

ОЦІНКА УМОВ ФОРМУВАННЯ КОНЦЕНТРАЦІЙ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ ІЗ ВИКОРИСТАННЯМ КОРЕЛЯЦІЙНОГО АНАЛІЗУ (НА ПРИКЛАДІ РІЧОК БАСЕЙНУ ДНІПРА)

Розглянуто можливості використання кореляційного аналізу для оцінки умов формування концентрацій важких металів у поверхневих водах на прикладі річок басейну Дніпра. На основі проведених раніше досліджень дано інтерпретацію отриманих результатів.

При статистичній обробці гідрохімічних даних однією з головних задач є визначення і оцінка залежності (статистичної кореляції) між концентраціями різних компонентів та факторами їх формування. Застосовуючи статистичні методи при аналізі гідрохімічної інформації, слід зважати на наступні основні моменти. Особливість гідрохімічних даних полягає в тому, що величини концентрацій хімічних компонентів, які визначаються у водному об'єкті, є результат складних динамічних фізико-хімічних процесів і характеризують їх у деякому досить визначеному просторово-часовому діапазоні. Слід також чітко уявляти, що застосовуючи статистичні методи, неможливо одержати результати більш точні, ніж залучені до відповідних розрахунків вихідні дані. Крім того, якщо контролювати репрезентативність та об'єктивність емпіричних даних, то висновки, одержані при їх статистичному аналізі, можуть бути неправильними, якщо похибки, що були характерні для цих даних, залишилися не поміченими.

При гідрохімічних дослідженнях визначається ймовірність зв'язків між компонентами та можливі діапазони помилок із використанням статистичних залежностей між різними величинами, тобто з'ясовується наявність стохастичного зв'язку. При стохастичному зв'язку кожному значенню однієї випадкової величини може відповідати декілька різних значень іншої, при чому з різною ймовірністю. Пояснюється це тим, що гідрохімічні процеси являють собою нескінченний ланцюг причинно-наслідкових явищ, які змінюються в просторі і часі і тому не можуть характеризуватись у рамках функціональної залежності. При гідрохімічних процесах на кожному з випадкових величин, між

якими визначається залежність, діють як загальні так і часткові фактори, тобто при стохастичному зв'язку на концентрацію кожного компоненту можуть впливати фактори, які характерні тільки для нього (часткові), та фактори, які впливають також на інші компоненти (загальні). Тому при дослідженні гідрохімічних процесів зв'язок між компонентами проявляється, звичайно, у вигляді тенденції.

Для кількісної оцінки кореляційного зв'язку застосовується коефіцієнт кореляції (r), який є показником міри залежності між ймовірними величинами X та Y . Коефіцієнт кореляції використовується у випадку, коли неперервні випадкові величини X та Y розподілені нормально або логнормально. Якщо ця умова не виконується, то коефіцієнт кореляції не буде характеризувати справжній зв'язок між показниками.

Кореляційний зв'язок може бути прямим або зворотним: при прямому зв'язку зі зростанням одного показника зростає і інший, а при зворотному – при зростанні одного показника другий зменшується. При величині r , що дорівнює нулю, досліджувані показники незалежні, а при значенні $r = \pm 1$ вони зв'язані лінійною залежністю, чого для гідрохімічних показників практично не буває. Після розрахунку коефіцієнта необхідно визначити його значимість, тобто вияснити, чи суттєво цей коефіцієнт відрізняється від нуля. В якості статистичного критерію звичайно використовуються критерії Стюдента або Фішера [3]. Слід відзначити, що обидва критерії ґрунтуються на абсолютній величині коефіцієнта кореляції (r) та на кількості парних вимірювань показників (N), між якими визначається зв'язок.

При статистичному аналізі практично у всіх випадках з імовірністю 95% емпіричні сукупності апроксимуються з нормальним або логнормальним законом розподілу, що дозволяє провести для них кореляційний аналіз. Для виявлення характеру статистичних зв'язків між гідрохімічними показниками в просторовому плані їх було згруповано за сукупностями, що відповідали фізико-географічним зонам басейну Дніпра – Полісся, Лісостепу і Степу (табл. 1-3). Для узагальнення результатів виконаних розрахунків використані показники тісноти зв'язку між досліджуваними гідрохімічними показниками [4]. Показник тісноти зв'язку показує (у відсотках) кількість статистично значущих парних коефіцієнтів кореляції від загальної кількості розрахованих (табл. 1, 4).

