

ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.4

ТЕХНОГЕОХИМИЧЕСКАЯ АНОМАЛИЯ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ЧЕРЕПОВЕЦКОГО МЕТАЛЛУРГИЧЕСКОГО КОМБИНАТА

© 1995 г. Ю. Н. Водяницкий, В. А. Большаков, С. Е. Сорокин, Н. М. Фатеева

Почвенный институт им. В.В. Докучаева

Поступила в редакцию 06.12.93 г.

Применение комплекса статистических критериев показало, что набор химических элементов различен при использовании разных критериев. По информативности в данной геохимической аномалии критерии располагаются в ряд: среднеарифметический > магнетитовый > вариационный > экспонентный. В зоне воздействия комбината черной металлургии накапливаются: железо, цинк, никель, хром, свинец, марганец. В этой зоне формируется не только геохимическая, но и геомагнитная аномалия, связанная с выпадением на почву магнетита.

Загрязнение почв отходами от старых, давно эксплуатируемых предприятий черной металлургии достигло больших масштабов. Под влиянием аэральных пылевидных выбросов происходит загрязнение почв, что отражается на снижении актуального и потенциального плодородия, на ухудшении качества сельскохозяйственной продукции. В почвах накапливается железо, -кальций, магний и ряд токсичных тяжелых элементов. Таким образом свойства сельскохозяйственных угодий меняются кардинально; образуется геохимическая аномалия.

Отходы сталелитейного производства имеют сложный состав. По данным американских авторов [14] они содержат -43% Fe, 5% Zn, 2% Mn. Основным минералом отходов является крупнокристаллический магнетит Fe_3O_4 .

В Польше исследовали уровень загрязненности почв отходами сталелитейных заводов Силезии на основе анализа магнитных свойств [15]. В пахотных почвах максимум содержания ферримагнетиков установлен на глубине 20 - 25 см. В почвах под лесом присутствие техногенных оксидов железа фиксируется на поверхности и распространяется на расстояние от заводов не менее, чем 20 - 30 км. Наибольшая концентрация техногенного магнетита обнаружена в лесной подстилке. Его концентрация в нижележащих горизонтах меньше в 2 - 10 раз. В промышленном районе Катовице на юге Польши содержание ферримагнетиков в лесной подстилке в 10-30 раз выше, чем в северо-восточных районах со слабым развитием промышленности (Ольштын, Белосток) [15].

Техногенное загрязнение в районе Чешира (Британия) фиксируется по максимуму магнитной восприимчивости в верхнем слое (толщиной 2 см) гор. А песчаной бурой почвы [13]. При этом установлено, что частицы магнетита, обусловившие

этот максимум, имеют более крупные размеры частиц по сравнению с педогенным магнетитом.

При производстве черных металлов используют железные руды с высоким содержанием элементов сидерофилов: Ni, Ti, Co, Cr, V.

В Орском Зауралье в зоне степных ландшафтов вблизи металлургических комбинатов наибольшее накопление никеля и хрома происходит в поверхностном слое 0 - 3 см. В профиле южных черноземов аккумулятивных ландшафтов на щелочных и абсорбционных барьерах отмечается накопление Mn, Ni, Co, Cr, Mo и Cu вплоть до глубины 40 - 60 см [1]. Содержание этих металлов в растениях значительно превышает кларковые.

Исследования проводились в г. Череповце и его окрестностях (западная часть Вологодской обл.). В городе расположен крупнейший на северо-западе России металлургический комбинат мощностью 5 млн т стали в год. Он выбрасывает ежегодно в атмосферу около 110 тыс. т пыли [5].

Влияние металлургического комбината на окружающий район значительно, что и послужило стимулом к проведению экологических исследований. В ранних работах изучалось в целом влияние металлургического комбината на окружающую среду [5, 7], а также на содержание в почве тяжелых металлов [8]. Вместе с тем многие аспекты загрязнения почв остались неосвещенными. В настоящей работе ставились две цели исследований:

1. Выявить техногенность химических элементов, в том числе тяжелых металлов в почвах на территории аномалии с использованием различных критериев идентификации.

2. Изучить ассоциации химических элементов в районе аномалии.

Почвы анализировались по двум лучам (катенам), направленным от комбината на север и на юг.

Северный луч проходит по сельскохозяйственному холмисто-моренному ландшафту; южный луч - по лесному ландшафту. Образцы отобраны с поверхности почв в слое 0 - 5 см в 1990 г.

Северный луч начинается на расстоянии 1.2 км от центра комбината и заканчивается на расстоянии 14 км. Почвы дерново-карбонатные, преимущественно пахотные, только на расстоянии 10.4 км образец взят на заболоченном непахотном участке. Южный луч проходит по лесу, где почвы подзолистые. Луч начинается в 4 км от центра комбината и заканчивается в 14.4 км от него.

В общей сложности было проанализировано около 60 образцов.

После высушивания, просеивания через сито 1 мм и тонкого помола образцы анализировались на валовое содержание химических элементов по способу фундаментальных параметров методом рентгенофлуоресцентного анализа на приборе Tefa-6111 (США). Содержание элементов дано на воздушно-сухое вещество. Удельная магнитная восприимчивость почвы определялась на каппа-бридже KLY-2 (Чехословакия).

Разные виды загрязнения распространяются на различное расстояние от металлургических комбинатов. Так, в Череповецком регионе по данным опробования сфагновых торфов верховых болот валовое содержание железа и кальция превышает фоновое даже на расстоянии 41 км от комбината. В то же время валовое количество марганца и меди уже в 12 км не превышает уровня фона (фоновые площадки взяты на расстоянии 81 - 83 км от комбината) [8].

