

Ю. Б. Дворецкая

**ВЫЯВЛЕНИЕ АССОЦИАЦИЙ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ
В ЦЕПИ «ИСТОЧНИК ЗАГРЯЗНЕНИЯ – ТЕХНОГЕННЫЙ ПОТОК – ДЕПОНИРУЮЩАЯ
СРЕДА» НА ПРИМЕРЕ АЧИНСКОЙ ГОРОДСКОЙ АГЛОМЕРАЦИИ**

Рассмотрено состояние окружающей среды города Ачинска. Наиболее мощным источником техногенного воздействия является Ачинский глиноземный комбинат (АГК). Факторным анализом выявлены ассоциации химических элементов в основном сырье АГК (уртитах), почвах, снеговом покрове, поверхностных и подземных водах. Установлено, что корреляционные связи химических элементов, выявленные в уртитах, частично сохраняются в техногенных потоках и депонирующих средах.

Длительное и интенсивное развитие промышленного производства и расширение городской черты города Ачинска привело к существенному изменению окружающей среды. Крупнейшие предприятия города: Ачинский глиноземный комбинат (АГК), Ачинский нефтеперерабатывающий завод (АНПЗ) и объединение стройиндустрии составляют мощный промышленный узел. Производство алюминия в целом и производство глинозема в частности является одним из серьезнейших источников техногенного преобразования природной среды. Выбросы в атмосферу и складированные жидкие и твердые отходы глиноземного производства оказывают воздействие на все ее компоненты: атмосферный воздух, почвы, поверхностные и подземные воды.

Для оценки техногенных изменений, происшедших в окружающей среде, в 90-х гг. XX в. было выполнено эколого-геохимическое картирование города Ачинска на основе методических разработок Института минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов (ИМГРЭ) [1] и работы [2]. Для проб брались почвы до глубины 0,1...0,2 м, снеговой покров перед началом снеготаяния, поверхностные и подземные воды. Всего было отобрано 1 900 проб почвы, 340 проб снега, 54 пробы речных вод, обследовано 34 водозабора подземных вод и взята 21 проба для изучения химического состава промышленных стоков АГК.

Пробы поверхностных и подземных вод, а также фильтрат снеговых вод анализировались гидрохимическим методом, почвы, снеговая пыль и сухой остаток воды – атомно-эмиссионным полуквантитативным анализом на 40 элементов.

Обработка геохимической информации проводилась следующими методами:

- вариационной статистики;
- графической обработки данных;
- анализа пространственного распределения химических элементов;
- факторного анализа.

Первые три метода являются традиционными при геоэкологических исследованиях: метод вариационной статистики позволяет определять однородность распределения элементов, рассчитывать средние содержания химических элемен-

тов, максимальные и минимальные значения, стандартное отклонение, коэффициент вариации и встречаемость элементов; графическая обработка применяется для представления результатов статистической обработки данных; анализ пространственного распределения химических элементов используется для построения моноэлементных карт.

Четвертый метод – метод факторного анализа – рассмотрим более подробно. Практически все химические элементы входят в состав различных природных и техногенных соединений или находятся либо в виде самостоятельных минералов, либо в виде изоморфных примесей к порообразующим элементам, образуя геохимические ассоциации. Формирование этих ассоциаций в городской среде происходит в результате сложных геохимических процессов взаимодействия техногенного вещества с природным веществом первичных ландшафтно-почвенных комплексов. В результате этих процессов из первичных природных и техногенных ассоциаций элементов формируются сложные природно-техногенные ассоциации. В районах интенсивного техногенного преобразования природной среды техногенные геохимические ассоциации элементов подавляют природные, играя ведущую роль в компонентах природной среды города. Для изучения корреляционных связей между химическими элементами и выявления природы геохимических ассоциаций и использовался факторный анализ.

Факторный анализ способствует свертыванию информации, получению минимального количества переменных, которые являются линейными комбинациями исходных данных. Математическая модель факторного анализа выражается в формировании из корреляционной матрицы, полученной на основе наблюдаемых данных, нескольких гипотетических переменных, называемых факторами, которые, как считается, сохраняют всю существенную информацию исходных данных [3]. Одним из видов факторного анализа является метод главных факторов, который позволяет не только уменьшить число переменных, но и классифицировать их. Применение факторного анализа для обработки данных по геоэкологии

позволяет изучать корреляционные связи между элементами – индикаторами загрязнения с последующим выявлением причинно-следственных связей между источником загрязнения и компонентами природной среды.

