

ОЦЕНКА ТЕСНОТЫ СВЯЗИ ВАЛОВЫХ СОДЕРЖАНИЙ ЭЛЕМЕНТОВ
В СТАНДАРТНЫХ ОБРАЗЦАХ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ

Г.А. Ступакова¹, к.б.н., А.А. Лапушкина^{1,2}, к.б.н., Е.Э. Игнатьева¹, Т.И. Щиплецова¹,
Д.К. Митрофанов¹, Е.Ю. Ветрова¹

¹ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт имени Д.Н. Прянишникова
(ФГБНУ «ВНИИ агрохимии»). 127434, г. Москва, ул. Прянишникова, д.31А

²Российский государственный аграрный университет –
МСХА имени К.А. Тимирязева (РГАУ-МСХА) 127550, г. Москва, ул. Тимирязевская, 49.

Работа выполнена по госзаданию № FGWR -2021-0004

Представлены результаты по содержанию валовых форм ряда элементов (Be, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Th, U) в стандартных образцах (СО) дерново-подзолистой почвы, отобранных в разных почвенно-климатических зонах с 1978 по 2022 г. Оценены коэффициенты прямолинейной и криволинейной корреляции между парами элементов. Все достоверные коэффициенты корреляции имеют положительно направленную связь, т.е. с увеличением содержания одного элемента растёт концентрация другого. Железо является элементом с самым большим количеством сильных взаимосвязей с другими элементами (16 пар из 20). Выявлена сильная взаимосвязь между содержанием V и Cr ($r=0,99$), Mo и Pb ($r=0,92$), Mo и Cr ($r=0,91$), Tl и Pb ($r=0,92$).

Ключевые слова: стандартные образцы, валовые формы, коэффициент корреляции, теснота связи, дерново-подзолистая почва

Для цитирования: Ступакова Г.А., Лапушкина А.А., Игнатьева Е.Э., Щиплецова Т.И., Митрофанов Д.К., Ветрова Е.Ю. Оценка тесноты связи валовых содержаний элементов в стандартных образцах дерново-подзолистой почвы// Плодородие. – 2023. – №4. – С. 41-45. DOI: 10.25680/S19948603.2023.133.10.

Существует достаточно много данных о природном уровне общего содержания тяжелых металлов в разных типах почв России [1]. Кроме того, установлены особенности регионального фоновое содержания многих элементов, а также выявлены закономерности изменения их количества в зависимости от гранулометрического состава, гумусированности почв, реакции среды, содержания элементов в почвообразующих породах и других факторов [2].

При агроэкологическом мониторинге разных типов почв в РФ принято нормирование содержания разных форм (валовых и подвижных) тяжелых металлов с использованием их предельно-допустимых концентраций (ПДК). В некоторых случаях за ПДК принято самое высокое содержание металлов, наблюдаемое в обычных антропогенных почвах, в других – содержание, являющееся предельным по фитотоксичности. В большинстве случаев для тяжелых металлов предложены ПДК, превосходящие верхнюю норму в несколько раз [3].

Несмотря на большое количество нормативов валовых и подвижных форм тяжелых металлов для оценки экологического состояния почв, в нашей стране не нормируется содержание ряда элементов, таких как Ag, B, Ba, Be, Cl, Cr, F, Fe, I [3].

СО состава почв, разрабатываемые в ФГБНУ «ВНИИ агрохимии», аттестованы на показатели плодородия (агрохимические показатели) [4], кислоторастворимые и подвижные формы металлов [5]. Для некоторых агрохимических, почвенных и геологических изысканий важно определять и валовые формы веществ [6]. И хотя при оценке состояния загрязнения почв общее содержание

химических элементов является показателем, менее информативным, чем содержание подвижных форм, по валовому содержанию элементов в почве можно оценить потенциальное плодородие.

Поэтому необходимо более глубокое изучение дерново-подзолистых почв разного гранулометрического состава, рекомендуемых для использования в качестве стандартных образцов.

Цель исследований – расширить сведения о химическом составе СО дерново-подзолистых почв на ряд элементов, выявить и оценить тесноту взаимосвязи между содержанием в них валовых форм отдельных элементов.

