

---

# ХІМІЯ ҐРУНТІВ

---

---

УДК 631.41+504.064 (477.63)

В. Н. Савосько

## АССОЦИАЦИИ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ КРИВОРОЖСКОГО ЖЕЛЕЗОРУДНОГО РЕГИОНА

*Криворожский государственный педагогический университет*

Предложено использовать результаты корреляционного анализа содержания тяжелых металлов в почвах для оценки их геохимического равновесия. Показано наличие высокой ассоциативности металлов в почвах локальных фоновых участков Криворожья. Техногенное воздействие обуславливает уменьшение числа достоверных корреляционных связей между парами металлов, нарушение их ассоциативности вплоть до полного его разрушения.

*Ключевые слова:* Криворожский железорудный регион, почва, тяжелые металлы, ассоциации.

В. М. Савосько

*Криворізький державний педагогічний університет*

## АСОЦІАЦІЇ ВАЖКИХ МЕТАЛІВ В ҐРУНТАХ КРИВОРІЗЬКОГО ЗАЛІЗОРУДНОГО РЕГІОНУ

Запропоновано використовувати результати кореляційного аналізу вмісту важких металів у ґрунтах для оцінки їх геохімічної рівноваги. Показано наявність високої асоціативності металів у ґрунтах локальних фонових ділянок Криворіжжя. Техногенний вплив обумовлює зменшення числа достовірних кореляційних зв'язків між парами металів, порушення їх асоціативності аж до повного її руйнування.

*Ключові слова:* Криворізький залізорудний регіон, ґрунти, важкі метали, асоціації.

V. M. Savos'ko

*Kryvyi Rih State Educational University*

## THE HEAVY METALS' ASSOCIATIONS IN SOILS AT KRYVYI RIH ORE MINING REGION

The results of correlation analysis of heavy metals content in soils are suggested to use for geochemical balance estimate. The presence of high metals' associativity in soils at local background plots of the Kryvyi Rih regions has been shown. Anthropogenic impact causes the decrease in the number of reliable correlations between pairs of metals, the violation of their associativity up to its complete destruction.

*Key words:* Kryvyi Rih ore mining region, soil, heavy metals, associations.

В настоящее время чрезмерное накопление тяжелых металлов в почвах промышленных регионов становится общепланетарной проблемой (Алексеев, 1987; Цветкова, 2008). Важным аспектом, которой является полиметаллический характер поступления и загрязнения окружающей среды (Алексеенко, 2000; Савосько, 2000; Цветкова, 2005). Вот почему для интегральной оценки содержания металлов в почвах, исследователями предпринимаются регулярные попытки выявления и выделения их ассоциаций. Под этим термином обычно понимают группу элементов, которые соответствуют заранее определенным и четким критериям (Алексеенко, 2000; Саэт, 1990).

В большинстве случаев в качестве таких критериев используют уровни превышения определенных эталонов: гигиенических (предельно-допустимых концентраций) или экологических (значений регионального геохимического фона). В пределах одной ассоциации объединяют группу металлов, содержание которых в почве одинаково выше выбранного эталона оценки, обычно это десяти- или пятикратное превышение (Алексеев, 2000; Саг, 1990). Еще одним способом определения ассоциаций металлов в почвах является применение кластерного анализа, который позволяет построить дендрограммы их содержания в почвах и генетических горизонтах (Дмитрук, 2008).

Однако, по нашему мнению, отмеченные методы выявления ассоциаций тяжелых металлов в почвах достаточно условны и совершенно не отражают внутренней сущности почвенной геохимии. Они учитывают только внешнюю сторону процесса - интенсивность антропогенного воздействия. При этом игнорируется значимость почвы, как особого природного тела, способного активно реагировать на поступление инородных металлов.

