

Загрязнение почв в зоне воздействия производства фосфорных удобрений*

Е. Ю. Елсукова, И. С. Недбаев, Д. С. Кузьмина

Санкт-Петербургский государственный университет,
Российская Федерация, 199034, Санкт-Петербург, Университетская наб., 7–9

Для цитирования: Елсукова, Е. Ю., Недбаев, И. С., Кузьмина, Д. С. (2022). Загрязнение почв в зоне воздействия производства фосфорных удобрений. *Вестник Санкт-Петербургского университета. Науки о Земле*, 67 (4), 652–674. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2022.406>

Исследованы почвы Кингисеппского района Ленинградской области в зоне воздействия производства фосфорных удобрений на расстоянии до 5 км от источника загрязнения. В 43 образцах почв определены валовое содержание и подвижные формы тяжелых металлов, серы, фтора, фосфора, кальция, магния, углерода, актуальная и потенциальная кислотность. Выделены отвалы фосфогипса и хвостохранилища и три типа территорий: условно-фоновая, рекультивированные карьеры, крупные техногенные объекты. Превышения предельно допустимых концентраций подвижных форм элементов на условно-фоновой территории выявлены по меди, на техногенных объектах — по марганцу, меди, свинцу, никелю и цинку. Максимальные валовые содержания (в мг/кг) бария (877), ванадия (218), кадмия (1.5), меди (63), никеля (105), серы (1100), стронция (17 000), сурьмы (1.86), фосфора (13 904), хрома (103), цинка (107) характерны для почв техногенных объектов. Кобальт, марганец, свинец, скандий, железо равномерно распределены по территории исследования. Среднее валовое содержание бария составляет 530, ванадия — 48, железа — 22 834, кадмия — 0.19, кобальта — 6, марганца — 510, меди — 14, никеля — 16, свинца — 21, скандия — 7, стронция — 627, сурьмы — 0.36, хрома — 32, цинка — 49 мг/кг. При этом низким варьированием характеризуются барий и свинец; средним — кобальт, хром, железо, марганец, скандий, цинк; высоким — медь, никель, сурьма, ванадий; аномально высоким — кадмий и стронций. Средняя подвижность характерна для бария, повышенная — для свинца и никеля, высокой подвижностью отличаются марганец, медь и цинк. Коэффициенты концентрации химических элементов в почвах крупных техногенных объектов, рассчитанные по зональному фону для подзолистых почв: V (1.03); Zn (1.2); Ni (1.2); Cu (1.4); Sb (1.5); Pb (1.7); F (7.3); Ba (8); P (11.6); Sr (12.9); Ca (38.6). На условно-фоновой территории: Zn (1.2); P (1.3); Pb (2.2); F (1.5); Ba (12). Значительное загрязнение почв и снижение количества органики наблюдаются на техногенных объектах. На условно-фоновой территории количество и концентрации загрязняющих веществ снижаются. Необходимо проводить постоянный мониторинг экологического состояния почв, в особенности их химического загрязнения.

Ключевые слова: фосфогипс, почва, тяжелые металлы, подвижные формы, фосфор, сера, фтор, стронций, кальций, дерново-подзолистые почвы, рекультивированные отвалы.

* Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 20-35-90099. Выражаем благодарность ресурсному центру «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ.

1. Введение

При производстве фосфорной кислоты и при обработке добываемых фосфоритов и апатитов образуется специфическое вещество — фосфогипс. С химической точки зрения данное вещество представляет собой сульфат кальция с различными примесями. В мировой практике фосфогипс складировать в специальные хранилища. Если в дальнейшем фосфогипс не планируется использовать в какой-либо сфере деятельности, то его причисляют к отходам, а само хранилище называют отвалом. Фосфогипс возможно применять с некоторыми ограничениями в различных сферах: в строительстве в качестве компонента строительных материалов (Яшин, 2013), в сельском хозяйстве в качестве удобрений (Oliveira and Pavan, 1996; Corton et al., 2000; Wassmann et al., 2000; Воропаева и др., 2011; Gabhane et al., 2012; Yang et al., 2015), при обустройстве дорог (Shen et al., 2009), а также для извлечения редкоземельных элементов (Абрамов и др., 2013). Последнее применение обусловлено тем, что фосфогипс аккумулирует в себе множество различных микроэлементов. Однако данное обстоятельство может иметь и негативные последствия для окружающей среды. Чтобы оценить последствия хранения и использования фосфогипса, необходимы долгосрочные исследования и стратегии мониторинга антропогенных объектов.

Одной из особенностей воздействия отвалов фосфогипса на окружающую природную среду является накопление тяжелых металлов в самих отвалах и дальнейшее их распространение с помощью водного и ветрового переноса на прилегающие природные экосистемы (Tayibi et al., 2009). Отвалы фосфогипса являются источником загрязнения атмосферы и стоков с поверхности хранилища. Летучим соединением, выделяющимся с поверхности отвалов, является фтороводород. В пыли содержится до 10 г фтора на 1 т фосфогипса, радиус распространения составляет до 1.5 км. Ветровой перенос частиц фосфогипса, в свою очередь, приводит к изменению геохимической обстановки в отношении кислотности среды, содержания фосфора, серы, фтора, стронция и ряда тяжелых металлов. До 10% фтора вымывается осадками. Фосфогипс включает токсичные соединения, в том числе фтор, хлор, стронций, кадмий и свинец. Кроме того, в фосфогипсе могут содержаться радиоактивные вещества и редкоземельные элементы. Химический состав фосфогипса разных месторождений отличается по количеству компонентов, но схож по их перечню. Так, например, в фосфогипсе из Хибинских апатитов содержатся: CaO — 39–40%; SO₃ — 56–57%; P₂O₅общ — 1.0–1.2%; P₂O₅вод — 0.5–0.6%; F — 0.3–0.4%; нерастворимого осадка — 0.7–0.8% (Иваницкий и др., 1990). В числе примесных элементов можно назвать мышьяк, хром, ртуть, цинк, медь (Пляцук и др., 2015).

Фосфогипс относится к многотонным отходам, в настоящее время налажена его частичная утилизация. При отсутствии месторождений природного карбонатного сырья возможна переработка фосфогипса в серную кислоту и известь. Фосфогипс используют для мелиорации кислых почв при совместном применении с известью, для мелиорации солонцов при рассолении почвы. Все эти способы, однако, разрабатываются практически без учета уровня загрязнения фосфогипса элементами-примесями фосфорных руд. Исследование состава двух разновидностей фосфогипса, характеризующих предприятия, перерабатывающие апатитовое и фосфоритовое сырье, показывает близость их состава. В обоих случаях фосфогипс является концентратом серы и стронция (в 100 раз больше кларковых вели-

чин), а также широкой ассоциации редкоземельных элементов и фтора (в 10–20 раз выше кларковой величины). Прогнозные расчеты показывают, что при внесении 60 т/га фосфогипса содержание стронция может превысить верхний безопасный предел (600 мг/кг). Остальные элементы практически не могут быть оценены, так как их биогеохимия и экологическая значимость не изучены (Саэт и др., 1990).

Опыт, проведенный в условиях дерново-подзолистой зоны, в ходе которого в почву вносили фосфогипс в смеси с органическими удобрениями, показал, что в выбранной культуре (картофель, который обычно плохо концентрирует микроэлементы) проявилось накопление стронция, церия, самария и лантана (20–40 % прибавки по сравнению с контролем без фосфогипса). Полученный результат свидетельствует о биогеохимической активности стронция и редкоземельных элементов. При этом условия кислых дерново-подзолистых почв наименее благоприятны для миграции этих элементов (Саэт и др., 1990).

Приоритетными загрязняющими веществами при оценке воздействия отвалов фосфогипса на окружающую среду выделяют: стронций (Петренко и Белюченко, 2012), тяжелые металлы и радионуклиды (Абакумов и Гагарина, 2006; Pérez-López et al., 2007). В качестве химических элементов, которые активно накапливаются в компонентах ландшафта в зоне производства фосфорных удобрений, Ю. Саэт называет серу, стронций, фтор, кальций, фосфор, барий, ванадий, медь, свинец, натрий (Саэт и др., 1990).

Таким образом, при применении фосфогипса в качестве мелиоранта существует риск загрязнения сельскохозяйственных территорий. Для решения этой проблемы необходимо произвести исследования распространения элементов-примесей фосфатного сырья в отходах фосфорного производства, особенно в фосфогипсе, и изучить влияние этих примесей на компоненты окружающей среды при всех возможных вариантах утилизации.

Аккумулирующей средой для различного рода антропогенных загрязнений в наземных ландшафтах является почва. Поэтому оценка загрязнения почвенного покрова химическими элементами, в том числе тяжелыми металлами, в районе расположения отвала фосфогипса представляется актуальной. Редкие земли более подвижны в аридных районах со щелочными условиями миграции, поэтому в нашей работе, посвященной исследованию южно-таежных дерново-подзолистых почв, мы исследовали поведение тяжелых металлов, стронция, серы, фосфора, фтора, кальция и магния.

Целью данной работы является изучение воздействия отвалов фосфогипса на геохимические особенности южно-таежных дерново-подзолистых почв в рамках проведения комплексной геоэкологической оценки состояния ландшафтов рекультивированных техногенных объектов, образовавшихся в ходе добычи и переработки фосфатного сырья. Для достижения этой цели были исследованы валовое содержание и подвижные формы тяжелых металлов, стронция, серы, фтора, фосфора, кальция, магния, содержание органического вещества, актуальная и потенциальная кислотность почв в районе Кингисеппского месторождения фосфоритов.

В качестве объекта исследования был выбран отвал фосфогипса, находящийся в Кингисеппском районе Ленинградской области и образовавшийся в результате работы ООО «ПГ «Фосфорит»» — крупнейшего производителя фосфорных удобрений и кормовых фосфатов, а также серной и фосфорной кислот на Северо-Западе России. Кингисеппское месторождение фосфоритов эксплуатировалось с 1963 г.