Методика. Исследования проведены на 26 СО дерново-подзолистой почвы разного гранулометрического состава (супесчаной, легкосуглинистой, среднесуглинистой, тяжелосуглинистой), отобранных в разных почвенно-климатических зонах с 1978 по 2022 г. Все СО имеют статус Государственных, подготовлены по одной методике [7], аттестованы на агрохимические показатели, кислоторастворимые и подвижные формы металлов, хранились в одинаковых условиях. Во всех СО проанализированы валовые содержания 21 элемента: Be, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Th, U. В качестве метода анализа выбрана «Методика выполнения измерений массовой доли элементов в твердых минеральных объектах методом масспектрометрии с индуктивно связанной плазмой» ФР 1.31.2009.06787. Навеска почвенной пробы массой $1,0 \pm 0,0001$ г обрабатывалась 10 см^3 «царской водки» (смесь HNO_3 конц и HCl конц в соотношении 3:1), 3 см^3 HClO_4 и 3 см^3 HF . После чего проводили разложение материала в микроволновой печи. По

завершении анализа пробы переносили в полипропиленовые мерные колбы на 100 см³ и деионизированной водой доводили до метки. Через сутки после отстаивания измеряли содержание валовых форм ряда элементов.

Результаты и их обсуждение. Результаты определения минерального состава СО дерново-подзолистой почвы представлены в таблице 1. Содержание валовых форм всех изучаемых элементов в СО дерново-подзолистой почвы, отобранных в разных регионах, значительно варьирует, в некоторых случаях в десятки раз (медь, хром, марганец). Такой широкий диапазон распределения элементов обусловлен влиянием как разных почвенно-климатических условий, так и разным минералогическим составом материнских пород и прочими условиями [8].

1. Валовое содержание элементов в стандартных образцах дерново-подзолистой почвы, мг/кг

Элемент	Диапазон содержания в СО	ПДК/ОДК	Фоновое значение	По литературным данным
Be 9	0,11-2,44	-		
V 51	35,2-159,0	150/		100
Cr 52	4,32-86,32	-		100
Mn 55	60,4-2015,9	1500/	814-1355	50-4000
Fe 57	2341,1-34814,1	-		
Co 59	1,09-22,04	-	3-10	50
Ni 60	1,70-38,92	/20-80	6-30	50-100
Cu 65	0,04-15,57		8-15	10-20
Zn 66	10,1-101,2	/55-220	28-45	29-34
As 75	15,42-56,16	/2-10	1,5-2,2	2-50
Se 78	0,49-2,95	-	0,032-0,157	0,165-0,69
Sr 88	8,7-104,2	-		-
Mo 98	0,10-1,88	-		5-10
Ag 107	0,09-0,26	2,1/	0,05-0,10	
Cd 114	0,06-0,43	/0,5-2,0	0,05-0,12	2-5
Sb 121	0,09-1,15	4,5/		
Ba 137	94,9-287,0	-		
Tl 205	0,04-0,62			
Pb 208	3,69-28,16	/30-130	6-15	100
Th 232	1,54-10,04			
U 238	0,18-2,49			

* Мотузова Г.В. Экологический мониторинг почв / Г.В. Мотузова, О.С. Безуглова. – М.: Академический Проект; Гаудеамус, 2007. – 237 с.

Сопоставление содержания исследуемых валовых форм элементов с их фоновыми значениями и существующими на сегодняшний день нормативами (см. табл. 1) в СО дерново-подзолистой почвы говорит о том, что в ряде случаев существует несоответствие между ПДК и фоновыми значениями. Поскольку методика отбора образцов при разработке СО состава почвы [7] предусматривает, что все образцы отбирались в местах, где не применяли в последние годы минеральные удобрения и средства защиты. Можно предположить, что содержание определяемых элементов является фоновым значением, отражающим естественное плодородие дерново-подзолистой почвы данного места отбора. Фоновые значения марганца, мышьяка и ванадия в дерново-подзолистых почвах превышает в ряде случаев ПДК, что согласуется с литературными данными [1]. Интерес

представляют данные по валовому составу таких элементов, как хром, железо, серебро, барий и бериллий, которые не нормируются в нашей стране. Высоким является содержание железа (34814,1 мг/кг), мышьяка (15,42-56,16), марганца (до 2016) и цинка (до 101 мг/кг).