Таким образом, 14 км лучи простираются до фоновых участков для одних из элементов и не доходят до фона для других химических элементов. Лучи пересекают участки как высокого, так и низкого (нулевого для некоторых химических элементов) загрязнения.

Условно лучи разделим на три участка. Первый (0-5 км) включает охранную зону комбината и представляет область сильного загрязнения почв. Второй участок (5-10 км) представляет область среднего уровня загрязнения. На третьем участке (10 - 15 км) низкая степень загрязнения.

Установление техногенности химических элементов в почве. Определение техногенности тех или иных химических элементов важно для обнаружения источника загрязнения, которых в крупном промышленном центре может быть несколько.

Возможно использование нескольких критериев при установлении техногенности элементов. Рассмотрим их последовательно.

Среднеарифметический критерий. При первом подходе техногенность доказывается значи-

тельным превышением среднего арифметического содержания элемента в пределах аномалии над местным геохимическим фоном ($M_a > M_f$). Среднеарифметический критерий широко применяется при изучении геохимических аномалий как природного, так и техногенного характера. Техногенная геохимическая аномалия в плане неоднородна и характеризуется в условиях однородного рельефа концентричностью: вблизи источника загрязнения содержание химических элементов выше, чем на периферии. Границу, где вклад экзогенной формы того или иного элемента полностью прекращается, установить в точности трудно. Такая задача нами не ставилась. Поэтому среднеарифметический критерий (так же как и другие) использовался иначе: путем сопоставления средних на разных участках катены. В случае достоверного различия средних предполагается, что оно обусловлено техногенностью данного химического элемента, содержание которого выше на ближнем участке аномалии, чем на среднем или дальнем. Назовем этот критерий "относительным".

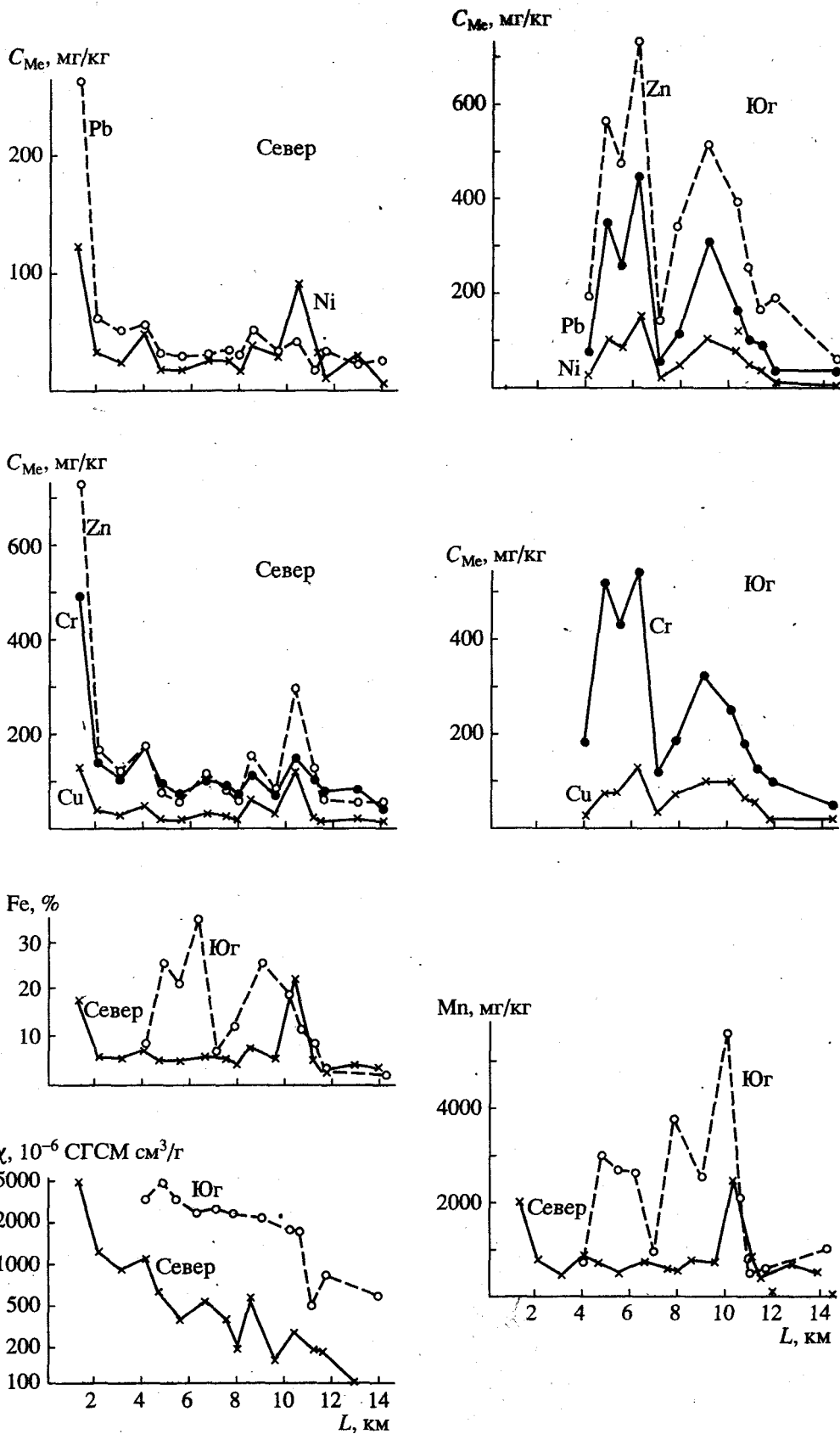
Однако возможна и другая ситуация, когда при высоком абсолютном содержании элемента, различия на участках луча недостоверны. В этом случае среднеарифметический критерий выступает в другом качестве. Данный элемент рассматривается как поллютант, когда в соответствии со шкалой экологического нормирования тяжелых металлов их среднее количество превышает высокий уровень содержания. Для ряда элементов (Pb, Cd, Zn, Cu, Ni, Hg) составлена шкала уровня загрязнения почв [10]. Мы пользовались этой шкалой для установления техногенности химических элементов, если достоверного различия средних по участкам катены не было установлено. Это будет "абсолютный" среднеарифметический критерий.

