УДК 551.89

***А. В. Терехов^1, Т. В. Сапелко^2, М. А. Гусева^1, Д. Д. Кузнецов^3, А. В. Лудикова^3***

**Методические подходы к определению антропогенного влияния на накопление химических элементов в донных отложениях озёр за индустриальный период**

 **Аннотация.** *На примере колонок донных отложений двух озёр – Верхнего и Среднего Суздальских, расположенных на территории Санкт-Петербурга, показана методика расчёта статистически значимых изменений накопления химических элементов за индустриальный период. Для расчётов используется непараметрический критерий Манна-Уитни.*

 **Ключевые слова**: *геоэкология, геохимия, палеолимнология, озёрные отложения, статистика, непараметрические критерии.*

 **Об авторах:**

*^1 Младший научный сотрудник, Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург, antonvterekhov@gmail.com.*

*^2 К. г. н., старший научный сотрудник, Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург*

*^3 К. г. н., научный сотрудник, Институт озероведения РАН, Санкт-Петербург*

 **Введение**

Основным объектом изучения группы палеолимнологии Института озероведения РАН являются донные отложения озёр как источник информации об изменениях природной среды в прошлом. Палеоэкологическое исследование колонок донных отложений значительной мощности позволяет оценить, в том числе, антропогенное воздействие на озёрную экосистему, проследив динамику её компонентов на протяжении длительного времени [1]. В число методов комплексного палеолимнологического исследования входит также геохимический анализ, на основе результатов которого можно определить соотношение антропогенного воздействия на изменение концентраций различных химических элементов в водном объекте с их естественными колебаниями.

Для решения подобной задачи необходимо выделить период времени, когда антропогенное влияние на накопление химических элементов в исследуемой озерной экосистеме либо заведомо отсутствовало, либо было пренебрежимо мало вследствие фонового характера природопользования. Тогда колебания концентраций элементов, происходившие в пределах этого периода, можно будет признать естественными. Для выделения такого периода воспользуемся существующей концепцией «доиндустриального» и «индустриального» периодов [1]. Под последним обычно понимают последние 300 лет, однако в данном исследовании установим границу 500 лет, так как из-за специфики осадконакопления в рассматриваемых водоёмах меньшим промежуткам времени будут соответствовать слишком малые для статистического анализа выборки.

Методика решения задачи при помощи статистического анализа рассмотрена ниже на примере озёр Верхнего и Среднего Суздальских, расположенных на территории Санкт-Петербурга.

1. **Материалы**

В качестве объектов для отработки методики определения антропогенного воздействия были выбраны озёра Верхнее и Среднее Суздальские. Они расположены (Рис. 1) на территории Выборгского района Санкт-Петербурга (высоты урезов 23,0 и 22,7 м над уровнем моря, соответственно) и относятся к одним из наиболее крупных естественных водоёмов города [2]. Озёра соединены узкой протокой, по которой осуществляется сток из Верхнего озера в Среднее, из которого, в свою очередь, существует сток в третье озеро каскада – Нижнее Суздальское, не рассматриваемое в данной работе. В настоящее время собственный водосбор двух озёр невелик (единственный крупный приток системы трёх озёр впадает в нижнее из них), его площадь составляет ок. 2 кв. км и занята она, в основном, жилой городской застройкой и зелёными насаждениями.

**Рис. 1. Местоположение района работ**

В ходе полевых работ были отобраны колонки донных отложений Верхнего и Среднего Суздальских озёр. Мощность отобранных кернов составила 2,2 и 4,8 метра соответственно. Помимо литостратиграфического и микропалеонтологических видов анализа, в отобранных образцах были проведены измерения концентраций различных химических элементов рентгенфлуоресцентным методом.

Результаты спорово-пыльцевого анализа, позволяют разделить колонки на части, относящиеся к индустриальному (последние 500 лет, около 10 верхних сантиметров колонок) и доиндустриальному периодам. «Доиндустриальные» части кернов охватывают период около 10 тысяч лет.