Для лучшего понимания взаимосвязи элементов по их содержанию в почве были проанализированы полученные коэффициенты прямолинейной и криволинейной корреляции между парами элементов. Связь считается сильной, если $r > 0,70$ или $r < -0,70$, средней, если $0,30 < r < 0,60$ (аналогично для $-0,30 > r > -0,60$), и слабой, когда $-0,30 < r < 0,30$. Чем больше коэффициент корреляции, тем теснее взаимосвязь между парой значений, при этом максимальное и минимальное значения соответствуют 1,00 и -1,00 (по Пирсону).

Не всегда низкий коэффициент прямолинейной корреляции свидетельствует об отсутствии связи между парой. Иногда зависимость изменения одного показателя от другого не имеет четкой направленности, что при расчёте коэффициента корреляции стандартным методом может привести к некорректным выводам о взаимосвязи. Поэтому в некоторых случаях при наличии низких или средних по тесноте связей, необходим расчёт криволинейной корреляции.

Для данного метода расчёта корреляции, считающейся более гибкой для описания тесноты связи, проводилось ранжирование ряда данных по возрастанию одного элемента и изменению порядка значений второго элемента. Затем данные первого элемента разбивали на смысловые группы (не менее 4-х и не более 7-ми) и производили расчёт криволинейного коэффициента корреляции (η). Достоверным его можно считать если $F_{\text{факт}} > F_{\text{теор}}$, при этом такая связь будет криволинейной. Диапазон возможных значений $0 < \eta < 1$ [9].

Было рассчитано 200 коэффициентов прямолинейной корреляции (для пар элементов они являются одинаковыми, например, Ba-Ber = 0,93, тогда и Be-Ba = 0,93) и 400 коэффициентов криволинейной корреляции (здесь такое правило не соблюдается). Представить их в виде сводной таблицы, по аналогии с предыдущими статьями по данной тематике [10, 11], не представляется возможным. В связи с этим было принято решение о группировке коэффициентов в определённые диапазоны с близкими значениями.

При рассмотрении значений прямолинейной корреляции между парами элементов связь была преимущественно положительна, из 200 значений r только медь имеет отрицательные показания, при этом теснота этих связей оценивается как слабая, например у пары Cu и As ($r = -0,14$), Cu с Se ($r = -0,21$), Cu с Mo ($r = -0,06$). Такие маленькие коэффициенты корреляции не могут достоверно охарактеризовать направленность связи.

В таблице 2 показано количество коэффициентов прямолинейной корреляции, разных по силе связи. В первой строке представлено число пар с сильной теснотой, во второй – со средней, в третьей – со слабой.

2. Количество пар элементов с разной теснотой связи

Fe	Zn	V	Cr	Ba	Tl	Be	Ni	Pb	Ag	Sb	Mo	Se	Sr	Co	Th	U	Cd	Mn	Cu	As
16	15	14	14	14	14	12	12	12	10	10	9	8	8	6	6	6	1	0	0	0
Cd	Mn	Co	As	Th	Sr	U	Se	Ag	Sb	Ni	Mo	Be	Pb	V	Mn	Ba	Zn	Fe	Cu	Tl
17	15	13	13	13	11	11	10	9	9	7	7	6	6	5	5	5	4	3	3	2
Cu	As	Mo	Mn	Tl	U	Be	Se	Cd	Pb	V	Cr	Fe	Co	Ni	Zn	Sr	Ag	Sb	Ba	Th
17	7	5	4	4	3	2	2	2	2	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

Элементом с самым большим количеством сильных связей (см. табл. 2) с другими элементами является железо (16 пар из 20) в силу своей способности образовывать различные оксиды и гидроксиды с металлами [12]. Кроме того, оно является четвертым по распространённости химическим элементов в земной коре [13].

Медь имеет 17 пар связей, но они слабые. Только с марганцем (Mn), кобальтом (Co) и торием (Th) у меди

(Cu) установилась средней тесноты связь (табл. 2 и 3). Более детальное представление, какие пары образуют те или иные связи дают данные таблицы 3.