Фронт работ продвигался с севера на юг по падению залегания пласта. Обработка запасов северного участка закончилась в 1980 г. Незадолго до истощения была начата разработка южного участка (в 1975 г.). Но и запасы южного участка добывали только до 2006 г. На данный момент предприятие работает на привозном сырье. Тем не менее имеются запасы фосфоритовых руд ракушечного типа Кингисеппского месторождения Ленинградской области (16.4 млн т P_2O_5), которые отличаются хорошей обогатимостью при относительно невысоком содержании P_2O_5 (4–14 %) и пригодны для получения кондиционного концентрата (Министерство природных ресурсов..., 2021). Первые рекультивационные работы выполнялись на нарушенных землях северного участка в начале 1980-х годов.

2. Материалы и методы

2.1. Методы полевых исследований

Полевые работы проводились в 2019–2020 гг. в Кингисеппском районе Ленинградской области. Размещение пробных площадей изображено на рис. 1.

Для того чтобы отследить миграцию химических веществ при закладке геоэкологических профилей и эталонных площадей, учитывались положение в рельефе и роза ветров (рис. 2), также принимались во внимание геологическое строение, тип хозяйственного использования и целевое назначение земель. Всего было заложено 29 эталонных площадей.

На выбранных эталонных площадях выполнены описания природно-территориальных комплексов (в том числе их положения в мезорельефе), микрорельефа, типа миграционных потоков, растительности, биоиндикационных признаков по методике, разработанной на кафедре геоэкологии и природопользования СПбГУ (Сенькин и др., 2000). Заложены и описаны почвенные разрезы.

Отбор 46 проб почв осуществлен в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-2017¹. При наличии двух и более горизонтов отбирались пробы из двух разных горизонтов — поверхностного (0–5 см) и срединного (5–20 см). Если на пробной площади почва была со слабо развитым профилем (литоземы, петроземы), то пробы отбирались из поверхностного горизонта из пяти точек методом конверта.

2.2. Методы лабораторных исследований

Исследование концентрации подвижных форм тяжелых металлов, а именно бария, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, хрома, цинка, в почвах (30 проб) выполнено в Научном парке СПбГУ, ресурсном центре «Методы анализа состава вещества», с помощью метода атомно-эмиссионной спектрометрии. Исследования проводились по методике М-МВИ-80-2008 «Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии» с помощью оптического эмиссионного спектрометра ICPE-9000.

Валовое содержание тяжелых металлов, в частности бария, ванадия, железа, кадмия, кобальта, марганца, меди, никеля, свинца, скандия, стронция, сурьмы, хрома,

¹ ГОСТ 17.4.3.01-2017. Почвы. Общие требования к отбору проб. М.: Стандартинформ, 2018.

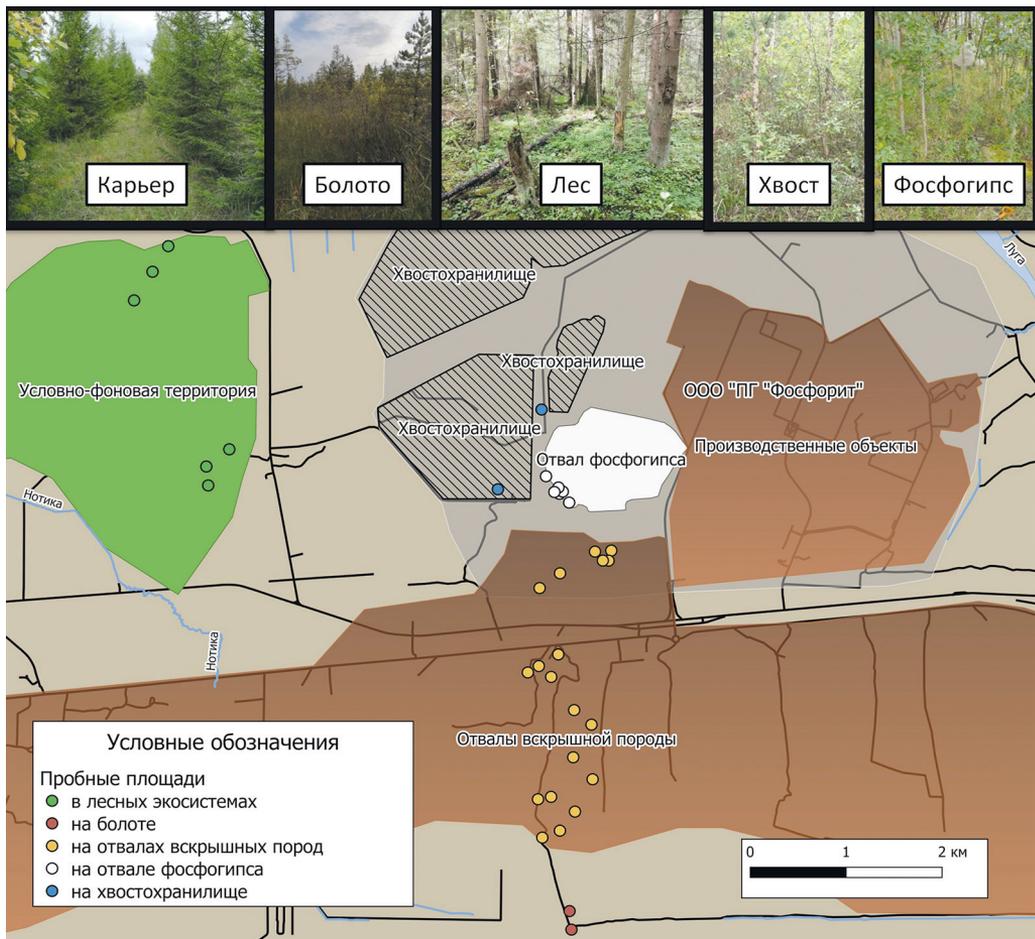


Рис. 1. Размещение пробных площадей. Схема создана с помощью векторизации объектов, отображаемых на космических снимках Google

цинка, а также фосфора (43 пробы) определяли в химико-аналитической лаборатории ВСЕГЕИ по методике МП ВСЕГЕИ № 10/2010 «Определение макро- и микроэлементов (в том числе редкоземельных) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в горных породах, почвах и рыхлых отложениях».

Определение серы в почвах (35 проб) проведено в химико-аналитической лаборатории ВСЕГЕИ методом инфракрасной спектроскопии.

Определение фтора в почвах (35 проб) выполнено в химико-аналитической лаборатории ВСЕГЕИ ионометрическим методом с предварительным пирогидролитическим разложением в разъемной муфельной печи по методике «Ионометрическое определение фтора и хлора в минеральном сырье с пирогидролитическим разложением пробы. Инструкция N193-Х НСАМ, 1982 г.».

Содержание органического вещества почвы по методу И. В. Тюрина и актуальной и потенциальной кислотности (30 проб) определялось в учебной лаборатории физико-химических методов анализа управления технического обеспечения образо-

вательных программ по направлениям география, геология, геоэкология и почвоведение СПбГУ.

Определение кальция и магния в почвах (9 проб) проведено в учебной лаборатории физико-химических методов анализа управления технического обеспечения образовательных программ по направлениям география, геология, геоэкология и почвоведение СПбГУ по методике ГОСТ 26428–85 «Почвы. Методы определения кальция и магния в водной вытяжке»².

Определение водорастворимых форм фтора в почвах (9 проб) выполнено в учебной лаборатории физико-химических методов анализа управления технического обеспечения образовательных программ по направлениям география, геология, геоэкология и почвоведение СПбГУ по методике ПНД Ф 16.1.54-2008 «Количественный химический анализ почв. Методика измерения массовой доли водорастворимых форм фтора (фторид-ионов) в пробах водной вытяжки почв методом прямой потенциометрии».

3. Результаты и обсуждения

Основными почвами на исследованной территории являются дерново-подзолисто-глеевые почвы на валунных суглинках. Вблизи отвала фосфогипса и хвостохранилища встречаются петроземы гумусовые. На вершинах отвалов вскрышной породы наиболее часто встречаются литоземы серогумусовые. На территории болот распространены торфяные почвы. С точки зрения хозяйственного использования территории выделяются промышленные земли ООО «ПГ «Фосфорит»», лесные земли Кингисеппского лесничества и сельскохозяйственные земли.

Всего было заложено 8 геоэкологических профилей и 2 отдельные эталонные площади. В процессе исследования выделено несколько типов различных объектов. Из них два природных — лесные и болотные экосистемы. Также три вида техногенных объектов — природно-территориальные комплексы (ПТК) на отвале фосфогипса (площадь около 1 км²), ПТК на месте хвостохранилищ (площадью 4, 2 и 0.3 км²) и ПТК на месте рекультивированных карьеров по добыче фосфоритов. Карьеры при рекультивации засыпались вскрышной породой (площадь отвалов 40 км²) (см. рис. 1). По химическим показателям лесные земли, земли фермерских хозяйств и болота (расстояние от отвала фосфогипса 4000–4600 м), согласно U-критерию Манна — Уитни, не имеют статистически значимых различий между собой, их можно объединить в условно-фоновую территорию. Также не имеют статистических различий ПТК на отвале фосфогипса и на месте хвостохранилищ, их мы объединили в группу техногенные объекты (табл. 1–3).