1. **Методы**

Анализ литературы, посвященной проблеме определения антропогенного влияния на донные отложения и нормированию их качественного состава позволяет сформулировать следующие основные подходы [3, 4]: геохимический (сравнение с фоновыми значениями), биотический либо токсикологический [5], и интегральный (например, сочетание физико-химических, биоиндикационных и токсикологических методов TRIAD) [6, 7]. Все перечисленные методы направлены на определение нормативов качества донных отложений или на их санитарно-гигиеническую оценку. Так, например, несколько десятилетий продолжаются попытки разработать некоторые «допустимые» величины воздействия для донных отложений [3, 8, 9] (по аналогии с применяющимися в природопользовании и в инженерно-экологических изысканиях ПДК и ОДК), которые должны отражать опасности загрязнения для живых организмов.

Другая применяемая форма сравнения – с фоновыми значениями концентраций, которые, либо берутся из таблиц (например, [10]) и носят «ориентировочный» характер, потому как не учитывают геохимический состав водосбора конкретного водного объекта, либо (для малых водных объектов) определяются на месте путём отбора пробы из нижележащих, считающихся заведомо не подверженными антропогенному влиянию горизонтов донных отложений. В случае, если проба отбирается из слоя малой мощности, существует проблема воспроизводимости результатов: графики распределения концентраций веществ по глубине показывают колебания в довольно широких пределах, следовательно, фоновые пробы, отобранные на различной глубине, могут давать разные концентрации. Если же производится отбор крупной сводной пробы (например, с глубины 0,2 до 1,0 метра), это позволяет усреднить эти «природные» колебания, но по-прежнему не даёт составить представление о величине этих колебаний.

Таким образом, получение превышения каких-либо концентраций в поверхностных пробах над фоновыми (или над нормативными величинами) в *n* раз, не даёт основания предполагать, что это превышение больше природных колебаний в прошлом. То же верно и для интегральных показателей, таких как, например, суммарный показатель химического загрязнения почвы *Zс* [11, 12].

Следовательно, существующие подходы к оценке качества донных отложений мало применимы для решения текущей задачи. Для выявления антропогенного воздействия необходимо охарактеризовать амплитуду природных колебаний концентраций (в тот период, когда влияние человека заведомо отсутствует или пренебрежимо мало, то есть в «доиндустриальный период»), а затем проверить, укладывается ли изменчивость концентраций на протяжении «индустриального периода» в эту амплитуду или нет.

С точки зрения статистики измеренные концентрации элементов формируют по две выборки, за доиндустриальный и за индустриальный периоды. Сравнение средних двух выборок не даст желаемого результата, потому как сравниваться будут *выборочные средние*, а не *средние генеральных совокупностей*. Поэтому обратимся к известным статистическим критериям для проверки выборок на равенство среднего. Для проверки сформулируем две статистические гипотезы: нулевую, о том, что обе выборки принадлежат к одной генеральной совокупности, то есть (статистически значимых) различий в осадконакоплении нет, и конкурирующую, о том, что две выборки извлечены из разных генеральных совокупностей, то есть в осадконакоплении за два периода есть различия.

Далее выберем наиболее подходящий статистический критерий. Условно все критерии делятся на две большие группы: на параметрические и непараметрические [13]. Первые используют свойства известных вероятностных распределений – например, нормального. Однако заведомо неизвестно, какому именно закону распределения должны подчиняться концентрации химических элементов в колонке, а математическая проверка формы распределения невозможна для выборок индустриального периода из-за малого их объёма (что верно для многих озёр Северо-Запада европейской части России). Следовательно, необходимо рассматривать непараметрические критерии.

Среди них наиболее применимым представляется U-критерий Манна-Уитни. Во-первых, его мощность выше, чем, например, у Q-критерия Розенбаума. Во-вторых, он менее чувствителен к выбросам, что немаловажно в рассматриваемом случае: несмотря на то, что по большей части исследуемые колонки довольно однородны по содержанию пелитовой фракции и по зольности, иногда встречаются резко отличающиеся от остальной толщи по литологическому составу маломощные горизонты – и концентрации элементов в них также сильно отличаются. Применение U-критерия позволит сгладить их влияние на результат [14]. И, в-третьих, U-критерий допускает сильные различия в объёмах сравниваемых выборок [15].