Для проведения факторного анализа использованы данные силикатного анализа макрокомпонентов и рентген-флюорисцентного анализа микрокомпонентов уртитов Кия-Шалтырского месторождения, которые получены при проведении научно-исследовательских работ по изучению золо-

топлатиноносности нефелиновых пород Западной Сибири, проведенных сотрудниками кафедры геологии, минералогии и петрографии (ГМиП) Государственного университета цветных металлов и золота А. М. Сазоновым, С. И. Леонтьевым, Е. А. Звягиной и др. [4].

В результате обработки анализов 348 проб рассчитана корреляционная матрица (табл. 1), статистически значимый коэффициент корреляции r_k при доверительной вероятности 99 % равен 0,18.

Таблица 1

Факторная структура уртитов

Компонент	Фактор							
	1	2	3	4	5	6	7	8
63 %	16 %	8 %	8 %	8 %	6 %	6 %	6 %	5 %
ППП	-0,38	-0,57	-0,09	0,02	0,18	0,00	0,00	-0,09
Al ₂ O ₃	0,73	0,08	0,00	0,07	0,03	0,08	-0,07	0,05
SiO ₂	0,09	0,80	0,02	0,08	0,10	-0,02	-0,06	-0,08
Fe ₂ O ₃	-0,46	0,35	0,19	0,00	-0,05	-0,02	0,02	0,30
CaO	-0,56	-0,30	0,03	-0,14	-0,21	-0,05	0,01	-0,04
Na ₂ O	0,75	0,02	-0,06	0,01	-0,09	0,05	-0,05	0,00
K ₂ O	0,64	0,05	-0,09	0,04	0,24	0,08	0,09	-0,14
MgO	-0,18	0,06	0,04	0,00	0,23	-0,28	-0,07	-0,01
SO ₃	-0,04	0,06	0,26	-0,06	-0,06	-0,05	0,01	-0,02
Ga	-0,01	0,10	0,08	0,77	-0,08	0,01	-0,06	0,09
Rb	0,05	0,00	-0,10	0,74	0,09	0,06	-0,05	-0,17
Mn	-0,09	0,07	0,03	0,07	0,08	-0,02	0,09	0,70
Ni	-0,11	-0,02	0,55	0,02	0,42	-0,19	0,25	0,09
Sr	0,07	0,00	-0,01	0,07	-0,03	0,65	-0,09	-0,01
Cr	0,02	0,03	-0,04	-0,02	0,63	-0,03	0,08	-0,01
Co	0,08	-0,03	0,10	-0,04	0,05	-0,01	0,45	-0,06
Pb	0,13	0,00	-0,07	0,04	0,04	0,28	0,15	-0,29
Cu	-0,03	0,04	0,81	0,03	0,00	0,10	0,09	-0,01
Zn	-0,03	0,01	-0,08	-0,03	-0,01	0,46	0,55	-0,03
As	-0,10	0,03	0,08	-0,04	0,08	-0,12	0,44	0,07
<i>Матрица межфакторных корреляций</i>								
Фактор	1	2	3	4	5	6	7	8
1	1	0,23	-0,15	0,36	-0,16	0,25	0,01	-0,23
2	0,23	1	0,14	0,11	0,12	0,01	0,00	0,17
3	-0,15	0,14	1	-0,05	0,03	-0,04	0,14	0,03
4	0,36	0,11	-0,05	1	-0,02	0,01	0,00	0,18
5	-0,16	0,12	0,03	-0,02	1	-0,02	0,00	0,07
6	0,25	0,01	-0,04	0,01	-0,02	1	-0,26	-0,02
7	0,01	0,00	0,14	0,00	0,00	-0,26	1	0,11
8	-0,23	0,17	0,03	0,18	0,07	-0,02	0,11	1

После вращения факторного пространства доля объясненной дисперсии составила 63 %. Далее производился расчет выделенных восьми факторов с содержательной интерпретацией, представленной ниже.

