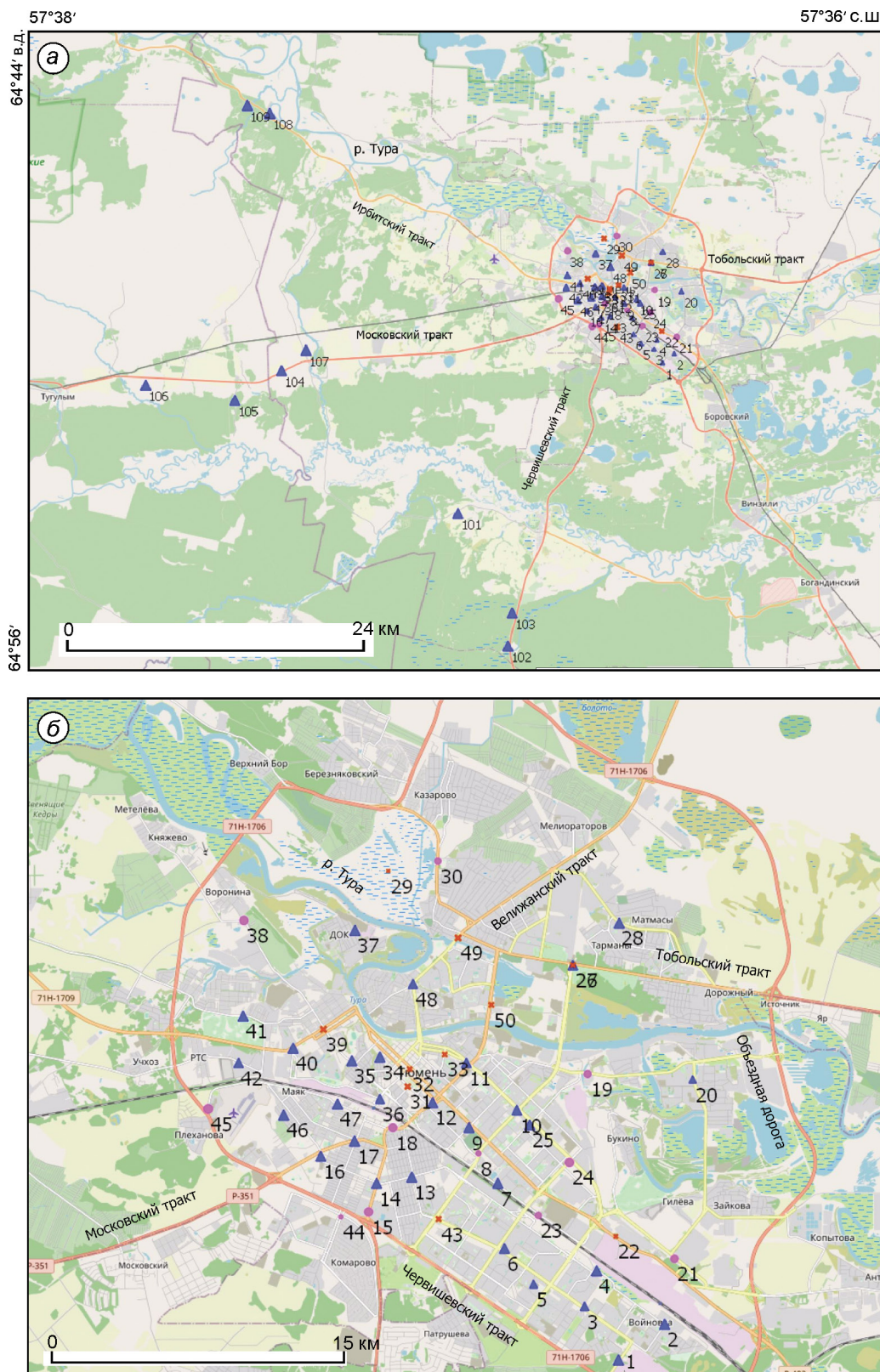


Рис. 2. Локализация кластера макроэлементов твёрдой фазы для всех точек (а) и для точек в черте города (б). Усл. обозначения см. рис. 1

Fig. 2. Localization of a cluster of solid phase macronutrients for all points (a), for points within the city (b) See Fig. 1

Таблица 2. Среднее содержание микроэлементов в жидкой фазе (мкг/л) в кластерах С1–С4, в скобках – число точек отбора проб/силуэт кластера