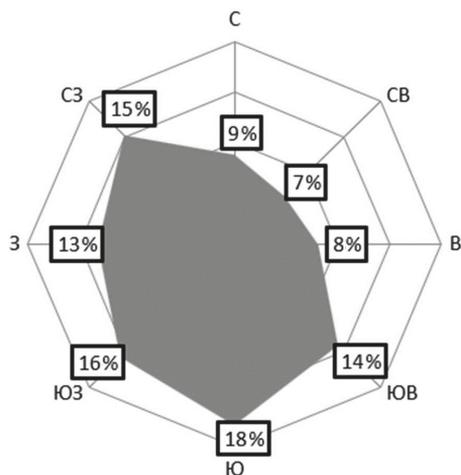


Рис. 2. Роза ветров в городе Кингисепп.
Источник: сайт WeatherArchive.ru.
URL: <https://world-weather.ru/archive/russia/kingisepp/> (дата обращения: 10.04.2022)

² URL: <https://docs.cntd.ru/document/1200023489> (дата обращения: 10.04.2022).

Таблица 1. Содержание подвижных форм тяжелых металлов в почвах, мг/кг (в числителе — среднее значение, в знаменателе — минимальное — максимальное)

| Элемент | Условно-фоновая территория (n=7) | Рекультивированные отвалы вскрышной породы (n=15) | Техногенные объекты (отвал фосфогипса и хвостохранилище) (n=8) | Среднее / медиана (n=30) | ОДК (ПДК) / почвы южной тайги Баренцрегиона (медиана) |
|---------|----------------------------------|---|--|--------------------------|---|
| Ba | 55.06 8.82–107.38 | 31.44 0.29–107.28 | 29.72 0.1–147.18 | 36.49 25.01 | – / 34.5 |
| Cd | 0.06 0.01–0.09 | 1.95 0.01–5.13 | 5.06 0.08–31.52 | 2.33 0.10 | – / – |
| Co | н.ч. | н.ч. | 0.34 0.05–2.37 | 0.11 0.10 | 5.00 / 0.25 |
| Cr | н.ч. | н.ч. | 0.37 0.25–0.88 | 0.25 0.25 | 6.00 / – |
| Cu | 2.62 0.73–4.52 | 3.55 1.31–6.33 | 4.82 2.19–12.21 | 3.66 3.18 | 3,00 / – |
| Fe | 207.24 25.78–602 | 41.85 0.64–134.28 | 33.96 1.18–119.38 | 78.34 33.98 | – / 28 |
| Mn | 29.6 10.76–68.23 | 154.42 23.93–265.93 | 85.59 1.03–196.43 | 106.94 90.83 | pH 5.1–6.0 80 (для фоновых) pH > 6.0 100 (для антропогенно нарушенных) / 315 |
| Ni | 0.47 0.06–1.10 | 0.44 0.04–1.15 | 3.58 0.04–19.71 | 1.28 0.36 | 4.00 / 0.6 |
| Pb | 1.36 0.61–2.51 | 2.37 0.67–10.38 | 5.96 0.96–34.95 | 3.09 1.39 | 6.00 / – |
| V | 0.10 0.01–0.42 | 0.01 0.01–0.04 | 1.99 0.01–12.33 | 0.56 0.01 | – / – |
| Zn | 5.86 1.89–14.43 | 4.22 0.97–14.71 | 17.90 2.91–37.52 | 8.25 4.78 | 23.00 / 22.8 |

Примечание. Сокращение «н.ч.» расшифровывается как «ниже чувствительности метода». Показатели для последнего столбика взяты из: Постановление главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21...» (для ОДК / ПДК), а также (Salminen et al., 2004).

Таблица 2. Валовое содержание тяжелых металлов в почвах, мг/кг (в числителе — среднее значение, в знаменателе — минимальное — максимальное)

| Элемент | Условно-фоновая территория (n = 12) | Рекультивированные отвалы вскрышной породы (n = 24) | Техногенные объекты (отвал фосфорита и хвостохранилище) (n = 7) | Среднее / медиана (n = 43) / коэффициент вариации | ОДК / ПДК условно-фоновые территории / рекультивированные отвалы / техногенные объекты | Зональный фон (подзолистые почвы) | Почвы южной тайги Баренцрегиона (медиана) |
|---------|-------------------------------------|---|---|---|--|-----------------------------------|---|
| Ba | 602.92 441–688 | 531.63 249–677 | 400.14 108–877 | 530.12 575 29 | – | 50.00 (почвы мира) | 84.3 |
| Cd | 0.21 0.06–0.43 | 0.14 0.08–0.43 | 0.35 0.04–1.54 | 0.19 0.14 118 | 1.00 / 2.00 / 0.5 | 0.7 | 0.41 |
| Co | 5,54 3.1–9.11 | 6,77 2.30–11.40 | 4.03 0.25–7.59 | 5.98 5.97 42 | – | 8.40 | 2.4 |
| Cr | 35.19 22.9–62.4 | 28.56 9.34–45.3 | 39.4 2.13–103 | 32.18 31.8 52 | – | 180.00 | 6.17 |
| Cu | 13.78 4.66–24.4 | 11.62 5.58–19 | 21.6 7.06–63.3 | 13.81 12.5 66 | 66.00 / 132.00 / 33 | 15.30 | 9.69 |
| Fe | 19 110 11 060– 33 810 | 25 200 10 080–36 610 | 21 164 448–32 970 | 22 834 24 570 37 | – | – | 3 750 |
| Mn | 231 154–462 | 658.77 240.14–1 161.97 | 463.35 8.52–852.11 | 510.13 562.491 54 | 1500 | 715 | 524 |
| Ni | 13.74 8.59–22.8 | 13.64 3.58–23 | 29.7 0.5–105 | 16.3 13.6 95 | 40.00 / 80.00 / 20.00 | 23.20 | 6.07 |
| Pb | 25.82 19.4–33.9 | 19.72 11.1–24.3 | 15.2 5.06–25.2 | 20.69 21.8 27 | 65.00 / 130.00 / 32 | 11.50 | 24.2 |
| Sb | 0.29 0.17–0.58 | 0,35 0.13–0.69 | 0.5 0.05–1.86 | 0.36 0.29 76 | 4.5 | 0.34 | 0.18 |
| Sc | 7.99 6.51–12.30 | 7.15 2.86–9.53 | 3.64 0.42–7.11 | 6.81 7.22 33 | – | 7* | – |
| Sr | 104.4 79.4–142 | 173.8 81.70–434.00 | 3078 175–17000 | 627.24 142 406 | – | 238 | 22.7 |

| Элемент | Условно-фоновая территория (n = 12) | Рекультивированные отвалы вскрышной породы (n = 24) | Техногенные объекты (отвал фосфогипса и хвостохранилище) (n = 7) | Среднее / медиана (n = 43) / коэффициент вариации | ОДК / ПДК условно-фоновые территории / рекультивированные отвалы / техногенные объекты | Зональный фон (подзолистые почвы) | Почвы южной тайги Баренцрегиона (медиана) |
|--------------|--|--|---|--|--|--------------------------------------|---|
| V | 48.63 29.60–89.10 | 47.41 19.40–82.80 | 65.30 1.25–218.00 | 50.7 48 62 | 150 | 63.50 | 11.3 |
| Zn | 52.28 31.1–99.6 | 47.32 17.8–82.4 | 48.1 9.46–107 | 48.82 46.8 38 | 110.00 / 220.00 / 55.00 | 41.30 | 51.1 |
| pH (вод.) | 5.88 5.07–7.01 | 7.42 6.59–8.00 | 6.86 5.49–7.40 | – | – | – | – |
| pH (сол.) | 4.89 3.85–6.71 | 6.88 6.29–7.30 | 6.43 5.71–6.93 | – | – | – | – |

* По: (Янин, 2007).

Примечание. Показатели для двух последних столбиков взяты из: (Саев и др., 1990) — для зонального фона; (Salminen et al., 2004) — для почв южной тайги Баренцрегиона (медиана).

На условно-фоновой территории в 4–5 км к северо-западу от отвала фосфогипса заложен профиль 2. Он состоит из четырех пробных площадей: первая пробная площадь — на пастбище, три других — в лесных экосистемах на террасе реки Луга. Пастбище представлено злаково-разнотравным лугом на дерново-подзолистых почвах. Лесные экосистемы — это березовые леса на оглеенных почвах с вейником (*Calamagrostis epigeios* (L.) Roth), таволгой (*Filipendula ulmaria* (L.) Maxim.), купырем (*Anthriscus sylvestris* (L.) Hoffm) и хвощем лесным (*Equisetum sylvaticum* L.) в травяно-кустарничковом ярусе. Профиль 6 заложен на болоте «Пятницкий мох». Он включает две пробные площади в понижении с сосновым ерниково-тростниковым сфагновым сообществом на торфяных олиготрофных почвах. Профиль 7 расположен на расстоянии 4 км к западу от отвала фосфогипса, он состоит из трех пробных площадей. Первая — вейниковый луг, вторая пробная площадь — ольшаник, третья — еловое кислично-зеленомошное сообщество.

ПТК на месте рекультивированных карьеров, засыпанных отвалами вскрышной породы, извлеченной при добыче фосфатного сырья, находятся на расстоянии 400–3400 м от отвала фосфогипса. Профиль 3 заложен на отвале вскрышной породы на расстоянии около 400 м от отвала фосфогипса, а профили 4–5 — на расстоянии более 1.5 км. Суммарно на этих трех профилях расположены 17 пробных площадей. Они заложены на разных элементах рельефа (в основном это вершины отвалов и склоновые фации) и в разнообразных растительных сообществах (территории, рекультивированные елью, березой; участки самозарастания; смешанные леса и луговые сообщества).