Вначале сравним среднее содержание элементов на разных участках двух лучей. Распределение содержания химических элементов по лучам показано на рисунке.

В табл. 1 приведены средние значения и коэффициенты вариации содержания элементов на каждом из выделенных участков в зависимости от расстояния до металлургического комбината.

Кроме подсчета абсолютных значений M и σ было проведено сравнение этих величин на соседних участках лучей. Достоверность различия средних арифметических и коэффициентов вариации оценивалась на основе t -критерия Стьюдента.

Анализируя данные табл. 1, прежде всего отметим разницу в значениях медий для двух лучей. Это различие носит принципиальный характер: оно будет в дальнейшем прослеживаться и при



Распределение валового содержания химических элементов и магнитной восприимчивости χ в поверхностном слое почв в зависимости от расстояния от металлургического комбината.

ТЕХНОГБОХИМИЧЕСКАЯ АНОМАЛИЯ

Таблица 1. Средние значения *M* (мг/кг) и коэффициенты вариации *V* (%) валового содержания химических элементов в почвах на разных участках лучей

Статистический показатель	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Rb	Sr	Fe*
Северный луч.										
Ближний участок (0 - 5 км)										
<i>M</i>	199	1002	49	47	253	4	94	63	150	8.10
<i>V</i>	83	61	87	89	108	59	103	19	6	66
Средний участок (5 - 10 км)										
<i>M</i>	85	668	25	29	91	6	35	71	172	5.60
<i>V</i>	25	14	33	53	38	50	25	12	12	30
Дальний участок (10 - 15 км)										
<i>M</i>	90	998	34	38	118	12	29	56	496	8.10
<i>V</i>	43	83	98	121	88	110	36	41	147	105
Южный луч.										
Средний участок (4 - 10 км)										
<i>M</i>	331	2356	76	74	418	—	230	51	139	19.50
<i>V</i>	52	84	57	48	52	—	66	32	16	54
Дальний участок (10 - 15 км)										
<i>M</i>	137	1963	34	48	213	7	85	41	124	9.10
<i>V</i>	57	108	86	70	57	43	64	17	15	75

* Среднее арифметическое (*M*) выражено в %.

использовании других критериев техногенности химических элементов.

Рассмотрим вначале данные по северному лучу. На ближнем участке отмечается максимум содержания хрома, никеля, марганца, меди, цинка, железа, свинца. Но достоверно больше, чем на среднем участке, только количество меди (при 99% уровне вероятности).

На среднем участке (5 - 10 км) северного луча содержание Cr, Mn, Ni, Cu, Zn и Pb минимально: оно ниже, чем на ближнем и на дальнем участках. Последнее парадоксальное обстоятельство объясняется сложностью структуры почвенного покрова на дальнем участке. Как указывалось, северный луч в основном проходит по пахотным почвам, где загрязнитель равномерно распределен на всю глубину пахотного слоя. Однако на расстоянии 10.4 км находится заболоченный непахотный участок, где все загрязнение сосредоточено в тонком слое 0 - 3 см. Это первая причина максимума содержания элементов на дальнем участке луча. Кроме того в заболоченных почвах выше, чем в автоморфных, содержание многих химических элементов с высоким коэффициентом биологического поглощения. Вследствие этих причин количество ряда химических элементов (Zn, Mn, Cu и др.) на заболоченном непахотном участке гораздо выше, чем в соседних пахотных автоморфных почвах. В результате среднее содержание многих химических элементов оказа-

лось выше на дальнем участке аномалии, чем на среднем.

Обратимся к южному лучу. Ближний к комбинату участок луч не захватывает, так как он занят водами Рыбинского водохранилища. На среднем участке содержание всех элементов кроме мышьяка выше, чем на дальнем участке луча. Достоверно выше среднее количество Cr, Ni, Zn, Pb и Fe. Следовательно эти химические элементы отвечают относительному среднеарифметическому критерию техногенности. Интересно, что на южной части аномалии элементов, удовлетворяющих этому критерию, больше, чем на северной части. Видимо, это связано с более однородной структурой почвенного покрова на южной половине геохимической аномалии. В результате на юге лучше проявляются различия, связанные с накоплением аэрогенных поллютантов.

Отметим еще одно обстоятельство. На среднем и дальнем участках южного луча количество ряда элементов (Cr, Mn, Ni, Zn, Cu, Pb, Fe) выше, чем на соответствующих участках северного луча. Это объясняется в первую очередь тем, что на юге анализировались непахотные почвы, в которых концентрируется весь запас поллютантов. Напротив, в пахотных почвах северного луча поллютанты рассредоточиваются на глубину пахотного слоя.

В южной части аномалии к техногенным элементам можно отнести хром, никель, цинк, свинец

и железо. Из них хром и никель относятся к сидерофилам.