Содержание, мкг/л	С1 (4/0,59)	С2 (21/0,56)	С3 (2/0,54)	С4 (14/0,57)
V	0,15	0,24	0,10	0,20
Ni	5,09	3,74	3,13	1,07
Cu	7,63	3,78	1,80	5,95
Zn	11,26	11,77	6,10	15,87
As	0,43	0,56	0,33	0,55
Sr	24,47	11,09	51,30	1,70
Ba	57,19	30,48	80,90	5,31
Pb	0,57	0,24	0,17	1,75
Li	0,59	0,23	1,77	0,18
Rb	0,39	0,31	0,35	0,11
Mo	0,25	0,20	0,23	0,06
Ag	0,03	0,01	0,01	0,03
Cd	0,06	0,05	0,03	0,11
Sn	0,12	0,04	0,04	0,10
Sb	0,44	0,30	0,24	0,12
Cs	0,02	0,01	0,03	0,01
W	0,15	0,06	0,09	0,01

Кластер С4 объединяет 14 точек с силуэтом, имеющим наименьшее значение 0,54 по сравнению с остальными. Выделяется относительно остальных высокими значениями Zn, Pb, Cd. Точки кластера находятся внутри городской черты и тяготеют к промышленному району. Кластер С4 с несколько большим содержанием Cu и Zn относительно С2 тяготеет к центру города и его северной части. Кластер С1 относительно остальных кластеров характеризуется высокими значениями Ni, Cu, Pb, Li, Sn, W. Это обстоятельство указывает, что загрязняющие атмосферный воздух вещества захватываются из соседних промышленных регионов городов Нижний Тагил и Челябинск. С юга циклональные вихри могут затягивать растворённые загрязняющие вещества из Курганской области. Кластер С2 близок по химическому составу с кластером С4, но отличается от него повышенным содержанием Ni, Sr, Pb, Rb, Li, Rb, Mo. Эта ситуация обозначена Д.В. Московченко [15], но кластерный анализ в совокупности с ГИС позволяет эти точки не только выявить, но и показать расположение относительно других точек и центра города.

Известно, что снежный покров г. Тюмень характеризуется геохимической неоднородно-

стью [13]. На территории города выявлены положительные геохимические аномалии Mn, Cr, Ni, Pb, V [10], Pb и Zn, [20], Pb и Cr [21]. Теперь можно выделить ещё одну аномалию с очень экологически опасными для здоровья водорастворимыми химическими элементами кластера С3.

Состав микроэлементов твёрдой фазы снега разделён на четыре кластера (табл. 3). Большая часть точек соотнесена с кластером, включающим в себя точки фоновых наблюдений (40 точек). Кластеры химических элементов твёрдой фазы отличаются по своему силуэту от 0,5 до 0,71. Точки наблюдения микроэлементов твёрдой фазы снежного покрова внутри города в основном объединяются с фоновыми наблюдениями и попадают в кластер С1, что указывает на низкий уровень загрязнения тяжёлыми металлами снежной пыли (рис. 4, а).

Наибольшее число точек (40) включено в кластер С1, куда попадают и фоновые наблюдения, значение силуэта – 0,71. Наименьшее среднее содержание пыли в 1 л снежной воды (0,02 г/л), а значение суммарного коэффициента нагрузки Zd (187) для этого кластера подтверждает его принадлежность к фону. В отличие от водорастворимых микроэлементов все точки за пределами города входят в один кластер (см. рис. 4, а). Внутри городской черты (см. рис. 4, б) точки этого кластера тяготеют к северо-западной, западной и южной частям города.

Кластер С2 представляет участки с повышенным содержанием пыли (0,05 г/л). Число элементов кластера равно 7, силуэт существенно меньше С1 = 0,57. Для пыли этого кластера характерно повышенное содержание тяжёлых металлов относительно кластеров С1 и С3. Точки кластера С2 располагаются вдоль крупных внутригородских магистральных автодорог. Исключение составляет точка 29, расположенная на севере от центра города на пойменном болоте. Ещё одна точка 43 находится среди проб с меньшим содержанием тяжёлых металлов, что вероятно связано с очень высокой транспортной нагрузкой улиц вблизи этих точек.