Фактор 1:

$$F_1 = \frac{(\text{Na}_2\text{O})_{0,75}(\text{Al}_2\text{O}_3)_{0,73}(\text{K}_2\text{O})_{0,64}}{(\text{CaO})_{0,56}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,46}(\text{ППП})_{0,38}(\text{MgO})_{0,18}}$$

Фактор объединяет макрокомпоненты уртитов, доля объясненной дисперсии составляет 16 %. Положительная часть фактора (числитель) объединяет петрогенные компоненты $\text{Na}_2\text{O}-\text{Al}_2\text{O}_3-\text{K}_2\text{O}$, характеризующие состав нефелина – основного минерала уртитов. Отрицательная часть фактора (знаменатель) объединяет CaO , Fe_2O_3 и MgO , являющиеся макрокомпонентами титанавгита, доля которого в уртигах составляет 10...15 %, а также потери при прокаливании (ППП). Кремнезем входит как в состав нефелина, так и титанавгита, и положительно коррелирует со всеми макрокомпонентами, поэтому не может входить ни в числитель, ни в знаменатель фактора, образуя собственный фактор.

$$\text{Фактор 2: } F_2 = \frac{(\text{SiO}_2)_{0,8}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,35}}{(\text{ППП})_{0,57}(\text{CaO})_{0,3}}$$

Как и в предыдущем факторе, здесь выделяются положительная и отрицательная части. Положительная часть состоит из кремнезема и оксида железа, между которыми наблюдается незначительная положительная корреляция ($r_k = 0,15$). Среднее содержание кремнезема в уртигах составляет 39,8 % при колебаниях от 24 до 45,9 %. Повышенное содержание SiO_2 и Fe_2O_3 отмечено в основных вулканитах, скарнах и роговиках. Отрицательную часть фактора составляют потери при прокаливании и CaO . Следует отметить, что потери при прокаливании положительно коррелируют только с CaO . Максимальные значения ППП приурочены к краевым частям уртитового тела, что позволяет связать эти максимумы с гидротермальными процессами. Следовательно, на участках приконтактового скарнирования уртитов и вмещающих пород, представленных известняками, происходит их обогащение летучими компонентами (H_2O , P , F , Cl , S , C).

$$\text{Фактор 3: } F_3 = (\text{Cu})_{0,8}(\text{Ni})_{0,55}(\text{SO}_3)_{0,26}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,19}$$

Данный фактор является сульфидным и объясняет 8 % дисперсии. Насыщенность пород Кия-Шалтырского месторождения сульфидами (5...10 %) объясняется тем, что в процессе отработки уртитового тела вскрыты глубокие (до 150...200 м) горизонты массива, где сульфиды не затронуты процессами выветривания. Наиболее распространенными среди сульфидов являются пирротин, пирит, халькопирит, пентландит и др.

$$\text{Фактор 4: } F_4 = (\text{Ga})_{0,77}(\text{Rb})_{0,74}$$

Доля объясненной дисперсии составляет 8 %. В фактор входят галлий и рубидий, являющиеся элементами-примесью в нефелине [5]. Положи-

тельная связь между данным фактором и фактором 1 подтверждает это.

$$\text{Фактор 5: } F_5 = (\text{Cr})_{0,63}(\text{Ni})_{0,42}(\text{K})_{0,24}(\text{Mg})_{0,23}$$

Ассоциация $\text{Cr}-\text{Ni}-\text{Mg}$ является типичной ассоциацией химических элементов, характерных для ультраосновных щелочных пород. Отрицательная корреляционная связь с фактором макрокомпонентов уртитов указывает на возможное вхождение элементов этой ассоциации в состав титанавгита в виде изоморфной примеси.