Формула расчёта критерия Манна-Уитни в рассматриваемом случае имеет следующий вид:

$U= n\_{1}\*n\_{2}+\frac{n\_{x}\left(n\_{x}+1\right)}{2}-T\_{x}$ *(1)*

где *n1* и *n2* – размер выборок индустриального и доиндустриального периодов соответственно, *nx* – число элементов в выборке, которой соответствует наибольшая ранговая сумма *Tx*.

Для проверки статистических гипотез с заданным уровнем значимости, необходимо поэлементно сравнить полученные по формуле *(1)* значения с критическим значением *Ucrit*, которое зависит от объемов выборок и от уровня значимости исследования, и может быть найдено следующим образом:

$U\_{crit}= μ-z\*σ-0.5$ *(2)*

В формуле *(2)* математическое ожидание *μ* распределения Манна-Уитни для выборок объемом *n1* и *n2* равняется:

$μ=0.5\*n1\*n2$ *(3)*

Стандартное отклонение *σ* будет равняться (обозначения те же):

$σ=\sqrt{\frac{n\_{1}\*n\_{2}\*(n\_{1}+n\_{2}+1)}{12}}$ *(4)*

Число *z* в формуле *(2)* является константой и соответствует критическому значению нормального распределения при заданном уровне статистической значимости (*z* = 1.96 при α = 0.05).

1. **Результаты и обсуждение**

Итак, при исследовании донных отложений озёр Верхнего и Среднего Суздальских были сформулированы две конкурирующие статистические гипотезы:

* *H0* – осадконакопление элемента в индустриальный период не изменилось;
* *H1* – осадконакопление элемента в индустриальный период имеет статистически значимые различия.

Для исследования задан уровень значимости *α = 0.05.* После расчётов критерия Манна-Уитни по формуле *(1)* и сравнения полученных значений с критическими, полученным по формулам *(2)-(4)*, для каждого элемента была принята одна из двух гипотез. Результаты отражены в Табл. 1, 2.

Таблица 1

**Значения U-критерия Манна-Уитни для озера Верхнее Суздальское для уровня статистической значимости 0,05**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| (1) Элемент | (2) Объем индустриальной выборки, шт | (3) Объем доиндустриальной выборки, шт | (4) Значение U-критерия | (5) Значение Uz | (6) Принятая статистическая гипотеза |
| Ni | 5 | 102 | 454 | 2.937 | H1 |
| Zn | 5 | 102 | 510 | 3.764 | H1 |
| Co | 5 | 102 | 86 | -2.494 | H1 |
| Ba | 5 | 102 | 512 | 3.793 | H1 |
| Sr | 5 | 102 | 504 | 3.675 | H1 |
| K | 5 | 102 | 672 | 6.155 | H1 |
| Mn | 5 | 102 | 84 | -2.524 | H1 |
| Al | 5 | 101 | 495 | 3.622 | H1 |
| Pb | 5 | 102 | 477 | 3.277 | H1 |
| S | 5 | 101 | 356 | 1.55 | **H0** |
| Ti | 5 | 102 | 984 | 10.76 | H1 |
| Fe | 5 | 102 | 72 | -2.701 | H1 |
| V | 5 | 96 | 493 | 3.961 | H1 |
| Cu | 5 | 100 | 507 | 3.867 | H1 |
| Ca | 5 | 102 | 645 | 5.756 | H1 |
| Zr | 5 | 102 | 506 | 3.705 | H1 |