Кластер С3 имеет меньшее содержание пыли, чем С2 (0,04 г/л), что указывает на его положение между кластерами С1 и С2. Содержание микроэлементов в нём меньше по сравнению с кластером С2, но всё-таки более высокое, чем в кластере С1. Можно оценить точки этого кла-

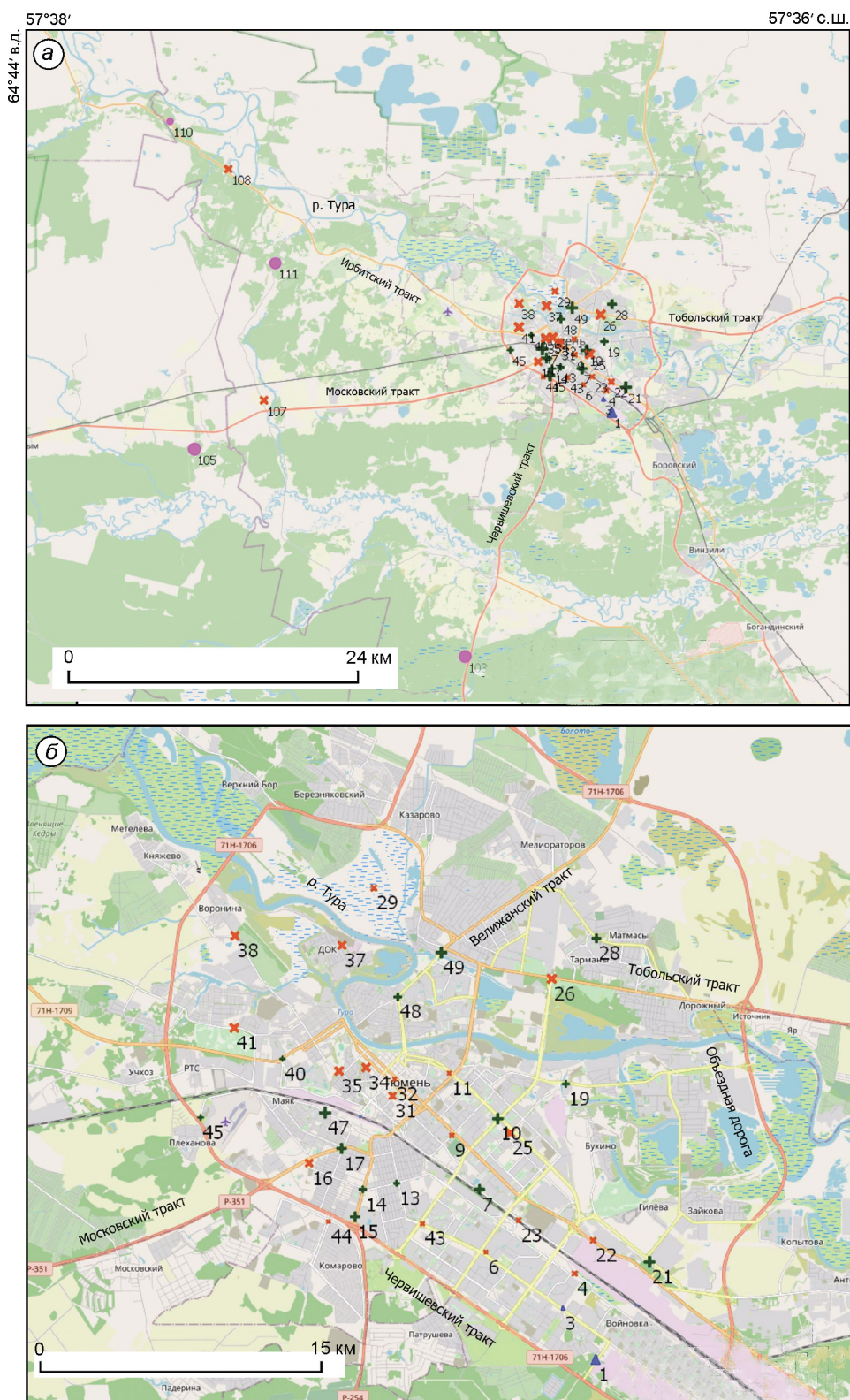


Рис. 3. Пространственное распределение кластеров водорастворимых микроэлементов для всех точек (а) и для точек внутри города (б).