Обратимся к абсолютному среднеарифметическому критерию. Напомним, что этот критерий использовался не для всех элементов, а только для тех, для которых разработана шкала экологического нормирования [10]. На ближней части северного луча усредненное содержание цинка составляет 253 мг/кг, что соответствует среднему уровню загрязненности. На средней части южного луча усредненное содержание цинка составляет 418 мг/кг, а свинца - 230 мг/кг, что также соответствует среднему уровню загрязнения.

Вариационный критерий. При изучении рассеянных химических-элементов установлены некоторые принципиальные отличия их от макроэлементов. Одно из отличий состоит в более высоком варьировании содержания микроэлементов по сравнению с главными химическими элементами. В результате распределение элементов с высокими кларками обычно подчиняется нормальному закону, а рассеянных - логнормальному [4].

Еще выше варьирование рассеянных элементов в пределах геохимических аномалий. Так, установлено, что в техногенных аномалиях варьирование содержания определенных химических элементов выше, чем в природных условиях [11]. На геохимических аномалиях также усиливается по сравнению с фоном варибельность содержания рассеянных элементов в растениях. Вариационный критерий может быть использован для идентификации элементов, формирующих геохимическую почвенную аномалию. При использовании вариационного критерия проводится анализ образцов почв на незагрязненной (фоновой) и на загрязненной территориях. После этого сопоставляются значения коэффициентов вариации для каждого из элементов на двух участках. Увеличение коэффициента вариации по сравнению с фоном ($V_a > U\phi$) указывает на техногенность данного элемента в пределах аномалии.

В случае отсутствия фоновых данных сопоставляется варьирование на разных участках геохимической аномалии.

Рассмотрим вначале результаты варьирования элементов на северной части аномалии. На ближнем к комбинату участке наблюдается максимум варьирования ряда элементов. Достоверно выше варьирование хрома, марганца, никеля, цинка и свинца, что указывает на техногенность элементов. Относительно высокая степень варьирования содержания ряда элементов в дальней части геохимической аномалии связана со сложностью структуры почвенного покрова.

Обратимся к рассмотрению варьирования элементов в южной части геохимической аномалии. Роста варьирования при приближении к источнику

загрязнения не наблюдается для большинства изученных химических элементов. Очевидно вариационный критерий не работает в южной лесной половине геохимической аномалии, что связано с ее спецификой. Неоднородность в содержании элементов обусловлена не столько техногенным фактором, сколько влиянием таких случайных факторов как деятельность червей и землеройных животных, перемещающих техногенное загрязнение на различную глубину в непашотных почвах. В результате при отборе образца из одного и того же слоя 0 - 5 см захватываются техногенные элементы в различном количестве: где полностью оставшиеся в этом слое, а где и неполностью - за счет перемещения на большую глубину.

Экспонентный критерий. В геохимии экспоненциальные виды регрессии находят широкое применение. Так, в ореоле рассеяния зависимость содержания химического элемента "у" от расстояния "х" до границы рудного тела описывается кривой:

$$y = a \exp(-\lambda x^n) + C_{\phi}, \quad (1)$$

где λ - обратная величина показателя миграционной способности данного химического элемента; C_{ϕ} - фоновое содержание элемента.

В случае поступления в почву техногенной полидисперсной пыли аэральным путем наблюдается определенная закономерность: больше всего выпадает частиц вблизи источника загрязнения и с удалением от него загрязненность постепенно снижается [4, 6, 11]. Характер уменьшения количества поллютанта имеет в этом случае вид параболы или экспоненты. Для описания распределения элемента в пределах геохимической катены может быть использовано уравнение (1). При этом требуется знание местного фона.

Когда не известны данные по фону, можно применять простое уравнение:

$$y = a \exp(-bx^n), \quad (2)$$

где a, b, n - коэффициенты.

Таким образом в случае экспоненциальной формы распределения химического элемента при радиальном удалении от источника загрязнения допустимо говорить о техногенности данного элемента. При этом точное знание фона для химического элемента и границ геохимической аномалии не требуется. Последнее условие важно, так как при установлении фона приходится сталкиваться с рядом проблем. Применение фоновых значений элемента, взятых на большом удалении от источника загрязнения, может быть некорректным. Известно, что даже на однотипных почвообразующих породах в условиях геохимического фона количество микроэлементов колеблется в десятки раз [4]. Применение данных по материнской породе, хотя это и распространено, не

желательно, так как не учитываются естественные отличия в химическом составе почвы и породы. Так, в подзолистых почвах Европейской части России содержание ванадия ниже, чем в материнской породе, а содержание меди, наоборот, значительно выше [4]. Для лесных почв установление фона затруднено еще и тем, что содержание тяжелых металлов в подстилке зависит от количества органического вещества - параметра, сильно варьирующего и зависящего, в частности, от времени года. Наиболее предпочтительно было бы использовать музейные образцы почв, отобранные до начала появления техногенной нагрузки. Однако они сохранились далеко не для всех районов.

Выполнение данного критерия имеет место, когда коэффициент детерминации R , оценивающий степень аппроксимации распределения признака экспонентой выше критического значения R_k при вероятности 95%.

На южной части аномалии максимальные (хотя и недостоверные) значения коэффициента детерминации установлены для хрома и никеля ($R > 0.6$). Отметим, что хром и никель - сидерофилы и их накопление связано с выбросами железосодержащих отходов комбината черной металлургии.

Основной вывод из табл. 2 состоит в том, что большинство химических элементов (кроме РЬ) лучше аппроксимируется экспонентой на южном луче, чем на северном.