Для каждого элемента представлено 3 группы пар с оставшимися элементами, при этом внизу указаны диапазоны прямолинейных коэффициентов корреляции, характерных для данных категорий.

3. Группировка пар элементов по тесноте связи

Элемент	Сильная связь	Средняя связь	Слабая связь	r	
				Max	Min
Be9	V,Cr,Fe,Ni,Zn, Sr,Ag,Ba,Tl,Pb,Th,U r (0,72-0,93)	Co,As,Se,Mo,Cd,Sb r (0,34-0,67)	Cu,Mn r (0,26-0,29)	Ba r (0,93)	Cu r (0,26)
V51	Be,Cr,Fe,Co,Ni,Zn, Se,Sr,Mo,Ag,Sb,Ba,Tl,Pb r (0,72-0,99)	Mn,As,Cd,Th,U r (0,36-0,66)	Cu r (0,18)	Cr r (0,99)	Cu r (0,18)
Cr52	Be,V,Fe,Co,Ni,Zn,Se, Sr,Mo,Ag,Sb,Ba,Tl,Pb r (0,76-0,99)	Mn,As,Cd,Th,U r (0,38-0,70)	Cu r (0,22)	V r (0,99)	Cu (0,22)
Mn55	-	V,Cr,Fe,Co,Ni,Cu,Zn, As,Sr,Ag,Cd,Sb,Ba,Pb,Th r (0,31-0,65)	Be,Se,Mo,Tl,U r (0,04-0,29)	Co r (0,65)	Cu r (0,04)
Fe57	Be,V,Cr,Co,Ni,Zn, Se,Sr,Mo,Ag,Sb,Ba,Tl,Pb,Th,U r (0,77-0,96)	Mn,As,Cd r (0,34-0,47)	Cu r (0,29)	Cr r (0,96)	Cu r (0,29)
Co59	V,Cr,Fe,Ni,Zn,Ba r (0,71-0,80)	Be,Mn,Cu,Se,Sr,Mo,Ag,Cd,Sb, Tl,Pb,Th,U r (0,38-0,69)	As r (0,22)	Fe r (0,80)	As r (0,22)
Ni60	Be,V,Cr,Fe,Co,Zn, Sr,Mo,Sb,Ba,Tl,Pb r (0,72-0,94)	Be,Mn,Cu,As,Se,Ag, Cd,Th,U r (0,45-0,70)	Cu r (0,25)	Cr r (0,94)	Cu r (0,25)
Cu65	-	Mn,Co,Th r (0,44-0,59)	Be,V,Cr,Fe,Ni, Zn,As,Se,Sr,Mo,Ag,Cd,Sb, Ba,Tl,Pb,U r (-0,06-0,30)	Co r (0,59)	Mo r (-0,06)
Zn66	Be,V,Cr,Fe,Co,Ni, Se,Sr,Mo,Ag,Cd,Sb, Ba,Tl,Pb r (0,71-0,91)	Mn,As,Th,U r (0,47-0,68)	Cu r (0,12)	Fe r (0,91)	Cu r (0,12)
As75	-	Be,V,Cr,Mn,Fe,Ni,Zn, Se,Sr, Ag,Cd,Sb,Ba r (0,33-0,60)	Co,Cu,Mo,Tl,Pb,Th,U r (0,12-0,30)	Cd r (0,60)	U r (0,12)
Se78	V,Cr,Fe,Zn,Mo,Sb,Tl,Pb r (0,72-0,93)	Be,Co,Ni,As,Sr,Ag,Cd,Ba,Th,U r (0,35-0,70)	Mn, Cu r (-0,21-0,04)	Mo r(0,93)	Mn r(0,04)
Sr88	Be,V,Cr,Fe,Ni,Zn, Ag,Ba r (0,73-0,84)	Mn,Co,As,Se,Mo,Cd, Sb,Tl,Pb,Th,U r (0,40-0,69)	Cu r (0,27)	Ag r(0,84)	Cu r (0,27)
Mo98	V,Cr,Fe,Ni,Zn,Se, Sb,Tl,Pb r (0,74-0,93)	Be,Co,Sr,Ag,Ba,Th,U r (0,54-0,66)	Mn,Cu,As,Cd r (-0,06-0,29)	V,Se r(0,94)	Cu r(-0,06)
Ag107	Be,V,Cr,Fe,Zn,Sr, Ba,Tl,Th,U r (0,72-0,89)	Mn,Co,Ni,As,Se,MoCd,Sb,Pb r (0,40-0,70)	Cu r (0,25)	Be r(0,89)	Cu r (0,25)
Cd114	Zn r(0,71)	Be,V,Cr,Mn,Fe,Co,Ni,As,Se,Sr,Ag, Sb,Ba,Tl, Pb,Th,U r (0,32-0,63)	Cu,Mo r (0,15-0,29)	Zn r(0,71)	Cu r (0,15)
Sb121	V,Cr,Fe,Ni,Zn,Se,Mo Ba,Tl,Pb r (0,74-0,91)	Be,Mn,Co,As,Sr,Ag, Cd,Th,U r (0,31-0,65)	Cu r (0,05)	Pb r(0,91)	Cu r (0,05)
Ba137	Be,V,Cr,Fe,Co,Ni,Zn,Sr,Ag,Sb,T l,Pb,Th,U r (0,70-0,93)	Mn,As,Se,Mo,Cd r (0,38-0,66)	Cu r (0,29)	Be r(0,93)	Cu r (0,29)
Tl205	Be,V,Cr,Fe,Ni,Zn, Se,Mo,Ag,Sb,Ba, Pb,Th,U r (0,72-0,92)	Co,Sr,Cd r (0,43-0,63)	Mn,Cu,As r (0,07-0,28)	Be,Pb r(0,92)	Cu r (0,07)
Pb208	Be,V,Cr,Fe,Ni,Zn, Se,Mo,Sb,Ba,Tl,Th r (0,75-0,93)	Mn,Co,Sr,Ag,Cd,U r (0,31-0,68)	Cu,As r (0,20-0,30)	Fe r (0,93)	Cu r (0,20)
Th232	Be,Fe,Ag,Tl,Pb,U r (0,73-0,84)	V,Cr,Mn,Co,Ni,Cu,Zn, Se,Sr,Mo,Cd,Sb,Ba r (0,32-0,70)	As r (0,25)	U r (0,84)	As r (0,25)
U238	Be,Fe,Ag,Ba,Tl,Th r (0,72-0,88)	V,Cr,Co,Ni,Zn, Se,Sr,Mo,Cd,Sb,Pb r (0,39-0,70)	Mn,Cu,As r (0,12-0,30)	Ag r(0,88)	As r (0,12)