Вхождение в фактор калия, положительно коррелирующего с другими элементами ассоциации, указывает на присутствие в приконтактовой зоне уртитового тела слюд: флогопита, биотита и др., в которых хром и никель могут также находиться в виде примесей.

$$\text{Фактор 6: } F_6 = \frac{(\text{Sr})_{0,65}(\text{Zn})_{0,46}(\text{Pb})_{0,28}}{(\text{Mg})_{0,28}}$$

Данный фактор по основному компоненту является стронциевым и объясняет лишь 6 % дисперсии. По данным В. В. Иванова, щелочные породы обладают повышенной стронциеносностью: содержание стронция в щелочно-ультраосновных комплексах достигает 1 625 г/т [6]. Положительная корреляция с первым фактором указывает на вхождение стронция в состав нефелина. Повышенное содержание цинка и свинца также характерно для щелочных пород. Отрицательная часть фактора положительно коррелирует со знаменателем первого фактора, т. е. составляющими титанавгита.

$$\text{Фактор 7: } F_7 = (\text{Zn})_{0,55}(\text{Co})_{0,45}(\text{As})_{0,44}(\text{Ni})_{0,25}(\text{Pb})_{0,15}$$

Фактор можно назвать мышьяковым, так как доля объясненной дисперсии фактора составляет 6 %. К наиболее распространенным арсенидам, встречающимся в породах Кия-Шалтырского месторождения, относятся никелин (NiAs_2) и саффрит (CoAs_2) и др. Для фактора характерна положительная корреляционная связь с сульфидным фактором, указывающая на присутствие сульфидоарсенидов: кобальтина (CoAsS), герсдорфита (NiAsS), арсенипирита (FeAsS) и др. Цинк входит в состав сходного с сульфидами теннантита, имеющего комплексный переменный состав $((\text{Cu}, \text{Fe}, \text{Ag}, \text{Zn}, \text{Hg}, \text{Tl})_{12}(\text{AsSb})_4\text{S}_{13})$.

$$\text{Фактор 8: } F_8 = \frac{(\text{Mn})_{0,7}(\text{Fe}_2\text{O}_3)_{0,3}}{(\text{Pb})_{0,29}}$$

Положительная корреляция фактора с фактором 1 указывает на приуроченность данной ассоциации к приконтактовой зоне уртитового тела, преобразованного метасоматическими процессами. Марганец и железо, скорее всего, находятся в оксидной форме и могут входить в состав ильменита $((\text{Fe}, \text{Mg}, \text{Mn})\text{TiO}_3)$ или магнетита $(\text{FeFe}_2\text{O}_4)$, являющегося одним из основных минералов скарнов.

Следует отметить, что при рассмотрении межфакторных корреляций положительная корреляция между факторами означает положитель-

ную связь между числителями факторов или их знаменателями. Отрицательная межфакторная связь означает положительную корреляцию между числителем одного фактора и знаменателем другого или наоборот.

Анализ матрицы межфакторных корреляций показал, что фактор 1 коррелирует со всеми другими факторами, кроме фактора 7. Выделяется две геохимические ассоциации:

– $Al_2O_3-Na_2O-K_2O-Rb-Ga-Sr-Zn$, которая определяет высокосортные нефелиновые руды;

– $CaO-Fe_2O_3-MgO-SO_3-Ni-Co-Cu-Mn$. По данным А. М. Сазонова [4], повышенное содержание этих элементов характерно для участков приконтактового скарнирования уртитов. Железо, кальций и магний входят в состав главных минералов скарнов, сульфиды железа, никеля и кобальта – в послескарновые образования.

По аналогичной схеме проводились факторный анализ и интерпретация его результатов по почвам, твердой фазе снега, снеговой воде, поверхностным и подземным водам (табл. 2).

Фактор щелочных металлов (Na и K) выявлен во всех исследуемых объектах, поскольку производство глинозема связано с переработкой щелочных пород. При гидроксильном выщелачивании спека, состоящего из уртитов и известняков, происходит образование щелочного (маточного) раствора, который идет на производство содопродуктов. Поступающие на переработку маточные растворы содержат соли Na_2CO_3 , K_2CO_3 , Na_2SO_4 , $NaHCO_3$, NaCl. При его выпаривании возможно молекулярное испарение солей с молекулами воды гидратной оболочки, аналогичное природному испарению с поверхности акваторий в атмосферу [7].