В этой связи, по нашему мнению, очень перспективно для выделения ассоциаций металлов в почвах использовать результаты парного корреляционного анализа. Методологической основой применения такого подхода является тезис о соподчиненности и согласованности содержания химических элементов в почве, как закономерного результата действия почвообразовательного процесса (Добровольский В. В., 1997; Добровольский Г. В., 2000). Также необходимо отметить, что корреляционный анализ неоднократно использовался при оценке загрязнения тяжелыми металлами почв в индустриальных регионах (Алексеев, 2000; Водянский, 1995; Глазовская, 1997).

Цель работы: выявить основные закономерности техногенной трансформации ассоциаций тяжелых металлов в почвах Криворожского железорудного региона.

## ОБЪЕКТ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Объектом исследований были выбраны территории, которые прилегают к Северному и Ингулецкому горно-обогатительным комбинатам (СевГОК и ИнГОК). Почвенный покров представлен: в первом случае – черноземами обыкновенными, а во втором – черноземами южными (Казаков, 2005). Также необходимо отметить, что СевГОК расположен на северной, а ИнГОК – на южной окраинах Криворожского железорудного бассейна (Днепропетровская обл., Украина).

В качестве контроля использовались локальные фоновые участки (ЛФУ): ЛФУ «Север» и ЛФУ «Юг», соответственно. Территории этих участков находятся вне зоны техногенного загрязнения, но в пределах природной геохимической аномалии региона (Савосько, 2009).

При выборе мест для мониторинговых площадок нами учитывались - способ поступления тяжелых металлов в почву (аэрогенный и гидрогенный потоки), а также его интенсивность. На основании карт распределения пыли в приземном слое атмосферы выделены три аэротехногенно загрязненные зоны (АТЗЗ). АТЗЗ-1 характеризуется минимальными уровнями запыления – 0,3–1,0 среднегодовой предельно-допустимой концентрации (ПДК<sub>ср</sub>), АТЗЗ-2 – средними (1,0–2,0 ПДК<sub>ср</sub>), АТЗЗ-3 – максимальными (2,0–4,0 ПДК<sub>ср</sub>). Используя карту минерализации грунтовых вод четвертичных отложений, определены две гидротехногенно загрязненные зоны (ГТЗЗ). ГТЗЗ-1 имеет наименьшие уровни минерализации грунтовых вод (1–5 г/л), ГТЗЗ-2 – наивысшие (5–10 г/л).

В пределах выбранных участков были заложены почвенные разрезы, выполнено их макроморфологическое описание, проведен отбор почвенных образцов (через каждые 10 см), (Практикум по почвоведению, 1986). Исследовалось содержание подвижных форм тяжелых металлов (Fe, Mn, Zn, Ni, Cu, Pb, Cd). Экстракция проводилась с помощью одно-нормальной азотной кислоты (соотношение почва–раствор 1:10, упаривание на песчаной бане) (Алексеев, 1987). Конечное определение металлов выполняли на атомно-адсорбционном спектрофотометре ААС-30 фирмы Carl Zeiss-Jena (Германия) (Обухов, 1991). Полученные результаты обрабатывались математически методами вариационной статистики (Лакин, 1990).

Выявление ассоциаций тяжелых металлов в почвах региона проводилось следующим образом. Вначале, используя стандартные статистические алгоритмы, выполнялся парный корреляционный анализ содержания металлов. На основании полученных результатов выделялись ассоциации металлов, в пределах которых объединялись элементы, имеющие между собой достоверные корреляционные связи (т.е. каждый металл с каждым металлом). При общей оценке учитывались количество металлов, объединенных в ассоциации, а также их число. Во всех расчетах был принят уровень значимости  $P < 0,95$  (Лакин, 1990).

### РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Анализ результатов выполненных расчетов показал, что на территории локального фонового участка «Север» между парами тяжелых металлов выявлено 19 статистически достоверных коэффициентов корреляции (рис. 1). При этом необходимо отметить, что в 9 случаях численные значения коэффициентов превышают 0,70 (сильная связь), а в 6 – 0,90 (очень сильная связь). Хотя на этом участке и выделена одна ассоциация, однако она состоит из шести металлов. Исключение составляет свинец, который характеризуется отсутствием достоверных связей со всеми металлами.