Причина слабого соответствия признака экспонентному критерию заключается в использовании недостаточно специфического признака - валового содержания химического элемента. Оно включает в себя как техногенные соединения (распределение которых подчиняется форме экспоненты), так и природные соединения (не подчиняющиеся этой форме).

Для того, чтобы полностью использовать возможности экспонентного критерия техногенности, надо перейти от валового содержания химического элемента к его техногенной форме. Лучше всего это выполнить на основе минералогического анализа. Одий и тот же химический элемент входит в состав различных минералов. Одни из них имеют явную почвенную природу, другие характерны для тех или иных промышленных отходов. Таким образом минералогический анализ

может выявить техногенную составляющую некоторых тяжелых металлов, что невозможно сделать, ограничиваясь анализом их валового содержания или растворимых форм.

Проанализируем в связи с этим распределение техногенных форм железа. Соединения железа можно разделить на две группы: слабо- и сильномагнитные. К первым относятся гетит αFeOOH , гематит $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$, лепидокрокит γFeOOH . Их магнитная восприимчивость χ не превышает 50×10^{-6} СГСМ см³/г. Эти минералы преобладают во многих почвах России. У сильномагнитных соединений железа восприимчивость на два порядка выше. Это магнетит Fe_3O_4 , маггемит $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$, пирротин FeS , самородное железо αFe . Содержание этих минералов в почвах России ничтожно, но они преобладают в составе отходов промышленности черной металлургии.

Магнитная восприимчивость отражает суммарное содержание в почве сильномагнитных соединений [2, 3]. Малое их присутствие приводит к низкому уровню магнитной восприимчивости: для почв тайги Европейской части России χ не превышает обычно $(20 - 40) \times 10^{-6}$ СГСМ см³/г [3]. В степных ландшафтах восприимчивость немного выше, но обычно не превышает для почв Европейской части России величин $(60 - 80) \times 10^{-6}$ СГСМ см³/г [3]. Между тем магнитная восприимчивость почв, загрязненных техногенным железом, гораздо выше фоновых значений, часто на порядок или даже на два порядка. Таким образом магнитная восприимчивость - типоморфное свойство почв лесных и степных ландшафтов, загрязненных отходами черной металлургии.

Изучение магнитной восприимчивости χ загрязненных почв в районе Череповца показало следующее. Удельная магнитная восприимчивость поверхностных слоев колеблется в значительных пределах. Она достигает $(2000 - 5000) \times 10^{-6}$ СГСМ см³/г на расстоянии до 5 км от металлургического комбината на территории его санитарно-охранной зоны и падает до $(100 - 200) \times 10^{-6}$ на расстоянии 14 км. На северной половине аномалии магнитная восприимчивость пахотного слоя на расстоянии 25 км составляет около 25×10^{-6} , что отвечает фоновому значению. Очень высокие величины магнитной восприимчивости вблизи комбината (на два порядка выше фоновых значений) указывают на загрязненность почвы техногенными

Таблица 2. Коэффициенты детерминации R , характеризующие аппроксимацию экспонентой распределения валового содержания химических элементов и магнитной восприимчивости χ по двум лучам

Луч	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Rb	Sr	Fe	χ
Северный	0.39	0.05	0.17	0.11	0.28	0.14	0.46	0.01	0.08	0.07	0.81*
Южный	0.65	0.16	0.68	0.46	0.56	0.53	0.38	0.10	0.11	0.52	0.79*

* Коэффициент детерминации выше критического при вероятности 95%.

сильномагнитными оксидами железа: преимущественно магнетитом Fe_3O_4 .

Таким образом, в зоне влияния металлургического комбината образуется не только геохимическая, но и геофизическая, точнее геомагнитная аномалия. Это обстоятельство позволяет применять геомагнитные методы, во-первых, для оконтуривания границ аномалии, во-вторых, для изучения минералов железа в пределах аномалии.

Установлено существенное различие в значениях магнитной восприимчивости в зависимости от вовлеченности почв в сельскохозяйственное производство. На северной части аномалии, где почвы в основном находятся в сельскохозяйственном обращении, магнитная восприимчивость в 2 - 3 раза ниже, чем в лесных почвах на юге. Это снижение восприимчивости связано в первую очередь с рассредоточением техногенного загрязнения на всю глубину пахотного слоя. Но в результате освоения происходит не только механическое перемещение техногенных частиц железа на глубину до 20 - 30 см, но и интенсификация физико-химического взаимодействия с почвой, что приводит к сильному разрушению техногенных оксидов и дополнительному снижению магнитной восприимчивости.

В лесу на южном участке, напротив, техногенные оксиды железа сосредоточены в верхнем тонком слое и стабильны, слабо разрушаются почвой. Здесь загрязнение можно рассматривать как потенциальное. При сельскохозяйственном использовании этих почв потенциальное загрязнение перейдет в актуальное.

Сопоставим распределение по лучам валового железа и удельной магнитной восприимчивости (табл. 2). Магнитная восприимчивость почв гораздо лучше аппроксимируется экспонентой ($R = 0.79$ и 0.81), чем содержание валового железа ($R = 0.07$ и 0.52).

Кроме почв в южной части аномалии изучали лесную подстилку. В ней анализировали валовое содержание железа и магнитную восприимчивость. Оказалось, что распределение восприимчивости подстилки по лучу гораздо лучше отвечает экспоненте ($R = 0.72$), чем распределение валового железа ($R = 0.04$).