Таблица 3. Содержание макроэлементов в почвах (в числителе — среднее значение, в знаменателе — минимальное — максимальное)

| Показатель | Условно-фоновая территория | Рекультивированные отвалы вскрышной породы | Техногенные объекты (отвал фосфогипса и хвостохранилище) | Среднее/медиана | ОДК/ПДК | Зональный фон (подзолистые почвы) | Почвы южной тайги Баренцрегиона (медиана) |
|----------------------------|--------------------------------|--|--|--------------------------|---------|-----------------------------------|---|
| Гумус (С), % | 8.65 2.19–17.02 | 5.22 1.00–8.77 | 3.91 0.64–8.08 | – | – | – | – |
| Са, мг/кг | – | (n = 6) 400 25–2300 | (n = 3) 27759 8351–53250 | (n = 9) 14225 9962 | – | 720 | 5150 |
| Р, мг/кг | (n = 11) 302 140–437 | (n = 17) 829 189–2070 | (n = 7) 1514 544–2860 | (n = 35) 860 602 | – | 208 | – |
| F _{подв.} , мг/кг | – | (n = 6) 5.28 2.2–8.1 | (n = 3) 18.8 4.6–29 | (n = 9) 9.79 6 | 10 | – | – |
| Mg, мг/кг | – | (n = 6) 231 31–362 | (n = 3) 832 23–4377 | (n = 9) 631 50 | – | – | 675 |
| Р, мг/кг | (n = 12) 914,83 216–2068 | (n = 24) 4464 484–17908 | (n = 7) 8148 3080–13904 | (n = 43) 4079 2376 | – | 700 | 927 |
| S, мг/кг | (n = 10) 382 25–1100 | (n = 16) 403 25–2300 | (n = 6) 619 71–1100 | (n = 32) 437 265 | 160 | 720 | 1640 |

Примечание. Показатели для ОДК/ПДК взяты из Постановления главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21...»; для зонального фона — (Саеt и др., 1990); для почв южной тайги Баренцрегиона (медиана) — (Salminen et al., 2004).

Природно-антропогенные комплексы, сформированные на поверхности крупных техногенных объектов хвостохранилища (расстояние от отвала фосфогипса 200–600 м) и отвале фосфогипса, представлены двумя эталонными площадями и профилем 1. Эталонные площади заложены на территории рекультивированного хвостохранилища. Первая эталонная площадь находится в понижении между хвостохранилищем и другими техногенными объектами месторождения. Там произрастает ивовое сообщество. Вторая эталонная площадь располагается на самом хвостохранилище и представлена березовым кипрейно-вейниковым сообществом на слаборазвитых почвах. Профиль 1 заложен на склоне отвала фосфогипса и включает в себя три пробные площади, которые отображают геохимическую катену — вершина, средняя часть склона и подножие отвала фосфогипса. В верхней части склона растительный покров отсутствует, в средней части склона сформировалось осиновое щучковое сообщество,

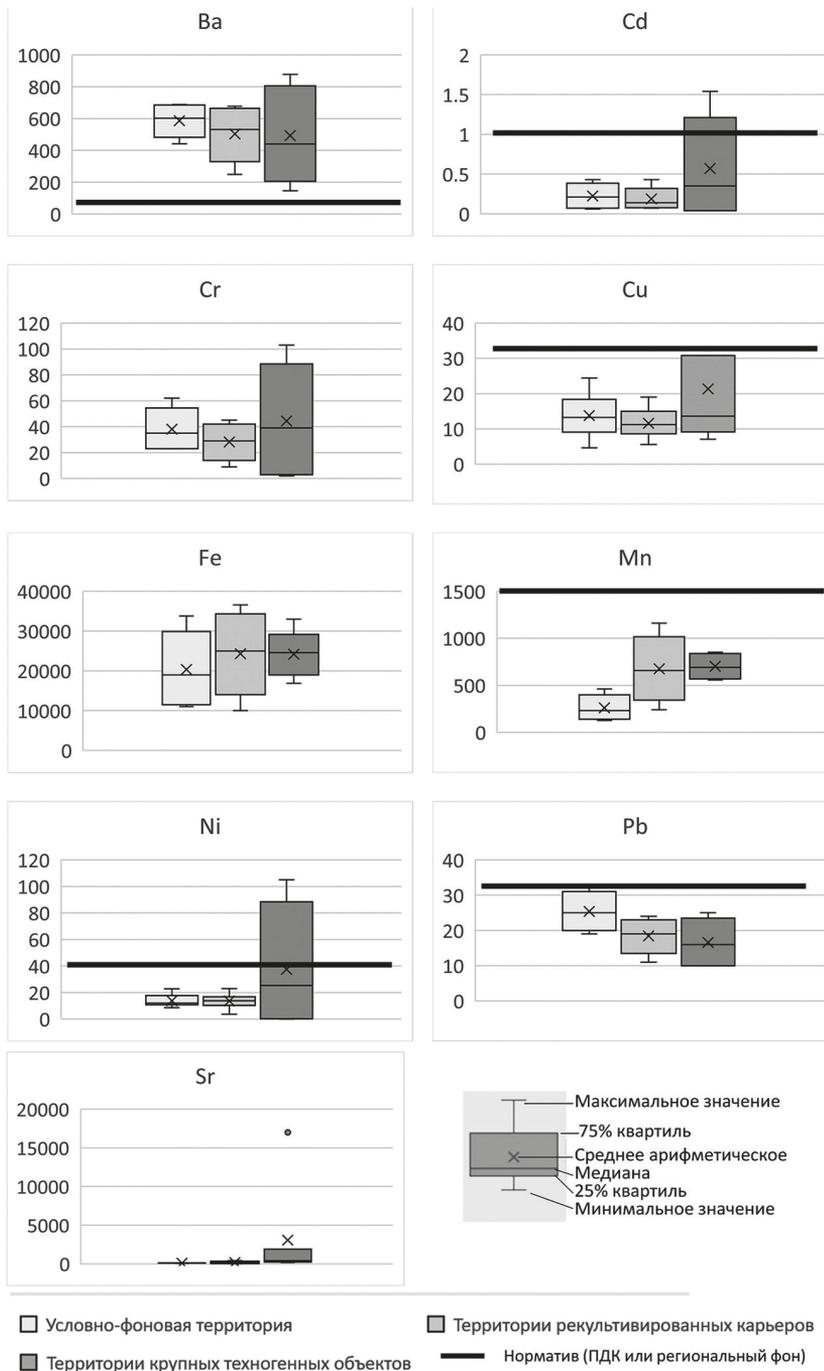


Рис. 3. Валовое содержание тяжелых металлов (мг/кг) на условно-фоновой территории, на территории рекультивированных карьеров и на территории крупных техногенных объектов. Диаграмма показывает распределение данных по квартилям. Вертикальные линии указывают на отклонение за пределами верхнего и нижнего квартилей. Знаком × указано среднее значение, а горизонтальной линией — медиана. Отсутствие линии норматива на графике означает, что значение норматива находится выше обозначенных на оси значений

у подножия отвала — кипрейно-тростниковое сообщество на литоземах серогумусовых. Осины в средней части склона — результат рекультивации.

В табл. 1 приведено содержание подвижных форм тяжелых металлов (ТМ) в пробах почв. Содержание подвижных форм ТМ зависит от многих факторов, в том числе от количества осадков, и меняется от года к году более активно, чем валовое содержание элементов, тем не менее их содержание нормировано и является важным показателем экологического состояния почв. Полученные результаты сравниваются с ориентировочной / предельно допустимой концентрацией (ОДК / ПДК) для почв³. Также в качестве величины для сравнения использована медиана содержания подвижных форм элементов в почвах южной тайги Баренцрегиона (Salminen et al., 2004).

В целом содержание подвижных форм тяжелых металлов не превышает фоновых значений для Баренцрегиона. Характерно, что содержание железа на условно-фоновой территории выше, чем на антропогенно-нарушенных. Среднее содержание железа на техногенных объектах составляет 34–41 мг/кг, а на природных территориях в пять раз больше — более 207 мг/кг. Содержание бария в среднем составляет 36 мг/кг, максимальное содержание наблюдается в почвах крупных техногенных объектов и достигает 147 мг/кг. Для исследованной территории характерно повышенное содержание подвижного кадмия. Среднее содержание подвижных форм кадмия в почвах, сформированных на техногенных объектах, составляет 2–5 мг/кг и достигает 31.5 мг/кг. При этом локальный фон кадмия в среднем 0.06 мг/кг. Превышение содержания подвижных форм кадмия в природно-антропогенных комплексах над природными наблюдается в сотни раз. Подвижные кобальт и хром в незначительных концентрациях, не превышающих нормативы, обнаружены только в почвах крупных техногенных объектов. Установлено, что превышений ПДК на условно-фоновой территории не выявлено по всем элементам, за исключением меди. На рекультивированных отвалах вскрышной породы есть превышения ПДК по марганцу, меди и свинцу. В почвах на отвале фосфогипса и на хвостохранилище зафиксированы превышения ПДК по марганцу, меди, свинцу, никелю и цинку.

В табл. 2 и на рис. 3 представлено валовое содержание в почвах тяжелых металлов и значения кислотности. Полученные результаты сравниваются с ОДК/ПДК для почв⁴. Для некоторых элементов величины ПДК/ОДК зависят от механического состава и кислотности почв. По механическому составу почвы крупных техногенных объектов являются супесями, условно-фоновых территорий и рекультивированных отвалов вскрышной породы — суглинками. pH_{KCl} от 3.9 до 6.7 (от сильнокислой до нейтральной реакции) при среднем значении 4.9 характерна для почв условно-фоновых территорий, pH_{KCl} от 5.7 до 6.9 при среднем значении 6.4 (от слабокислой до нейтральной реакции) — для почв крупных техногенных объектов и рекультивированных отвалов вскрышной породы. Поэтому ПДК/ОДК для кадмия, меди, никеля, свинца и цинка для этих трех групп объектов разные.

³ Постановление главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 «Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания». URL: <http://base.garant.ru/400274954/?ysclid=lbc7v5od7i970709570> (дата обращения: 10.04.2022).

⁴ Там же.

Также в качестве величин для сравнения были взяты медиана содержания элемента в почвах южной тайги Баренцрегиона (Salminen et al., 2004) и зональный фон для подзолистых почв (Сает и др., 1990).