Следует отметить, что не все полученные коэффициенты корреляции можно объяснить, так как сильная связь не всегда предполагает действительную взаимозависимость между показателями.

Согласно данным таблицы 3, самым высоким коэффициентом корреляции обладает пара хром и ванадий: $r = 0,99$. Так же сильной теснотой связи характеризуется молибден со свинцом (0,92) и хромом (0,91). Свинец имеет много сильных связей. Такими примерами могут стать пары с молибденом (0,92) или хромом (0,91). Высокие корреляционные коэффициенты таллия со свинцом (0,92), цинком (0,82) и серебром (0,80).

Следует отметить, что, несмотря на широкое распространение в природе, медь не образовывала ни с одним из представленных элементов сильную связь. Максимальный коэффициент корреляции отмечается у меди с кобальтом: $r = 0,59$, что характеризуется как средняя по тесноте связь. В основном, в представленных образцах коэффициент прямолинейной корреляции был в пределах $r = -0,06 \dots -0,30$. Вероятно, это может объясняться тем, что медь не только имеет свойство связываться с органическим веществом почвы, но и активно поглощаться глинистым минералом (монтмориллонитом), широко распространённым в зонах преобладания дерново-подзолистых почв [13].

Для мышьяка элементом с наибольшей теснотой связи стал кадмий ($r = 0,60$), для марганца – кобальт ($r = 0,65$).