Таким образом, сильномагнитные минералы железа, фиксируемые по магнитной восприимчивости и имеющие техногенную природу, хорошо аппроксимируются экспонентой, тогда как валовое железо аппроксимируется плохо, его распределение по лучу сильно зависит от изменчивости состава поверхностного слоя почвы.

Магнетитовый критерий. Микроэлементы, в силу своего рассеяния, в почвах редко образуют собственные минералы. Гораздо чаще они присутствуют в составе или на поверхности минералов-носителей. К основным минералам-носителям

микроэлементов относятся оксиды и гидроксиды железа. Так, в магнетите фиксируются разнообразные замещения железа: Fe(II) замещается марганцем, титаном, никелем; а Fe(III) замещается алюминием, ванадием, кальцием, магнием и хромом. Содержание микроэлементов в магнетите часто превышает 1%. В общем концентрация малых элементов в магнетите убывает в таком порядке: $\text{Ti} > \text{Mn} > \text{V} > \text{Cr} > \text{Ni} > \text{Co} > \text{Cu}$. Положение цинка в этом ряду может различаться: он располагается то между Cr и Ni, то между V и Cr, то между Mn и V [9].

По данным Седьмова [12] техногенные железосодержащие частицы, распространяемые аэральным путем, представлены в основном частично окисленным магнетитом Fe_3O_4 и гематитом $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$. Внутренняя часть крупных частиц состоит из магнетита, а внешняя поверхность – из гематита. Мелкие частицы представлены полностью гематитом.

Подсчет содержания магнетита велся на основе значения магнитной восприимчивости почв. Как было показано ранее [3] при магнитной восприимчивости свыше 50×10^{-6} СГСМ $\text{см}^3/\text{г}$ можно в первом приближении определить содержание сильномагнитных оксидов железа. Для этого используются эмпирические формулы. В случае присутствия в почве примерно равных количеств как магнетита Fe_3O_4 , так и магнетита $\gamma\text{Fe}_2\text{O}_3$ их суммарное содержание определяется по формуле [3]:

$$C_{\text{м-м}} = 2.9 \times 10^3 \chi. \quad (3)$$

В случае преобладания в почве магнетита его содержание определяется по другой формуле:

$$C_{\text{м}} = 2.1 \times 10^3 \chi. \quad (4)$$

Формула (4) верна при содержании в почве магнетита до 10%, что отвечает магнитной восприимчивости почвы не более 4800×10^{-6} СГСМ $\text{см}^3/\text{г}$. Учитывая данные Седьмова [12] о преобладании магнетита среди сильных ферритмагнетиков, использовалась формула (4).

Установление статистических связей между содержанием магнетита и химических элементов позволит уяснить роль магнетита как носителя этих элементов.

Как видно из табл. 3, содержание микроэлементов гораздо лучше коррелирует с магнетитом в северной половине аномалии, чем в южной. Очевидно на севере в дерново-карбонатных почвах вклад техногенного магнетита в накопление микроэлементов гораздо выше, чем на юге в лесных подзолистых почвах, где выше доля природных форм микроэлементов, по-видимому, за счет активного биогенного накопления. На северной части геохимической аномалии достоверная связь с содержанием магнетита установлена для хрома, цинка, свинца, никеля и меди. Очевидно

Таблица 3. Коэффициенты корреляции r , характеризующие связь между содержанием в почве магнетита и химических элементов по двум лучам

Луч	Cr	Mn	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Rb	Sr	Fe
Северный	0.972***	0.536	0.770**	0.633*	0.929***	-0.220	0.986***	-0.270	-0.107	0.489
Южный	0.720*	0.377	0.533	0.388	0.580	-0.545	0.572	0.405	0.286	0.569

* Достоверно при вероятности 95%.

** При вероятности 99%.

*** При вероятности 99.9%.

Таблица 4. Техногенные химические элементы и магнетит, идентифицированные на основе разных статистических критериев

Критерий	Техногенные элементы и минералы	
	Северный участок	Южный участок
Относительный среднеарифметический	Cu	Pb, Cr, Fe, Ni, Mn, Zn
Абсолютный среднеарифметический	Zn	Zn, Pb
Вариационный	Ni, Pb, Cr, Zn, Mn	
Экспонентный	Fe ₃ O ₄	Fe ₃ O ₄
Магнетитовый	Cr, Ni, Zn, Pb, Cu	Cr

магнетит является носителем этих микроэлементов.

На южной части аномалии с содержанием магнетита коррелирует только количество хрома. Связь Fe₃O₄-Cr настолько сильна, что преодолевает вклад биогенных форм элемента.

В то же время на обоих участках аномалии нет достоверной корреляции между валовым железом и магнетитом. Существование связи магнетита с тяжелыми металлами и отсутствие ее с валовым железом указывает на то, что магнетит - один из основных носителей тяжелых металлов, но не единственный источник Fe. В этом проявляется и достоинство, и недостаток магнетитового критерия.

Недостаток магнетитового критерия связан с тем, что магнетит не единственный техногенный оксид железа. Кроме магнетита железо поступает в почву в форме гематита $\alpha\text{Fe}_2\text{O}_3$. Более дисперсный гематит распределяется по почвенному покрову по иному закону, чем крупнозернистый магнетит. Имеет значение также процесс разрушения техногенного магнетита в почве. Влияние этих факторов объясняется отсутствие достоверной корреляции между валовым железом и магнетитом.

Сведем данные по оценке степени техногенности химических элементов на северной и южной частях аномалии, полученные на основе статистических критериев (табл. 4).