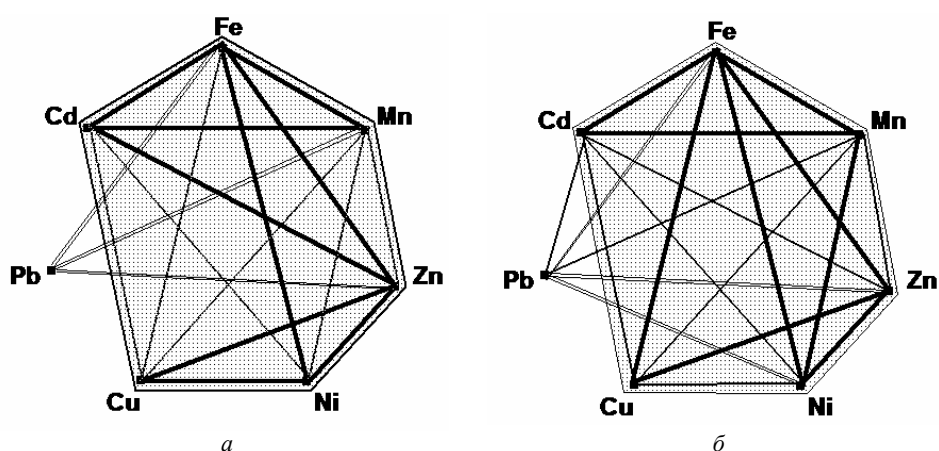


Рис. 1. Ассоциации тяжелых металлов в почвах локальных фоновых участков Кривбасса: а – черноземы обыкновенные, б – черноземы южные, заштрихована ассоциация металлов

- – очень сильная корреляционная связь ( $|r^2| > 0,9$ );
- – сильная корреляционная связь ( $0,7 < |r^2| < 0,9$ );
- =====** – средняя и слабая корреляционная связь ( $|r^2| < 0,7$ ).

В пределах локального фонового участка «Юг» между парами тяжелых металлов достоверными выявились 20 коэффициентов корреляции (рис. 1). При этом установлено, что в восьми случаях имеет место сильная связь ( $0,7 < |r^2| < 0,9$ ), а в девяти – очень сильная ( $|r^2| > 0,90$ ). Как и в предыдущем случае, на фоновом участке «Юг» выделена также одна ассоциация, которая также включает шесть металлов. В ассоциацию не вошел свинец, который не имел корреляционных связей со всеми металлами.

Исследованиями было установлено, что в почвах Криворожского региона, которые находятся под аэрогенным воздействием, происходит аккумуляция и выщелачивание подвижных форм тяжелых металлов (Савосько, 2001). Техногенное накопление металлов в большинстве случаев характерно для поверхностного гумусово-аккумулятивного горизонта. Уровни превышения значений локального фона составляют 1,2–3,3 раза ( $P < 0,05$ ) у черноземов обыкновенных и 1,3–5,7 раза ( $P < 0,05$ ) у черноземов южных. В гумусовом переходном и элювиальном горизонтах, в некоторых

случаях, содержание металлов ниже контрольных значений: на 20–60 % ( $P < 0,05$ ) в черноземах обыкновенных и на 25–35 % ( $P < 0,05$ ) в черноземах южных.

В зоне минимального аэротехногенного загрязнения (АТЗЗ-1) между парами тяжелых металлов как в черноземах обыкновенных, так и в черноземах южных достоверными оказались по 9 коэффициентов корреляции (рис. 2). Причем, в черноземах обыкновенных все случаи связи имеют среднюю силу ( $0,3 < |r^2| < 0,7$ ), тогда как в черноземах южных – только в трех случаях корреляционную связь между парами металлов можно оценить как сильную ( $0,7 < |r^2| < 0,9$ ). В почвах выявлено наличие шести ассоциаций тяжелых металлов – по три для каждого подтипа почв. В черноземах обыкновенных ассоциации имели такой состав: Cu–Pb–Cd; Cu–Ni–Pb; Cu–Ni–Zn. В черноземах южных в ассоциации были объединены следующие металлы: Ni–Mn–Cu; Ni–Mn–Fe; Cu–Pb–Cd.