Таблица 2

**Значения U-критерия Манна-Уитни для озера Среднее Суздальское для уровня статистической значимости 0,05**

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| (1) Элемент | (2) Объем индустриальной выборки, шт | (3) Объем доиндустриальной выборки, шт | (4) Значение U-критерия | (5) Значение Uz | (6) Принятая статистическая гипотеза |
| Ni | 5 | 165 | 268 | -1.328 | **H0** |
| Zn | 5 | 217 | 1043 | 3.528 | H1 |
| Co | 5 | 217 | 938 | 2.789 | H1 |
| Ba | 5 | 217 | 1025 | 3.402 | H1 |
| Sr | 5 | 217 | 871 | 2.317 | H1 |
| K | 5 | 217 | 1035 | 3.472 | H1 |
| Mn | 5 | 217 | 1126 | 4.113 | H1 |
| Al | 5 | 216 | 959 | 2.964 | H1 |
| Pb | 5 | 215 | 998 | 3.276 | H1 |
| S | 5 | 216 | 1067 | 3.728 | H1 |
| Fe | 5 | 217 | 915 | 2.627 | H1 |
| V | 5 | 210 | 895 | 2.691 | H1 |
| Ca | 5 | 217 | 1101 | 3.937 | H1 |
| Cu | 5 | 213 | 924 | 2.812 | H1 |

В Табл. 1 и 2 видно, что объёмы доиндустриальных выборок для одного озера немного различаются. Следовательно, критические значения, зависящие в том числе от размеров выборок, также будут различаться для рассматриваемых химических элементов, что затрудняет сравнение полученных U-значений между собой. Известно, что в случае достаточно больших выборок (*n* > *30*), распределение Манна-Уитни может быть аппроксимировано нормальным, что позволяет провести стандартное *z*-преобразование для всех элементов по формуле (обозначения прежние):

$U^{z}=\frac{U- μ}{σ} $ (5)

Значения *Uz* приведены в Табл. 1 и 2 в столбце (5). Поскольку эти величины приведены в единую нормализованную шкалу, они могут быть сравнены между собой как для донных отложений одного озера, так и для разных водных объектов. Критическим значением для критерия Манна-Уитни, приведённого в z-шкалу, при уровне статистической значимости *α=0,05* принимается соответствующее критическое значение для нормального распределения (1,96).

Из Табл. 1, 2 видно, что практически все полученные значения *Uz* превышают 1,96. Это позволяет заключить, что с уровнем статистической значимости *α=0,05* практически для всех элементов (кроме *S* для Верхнего и *Ni* для Среднего Суздальского) есть основания отклонить нулевую гипотезу об одинаковом осадконакоплении в индустриальный и доиндустриальный период. Подобный результат можно связать с антропогенным воздействием на рассматриваемые водоёмы, расположенные на территории крупного населённого пункта – Санкт-Петербурга. Однако заметим, что сами по себе выявленные статистически значимые различия не указывают на природу этих различий.

1. **Заключение**

На примере двух естественных водных объектов, озёр Верхнего и Среднего Суздальских, находящихся на территории крупного населённого пункта – Санкт-Петербурга, в условиях городской застройки, был показан расчёт статистически значимых изменений в осадконакоплении некоторых химических элементов на основе непараметрического критерия Манна-Уитни, который наилучшим образом удовлетворяет специфике исходных данных. Практически для всех измеренных элементов обнаружены различия между выборками доиндустриального периода, охватывающей период в последние 10 тысяч лет, и индустриального периода, за который условно приняты последние 500 лет, с уровнем статистической значимости *α=0,05.*

В дальнейшем, характер статистически выявленных изменений может быть установлен на основе комплексного палеоэкологического анализа колонок донных отложений озёр.

Работа выполнена в рамках государственного задания ИНОЗ РАН по теме № 0154-2018-0004 «Развитие теории и практики исследований, оценки экологических и социально-экономических последствий эвтрофирования и антропогенных трансформаций разномасштабных пресноводных водоемов» (№ государственной регистрации 01201363380).