Как видно из табл. 4, эффективность разных критериев загрязненности аэральными выбросами в условиях сложной структуры почвенного

покрова неодинакова. По числу выявленных техногенных химических элементов статистические критерии можно расположить в ряд: среднеарифметический > магнетитовый > вариационный > экспонентный.

Набор техногенных элементов оказывается различным при использовании разных статистических критериев. В связи с этим встает вопрос: каким критерием пользоваться предпочтительнее? По нашему мнению следует предпочесть тот критерий, который выявляет максимум техногенных химических элементов.

Традиционно наиболее значимым для выявления техногенности химических элементов считается среднеарифметический критерий. Для лесных ландшафтов он, безусловно, наиболее адекватный: в южной части Череповецкой аномалии он позволил выявить максимальное число техногенных элементов Ni, Pb, Cr, Zn, Fe, Mn. Все остальные критерии уступают ему по информативности.

Однако для сельскохозяйственных территорий, где происходит периодическая гомогенизация верхних горизонтов почвы, среднеарифметический критерий не приемлем. На северной половине аномалии максимум в 5 элементов, выявляют вариационный и магнетитовый критерии. При этом 4 из 5 элементов для этих критериев повторяются. Эти четыре элемента и следует признать техногенными на северной, сельскохозяйственной части аномалии: никель, свинец, хром и цинк. Как видно, эти элементы составляют часть техногенного ряда элементов южной половины аномалии.

Таблица 5. Коэффициенты корреляции между содержанием химических элементов в северной и южной половинах аномалии

Элемент	Cr	Mn	Fe	Ni	Cu	Zn	As	Pb	Rb	Sr	
Северная часть	Cr		<u>0.476</u>	<u>0.943</u>	<u>0.939</u>	0.799	<u>0.957</u>	-0.623	<u>0.963</u>	<u>0.840</u>	0.737
	Mn	0.684		0.570	0.557	0.693	0.556	-0.211	0.459	0.301	0.576
	Fe	0.637	<u>0.981</u>		<u>0.997</u>	<u>0.932</u>	<u>0.982</u>	-0.574	<u>0.982</u>	<u>0.861</u>	<u>0.878</u>
	Ni	<u>0.885</u>	<u>0.925</u>	<u>0.905</u>		<u>0.936</u>	<u>0.985</u>	-0.551	<u>0.981</u>	0.871	<u>0.879</u>
	Cu	<u>0.753</u>	<u>0.951</u>	<u>0.970</u>	<u>0.948</u>		<u>0.898</u>	-0.484	<u>0.864</u>	0.744	<u>0.936</u>
	Zn	<u>0.997</u>	<u>0.791</u>	<u>0.758</u>	<u>0.936</u>	<u>0.857</u>		-0.594	<u>0.978</u>	<u>0.845</u>	<u>0.839</u>
	As	-0.054	0.664	0.682	0.367	0.540	0.121		-0.589	-0.494	-0.555
	Pb	<u>0.972</u>	0.584	0.547	<u>0.803</u>	0.690	<u>0.950</u>	-0.174		<u>0.905</u>	<u>0.836</u>
	Rb	-0.340	-0.711	-0.737	-0.556	-0.664	-0.490	-0.560	-0.344		<u>0.824</u>
	Sr	0.061	<u>0.758</u>	<u>0.794</u>	0.485	0.652	0.230	<u>0.936</u>	-0.039	-0.732	
		Южная часть									

Примечание. Подчеркнуты коэффициенты корреляции, достоверные при вероятности 99.9%.

Экспонентный критерий показал свою бесполезность в данных сложных геохимических условиях; он эффективен только при анализе распределения техногенного минерала – магнетита (по данным магнитной восприимчивости).

Однако по этим критериям нельзя выявить ассоциации, связи, существующие между техногенными элементами.

Выявление ассоциаций химических элементов в пределах аномалии. Известно, что разным типам источников загрязнения воздуха отвечают специфические ассоциации химических элементов в почве [11]. При этом для установления типа ассоциаций используют коэффициент концентрации K_c :

$$K_c = C/C_f,$$

где C и C_f – валовое содержание элемента в исследуемом объекте и его фоновое содержание. Используя этот параметр, для предприятий черной металлургии выделяют два типа ассоциаций химических элементов. Первую группу включают элементы с высоким коэффициентом концентрации ($K_c > 10$): это Co–Mo–Ni–Cd–W–Zn. Вторую группу включают химические элементы со средним K_c от 10 до 3: это Cr–Cu–Sn–Pb [11].

Таким образом легко выявить ассоциации химических элементов в пределах конкретной геохимической аномалии. Однако подсчет коэффициента концентрации требует знания местного фона, что, как уже отмечалось, не всегда можно точно установить.

Было бы желательно выявить ассоциации химических элементов в пределах аномалии, не прибегая к фоновым данным. Для этой цели удобно применить корреляционный анализ (табл. 5). Сопоставляя распределение каждой из пар химических элементов, можно по величине коэффициен-

тов корреляции обнаружить те из них, которые тесно связаны друг с другом.

В почвах северной части аномалии, где структура почвенного покрова сложнее, выявлено только 19 значимых коэффициентов корреляции между парами химических элементов. В почвах южной части аномалии в условиях более однородного покрова число значимых коэффициентов возросло до 24.

На северном участке максимальное число достоверных связей (6) имеет цинк. В северной половине аномалии установлены тесные связи между железом, марганцем, никелем, медью, цинком и стронцием. Очевидно эти элементы составляют единую ассоциацию. Содержание хрома достоверно связано с Ni, Cu, Zn и Pb. Содержание свинца связано с количеством хрома, никеля и цинка. Не обнаруживают связей с содержанием других элементов мышьяк и рубидий.