При более интенсивном аэротехногенном влиянии в почвах происходит закономерное уменьшение взаимной упорядоченности распределения тяжелых металлов. Проведенные расчеты показали, что, как в черноземах обыкновенных (АТЗЗ-2), так и в черноземах южных (зона АТЗЗ-3), между парами металлов достоверными выявились только по пять коэффициентов корреляции. Важно отметить, что сила этих связей оценивается только как средняя ( $0,3 < |r^2| < 0,7$ ). При этом тяжелые металлы не образуют ни одной ассоциации (рис. 2).

Ранее проведенными исследованиями показано, что в почвах Криворожского региона, которые испытывают значимое гидротехногенное влияние, содержание подвижных форм всех исследованных тяжелых металлов приобретает техногенный характер, что проявляется как в их накоплении, так и выщелачивании (Савосько, 2003).

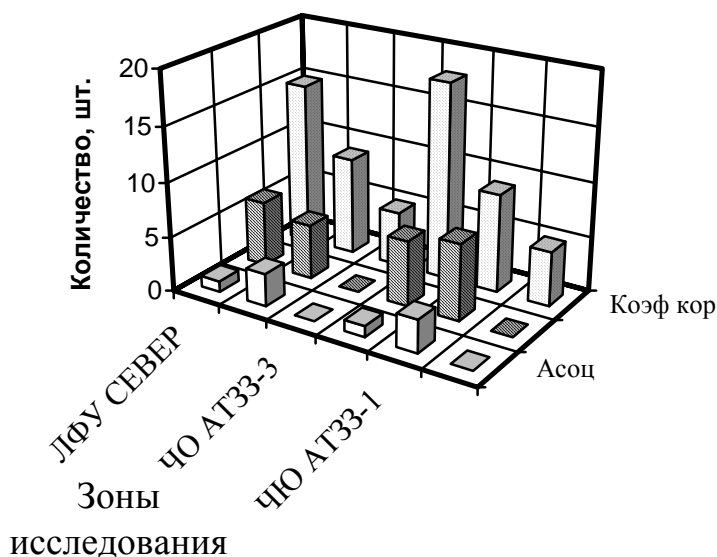


Рис. 2. Ассоциации тяжелых металлов в почвах Кривбасса при их аэротехногенном поступлении

**Примечание.** Коэф кор – количество достоверных коэффициентов корреляции; Металл – количество металлов, которые имеют достоверные корреляционные связи; Асоц – количество выявленных ассоциаций металлов, ЧО – черноземы обыкновенные, ЧЮ – черноземы южные. Остальные обозначения см. раздел «Объект и методы исследований»

В почвах Криворожского региона, аккумуляция металлов более характерна для нижних почвенных горизонтов. Уровни их накопления относительно локального фона составляют 1,2–18,8 раза ( $P < 0,05$ ) у черноземов обыкновенных и 1,2–4,8 раза у черноземов южных ( $P < 0,05$ ). Выщелачивание отдельных металлов не имеет четкого профильного детерминирования и находится в пределах 15–45 % ( $P < 0,05$ ) у черноземов обыкновенных и 25–85 % ( $P < 0,05$ ) в черноземах южных.

Проведенные расчеты выявили, что при минимальном уровне минерализации грунтовых вод (ГТЗЗ-1) в черноземах обыкновенных между парами тяжелых металлов отмечается наличие только 11 достоверных коэффициентов корреляции (рис. 3). Все случаи связей, за исключением пары Cu–Ni, имеют лишь среднюю силу ( $0,3 < |r^2| < 0,7$ ). В этой зоне исследования выявлено максимальное число (четыре) ассоциаций металлов: Pb–Cu–Ni; Pb–Cu–Zn; Cu–Ni–Fe; Mn–Zn–Pb. Важно отметить, что количество металлов, входящих в состав ассоциаций, одинаково с таковыми, выявленными на контрольном участке. При максимальном уровне минерализации грунтовых вод (ГТЗЗ-2) выявлено уменьшение числа парных связей металлов до шести, которые имеют только среднюю силу ( $0,3 < |r^2| < 0,7$ ). В данном случае тяжелые металлы образуют одну ассоциацию, состоящую из трех элементов (Cd–Fe–Mn).