Найбільша кількість статистично значимих кореляційних зв'язків між концентраціями досліджених важких металів спостерігається для міді та цинку

(показник тісноти прямого зв'язку – 53 %, тобто у більшості випадків) та заліза і марганцю (показник тісноти прямого зв'язку – 30 %).

Таблиця 1

Матриця коефіцієнтів парної кореляції між гідрохімічними показниками у верхній течії Дніпра (кількість парних визначень – 129)

	Fe	Cu	Zn	Mn	БСК ₅	Сух. залишок	Прозорість	pH
O ₂	0,09	0,03	0,03	-0,49*	-0,02	-0,13	-0,26*	0,27*
Fe		0,14	0,13	0,08	0,24*	-0,06	-0,23*	-0,09
Cu			0,16	-0,4	0,41*	0,03	-0,24*	0,01
Zn				0,02	0,2*	-0,05	-0,01	-0,02
Mn					-0,14	0,27*	0,17	-0,31*
БСК ₅						-0,11	-0,44*	0,31*
Сух.залишок							0	-0,47*
Прозорість								-0,25

Таблиця 2

Матриця коефіцієнтів парної кореляції між гідрохімічними показниками в середній течії Дніпра (кількість парних визначень – 165)

	Fe	Cu	Zn	Mn	БСК ₅	Сух. залишок	Прозорість	pH
O ₂	- 0,05	0	-0,01	-0,29*	0,27*	0,21*	0	-0,09
Fe		-0,06	-0,07	-0,08	0,37*	0,08	-0,33*	0,01
Cu			0,58*	0,29*	0,01	0,01	0,08	0,14
Zn				0,5*	0,08	-0,18*	0,09	0,33*
Mn					-0,08	-0,3*	0,24*	0,12
БСК ₅						0,06	-0,45*	0,17*
Сух.залишок							-0,13	-0,14
Прозорість								-0,21*

Але якщо в першому випадку цей зв'язок можна пояснити спільними, переважно антропогенними джерелами надходження Cu і Zn у поверхневі води басейну Дніпра, то для Fe і Mn досить суттєвий прямий зв'язок пояснюється переважно їх фізико-хімічними властивостями та умовами формування їх вмісту у поверхневих водах.

Так найбільш тісний кореляційний зв'язок між Cu і Zn виявлений у тих пунктах спостережень, де антропогенний фактор відіграє досить значну роль. Це два пункти на р. Інгулець (с. Андріївка та Карачунівське водосховище), де

коефіцієнти парної кореляції між Cu і Zn становили 0,66 і 0,55; два пункти на Дніпродзержинському водосховищі (с. Аули та ГНС каналу Дніпро – Західний Донбас), де величини r становлять 0,63 і 0,61; два пункти на Дніпровському водосховищі (м. Дніпропетровськ та водозабір ТЕС), де величини r становлять 0,64 та 0,59. При цьому суттєвої кореляції між концентраціями міді, цинку та фізико-хімічними показниками річкових вод практично не виявлено.

Таблиця 3

Матриця коефіцієнтів парної кореляції між гідрохімічними показниками в нижній течії Дніпра (кількість парних визначень – 58)

	Fe	Cu	Zn	Mn	БСК ₅	Сух. залишок	Прозорість	pH
O ₂	-0,25	0,07	0,18	0,01	-0,06	0,17	-0,08	-0,11
Fe		0,27*	-0,17	-0,9	0,19	-0,02	-0,36*	-0,18
Cu			0,52*	0,09	0,03	0,05	-0,03	0,26*
Zn				0,19	-0,13	0,09	0,28*	0,3*
Mn					0,05	0,17	0,12	0,01
БСК ₅						0,37*	-0,62*	0,29*
Сух.залишок							-0,25	-0,03
Прозорість								-0,12

Таблиця 4

Статистична оцінка зв'язку значущих гідрохімічних показників по 23 створах у басейні Дніпра, % (загальна кількість значущих зв'язків / із них від'ємних)

	Fe	Cu	Zn	Mn	БСК ₅	Сух. залишок	Прозорість	pH
O ₂	9(2/2)	0	7(1/1)	33(6/6)	9(2/2)	30(7/2)	36(8/2)	9(2)
Fe		10(2)	13(2/1)	30(5)	26(6/2)	17 (4/2)	23(5/5)	9(2/1)
Cu			53(8)	16(3)	4(1)	4(1)	0	0
Zn				24(4)	7(1)	33(5/3)	18(4)	0
Mn					0	26(6)	9(2)	4(1)
БСК ₅						9(2/2)	55(12/11)	26(6)
Сух.залишок							9(2/1)	17(4/4)
Прозорість								9(2/2)