В почвах южной половины аномалии максимальное число достоверных связей (по 7) имеют три химических элемента: железо, цинк и свинец. На юге ряд элементов, формирующих между собой тесные связи, несколько отличается от ряда элементов на севере, это: железо, хром, никель, медь, цинк, свинец, рубидий, стронций. Не обнаруживают связей с содержанием других элементов мышьяк и марганец.

Таким образом содержание мышьяка и рубидия в почвах не связано с главными поллютантами. Видимо эти три элемента попадают в почву из второстепенных источников.

ВЫВОДЫ

При выявлении техногенных элементов в техногеохимической аномалии в районе воздействия Череповецкого комбината черной металлургии в условиях отсутствия достоверных данных по

фону использовались различные статистические критерии. Наиболее информативен тот критерий, который выявляет максимум техногенных химических элементов. В данном случае эти критерии располагаются в ряд: среднеарифметический > магнетитовый > вариационный > экспонентный.

Для лесных ландшафтов наиболее значим среднеарифметический критерий; для сельскохозяйственных ландшафтов - вариационный и магнетитовый критерии. Формируют техногенную аномалию: железо, цинк, никель, хром, свинец, марганец.

На распределение химических элементов влияет сложность структуры почвенного покрова земледельческой территории в северной части аномалии и профильная неоднородность лесных почв в южной части аномалии.

В зоне влияния комбината черной металлургии формируется не только геохимическая, но и геомагнитная аномалия, связанная с выпадением на почву сильномагнитного магнетита. Распределение техногенных сильномагнитных оксидов железа по лучам гораздо лучше аппроксимируется экспонентой, чем распределение валового железа. Техногенный магнетит является носителем ряда тяжелых металлов: хрома, никеля, цинка, свинца, меди.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Белякова Т.М., Гусейнов А.Н.* Техногенное изменение степных ландшафтов Орского Зауралья под влиянием предприятий черной и цветной металлургии // Тез. докл. "Влияние промышленных предприятий на окружающую среду". Пушкине, 1984. С. 28 - 30.
2. *Водяницкий Ю.Н.* Оксиды железа и их роль в плодородии почв. М.: Наука, 1989. 160 с.
3. *Водяницкий Ю.Н.* Образование оксидов железа в почве. М.: Россельхозакадемия. Почвенный институт им. Докучаева, 1992. 254 с.
4. *Добровольский В.В.* География микроэлементов, глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 272 с.
5. *Дончева А.В., Казаков Л.К., Калуцков В.Н.* Экология и отрасли промышленности. Природный аспект // Природные ресурсы и окружающая среда. М., 1979. Вып. 7. С. 46 - 59.
6. *Зырин Н.Г., Горбатов В.С. и др.* Система полевых и лабораторных исследований при контроле загрязнения почв тяжелыми металлами // Тяжелые металлы в окружающей среде. М.; 1980.
7. *Калуцков В.Н.* Ландшафтная индикация загрязнения природной среды металлургическим производством. Автореф. дис. ... канд. геогр. н. М.: Изд-во МГУ, 1982. 24 с.
8. *Калуцков В.Н., Большаков В.А., Сорокин С.Е., Тонконогова Р.Н.* Исследование сфагновых мхов верховых болот в сфере воздействия завода черной металлургии // Бюллетень Почвенного института им. Докучаева. М., 1983. Вып. 35. С. 50 - 52.
9. *Крылова М.Д., Галибин В.А., Крылов Д.П.* Главные темноцветные минералы высокометаморфизованных комплексов. Л.: Недра, 1991. 348 с.
10. *Орлов Д.С., Малинина М.С., Мотузова Г.В. и др.* Химическое загрязнение почв и их охрана. Словарь-справочник. М.: Агропромиздат, 1991. 303 с.
11. *Саев Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др.* Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
12. *Седьмое НА.* Магнетизм микрочастиц из атмосферных выпадений, осадочных горных пород и почв. Автореф. дис.... канд. физ-мат. н. М.: Изд-во МГУ, 1989. 16 с.
13. *Maker VA.* Characterisation of soils by mineral magnetic measurements // Phys. Earth Planet. Inter. 1986. V. 42. № 1 - 2. P. 76 - 92.
14. *Parkpian P., Anderson W.B.* Iron by-product as influenced by selective dissolution techniques, acidification and soil reaction // J. Plant. Nutr. 1988. V. 11. № 6. P. 1321-1331.
15. *Strzyszcz Z.* Ferromagnetic properties of forest soils being under the influence of industrial pollution // Air Pollut. and Forest Decline: Proc. 14 Int. Meet. Spec. Air Pollut. Eff. Forest Ecosyst. 2 - 8 Okt. 1988. V. 1. Birmensdorf. 1989. P. 201 - 207.

Technogeochemical Anomaly Derived from the Cherepovets Metallurgical Plant

Yu. N. Vodianitskiy, V. A. Bol'shakov, S. Ye. Sorokin, and N. M. Fateyeva

Statistical approaches demonstrated the difference in sets of chemical elements when different criteria are applied. In terms of their information capacity for the geochemical anomaly studied the criteria may be arranged in the following sequence: mean arithmetic > magnetitic > variational > exponent. Iron, zinc, nickel, chromium, lead and manganese get accumulated within the zone affected by the metallurgical plant releases. This zone is peculiar not only by the development of a geochemical anomaly, but of a geomagnetic one as well, which is related to fallout of highly magnetic magnetite.