В черноземах южных, находящихся под минимальным гидротехногенным влиянием (ГТЗЗ-1), между парами тяжелых металлов достоверными являются только восемь коэффициентов корреляции (рис. 3). В трех случаях силу связи можно оценить как сильную ( $0,7 < |r^2| < 0,9$ ), а в одном – как очень сильную ( $|r^2| > 0,9$ ). В этих почвах выявлено наличие двух ассоциаций тяжелых металлов в почвах: Fe–Mn–Cu; Fe–Mn–Ni.

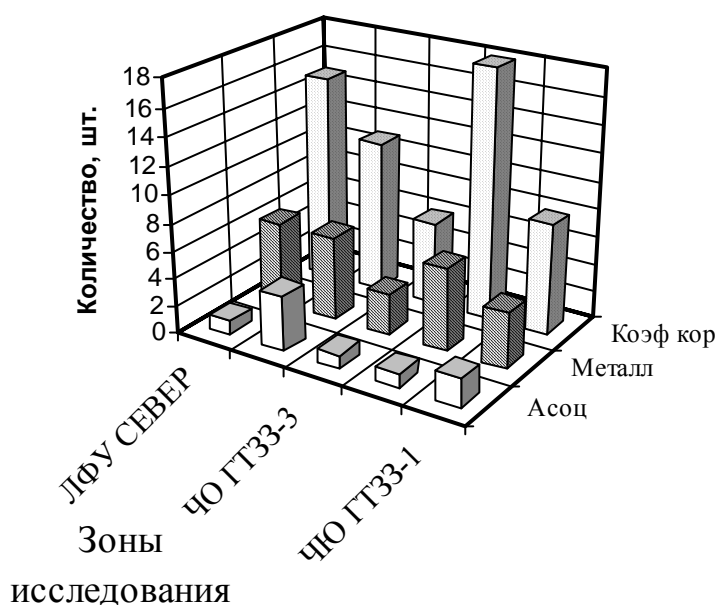


Рис. 3. Ассоциации тяжелых металлов в почвах Кривбасса при их гидротехногенном поступлении

**Примечание.** Коэф кор – количество достоверных коэффициентов корреляции; Металл – количество металлов, которые имеют достоверные корреляционные связи; Асоц – количество выявленных ассоциаций металлов, ЧО – черноземы обыкновенные, ЧЮ – черноземы южные. Остальные обозначения см. раздел «Объект и методы исследований»)

### ВЫВОДЫ

В почвах Криворожского железорудного региона, находящихся вне зоны техногенного воздействия (локальные фоновые участки), содержание тяжелых металлов имеет геохимически упорядоченный характер. Это подтверждается наличием достоверных корреляционных связей между парами металлов. Как в черноземах обыкновенных, так и в черноземах южных может быть выделена одна ассоциация металлов. Однако она включает шесть (из семи исследованных) металлов. Исключение составляет свинец, который не имел корреляционных связей со всеми металлами.

Минимальное аэро- и гидротехногенное воздействие обуславливает нарушение природного геохимического равновесия содержания тяжелых металлов в почвах ре-

гиона. Это проявляется в уменьшении количества достоверных связей между парами металлов, разрушением их большой природной ассоциации с одновременным образованием нескольких мелких ассоциаций, которые состоят из трех-четырёх металлов.

При более интенсивном аэротехногенном воздействии отмечается полное разрушение ассоциативности тяжелых металлов. Гидротехногенное поступление загрязнителей в почву оказывает менее интенсивное воздействие на химическое равновесие металлов.