Для пары стронция с барием характерен коэффициент корреляции 0,78. Возможно, это объясняется схожестью их химических свойств и функциями в природных процессах [13].

Несмотря на то, что геохимические свойства серебра похожи на свойства меди [13], коэффициент прямолинейной корреляции составляет всего 0,25, что

свидетельствует об отсутствии какой-либо взаимосвязи в образцах дерново-подзолистой почвы.

Кадмий имеет с цинком довольно сильную связь ($r = 0,71$), что может объясняться сходством химических свойств этих двух металлов. С химической точки зрения металлический кадмий во многом напоминает цинк, который вытесняет кадмий из растворов его солей [13].

Барий по химическим свойствам сходен со стронцием, превосходя его по активности, при этом теснота их связи оценивается как сильно положительная ($r = 0,78$) [13].

Свинец имеет много сильных связей. Такими примерами могут стать пары с молибденом (0,92) или хромом (0,91). Есть сведения, показывающие, что свинец может связывать анионы данных металлов с образованием молибдата свинца ($PbMoO_4$) и хромата свинца ($PbCrO_4$) [14]. Для пар кобальта с никелем, цинком и никеля с цинком $r = 0,78$; 0,71; 0,88 соответственно. Возможно такие коэффициенты корреляции свидетельствуют о том, что данные элементы входят в состав распространённых минералов, например в роговую обманку, биотит, авгит [15].

Коэффициенты криволинейной корреляции не все оказались существенными по сравнению с традиционными коэффициентами. В таблице 4 указаны лишь те коэффициенты корреляции (r , η), где фактический критерий Фишера оказался больше теоретического значения и криволинейная связь характеризуется как средняя и сильная. Для остальных пар элементов оба коэффициента были близки и характеризовали высокую корреляцию.

Рассмотрим количество пар элементов, имеющих достоверную криволинейную корреляцию:

Mo – 13, Sb – 13, V – 11, Cr – 10, As – 9, Pb – 8, Fe – 7, Se – 5, Ag – 5, Cd – 5, Co – 3, Zn – 3, U – 3, Ni – 2, Tl – 2, Th – 2, Be – 1, Cu – 1, Sr – 1, Ba – 1, Mn – 0.

4. Сравнение значений коэффициентов прямолинейной и криволинейной корреляции в СО

	Be-As	Cu-Mn	Sr-Cu	Tl-Cu	U-Se	U-Pb	V-Cu	V-Cd	V-Th
r	0,34	0,44	0,27	0,07	0,55	0,68	0,18	0,44	0,66
η	0,76	0,78	0,69	0,80	0,82	0,83	0,63	0,74	0,80
Ff	4,25	4,10	2,95	6,77	4,44	2,66	2,98	4,04	2,97
Ft	2,62	2,78	2,62	2,62	2,62	2,62	2,78	2,78	2,78
	V-U	Co-Tl	Se-Be	Se-Ag	Se-Cd	Cr-Th	Cd-Ba	Cd-Tl	Cd-U
r	0,66	0,59	0,65	0,54	0,35	0,69	0,63	0,43	0,39
η	0,81	0,86	0,83	0,79	0,70	0,85	0,88	0,88	0,83
Ff	3,06	5,34	3,24	3,54	2,82	3,49	6,56	10,28	6,38
Ft	2,78	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62
	Cd-Ni	Zn-U	Fe-Cu	Mo-Be	Mo-Co	Mo-Cu	Mo-Sr	Mo-Ag	Mo-Cd
r	0,57	0,68	0,29	0,65	0,55	-0,06	0,54	0,55	0,29
η	0,84	0,83	0,75	0,88	0,75	0,76	0,87	0,80	0,70
Ff	4,80	3,41	4,18	7,47	2,93	6,59	9,33	4,67	3,93
Ft	2,62	2,78	2,62	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78	2,78
	Mo-Ba	Mo-U	Ag-As	Ag-Pb	Sb-Be	Sb-Cu	Sb-Sr	Sb-Ag	Sb-Cd
r	0,66	0,56	0,46	0,68	0,65	0,05	0,50	0,48	0,32
η	0,86	0,83	0,83	0,83	0,85	0,71	0,78	0,84	0,81
Ff	5,56	5,83	5,60	2,82	3,99	3,80	3,44	5,94	6,12
Ft	2,78	2,78	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62
	As-Be	As-V	As-Cr	As-Fe	As-Ni	As-Zn	As-Mo	As-Sb	As-Ba
r	0,34	0,36	0,38	0,34	0,45	0,56	0,25	0,33	0,38
η	0,69	0,76	0,76	0,71	0,84	0,77	0,68	0,72	0,70
Ff	2,71	4,01	3,81	3,05	6,40	2,69	2,88	3,17	2,63
Ft	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62
	Sb-Th	Sb-U	Th-Se	Pb-Cu	Pb-As	Pb-Sr	Pb-Ag	Pb-Cd	Pb-U
r	0,52	0,39	0,49	0,20	0,30	0,59	0,68	0,35	0,68
η	0,83	0,74	0,76	0,80	0,69	0,82	0,82	0,78	0,87
Ff	4,93	3,31	3,11	6,36	2,80	3,63	2,62	4,75	4,60
Ft	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62	2,62