На исследованной территории антропогенная деятельность приводит к подщелачиванию почв (Елсукова и др., 2020). Во всех почвах в данном регионе наблюдается повышенное содержание **бария** — в среднем 530 мг/кг, что в 10 раз больше среднего содержания в почвах мира (50 мг/кг). Среднее значение на условно-фоновой территории составляет 602 мг/кг, на отвале вскрышной породы — 531 мг/кг, а на отвале фосфогипса — 400 мг/кг. Максимальное содержание наблюдается на отвале фосфогипса и достигает 877 мг/кг.

Кадмий накапливается на склонах отвала фосфогипса и на хвостохранилище, однако никакие нормативные показатели его содержание не превышает. На крупных техногенных объектах кадмия содержится в среднем 0.35 мг/кг, максимальная концентрация — 1.5 мг/кг. Полученные данные по превышению подвижного кадмия в почве над валовым содержанием могут объясняться особенностью методик определения. Проблема определения и нормирования кадмия в почве еще не решена (Плеханова, 2010).

Содержание валового **кобальта** в среднем составляет 6 мг/кг, что ниже фона для подзолистых почв (8.4 мг/кг), а максимума (11.40 мг/кг) достигает на рекультивированных отвалах вскрышных пород. В целом кобальт по территории исследования распределен равномерно.

Еще один элемент, который имеет тенденцию к накоплению в районе расположения отвала фосфогипса и хвостохранилища и который также не превышает фоновых значений, — это **хром**. Он относительно равномерно распространен на территории исследования, его среднее содержание составляет 32 мг/кг, на крупных техногенных объектах прослеживается некоторая тенденция к повышению, его максимальное содержание достигает там 103 мг/кг.

Содержание **меди** в среднем составляет 13.8 мг/кг и максимума достигает на крупных техногенных объектах — 63.3 мг/кг, что в 4 раза превышает зональный фон.

Валовое **железо** по территории исследования распределено относительно равномерно. Его среднее содержание в почвах составляет 22 834 мг/кг.

Марганец на условно-фоновой территории представлен в среднем в количестве 231 мг/кг. Однако на хвостохранилище и отвале фосфогипса его содержание возрастает в 2 раза, до 463 мг/кг. На рекультивированных карьерах содержание марганца достигает 659 мг/кг (это в 3 раза больше, чем на условно-фоновой территории). Однако все полученные значения не превышают зональные фоновые и ПДК для валового содержания.

Содержание **никеля** в среднем составляет 16.3 мг/кг, на крупных техногенных объектах достигает максимума — 105 мг/кг, что превышает ОДК в 5 раз, а фоновое содержание в 4.5 раза. Средние значения превышают ОДК для крупных техногенных объектов по никелю.

Валовое содержание **свинца** в среднем составляет 21 мг/кг, что ниже ОДК и фона. Оно несколько уменьшается на техногенных территориях (до 15 мг/кг). Содержание свинца связано с воздействием автомобильного транспорта.

Содержание **сурьмы** возрастает по направлению к отвалам фосфогипса и достигает 1.86 мг/кг, это в пять 5 раз превышает фон, но не достигает ПДК для валового содержания (4.5 мг/кг).

В настоящее время **скандий** не относится к элементам, типичным для формирующихся в различных компонентах окружающей среды хозяйственно освоенных районов техногенных геохимических аномалий (Янин, 2007). Содержание скандия в среднем составляет 6.8 мг/кг, что соответствует фоновому (7 мг/кг).

Еще одним индикаторным признаком воздействия отвалов фосфогипса на окружающую среду является увеличение содержания **стронция** в компонентах ландшафта. Данный элемент накапливается в отвалах фосфогипса, откуда поступает различными путями на прилегающие ландшафты. На исследованной территории наблюдается яркая дифференциация участков по данному показателю. На условно-фоновой территории среднее содержание стронция составляет 104 мг/кг. При этом на отвалах вскрышной породы среднее значение увеличивается почти в 2 раза и составляет 174 мг/кг. На склонах отвала фосфогипса наблюдается аномальная ситуация. Среднее содержание стронция — 3 г/кг, что на порядок больше зонального фона (238 мг/кг) и кларка (340 мг/кг), а также превышает верхнюю границу нормального содержания валового стронция в почвах по В. В. Ковальскому (600 мг/кг), избыточным считается содержание 600–1000 мг/кг (Ковальский, 1974) при минимальном — 175 мг/кг, и максимальном — 17 г/кг. Данные результаты полностью подтверждают выводы предыдущих исследователей о значительной аккумуляции стронция в отвалах фосфогипса.

Ванадия больше всего содержится в почвах на склоне отвала фосфогипса и на хвостохранилище — среднее содержание достигает фона для подзолистых почв и составляет 65 мг/кг, а максимальное 218 мг/кг превышает ПДК в 1.5 раза. На условно-фоновой территории и в почвах рекультивированных карьеров ванадия меньше — 48 мг/кг.

Цинк равномерно распространен по территории исследования — его среднее содержание 49 мг/кг примерно соответствует фоновым значениям. Установлено, что максимальное содержание валовых форм бария, кадмия, меди, никеля, сурьмы, стронция, ванадия, цинка характерно для почв, отобранных на отвале фосфогипса и на хвостохранилище. Кобальт, марганец, свинец, скандий равномерно распространены по территории исследования.

По результатам расчета коэффициента вариации (табл. 2), низким варьированием (коэффициент вариации меньше 30 %) характеризуются валовые барий и свинец; средним (коэффициент вариации 30–60 %) — кобальт, хром, железо, марганец, скандий, цинк; высоким (коэффициент вариации 60–100 %) — медь, никель, сурьма, ванадий; аномально высоким (коэффициент вариации больше 100 %) — кадмий и стронций.

В табл. 3 и на рис. 4 представлено валовое содержание в почвах органического вещества, кальция, валового и водорастворимого фтора, магния, фосфора и серы. Содержание **органического вещества** в почвах на условно-фоновой территории выше, чем в почвах антропогенных объектов. Исследованные почвы характеризуются высоким содержанием **кальция** среднее содержание которого составляет 14225 мг/кг.

Накопление соединений **фтора** в почвенном покрове можно считать индикаторным признаком воздействия производств, специализирующихся на фосфорных

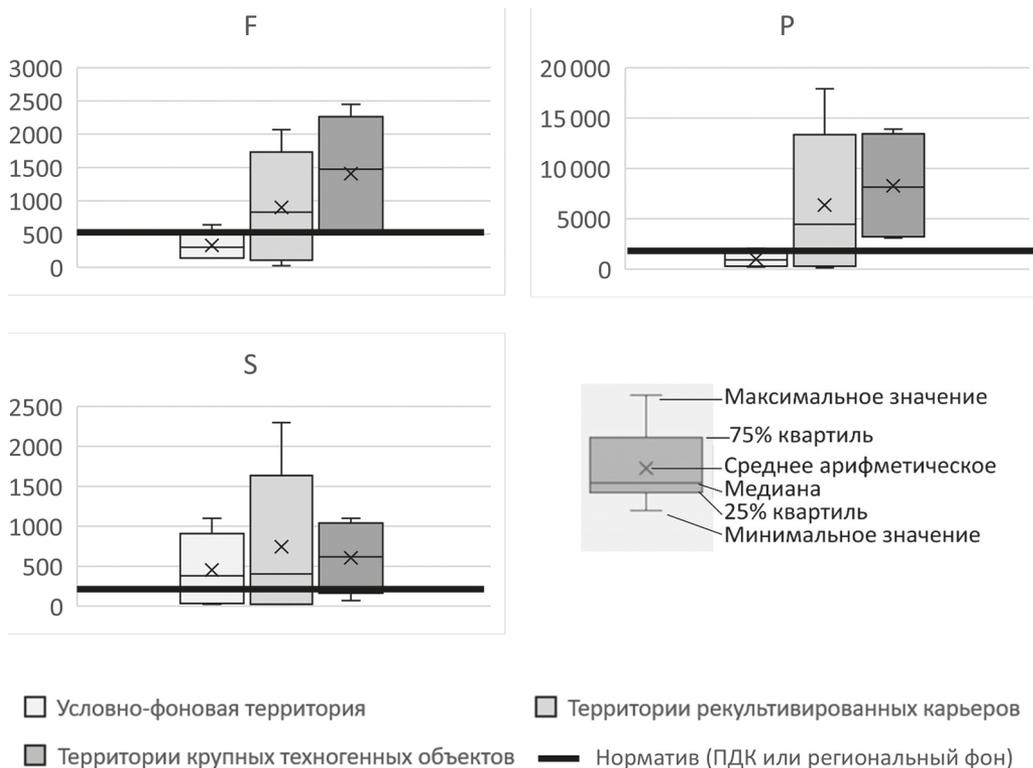


Рис. 4. Содержание фтора, фосфора и серы (мг/кг) на условно-фоновой территории, на территории рекультивированных карьеров и на территории крупных техногенных объектов. Диаграмма показывает распределение данных по квартилям. Вертикальные линии указывают на отклонение за пределами верхнего и нижнего квартилей. Знаком \times указано среднее значение, а горизонтальной линией — медиана

удобрениях. На техногенных объектах накапливаются соединения фтора, что обусловлено, скорее всего, распространением с ветровым переносом частиц, образующихся при производстве фосфорных удобрений. На техногенных объектах происходит аккумуляция **фтора** по сравнению с фоновыми показателями и с содержанием на условно-фоновой территории. На условно-фоновой территории содержание соединений фтора не выходит за пределы 437 мг/кг, а в среднем составляет около 302 мг/кг. При этом среднее содержание на рекультивированных отвалах вскрышной породы достигает 828 мг/кг, а на крупных техногенных объектах — 1513 мг/кг. Максимальное содержание фтора было зафиксировано в пробе, отобранной на отвале фосфогипса. Оно составило 2860 мг/кг и в 10 раз превысило зональный фон для подзолистых почв. Содержание водорастворимого фтора в три раза превышает ПДК в почвах техногенных объектов и достигает 29 мг/кг.