У фактора щелочных металлов в снеговой воде в ассоциацию с калием и натрием входят хло-

рид-ион и гидрокарбонатный ион. Все названные ионы относятся к макрокомпонентам и определяют минерализацию воды. На промышленной площадке АГК в отдельных точках отбора проб минерализация более 1 г/л (слабосоленоватые воды).

Все вышесказанное позволяет считать АГК основным источником выбросов щелочных металлов в окружающую среду и интерпретировать данную ассоциацию как фактор производства содопродуктов (см. рисунок). Пространственно фактор приурочен к промплощадке АГК и вытянут на северо-восток по направлению преобладающего ветра (см. рисунок, а).

Следующий фактор объединяет группу щелочноземельных металлов: Sr и Ba – в снеговых, поверхностных и грунтовых водах; Sr, Ba и Ca – в твердой фазе снега; Sr, Ba, Ca и Mg – в почвах. Данная ассоциация интерпретируется как фактор цементного производства. На момент проведения проб АГК использовал часть белитового шлама для производства цемента. Шлам представляет собой двухкальциевый силикат (Ca_2SiO_4), являющийся отходом глиноземного производства. Известно, что производство цемента отличается сильным пылевыделением, причем диаметр частиц цементной пыли составляет 10 мкм – это грубодисперсная пыль, которая оседает в непосредственной близости от источника выброса. Фактор цементного производства в почвах пространственно приурочен к промплощадке АГК, вытягиваясь в северо-восточном направлении до реки Тептятка (рис. 1, б). В снеговой пыли положительная часть фактора протягивается до реки Салырка. Это указывает на большую чувствительность снегового покрова к фиксации загрязнения, чем чувствительность почвы, являющейся многолетней депонирующей средой.

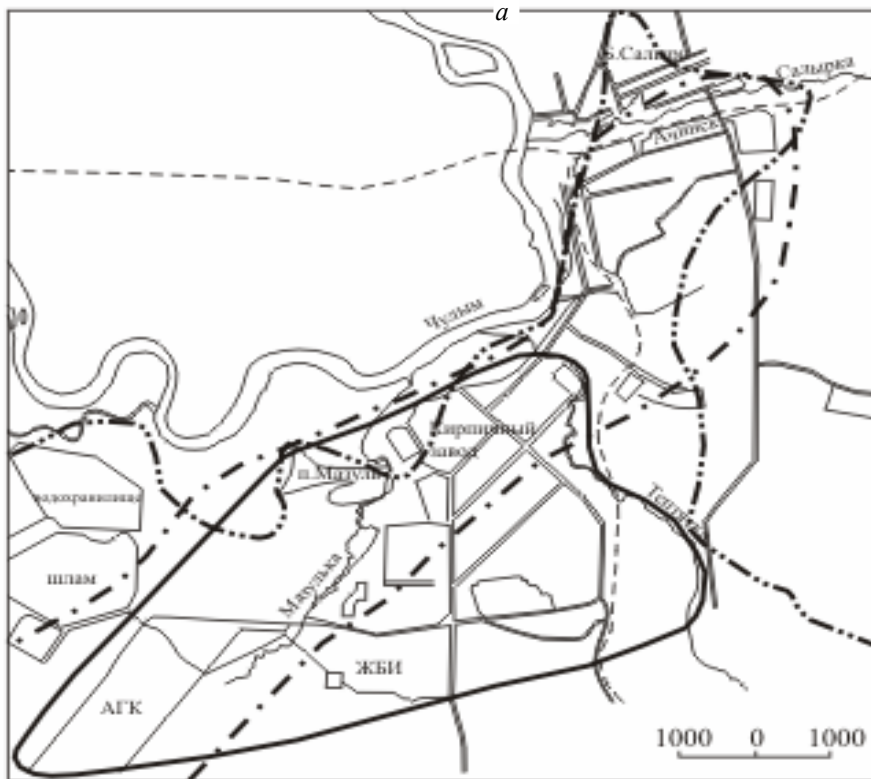
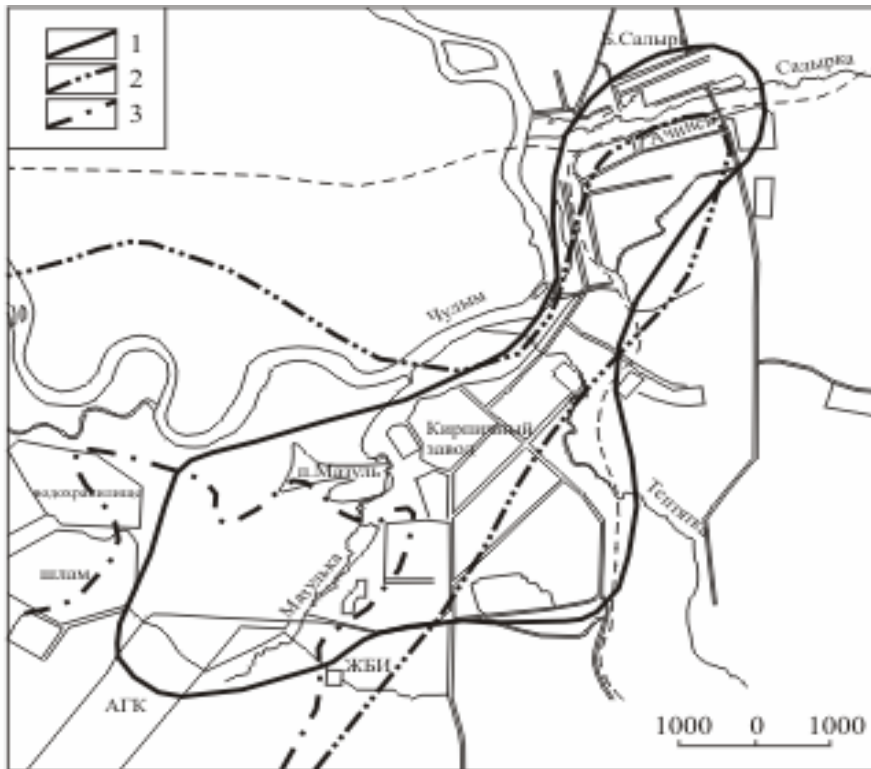
Таблица 2