**Библиографический список**

1. Сапелко Т. В., Игнатьева Н. В., Кузнецов Д. Д., Лудикова А. В., Терехов А. В., Корнеенкова Н. Ю., Гусева М. А., Шеманаев К. В. Диагностика антропогенных изменений озёрных экосистем европейской части России по палеолимнологическим данным // Биоиндикация в мониторинге пресноводных экосистем: материалы III Международной конференции 23-27 октября 2017 г. в г. Санкт-Петербурге. – СПб, 2017. – С. 279-283.
2. Павлова О. А. Структура фитопланктона малых озёр в условиях урбанизированного ландшафта (на примере Суздальских озёр Санкт-Петербурга) : дис. … канд. биол. наук / О. А. Павлова. – Санкт-Петербург, 2004. – 198 с.
3. Степанова Н. Ю., Латыпова В. З., Румянцев В. А., Поздняков Ш. Р. Использование интегрального подхода для нормирования качества донных отложений природных вод // Водные ресурсы. – 2015. – Т. 42. – №6. – С. 647-656
4. Степанова Н. Ю. Обзор существующих подходов к нормированию качества донных отложений // Успехи современной биологии. – 2014. – Т. 134. – №6. – С. 605-613
5. Булгаков Н. Г. Индикация состояния природных экосистем и нормирование факторов окружающей среды. Обзор существующих подходов // Успехи современной биологии. – 2002. – Т. 122. – № 2. – С.  115–135.
6. Chapman PM. Sediment quality criteria from the sediment quality triad: an example // Env. Tox. Chem. – 1986. – № 5. – P. 957–964.
7. Chronology of the development of sediment quality assessment methods in North America / Engler R. M., Long E. R., Swartz R. C., Di Toro D. M., Ingersoll C. G., Burgess R. M., Gries T. H., Berry W. J., Burton G. A., O’Connor T. P., Chapman P. M., Field L. J., Porebski L. M.; Eds. Wenning R.J., Batley G. E., Ingersoll C.G., Moore D.W. – Pensacola, Florida: Society of Environ. Toxicol. And Chem. (SETAC). – 2005. – P. 311–344.
8. Фрумин Г. Т., Бовыкин И. В., Григорьев А. С., Румянцев А. О., Трапезников Ю. А., Черных О. А. Разработка нового подхода к регламентированию поступления тяжелых металлов в крупные пресноводные водоемы // Информационный бюллетень РФФИ. – 1997. – №5
9. Михайлова Л. В., Исаченко-Боме Е. А. Разработка и апробация норматива содержания нефти в донных отложениях поверхностных водных объектов // Вод. ресурсы. 2012. – Т. 39. – №5. – С. 530-536.
10. Свод правил «Инженерно-экологические изыскания для строительства» (СП 11-102-97) – М.: ПНИИИС Госстроя России, 1997. – 41 с.
11. Геохимия окружающей среды / Сает Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П. и др. – М.: Недра, 1990. – 335с.: ИЛ. – ISBN 5-247-01127-9
12. Богданов Н. А. Анализ информативности интегральных показателей химического загрязнения почв при оценке состояния территорий / Н. А. Богданов // Гигиена и санитария. – 2012. – №1. С. 10-13.
13. Математические методы в экологических и географических исследованиях: Учеб. пособие для студ. вузов / Ю. Г. Пузаченко. – М.: Издательский центр «Академия», 2004. – 416с.
ISBN 5-7695-1348-9
14. Математические методы в географии: пособие для студентов геогр. фак. / Н. К. Чертко, А. А. Карпиченко. – Минск: БГУ, 2008. – 202 с.
15. Mann H. B., Whitney D. R. On a test of whether one of two random variables is stochastically larger than the other. // Annals of Mathematical Statistics. – 1947. – № 18. – P. 50-60.

**A. Terekhov, T. Sapelko, M. Guseva, D. Kuznetsov, and A. Ludikova**

**A technique for defining anthropogenic influence on chemical elements concentrations in lake sediments during the industrial period.**

**Abstract.** *An algorithm for computing of statistically meaningful changes in sedimentation is shown, using an example of bottom sediment cores obtained from two lakes (Verkhnee Suzdalskoe and Srednee Suzdalskoe), located within urban area of Saint Petersburg. The calculation is based on nonparametric statistical testing of X-ray fluorescence data.*

**Keywords:** *geoecology, geochemistry, paleolimnology, lake sediments, statistics, nonparametric test.*