На всей территории исследования фосфор распространен повсеместно. По содержанию **фосфора** на всей территории исследования наблюдается превышение известных фоновых значений. Это можно объяснить тем, что данный регион расположен в районе Кингисеппского месторождения фосфоритов. На условно-фоновой территории среднее содержание фосфора составляет 914 мг/кг, на рекульти-

вированных карьерах наблюдается увеличение содержания фосфора до 4464 мг/кг, на территории крупных антропогенных объектов — до 8148 мг/кг. Максимальное значение на рекультивированных карьерах достигает 17908 мг/кг, что в 25 раз превышает фон.

Содержание **магния** увеличивается от рекультивированных отвалов вскрышных пород к крупным техногенным объектам и достигает 4377 мг/кг, среднее значение — 631 мг/кг.

Сера очень активно накапливается в почвах всей исследованной территории, особенно на склонах отвала фосфогипса. На трех пробных площадях обнаружено шквальное содержание серы — 169 000 мг/кг (условно-фоновая территория), 115 000 мг/кг (рекультивированные отвалы вскрышной породы) и 178 000 мг/кг (отвал фосфогипса). Значения по содержанию серы в почвах в табл. 3 посчитаны без этих значений. Среднее содержание серы увеличивается от условно-фоновой территории к отвалам фосфогипса и в среднем составляет 437 мг/кг, что более чем в 2 раза превышает ПДК.

Коэффициенты концентрации (Кк) химических элементов в зоне воздействия предприятия «Фосфорит» представлены в табл. 4. Для расчета коэффициентов были использованы: зональный фон для подзолистых почв (по Ю. Саету), содержание химических элементов в почвах южной тайги Баренцрегиона (медиана), а также гигиенические нормативы. Из 19 изученных элементов ПДК/ОДК есть для половины из них (10 элементов), зональный фон определен для 15 элементов, медиана содержания в почвах южной тайги Баренцрегиона имеется для 17 элементов. Таким образом, все изученные элементы имеют нормативное или фоновое значение для сравнения. Зональный фон для подзолистых почв и южно-таежных почв Баренцрегиона в большинстве случаев ниже гигиенических нормативов.

Значения Кк максимального содержания химических элементов в почвах крупных техногенных объектов, рассчитанные по ОДК/ПДК, показали, что гигиенические нормативы превышены: для ванадия — в 1.5 раза; для меди и цинка — в 2 раза; кадмия — в 3 раза; никеля — в 5 раз; серы — в 7 раз; подвижного фтора — в 3 раза. Средние значения содержания элементов в почвах техногенных объектов превышают гигиенические нормативы только для серы.

Коэффициенты концентрации средних и особенно максимальных содержаний элементов в почвах крупных техногенных объектов показывают, что значения зонального фона для большинства элементов значительно превышены. Для изученной территории в среднем фон превышен по цинку и никелю в 1.2 раза; по меди — в 1.4 раза; по сурьме — в 1.5 раза; свинцу — в 2 раза; фтору — в 7 раз; фосфору — в 12 раз; по барью — в 8 раз; стронцию — в 13 раз; кальцию — в 40 раз (табл. 4).

На условно-фоновой территории зональный фон превышен по цинку в 1.2 раза; по фосфору — в 1.3 раза; по фтору — в 1.5 раза; по свинцу — в 2.2 раза; по барью — в 12 раз. ПДК на условно-фоновой территории превышена по сере в 7 раз.

Коэффициенты концентрации медианы содержания элементов, рассчитанные по медиане содержания в почвах южной тайги Баренцрегиона, превышают единицу по 12 элементам, в том числе по меди и сурьме — в 1.5 раза; по кальцию и никелю — в 2 раза; по кобальту и фосфору — в 2.5 раза; по ванадию — в 4 раза; хрому — в 5 раз; барью и стронцию — в 6 раз; железу — в 7 раз.

Таблица 4. Коэффициенты концентрации Кк валового содержания химических элементов в зоне воздействия предприятия «Фосфорит»

| Территория (статистический показатель) | Норматив | Коэффициенты концентрации элементов (указаны в скобках) |
|---|---|---|
| Вся территория (среднее) | Зональный фон подзолистых почв (по Ю. Саеу)* | Sb (1.1), Zn (1.2), Pb (1.8), F (4.1), P (5.8), Ba (10.6), Ca (19.8) |
| Техногенные объекты (отвал фосфогипса и хвостохранилище) (среднее) | Зональный фон подзолистых почв (по Ю. Саеу)* | V (1.03), Zn (1.2), Ni (1.2), Cu (1.4), Sb (1.5), Pb (1.7), F (7.3), Ba (8), P (11.6), Sr (12.9), Ca (38.6) |
| Техногенные объекты (отвал фосфогипса и хвостохранилище) (максимальное) | Зональный фон подзолистых почв (по Ю. Саеу)* | Mn (1.2), Cd (2.2), Pb (2.2), Zn (2.6), V (3.4), Cu (4.1), Ni (4.5), Sb (5.5), F (13.8), Ba (18), P (19.9), Sr (71), Ca (74) |
| Рекультивированные отвалы вскрышной породы (среднее) | Зональный фон подзолистых почв (по Ю. Саеу)* | Zn (1.1), Pb (1.7), F (4.0), P (6.4), Ba (10) |
| Условно-фоновая территория (среднее) | Зональный фон подзолистых почв (по Ю. Саеу)* | Zn (1.2), P (1.3), Pb (2.2), F (1.5), Ba (12) |
| Вся территория (медиана) | Содержание в почвах южной тайги Баренцрегиона (медиана)** | Mn (1.1), Cu (1.4), Sb (1.6), Ca (1.9), Ni (2.2), Co (2.5), P (2.6), V (4.2), Cr (5.1), Ba (6.3), Sr (6.3), Fe (6.6) |
| Вся территория (среднее) | ОДК/ПДК*** | S (2.7) |
| Техногенные объекты (отвал фосфогипса и хвостохранилище) (среднее) | ОДК/ПДК*** | S (3.9), F _{подв.} (1.8) |
| Техногенные объекты (отвал фосфогипса и хвостохранилище) (максимальное) | ОДК/ПДК*** | V (1.5), Cu (1.9), Zn (1.9), Cd (3.1), Ni (5.3), S (6.8), F _{подв.} (2.9) |
| Рекультивированные отвалы вскрышной породы (максимальное) | ОДК/ПДК*** | S (14.4) |
| Условно-фоновая территория (максимальное) | ОДК/ПДК*** | S (6.9) |

* (Саеу и др., 1990).

** (Salminen et al., 2004).

*** Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 28.01.2021 № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21...».

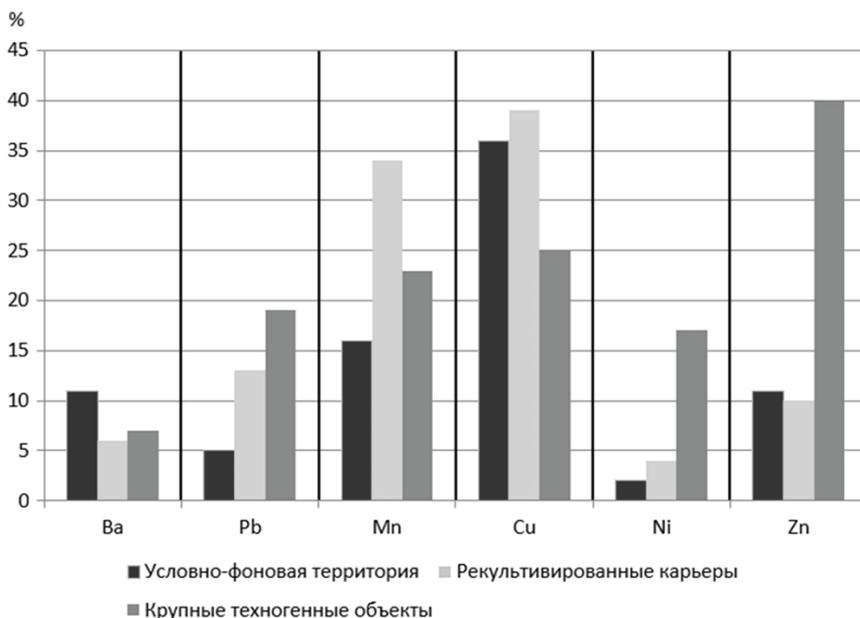


Рис. 5. Подвижные формы тяжелых металлов от валового содержания на территории исследования

В целом наблюдается превышение фона для большинства элементов (для 13 из 19 исследованных). Если сравнивать, Кк, рассчитанные по зональному фону (среднее) и южно-таежным почвам Баренцрегиона (медиана), совпадают по некоторым элементам. Коэффициенты, рассчитанные по медиане ниже, более сглаженные. Коэффициенты, превышающие единицу, рассчитанные и по зональному фону (среднее) и по южно-таежным почвам Баренцрегиона (медиана), отмечаются для бария, кальция, фосфора, сурьмы.

На рис. 5 показано соотношение подвижных форм и валового содержания некоторых тяжелых металлов на исследованной территории. К актуальным задачам относится поиск закономерностей перехода ТМ из лабильного состояния в легкодоступные для растений и микроорганизмов формы (Неведров и др., 2018). Данный показатель позволяет оценить в том числе, доступность микроэлементов для растений. Процент подвижных форм возрастает с увеличением валовых содержаний. Малоподвижные (0–1 %) элементы отсутствуют, средняя подвижность (1–10 %) характерна для бария, повышенная (10–20 %) — для свинца и никеля, высокой подвижностью (более 20 %) отличаются марганец, медь и цинк.