Ассоциации химических элементов в различных природных средах по результатам факторного анализа

Уртиты	Снег (пыль)	Снег (вода)	Поверхностные и грунтовые воды	Почвы
$Na_2O-Al_2O_3-K_2O$ ----- $CaO-Fe_2O_3-$ $-ППП-MgO$	Na-K	K + Na-M-Cl-HCO ₃	K + Na-M*	Na-K-Li ----- Mg
Sr-Zn-Pb	Sr-Ca-Ba-Al-Mn	Ba-Sr-Pb ----- SO ₄	Ba-Sr-Pb ----- Ca-Ж** -SO ₄ -F	Sr-Ca-Ba-Al- -Mn-Mg-Cd-Be
Cr-Ni-K ₂ O-MgO	Cr-Mo-Fe-Ni	-	Ni-Mo	Cr-Ni-Mo
Ga-Rb	Ga-Li-Pb-V-Ni-Cd	Ga-V-Li-F	-	-
Zn-As-Co-Ni	Co-Mg-Cu-Fe-V-Ni- -Sc-Mn-Ti	-	-	Co-Fe-Cu-V-Ni- -Ti-Sc-Mg-Mn
Cu-Ni-SO ₃ -Fe ₂ O ₃				

* М – минерализация воды.

** Ж – жесткость воды.



Распределение положительных значений фактора производства содопродуктов (а) и фактора цементного производства (б) в разных изучаемых средах: 1 – почвы; 2 – твердая фаза снега; 3 – снеговая вода

В уртиках стронций ассоциирует со свинцом, что наблюдается в снеговой воде, поверхностных и грунтовых водах. В почвах и снеговой пыли данная связь не прослеживается, а в ассоциацию со щелоч-

ноземельными металлами входит алюминий, что также указывает на источник выброса – АГК.