Полученные результаты могут быть использованы при организации мониторинга состояния почвенного покрова индустриальных регионов. В дальнейших исследованиях считаем целесообразным проведение информационно-логического анализа, сопоставляя общее состояние биогеоценоза с геохимическим равновесием содержания металлов в их почвах.

#### СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- Алексеев Ю. В.** Тяжелые металлы в почвах и растениях / Ю. В. Алексеенко. – Л. : Агропромиздат, 1987. – 142 с.
- Алексеев Ю. В.** Экологическая геохимия / В. А. Алексеенко. – М. : Логос, 2000. – 627 с.
- Водянский Ю. Н.** Техногеохимическая аномалия в зоне влияния Череповецкого металлургического комбината / Ю. Н. Водянский, В. А. Большаков, С. Е. Сорокин и др. // Почвоведение. – 1995. – № 4. – С. 498-507.
- Глазовская М. А.** Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям / М. А. Глазовская. – М. : МГУ, 1997. – 100 с.
- Дмитрук Ю. М.** Використання окремих підходів при аналізі еколого-геохімічного статусу ґрунтів різних типів / Ю. М. Дмитрук // Ґрунтознавство. – 2008. – Т. 9, № 3-4. – С. 41-49.
- Добровольский В. В.** Биосферные циклы тяжелых металлов и регуляторная роль почвы / В. В. Добровольский // Почвоведение. – 1997. – № 4. – С. 431-441.
- Добровольский Г. В.** Сохранение почв как незаменимого компонента биосферы: функционально-экологический подход / Г. В. Добровольский, Е. Д. Никитин. – М. : Наука, МАИК «Наука/Интерпериодика», 2000. – 185 с.
- Казаков В. Л.** Природнича географія Кривбасу / В. Л. Казаков, І. С. Паранько, М. Г. Сметана та ін. – Кривий Ріг : КДПУ, 2005. – 156 с.
- Лакин Г. Ф.** Биометрия / Г. Ф. Лакин. – М. : Высш. шк., 1990. – 352 с.
- Обухов А. И.** Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях / А. И. Обухов, И. О. Плеханов. – М. : МГУ, 1991. – 184 с.
- Практикум по почвоведению** / Под ред. И. С. Кауричева. – М. : Агропромиздат, 1986. – С. 10-25.
- Саэт Ю. Е.** Геохимия окружающей среды / Ю. Е. Саэт, Б. А. Ревич, Е. П. Янин и др. – М. : Недра, 1990. – 336 с.
- Савосько В. Н.** Экологическая роль геохимических барьеров в распределении аэротехногенных тяжелых металлов в почвах Кривбасса / В. Н. Савосько // Вопросы биоиндикации и экологии. – 2000. – Вып. 5. – С. 145-153.
- Савосько В. Н.** Гидротехногенное накопление подвижных форм тяжелых металлов в почвах Кривбасса / В. Н. Савосько // Ґрунтознавство. – 2003. – Т. 4, № 1-2. – С. 105-109.
- Савосько В. Н.** Локальное фоновое содержание тяжелых металлов в почвах Криворожского железорудного региона / В. Н. Савосько // Ґрунтознавство. – 2009. – Т. 10, № 3-4. – С. 64-73.
- Цветкова Н. Н.** Уровень содержания марганца в почвах урбосистем индустриальных городов степного Приднепровья / Н. Н. Цветкова, А. А. Дубина // Вісник Дніпропетровського університету. Біологія. Екологія. – 2008. – Вип. 16. – Т. 1. – С. 204-209.
- Цветкова Н. М.** Техногенні аномалії важких металів у ґрунтах урболандшафтів степового Придніпров'я (на прикладі м. Дніпродзержинська) / Н. М. Цветкова, Т. К. Клименко // Ґрунтознавство. – 2005. – Т. 6, № 1-2. – С. 45-52.

*Надійшла до редколегії 14.04.10*