Подвижные формы **бария** на исследованной территории составляют 6–11 % от общего содержания, причем на условно-фоновой территории подвижных форм больше в 2 раза, так как и валовое содержание увеличивается.

Для большинства элементов подвижность увеличивается с ростом степени антропогенной нарушенности объекта (свинец, марганец, медь, никель, цинк). Процент подвижных форм **свинца** достаточно высок на крупных техногенных объектах. При содержании подвижных форм 6 мг/кг валовое содержание составляет 15 мг/кг. При этом на условно-фоновой территории валовое содержание свинца в среднем 26 мг/кг, а подвижных форм всего 1.4 мг/кг.

У **марганца** ситуация такова: относительное количество подвижных форм возрастает от условно-фоновой территории (16 %) к крупным техногенным объектам (23 %) и рекультивированным карьерам (34 %). Процент подвижных форм **никеля** велик только на территории крупных техногенных объектов (17 %), на других территориях он не превышает 2–4 %. В почвах отвала фосфогипса и хвостохранилища относительное количество подвижных форм **цинка** — 40 %. На других территориях данный показатель не превышает 5–13 %. Таким образом, антропогенная деятельность по добыче фосфоритов увеличивает подвижность марганца, свинца, никеля и цинка. **Медь** отличается высокой подвижностью на всей исследованной территории.

4. Заключение

Таким образом, изучено загрязнение почв в районе воздействия отвалов фосфогипса на расстоянии до 5 км широкой группой химических элементов (19). В аккредитованных лабораториях получены современные репрезентативные данные по химическому составу почв.

По степени антропогенного воздействия выделено три типа территорий — условно-фоновые (лесные и болотные экосистемы), рекультивированные отвалы вскрышных пород, а также крупные техногенные объекты — отвалы фосфогипса и хвостохранилище. На всей территории, особенно на техногенных ПТК, преобладает рудеральная растительность.

Установлено, что превышений ПДК на условно-фоновой территории не выявлено по всем элементам, за исключением меди. На рекультивированных отвалах вскрышных пород есть превышения ПДК по марганцу, меди и свинцу. В почвах на отвале фосфогипса и хвостохранилище зафиксированы превышения ПДК по марганцу, меди, свинцу, никелю и цинку.

Низким варьированием (коэффициент вариации меньше 30 %) характеризуются барий и свинец; средним (коэффициент вариации 30–60 %) — кобальт, хром, железо, марганец, скандий, цинк; высоким (коэффициент вариации 60–100 %) — медь, никель, сурьма, ванадий; аномально высоким (коэффициент вариации больше 100 %) — кадмий и стронций. Установлено, что максимальное содержание валовых форм бария, кадмия, меди, никеля, сурьмы, стронция, ванадия, цинка характерно для почв, отобранных на отвале фосфогипса и хвостохранилище. В почвах техногенных объектов наблюдается также снижение количества органического вещества. Кобальт, марганец, свинец, скандий равномерно распространены по территории исследования.

Значения K_k максимального содержания химических элементов в почвах крупных техногенных объектов, рассчитанные по ОДК/ПДК, показали, что гигиенические нормативы превышены для ванадия в 1.5 раза, меди и цинка — в 2 раза, кадмия — в 3 раза, никеля — в 5 раз, серы — в 7 раз, подвижного фтора — в 3 раза. Средние значения содержания элементов в почвах техногенных объектов превышают гигиенические нормативы только для серы.

Коэффициенты концентрации средних и особенно максимальных содержаний элементов в почвах крупных техногенных объектов показывают, что значения зонального фона для большинства элементов значительно превышены. На условно-

фоновой территории зональный фон превышен по цинку в 1.2 раза, по фосфору — в 1.3 раза, по фтору — в 1.5 раза, по свинцу — в 2.2 раза, по барию — в 12 раз. ПДК на условно-фоновой территории превышена по сере в 7 раз.

В целом, если сравнивать, коэффициенты концентрации, рассчитанные по зональному фону (среднее) и южно-таежным почвам Баренцрегиона (медиана), совпадают по некоторым элементам. Коэффициенты, рассчитанные по медиане ниже, более сглаженные. Коэффициенты, превышающие единицу, рассчитанные и по зональному фону (среднее), и по южно-таежным почвам Баренцрегиона (медиана), наблюдаются для бария, кальция, фосфора, сурьмы. Процент подвижных форм возрастает с увеличением валовых содержаний. Малоподвижные (0–1%) элементы отсутствуют, средняя подвижность (1–10%) характерна для бария, повышенная (10–20%) — для свинца и никеля, высокой подвижностью (более 20%) отличаются марганец, медь и цинк. Открытым остается вопрос о разработке экологических нормативов и установлении фоновых концентраций для разных регионов Российской Федерации.

Литература

- Абакумов, Е. В., Гагарина, Э. И. (2006). *Почвообразование в посттехногенных экосистемах карьеров на Северо-Западе Русской равнины*. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та.
- Абрамов, А. М., Галиев, Р. С., Соболев, Ю. Б. (2013). Организация производства РЗМ при комплексной переработке фосфогипса. В: *Актуальные вопросы добычи, производства и применения редкоземельных элементов в России: материалы Всероссийской конференции по редкоземельным материалам «РЗМ-2013»*. Северск: Изд-во СТИ НИЯУ МИФИ, 2013, 60–64.
- Воропаева, З. И., Троценко, И. А., Парфенов, А. И. (2011). Изменение свойств коркового солонца содового засоления при проведении однократной и повторной мелиорации фосфогипсом. *Почвоведение*, 3, 346–357.
- Елсукова, Е. Ю., Недбаев, И. С., Цывкунова, Н. В. (2020). Воздействие добычи фосфоритов на кислотно-основные свойства почв. В: *Экологическая деятельность и экологическое просвещение: региональный аспект: материалы Всероссийской научной конференции*. СПб.: Изд-во Ленингр. гос. ун-та им. А. С. Пушкина, 55–59.
- Иваницкий, В. В., Классен, П. В., Новиков, А. А., Стонис, С. Н., Эвенчик, С. Д., Яковлева, М. Е. (1990). *Фосфогипс и его использование*. М.: Химия.
- Ковальский, В. В. (1974). *Геохимическая экология*. М.: Наука.
- Министерство природных ресурсов и экологии Российской Федерации (2021). *Государственный доклад о состоянии и использовании минерально-сырьевых ресурсов Российской Федерации в 2020 году*. М.: ВИМС.
- Неведров, Н. П., Проценко, Е. П., Глебова, И. В. (2018). Соотношение содержания валовых и подвижных форм тяжелых металлов в почвах Курска. *Почвоведение*, 1, 111–117.
- Петренко, Д. В., Белюченко, И. С. (2012). Влияние отходов Белореченского химзавода на содержание стронция в окружающих ландшафтах. *Экологический вестник Северного Кавказа*, 1 (8), 4–79.
- Плеханова, В. А. (2010). Проблема нормирования содержания кадмия в почве. *Вестник Казанского государственного энергетического университета*, 2 (5), 55–59.
- Пляцук, Л. Д., Черныш, Е. Ю., Яхненко, Е. Н. (2015). Фосфогипсовые отходы в технологиях защиты окружающей среды. *Вісник Кременчуцького національного університету імені Михайла Остроградського*, 3 (1), 157–164.
- Сает, Ю. Е., Ревич, Б. А., Янин, Е. П., Смирнова, Р. С., Башаркевич, И. Л., Онищенко, Т. Л., Павлова, Л. Н., Трефилова, Н. Я., Ачкасов, А. И., Саркисян, С. Ш. (1990). *Геохимия окружающей среды*. М.: Недра.
- Сенькин, О. В., Опекунова, М. Г., Щербаков, В. М. (2000). *Ландшафтно-экологическое картографирование и экологическая оценка нарушенных территорий с применением методов биоиндикации: учебно-методическое пособие*. СПб.: Изд-во С.-Петербург. ун-та.

- Янин, Е. П. (2007). Скандий в окружающей среде (распространенность, техногенные источники, вторичные ресурсы). *Проблемы окружающей среды и природных ресурсов*, 8, 70–90.
- Яшин, С. О. (2013). *Технология и свойства модифицированных фосфогипсом битумоминеральных композиций*: автореферат дис. ... канд. техн. наук. [Ростов. гос. строит. ун-т]. Ростов н/Д.
- Corton, T. M., Bajita, J. B., Grospe, F. S., Pamplona, R. R., Assis, C. A., Wassmann, R., Lantin, R. S. and Buendia, L. V. (2000). Methane emission from irrigated and intensively managed rice fields in Central Luzon (Philippines). *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 58, 37–53.
- Gabhane, J., William, S. P. M. P., Bidyadhar, R., Bhilawe, P., Anand, D., Vaidya, A. N. and Wate, S. R. (2012). Additives aided composting of green waste: Effects on organic matter degradation, compost maturity, and quality of the finished compost. *Bioresource Technology*, 114, 382–388.
- Oliveira, E. L. and Pavan, M. A. (1996). Control of soil acidity in no-tillage system for soybean production. *Soil and Tillage Research*, 38, 47–57.
- Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A. M. and Nieto, J. M. (2007). Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 745–750.
- Salminen, R., Chekushin, V., Bogatyrev, I., Fedotova, E., Tomilina, O., Zhdanova, L., Tenhola, M., Glavatskikh, S. P., Gregorauskiene, V., Kashulina, G., Niskavaara, H., Polischuok, A., Rissanen, K., Selenok, L. (2004). Geochemical atlas of eastern Barents region. *Journal of Geochemical Exploration*, 83 (1–3), xiii.
- Shen, W., Zhou, M., Ma, W., Hu, J. and Cai, Z. (2009). Investigation on the application of steel slag-fly ash-phosphogypsum solidified material as road base material. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 99–104.
- Tayibi, H., Choura, M., Lopez, F. A., Alguacil, F. J. and Lopez-Delgado, A. (2009). Environmental impact and management of phosphogypsum. *J. Environ. Manag.*, 90 (8), 237–238.
- Wassmann, R., Lantin, R. S., Neue, H. U., Buendia, L. V., Corton, T. M. and Lu Y. (2000). Characterization of methane emissions from rice fields in Asia. III. Mitigation options and future research needs. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 58, 23–36.
- Yang, F., Li, G., Shi, H. and Wang, Y. (2015). Effects of phosphogypsum and superphosphate on compost maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting. *Waste Management*, 36, 70–76.