Усл. обозначения см. рис. 1

Fig. 3. Spatial distribution of clusters of water-soluble trace elements for all points (a), for all points within the city (b). See Fig. 1

Таблица 3. Среднее содержание микроэлементов в твёрдой фазе в 1 л талой воды в кластерах С1–С4, содержание пыли, значение экологического показателя поступления пыли Zd, в скобках – число точек отбора проб/силуэт кластера

Содержание Li–Pb, нг/л	С1 (40/0,71)	С2 (7/0,57)	С3 (11/0,60)	С4 (3/0,50)
Пыль, г/л	0,02	0,05	0,04	0,07
Zd	187	677	336	928
Li	133	2403	1273	2696
Be	9	145	82	145
Sc	153	2801	1865	4580
V	1045	17 238	11 981	24 792
Cr	11 278	204 076	133 924	345 143
Co	747	13 906	8969	24 725
Ni	13 178	223 956	153 892	409 167
Cu	4442	74 237	41 828	91 536
Zn	13 278	171 159	106 260	200 973
Ga	79	1258	792	1600
As	198	2146	1780	3202
Rb	216	3780	1859	3844
Sr	1376	19 746	10 662	28 789
Y	104	1789	976	2517
Zr	786	12 861	6798	18 350
Nb	64	1147	582	1319
Mo	78	1407	673	1603
Ag	15	76	64	108
Cd	25	292	177	325
Sn	305	4008	2006	6308
Sb	241	3637	2084	5092
Cs	14	242	132	275
Ba	4235	85 777	36 526	86 788
W	188	3481	2211	5767
Pb	3372	39 104	18 383	62 957

стера как среднезагрязнённые ТМ. Число элементов – 11, а силуэт равен 0,6, что указывает на его более устойчивое выделение по сравнению с кластерами С2 и С4. Точки этого кластера концентрируются вблизи точек кластера С1.

Кластер С4 имеет наиболее высокое содержание ТМ в пробах твёрдой фазы снега. Выделено всего три точки (31, 39 и 49) с силуэтом 0,5. Наблюдается максимальное содержание пыли в снеге (0,07 г/л). Выделение этого кластера вызвано необходимостью показать расположение наиболее проблемных мест в городе. Все эти точки расположены на второстепенных улицах и даже вблизи сквера (точка 39). Связать положение этих точек с поступлением пыли от бли-

жайших предприятий трудно, так как промышленная зона находится относительно далеко и отделена от них точками с относительно пониженным содержанием ТМ (С1 и С3). В г. Тюмень предприятия энергетики имеют трубы высотой около 100 м, рассеивающие в атмосфере загрязняющие вещества. Например, в г. Томск такие трубы есть на Сибирском химическом комбинате и Томском нефтехимическом комбинате. Там, при изучении снежного покрова в Томской области к западу от города на расстоянии более 70 км была обнаружена зона, где несколько лет подряд наблюдалось повышенное содержание микроэлементов [2]. В Томске преобладающее направление ветров – юго-западное, поэтому загрязнения атмосферного воздуха от Томской промышленной агломерации в западном направлении не может присутствовать с точки зрения стандартной модели сухого вымывания загрязняющих веществ от источника загрязнения. Большая часть снежного покрова образуется при циклональной активности, когда область пониженного давления подходит с запада и северо-запада. В этом случае формируются воздушные потоки от периферии циклона к его центру, что и вызывает перенос веществ нестандартным образом с востока на запад.

После прохождения циклона по северу Тюменской области преобладающим региональным направлением ветров становится северное, сопровождающееся похолоданием воздуха [22]. В этой части циклона также выпадает снег, тогда твёрдая фаза снега, загрязнённая тяжёлыми металлами, может поступать в г. Тюмень с севера из г. Тобольск.

Выводы

1. Кластерный анализ позволяет исследовать неоднородности химического состава снежного покрова и выделить наиболее проблемные точки, а использование ГИС-технологий даёт возможность наблюдать географическое расположение выявленных кластеров, связывая их с фоновыми наблюдениями или объектами внутри городской черты.

2. При изучении распределения в снежном покрове водорастворимых макроэлементов установлено три кластера по набору химических эле-