Ассоциация Cr–Ni–Mo интерпретируется неоднозначно. Пространственно фактор во всех

депонирующих средах не имеет ареального распространения. В черте города выделяются небольшие ореолы, что, возможно связано, со следующими источниками выбросов:

– теплоэнергетическими установками. На ряде ТЭС наблюдается обогащение в несколько раз зольных частиц Ni, Cr, Cu, Pb, Mo, Zn, Co, Cd и др. [1; 2];

– автотранспорт. В дизельное топливо для уменьшения в составе отработанных газов сажи вводят металлоорганические соединения на основе Pb, Cu, Ni, Cr (0,02–0,25 %) [2];

– глиноземное производство. По результатам факторного анализа уртитов (см. табл. 1), хром и никель входят в один фактор, что наблюдается и в почвах. Средние содержания Cr, Ni и Mo в почвах незначительно превышают фоновые, однако по результатам снеговой съемки на территории комбината в снеговой воде содержания Cr и Mo значительно выше, чем на более удаленных от АГК участках. В снеговом осадке и почвах, наоборот, содержание этих элементов возрастает по мере удаления от глиноземного комбината. Следовательно, можно предположить, что АГК выбрасывает хром и молибден в растворимых формах, а в снеге и почвах вблизи комбината создаются необходимые для растворения этих элементов щелочные условия (pH > 8). Поэтому хром и молибден в почвах не накапливаются.

Как отмечалось выше, галлий и рубидий входят в состав уртитов в виде примеси. Присутствие в снеге галлия, являющегося геохимически схожим с алюминием, указывает на глиноземное производство как основной источник выброса данного элемента. При этом снеговой покров является более чутким индикатором загрязнения, чем почвы, которые не фиксируют Ga. Возможно, это связано с низкой чувствительностью атомно-эмиссионного анализа.

Ассоциация Co–Mg–Cu–Fe–V–Ni–Sc–Mn–Ni, выявленная в снеговой пыли, по составу полностью совпадает с таковой в почвах. Co, Ni, Fe, Mn, Cu входят в состав уртитов, поэтому АГК

может являться источником поступления этих элементов в окружающую среду.

Таким образом, проведенные исследования позволили выявить ассоциации элементов-загрязнителей в различных природных средах. Сопоставление результатов факторного анализа уртитов, почв, снегового покрова, поверхностных и подземных вод показало, что корреляционные связи, выявленные в уртитах, частично сохраняются и прослеживаются в техногенных потоках и депонирующих средах. Следует отметить, что при проведении и интерпретации комплексных геоэкологических исследований анализ сырья является необходимым условием. Выделение реперных элементов-индикаторов позволяет идентифицировать источник их поступления в окружающую среду.

Библиографический список

1. Методические рекомендации по геохимической оценке загрязнения территорий городов химическими элементами / Ин-т минералогии, геохимии и кристаллохимии редких элементов. М., 1982. 112 с.
2. Геохимия окружающей среды / Ю. Е. Саэт, Б. А. Ревич, Е. П. Янмн и др. – М. : Недра, 1990. 335 с.
3. Геологический факторный анализ / К. Г. Йереског, Д. И. Клован, Р. А. Реймент. Л. : Недра. Ленингр. отд-ние, 1980. 223 с.
4. Геология и золотоплатиноносность нефелиновых пород Западной Сибири / А. М. Сазонов, С. И. Леонтьев, О. М. Гринев и др. Томск, 2000. 248 с.
5. Иванов, В. В. Экологическая геохимия элементов : справ. : в 3 кн. / В. В. Иванов. М. : Недра, 1996. Кн. 3. 153 с.
6. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов : справ. : в 3 кн. / В. В. Иванов. М. : Недра, 1994. Кн. 1. 304 с.
7. Алекин, О. А. Основы гидрохимии / О. А. Алекин. Л. : Гидрометеиздат, 1970. 444 с.

U. B. Dvoretzkaya

DETECTION OF CHEMICAL ELEMENTS ASSOCIATIONS IN THE «CONTAMINATION SOURCE – TECHNOLOGIC FLOW – DEPOSIT ENVIRONMENT» CHAIN ON THE EXAMPLE OF ACHINSK TOWN AGGLOMERATION

The environmental situation in Achinsk is considered. Achinsk Alumina Combine (AAC) is the most powerful source of technologic influence. Chemical elements associations in the AAC main raw material (urtites), soils, covers of snow, surface and underground waters were detected by the factor analysis. It is determined that correlation connections of chemical elements in urtites partially retain in technologic flows and deposit environments.