Исходя из представленных данных, для нескольких пар теснота взаимосвязи элементов существенно изменяется и переходит из категории «слабая» в категорию «средняя» или «сильная». Ярким примером этого может служить пара Ti-Cu – расчёт прямолинейного коэффициента корреляции указывает на слабую связь ($r = 0,07$), а при нахождении криволинейного коэффициента корреляции – на сильную ($\eta = 0,80$). Другая пара вообще меняет направленность связи: Mo-Cu для прямолинейной зависимости имеет $r = -0,06$, а $\eta = 0,76$. И таких пар достаточное количество. Если принять за 100% общее количество коэффициентов корреляции, то 26% пар имеют достоверную криволинейную связь, которая повышает тесноту взаимодействия элементов.

Таким образом, зависимости изменения одного показателя почвы от другого позволяют найти пути более эффективного использования плодородия дерново-подзолистой почвы, выявить особенности свойств почвы в агрономическом отношении.

Выводы. 1. Все достоверные коэффициенты корреляции имеют положительно направленную связь, т.е. с увеличением содержания одного элемента растёт концентрация другого.

2. Железо является элементом с самым большим количеством сильных взаимосвязей с другими элементами (17 пар из 20) в силу своей способности образовывать различные оксиды и гидроксиды с металлами. Медь, как и железо, имеет 17 пар связей, но они слабые.

3. Из представленного набора всего 1 пара ванадий-хром (V-Cr) имеет коэффициент прямолинейной корреляции 0,99, что говорит о сильной связи по содержанию между этими элементами

4. Сильной теснотой связи характеризуется молибден со свинцом (0,92) и хромом (0,91). Высокие корреляционные коэффициенты у таллия со свинцом (0,92), цинком (0,82) и селеном (0,80).

Литература

1. Васин Д.К. Современные подходы к нормированию содержания тяжелых металлов в почве // Архивариус. – 2021. – Т.7(57). – С. 8–10.

2. Чернова О.В. Допустимые и фоновые концентрации загрязняющих веществ в экологическом нормировании (тяжелые металлы и другие химические элементы) / О.В. Чернова, О.В. Бекецкая // Почвоведение. – 2011. – № 9. – С. 1102–1113.

3. Семенов И.Н. Международные системы нормирования содержания химических элементов в почвах: принципы и методы (обзор) / И.Н. Семенов, Т.В. Королева // Почвоведение. – 2019. – №10. – С.1259–1268.

4. Ступакова Г.А. Разработка стандартного образца черноземной почвы, аттестованного на показатели плодородия / Г.А. Ступакова, Е.Э. Игнатьева, Т.И. Щиплецова, Д.К. Митрофанов // Стандартные образцы. – 2019. – Т.15. – №4. – С.33–40.

5. Ступакова Г.А. Актуальные проблемы метрологического обеспечения испытаний техногенно загрязненных почв / Г.А. Ступакова, Е.Э. Игнатьева, К.Г. Панкратова, Т.И. Щиплецова, Д.К. Митрофанов // Актуальные проблемы почвоведения, экологии и земледелия. Сборник докладов международной научно-практической конференции Курского отделения МОО «Общество почвоведов имени В.В. Докучаева». – 2018. – С.433–437.