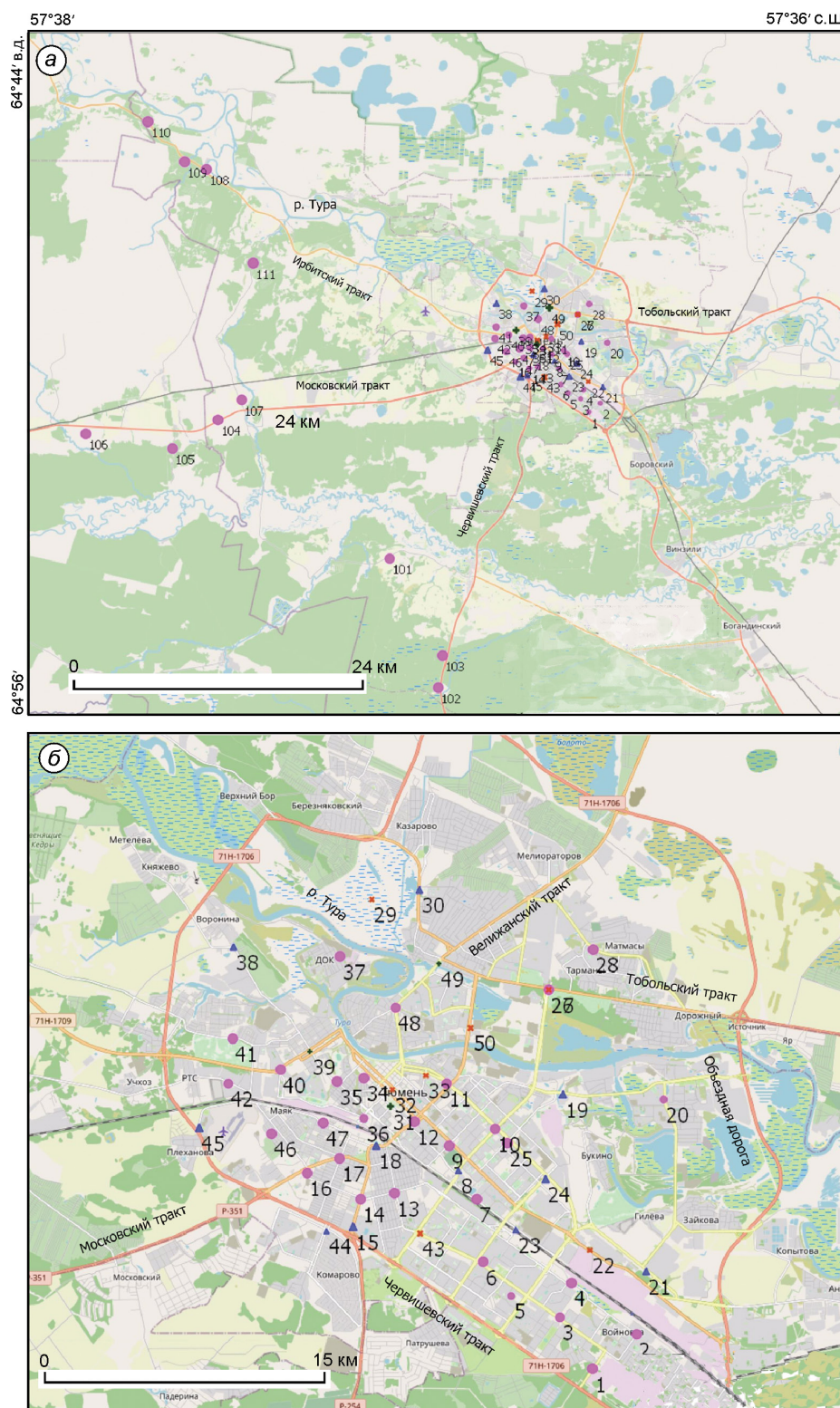


Рис. 4. Пространственное распределение кластеров микроэлементов твёрдой фазы снега для всех точек (а) и для всех точек внутри города (б).

Усл. обозначения см. рис. 1

Fig. 4. Spatial distribution of clusters of microelements of the solid phase of snow for all points (a), for all points within the city (b).

See Fig. 1

ментов и их содержанию в растворе. Кластер С1 содержит Na, Ca, Mg, K, объединяет фоновые точки и частично городские. Кластер С3 выделяется по наиболее высокому содержанию Na, Ca, Mg, S. Сульфаты и хлориды Na, Ca и Mg используются как антигололёдные реагенты. Кластер С2 отражает снежный покров, наименее подверженный химическому воздействию и располагающийся внутри городской черты.

3. Повышенное содержание химических элементов в талой воде характерно для северной и юго-восточной частей, а высокие значения обнаружены в трёх точках вблизи промышленной зоны города. Западная и северо-западная части имеют снежный покров по химическому составу, близкий к фоновым точкам.

4. Макроэлементы твёрдой фазы снежного покрова также разделены на три кластера, большая часть которых близка по составу и содержанию веществ к фоновым точкам; наиболее высокое содержание макроэлементов в пробах характерно для северной части города, но вкрапления наблюдаются и в других частях города. Кластер точек, средних по содержанию тяжёлых металлов, распределён в центре города среди точек, близких к фоновым.