Так, з вмістом кисню статистично значимий зворотний зв'язок виявлений тільки для цинку і лише в одному випадку (р.Ворскла – м.Охтирка). З величиною водневого показника для цих металів суттєвий зв'язок не виявлено в жодному випадку. З іншими показниками – (БСК₅, сухим залишком, прозорістю) вміст міді також практично не зв'язаний. Для цинку можна відмітити певний зв'язок із прозорістю та

сухим залишком. Так, по р. Інгулець (Карачунівське водосховище) коефіцієнт кореляції між вмістом цинку та сухим залишком становить 0,60, що пояснюється впливом антропогенних чинників – скиданням у річку шахтних вод Криворізького гірничо-видобувного комплексу, що зумовлює збільшення у воді вмісту цинку та мінеральних солей.

Для заліза і, особливо, марганцю спостерігається суттєвий зворотний зв'язок із вмістом розчиненого у воді кисню. Тобто, при зменшенні у воді концентрації кисню вміст металів, особливо Mn, має тенденцію до зростання, що свідчить про значний вплив фізико-хімічних умов на формування концентрацій полівалентних важких металів. Про це свідчать також досить тісні прямі кореляційні залежності між вмістом Fe і Mn. Детальніше це питання вже розглядалось, але дослідження кореляційних залежностей між цими гідрохімічними показниками дає математичне обґрунтування зроблених висновків. Серед інших досліджених гідрохімічних показників слід відмітити тісний зворотний кореляційний зв'язок між величинами БСК₅ та прозорістю води, який проявився в більшості пунктів. Це можна пояснити збільшенням прозорості води при зменшенні вмісту органічних речовин (за БСК₅ у даному випадку). При підвищенні вмісту органічних речовин, що зумовлено інтенсифікацією гідробіологічних процесів у поверхневих водах (бурхливий розвиток зоо- та фітопланктону) влітку, та при підвищенні температури води її прозорість зазвичай зменшується. Про такий перебіг гідробіологічних та гідрохімічних процесів свідчить досить чіткий прямий зв'язок між величинами БСК₅ та водневим показником. Влітку при розвитку фітопланктону споживається двооксид вуглецю, рівновага карбонатної системи порушується і спостерігається значне, до 9,0-10,0 одиниць, підвищення величин рН, що характерно як для водосховищ Дніпра [1], так і, наприклад, для водойм-охолоджувачів енергетичних об'єктів [2]. При цьому створюються умови для виведення з водної товщі карбонатів кальцію, тобто до зменшення величини сухого залишку, що підтверджується наявністю зворотного зв'язку між величинами рН та сухого залишку.

Таким чином, результати дослідження кореляційних залежностей між важкими металами та деякими фізико-хімічними показниками вказують на різні умови формування вмісту міді, цинку та заліза, марганцю у поверхневих водах басейну Дніпра, підтверджують основні закономірності їх режиму та розподілу [1], а також свідчать про достатню

надійність та репрезентативність даних, одержаних у системі гідрохімічного моніторингу Держводгоспу України (у районах водозаборів комплексного призначення). При відсутності таких кореляційних залежностей або неможливості їх адекватної інтерпретації під сумнів, у першу чергу, підпадає об'єктивність вихідної гідрохімічної інформації.

* *

Рассмотрены возможности использования корреляционного анализа для оценки условий формирования концентраций тяжелых металлов в поверхностных водах на примере рек бассейна Днепра. На основе ранее проведенных исследований дана интерпретация полученных результатов.

* *

1. Денисова Л.И., Тимченко В.М., Нахшина Е.П. Гидрология и гидрохимия Днепра и его водохранилищ. – К.: Наук. думка, 1989. – 216 с.
2. Ромась М.І. Гідрохімія водних об'єктів атомної і теплової енергетики. – К.: ВПЦ “Київ. ун-т”, 2002. – 532 с.
3. Пелешенко В.И., Ромась М.И. Применение вероятностно-статистических методов для анализа гидрохимических данных. – К.: ИПЦ „Киев. ун-т”, 1977. – 64 с.
4. Ромась Н.И. Исследование вероятностно-статистических закономерностей распределения химических компонентов в атмосферных осадках на территории Украины. // Вестн. Киев. ун-та. Сер. География. – 1979. – Вып. 21. – С. 43-48.