6. Васильева И.Е. Стандартные образцы почв для исследований в агрохимии и геохимии: назначение, сходство и отличие / И.Е. Васильева, Е.В. Шабанова, Г.А. Ступакова, Е.В. Канева, А.А. Шакирова, Е.Э. Игнатьева // Плодородие. – 2023. – №2. – С.47–55.

7. Методические указания по изготовлению, исследованию и аттестации стандартных образцов состава почв / Под ред. академика РАН В.Г. Сычева. – М.: ВНИИА, 2018. – 56 с.

8. Водяницкий Ю.Н. Нормативы содержания тяжелых металлов и металлоидов в почвах // Почвоведение. – 2012. – №3. – С. 368–375.

9. Лакин Г.Ф. Биометрия: Учебное пособие для биологических специальностей вузов. Изд. 4-е, переработанное и дополненное. – М.: Высшая школа, 1990. – 352 с.

10. Ступакова Г.А. Выявление корреляционной зависимости между показателями плодородия в стандартных образцах дерново-подзолистой почвы разного гранулометрического состава / Г.А. Ступакова, А.А. Лапушкина, Е.Э. Игнатьева, Е.Ю. Ветрова // Плодородие. – 2022. – №4. – С. 45–49.

11. Ступакова Г.А. Вариативность содержания показателей плодородия в стандартных образцах различных типов почв / Г.А. Ступакова, А.А. Лапушкина, Т.И. Щиплецова, Д.К. Митрофанов, О.В. Холяева // Плодородие – 2022. – №5. – С.11–16.

12. Водяницкий Ю.Н. Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах / Ю.Н. Водяницкий, В.В. Добровольский. – М.: Почвенный институт им. Докучаева, 1998. – 216 с.

13. Шеуджен А.Х. Агробиогеохимия. Изд. 2-е, переработанное и дополненное. – Краснодар: КубГАУ, 2010. – 877 с.

14. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях – Ленинград: Агропромиздат: Ленинградское отделение, 1987. – 140 с.

15. Самофалова И.А. Химический состав почв и почвообразующих пород: учебное пособие. – М-во с.-х. РФ, ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА». – Пермь: Изд-во ФГОУ ВПО «Пермская ГСХА», 2009. – 132 с.

ASSESSMENT OF THE TIGHTNESS OF RELATIONSHIP OF GROSS CONTENTS OF ELEMENTS IN STANDARD SAMPLES OF SODDY-PODZOL SOIL

G.A. Stupakova¹, Ph.D., A.A. Lapushkina^{1,2}, Ph.D., E.E. Ignatieva¹, T.I. Shchipletsova¹, D.K. Mitrofanov¹, E.Yu. Vetrova¹

¹FGBNU All-Russian Research Institute named after D.N. Pryanishnikova (FGBNU "VNI Agrokhemistry"). 127550, Moscow, Pryanishnikova st., 31A

²Russian State Agrarian University –

Moscow Agricultural Academy named after K.A. Timiryazev (RGU-MSHA) 127550, Moscow, st. Timiryazevskaya, 49

Results are presented on the content of bulk forms of a number of elements (Be, V, Cr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn, As, Se, Sr, Mo, Ag, Cd, Sb, Ba, Tl, Pb, Th, U) in standard samples (RM) of soddy-podzolic soil selected in different soil-climatic zones from 1978 to 2022. The coefficients of rectilinear and curvilinear correlation between pairs of elements were estimated. All reliable correlation coefficients have a positively directed relationship, i.e. As the content of one element increases, the concentration of another increases. Iron is the element with the largest number of strong relationships with other elements (16 pairs out of 20). A strong relationship was revealed between the content of V and Cr ($r = 0.99$), Mo and Pb ($r = 0.92$), Mo and Cr ($r = 0.91$), Tl and Pb ($r = 0.92$).

Key words: standard samples, bulk forms, correlation coefficient, closeness of connection, soddy-podzolic soil.