5. Растворимые микроэлементы разделены на четыре кластера. Необычным оказалось, что пробы снега фоновых участков разделились на два кластера. Фоновый кластер С1 выделился среди остальных кластеров высокими значениями Ni, Cu, Pb, Li, Sn, W, что связывается с межрегиональным переносом вещества. Кластер С2 – наиболее многочисленный и объединяет точки

фоновые и центральной части города. Кластер С3 по своему химическому составу близок с кластером С4, но отличается от него повышенным содержанием Ni, Sr, Pb, Rb, Li, Rb, Mo. Точки кластера С4 распределены среди точек кластера С2. Кластер С3 выделяется по высокому содержанию Sr, Се и Ва и низкому – Cu, Pb, As, Li.

6. Кластерный анализ химического состава твёрдой фазы (пыль) снежного покрова позволил разделить множество точек на четыре кластера, где в кластер С1 попадают фоновые точки, С2 – загрязнённые тяжёлыми металлами, С3 – среднезагрязнённые, С4 – очень сильно загрязнённые. Фоновые С1 и близкие к ним С3 располагаются в центральной части, а загрязнённые тяжёлыми металлами тяготеют к северу от центра города, что указывает на возможное их поступление из г. Тобольск.

7. Разделение на кластеры геохимических спектров водорастворимой формы и в твёрдой фазе позволяет выделить внешние факторы неоднородности снежного покрова: региональный перенос веществ в жидкой фазе западного, северо-западного направлений; в твёрдой фазе – северо-восточного направления; внутригородской перенос антигололёдных реагентов и загрязняющих веществ вдоль автомобильных дорог и в промышленной зоне города.

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

Acknowledgements. This study was supported by Russian Foundation For Basic Research, grant № 19-05-50062/20.

Литература

1. *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. doi: 10.1016/j.apgeochem.2008.03.004.
2. *Захарченко А.В., Тигеев А.А., Пасько О.А., Колесниченко Л.Г., Московченко Д.В.* Пространственное распределение геохимических компонентов снегового покрова на удалении от Томск-Северской промышленной агломерации // *Криосфера Земли*. 2021. Т. XXV. № 6. С. 16–27. doi: 10.15372/KZ20210602.
3. *Onuchin A., Kofman G., Zubareva O., Danilova I.* Using an Urban Snow Cover Composition-Based Cluster Analysis to Zone Krasnoyarsk Town (Russia) by Pollution Level // *Polish Journ. of Environmental Stud-*

References

1. *Templ M., Filzmoser P., Reimann C.* Cluster analysis applied to regional geochemical data: Problems and possibilities. *Applied Geochemistry*. 2008, 23 (8): 2198–2213. doi: 10.1016/j.apgeochem.2008.03.004.
2. *Zaharchenko A.V., Tigeev A.A., Pasko O.A., Kolesnichenko L.G., Moskovchenko D.V.* Spatial distribution of geochemical characteristics of snow cover within and outside tomsk-seversk industrial agglomeration. *Kriosfera Zemli*. Earth's Cryosphere. 2021, XXV (6): 16–27. doi: 10.15372/KZ20210602. [In Russian]
3. *Onuchin A., Kofman G., Zubareva O., Danilova I.* Using an Urban Snow Cover Composition-Based Cluster Analysis to Zone Krasnoyarsk Town (Russia) by Pollution Level. *Polish Journ. of Environmental Studies*. 2020, 29 (6): 4257–4267. doi: 10.15244/pjoes/118168.

- ies. 2020. V. 29. № 6. P. 4257–4267. doi: 10.15244/pjoes/118168.
4. Tunved P., Strom J., Hansson H.-C. An investigation of processes controlling the evolution of the boundary layer aerosol size distribution properties at the Swedish background station Aspvreten // *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2004. № 4 (4). P. 4507–4543. doi: 10.5194/acpd-4-4507-2004.
 5. Tunved P., Strom J., Krejci R. Arctic aerosol life cycle: linking aerosol size distributions observed between 2000 and 2010 with air mass transport and precipitation at Zeppelin station, Ny-Alesund, Svalbard // *Atmospheric Chemistry and Physics*. Discuss. 2012. № 12. P. 29967–30019. doi: 10.5194/acpd-12-29967-2012.
 6. Wenhao Zhang, Hui Xu, Fengjie Zheng. Classifying Aerosols Based on Fuzzy Clustering and Their Optical and Microphysical Properties Study in Beijing, China // *Advances in Meteorology*. 2017. V. 2017. P. 1–18. doi: 10.1155/2017/4197652.
 7. Сивоголовко Е.В. Методы оценки четкой кластеризации // *Компьютерные инструменты в образовании*. 2011. № 4. С. 14–31.
 8. Гилязов А.Ф. Кластерный анализ как инструмент районирования территории по крупности речных наносов (на примере бассейна Волги) // *Вестн. Удмуртского ун-та. Биология. Науки о Земле*. 2015. Т. 25. Вып. 2. С. 149–158.
 9. Кузьмичёнок В.А. Кластерный анализ внутригодового распределения атмосферных осадков // *Лёд и Снег*. 2010. № 1 (109). С. 73–80.
 10. Гусейнов А.Н. Экология города Тюмени: состояние, проблемы. Тюмень: Слово, 2001. 176 с.
 11. Израэль Ю.А., Вакуловский С.М., Ветров В. А., Петров В.Н., Ровинский Ф.Я., Стукин Е.Д. Чернобыль: радиоактивное загрязнение природных сред. Л.: Гидрометеоздат, 1990. 223 с.
 12. Хохлов Ю.В. Некоторые особенности зон выпадения радиоактивных осадков после чернобыльской аварии // *Фундаментальные исследования*. 2006. № 11. С. 40–42.
 13. Московченко Д.В., Пожитков Р.Ю., Курчатова А.Н., Тимшанов Р.И. Геохимическая характеристика снежного покрова Тюмени // *Вестн. МГУ. Сер. 5. География*. 2021. № 3. С. 13–26.
 14. Захарченко А.В., Тигеев А.А., Пасько О.А., Колесниченко Л.Г., Московченко Д.В. Пространственное распределение геохимических компонентов снегового покрова на удалении от Томск-Северской промышленной агломерации // *Криосфера Земли*. 2021. Т. 25. № 6. С. 16–27. doi: 10.15372/KZ20210602.
 15. Moskovchenko D., Pozhitkov R., Zakharchenko A., Tigeev A. Concentrations of Major and Trace Elements within the Snowpack of Tyumen, Russia // *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2004, 4 (4): 4507–4543. doi: 10.5194/acpd-4-4507-2004.
 16. https://rp5.ru/Weather_archive_in_Tyumen. [In Russian].
 17. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Серия 2. Многолетние данные. Тюменская и Омская
 4. Tunved P., Strom J., Hansson H.-C. An investigation of processes controlling the evolution of the boundary layer aerosol size distribution properties at the Swedish background station Aspvreten. *Atmospheric Chemistry and Physics*. 2004, 4 (4): 4507–4543. doi: 10.5194/acpd-4-4507-2004.
 5. Tunved P., Strom J., Krejci R. Arctic aerosol life cycle: linking aerosol size distributions observed between 2000 and 2010 with air mass transport and precipitation at Zeppelin station, Ny-Alesund, Svalbard. *Atmospheric Chemistry and Physics*. Discuss. 2012, 12: 29967–30019. doi: 10.5194/acpd-12-29967-2012.
 6. Wenhao Zhang, Hui Xu, Fengjie Zheng. Classifying Aerosols Based on Fuzzy Clustering and Their Optical and Microphysical Properties Study in Beijing, China. *Advances in Meteorology*. 2017, 2017: 1–18. doi: 10.1155/2017/4197652.
 7. Sivogolovko E.V. Hard clustering validation methods. *Kompyuternie instrumenti v voobrajenii*. Computer tools in educations. 2011, 4: 14–31. [In Russian].
 8. 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.
 9. Kuz'muchenok V.A. Cluster analysis of annual distribution of atmosphere precipitation. *Led i Sneg*. Ice and Snow. 2010, 1 (109): 73–80. [In Russian].
 10. Guseinov A.N. *Ekologiya goroda Tyumeni sostoyanie problemi*. Ecology of the city of Tyumen: state, problems. Tyumen: Slovo, 2001: 176 p. [In Russian].
 11. Izrael Yu.A., Vakulovskii S.M., Vetrov V.A., Petrov V.N., Rovinskii F.Ya., Stukin E.D. *Chernobil: radioaktivnoe zagryaznenie prirodnykh sred*. Chernobyl: radioactive pollution of natural environments. Leningrad: Hydro-meteoizdat, 1990: 223 p. [In Russian].
 12. Hohlov Yu.V. Some features of the fallout zones after the Chernobyl accident. *Fundamentalnie issledovaniya*. Fundamental research. 2006, 11: 40–42. [In Russian].
 13. Moskovchenko D.V., Pojtkov R.Yu., Kurchatova A.N., Timshanov 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].
 14. Zaharchenko A.V., Tigeev A.A., Pasko O.A., Kolesnichenko L.G., Moskovchenko D.V. Spatial distribution of geochemical characteristics of snow cover within and outside tomsk–severs industrial agglomeration. *Kriosfera Zemli*. Earth's Cryosphere. 2021, 25 (6): 16–27. doi: 10.15372/KZ20210602. [In Russian].
 15. Moskovchenko D., Pozhitkov R., Zakharchenko A., Tigeev A. Concentrations of Major and Trace Elements within the Snowpack of Tyumen, Russia. *Minerals*. 2021, 11 (709): 1–24. doi: 10.3390/min11070709.

- Minerals. 2021. № 11 (709). P. 1–24. doi: 10.3390/min11070709.
16. Электронный ресурс: Архив погоды в Тюмени. <https://rp5.ru/>.
 17. Научно-прикладной справочник по климату СССР. Сер. 2. Многолетние данные. Тюменская и Омская области. Вып. 17. СПб.: Гидрометеиздат, 1988. 702 с.
 18. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территории городов химическими элементами / Под ред. Б.А. Ревич, Ю.Е. Сает, Р.С. Смирнова, Е.П. Сорокина. М.: ИМГРЭ, 1982. 112 с.
 19. Экогеохимия городских ландшафтов / Под ред. Н.С. Касимова. М.: Изд. МГУ, 1995. 336 с.
 20. *Германова Т.В., Керножитская А.Ф.* К вопросу экологической оценки транспортной системы на урбанизированных территориях (на примере г. Тюмень) // Изв. Самарского науч. центра РАН. 2014. Т. 16. № 1 (6). С. 1713–1716.
 21. *Гайнутдинова В.В., Кравчук А.Ю., Шигабаева Г.Н.* Мониторинг аэрозольного загрязнения и распределения тяжелых металлов в снежном покрове города Тюмень // Экологический мониторинг и биоразнообразии: Материалы Всерос. (с междунар. участием) науч.-практич. конф. 25–26 декабря 2018 г. Ишим: Изд-во ИПИ им. П.П. Ершова (филиал ТюмГУ), 2018. С. 14–17.
 22. *Захарченко А.В., Тигеев А.А., Пасько О.А., Колесниченко Л.Г., Московченко Д.В.* Региональный и локальный геохимические переносы веществ, депонированные в снеговом покрове // Геоэкология, инженерная геология, гидрогеология, геокриология. 2020. № 6. С. 41–53. doi: 10.31857/S0869780920060119.
 - oblasti.* Scientific and applied reference book on the climate of the USSR. Series 2. Long-term data. Tyumen and Omsk regions. V. 17. St. Petersburg: Hidrometeoizdat, 1988: 702 p. [In Russian].
 18. *Metodicheskie rekomendacii po geohimicheskoi ocenke zagryazneniya territorii gorodov himicheskimi elementami.* Methodological recommendations on geochemical assessment of urban pollution with chemical elements. Eds.: B.A. Revich, Yu.E. Saet, R.S. Smirnova, E.P. Sorokina. M.: IMGRE, 1982: 112 p. [In Russian].
 19. *Ekogeohimiya gorodskih landshaftov.* Ecogeochemistry of urban landscapes. Ed. N.S. Kasimov. Moscow: MGU, 1995: 336 p. [In Russian].
 20. *Germanova T.V., Kernojitskaya A.F.* To the question of the ecological assessment of transport system in the urbanized territories (on the example of Tyumen). *Izvestiya Samarskogo nauchnogo centra RAN.* Bulletin of the Samara Scientific Center of the Russian Academy of Sciences. 2014, 16 (1, 6): 1713–1716. [In Russian].
 21. *Gainutdinova V.V., Kravchuk A.Yu., Shigabaeva G.N.* Monitoring of aerosol pollution and distribution of heavy metals in the snow cover of the city of Tyumen. *Materiali Vserossiiskoi s mejdunarodnim uchastiem, nauchno prakticheskoi konferencii. Ekologicheskii monitoring i bioraznoobrazje. Ishim, 25–26 dekabrya 2018 g.* Environmental monitoring and biodiversity: materials of the All-Russian (with international participation) scientific and practical conference. UND. Red. A.Yu. Levih. Ishim: IPI, 2018: 14–17. [In Russian].
 22. *Zaharchenko A.V., Tigeev A.A., Pasko 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. doi: 10.31857/S0869780920060119. [In Russian].