Статья поступила в редакцию 30 мая 2022 г.

Статья рекомендована к печати 15 октября 2022 г.

Контактная информация:

Елсукова Екатерина Юрьевна — e.elsukova@spbu.ru

Недбаев Иван Сергеевич — i.nedbaev@spbu.ru

Кузьмина Дарья Сергеевна — st097533@student.spbu.ru

Monitoring of soil pollution in the area affected by the production of phosphorus fertilizers*

E. Yu. Elsukova, I. S. Nedbaev, D. S. Kuzmina

St Petersburg State University,
7–9, Universitetskaya nab., St Petersburg, 199034, Russian Federation

For citation: Elsukova, E. Yu., Nedbaev, I. S., Kuzmina, D. S. (2022). Monitoring of soil pollution in the area affected by the production of phosphorus fertilizers. *Vestnik of Saint Petersburg University. Earth Sciences*, 67 (4), 652–674. <https://doi.org/10.21638/spbu07.2022.406> (In Russian)

* The study was carried out with the financial support of the Russian Foundation for Basic Research within the framework of the scientific project no. 20-35-90099. We express our gratitude to the Composition of Matter Analysis Resource Center by the Science Park of St Petersburg State University.

The soils of the Kingiseppsky district of the Leningrad region were studied in the zone of influence of the production of phosphorus fertilizers at a distance of up to 5 km from the pollution source. In 43 soil samples, the total content and mobile forms of heavy metals, sulfur, fluorine, phosphorus, calcium, magnesium, carbon, actual and potential acidity were determined. Three types of territories have been identified — conditionally background, reclaimed quarries, large man-made objects — phosphogypsum dumps and tailings. Exceedances of the MPC of mobile forms of elements in the conditionally background territory were revealed for copper, and for man-made objects — for manganese, copper, lead, nickel and zinc. The maximum gross content (in mg/kg) of barium (877), cadmium (1.5), copper (63), nickel (105), strontium (17,000), vanadium (218), zinc (107), antimony (1.86), chromium (103), phosphorus (13,904), sulfur (1100) are typical for soils of technogenic objects. Cobalt, manganese, lead, scandium, iron are evenly distributed over the study area. The average gross content of barium is 530, cadmium — 0.19, cobalt — 6, chromium — 32, copper — 14, iron — 22,834, nickel — 16, manganese — 510, lead — 21, antimony — 0.36, scandium — 7, vanadium — 48, zinc — 49, strontium — 627 mg/kg. At the same time, barium and lead are characterized by low variation; medium — cobalt, chromium, iron, manganese, scandium, zinc; high — copper, nickel, antimony, vanadium; abnormally high — cadmium and strontium. Medium mobility is characteristic of barium, increased mobility is characteristic of lead and nickel, manganese, copper and zinc are characterized by high mobility. Concentration coefficients of chemical elements in the soils of large technogenic objects calculated from the zonal background for podzolic soils: V (1.03); Zn (1.2); Ni (1.2); Cu (1.4); Sb (1.5); Pb (1.7); F (7.3); Ba (8); P (11.6); Sr (12.9); Ca (38.6). On the conditionally background territory: Zn (1.2); P (1.3); Pb (2.2); F (1.5); Ba (12). Significant soil pollution and a decrease in the amount of organic matter are observed at man-made objects. In the conditionally background area, the amount and concentration of pollutants are decreasing. It is necessary to constantly monitor the ecological state of soils, especially their chemical pollution.

Keywords: phosphogypsum, soil, heavy metals, mobile forms, phosphorus, sulfur, fluorine, strontium, calcium, magnesium, soddy-podzolic soils, reclaimed dumps.

References

- Abakumov, E. V. and Gagarina, E. I. (2006). *Soil formation in post-technogenic ecosystems of quarries in the North-West of the Russian Plain*. St Petersburg: St Petersburg State University Publ. (In Russian)
- Abramov, A. M., Galiev, R. S. and Sobol, Yu. B. (2013). Organization of REM production in the complex processing of phosphogypsum. In: *Actual issues of extraction, production and use of rare earth elements in Russia: materials of the All-Russian Conference on rare earth materials "REM-2013"*. Seversk: STI NRNU MEPhI Publ., 60–64. (In Russian)
- Corton, T. M., Bajita, J. B., Grospe, F. S., Pamplona, R. R., Assis, C. A., Wassmann, R., Lantin, R. S. and Buendia, L. V. (2000). Methane emission from irrigated and intensively managed rice fields in Central Luzon (Philippines). *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 58, 37–53.
- Elsukova, E. Yu., Nedbaev, I. S. and Tsyvkunova, N. V. (2020). The impact of phosphorite mining on the acid-base properties of soils. In: *Environmental Activities and Environmental Education: Regional Aspect: Proceedings of the All-Russian Scientific Conference*. St Petersburg: A. S. Pushkin Leningrad State University Publ., 55–59. (In Russian)
- Gabhane, J., William, S. P. M. P., Bidyadhar, R., Bhilawe, P., Anand, D., Vaidya, A. N. and Wate, S. R. (2012). Additives aided composting of green waste: Effects on organic matter degradation, compost maturity, and quality of the finished compost. *Bioresource Technology*, 114, 382–388.
- Ivanitsky, V. V., Klassen, P. V., Novikov, A. A., Stonis, S. N., Evenchik, S. D. and Yakovleva, M. E. (1990). *Phosphogypsum and its uses*. Moscow: Chemistry Publ., 224. (In Russian)
- Kovalsky, V. V. (1974). *Geochemical ecology*. Moscow: Nauka Publ. (In Russian)
- Ministry of Natural Resources and Ecology of the Russian Federation (2021). *State report on the state and use of mineral resources of the Russian Federation in 2020*. Moscow: VIMS Publ. (In Russian)

- Nevedrov, N. P., Protsenko, E. P. and Glebova, I. V. (2018). The ratio of the content of gross and mobile forms of heavy metals in the soils of Kursk. *Soil Science*, 1, 111–117. (In Russian)
- Oliveira, E. L. and Pavan, M. A. (1996). Control of soil acidity in no-tillage system for soybean production. *Soil and Tillage Research*, 38, 47–57.
- Pérez-López, R., Álvarez-Valero, A. M. and Nieto, J. M. (2007). Changes in mobility of toxic elements during the production of phosphoric acid in the fertilizer industry of Huelva (SW Spain) and environmental impact of phosphogypsum wastes. *Journal of Hazardous Materials*, 148, 745–750.
- Petrenko, D. V. and Belyuchenko, I. S. (2012). Influence of Belorechensk chemical plant waste on the content of strontium in the surrounding landscapes. *Ecological Bulletin of the North Caucasus*, 1 (8), 4–79. (In Russian)
- Plekhanov, V. A. (2010). The problem of rationing the content of cadmium in the soil. *Bulletin of the Kazan State Power Engineering University*, 2 (5), 55–59. (In Russian)
- Plyatsuk, L. D., Chernysh, E. Yu. and Yakhnenko, E. N. (2015). Phosphogypsum waste in environmental protection technologies. *Bulletin of the Kremenchuk National University named after Mikhail Ostrohradsky*, 3 (1), 157–164. (In Russian)
- Saet, Yu. E., Revich, B. A., Yanin, E. P., Smirnova, R. S., Basharkevich, I. L., Onishchenko, T. L., Pavlova, L. N., Trefilova, N. Ya., Achkasov, A. I. and Sarkisyan, S. Sh. (1990). *Geochemistry of the environment*. Moscow: Nedra Publ. (In Russian)
- Salminen, R., Chekushin, V., Bogatyrev, I., Fedotova, E., Tomilina, O., Zhdanova, L., Tenhola, M., Glavatskikh, S. P., Gregorauskiene, V., Kashulina, G., Niskavaara, H., Polischuok, A., Rissanen, K., Selenok, L. (2004). Geochemical atlas of eastern Barents region. *Journal of Geochemical Exploration*, 83 (1–3), xiii.
- Senkin, O. V., Opekunova, M. G. and Shcherbakov, V. M. (2000). *Landscape-ecological mapping and ecological assessment of disturbed territories using bioindication methods*. Teaching aid. St Petersburg: St Petersburg State University Publ. (In Russian)
- Shen, W., Zhou, M., Ma, W., Hu, J. and Cai, Z. (2009). Investigation on the application of steel slag-fly ash-phosphogypsum solidified material as road base material. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 99–104.
- Tayibi, H., Choura, M., Lopez, F. A., Alguacil, F. J. and Lopez-Delgado, A. (2009). Environmental impact and management of phosphogypsum. *J. Environ. Manag.*, 90 (8), 237–238.
- Voropaeva, Z. I., Trotsenko, I. A. and Parfenov, A. I. (2011). Changes in the properties of a crusty solonchek of soda salinity during single and repeated reclamation with phosphogypsum. *Soil Science*, 3, 346–357. (In Russian)
- Wassmann, R., Lantin, R. S., Neue, H. U., Buendia, L. V., Corton, T. M. and Lu Y. (2000). Characterization of methane emissions from rice fields in Asia. III. Mitigation options and future research needs. *Nutrient Cycling in Agroecosystems*, 58, 23–36.
- Yang, F., Li, G., Shi, H. and Wang, Y. (2015). Effects of phosphogypsum and superphosphate on compost maturity and gaseous emissions during kitchen waste composting. *Waste Management*, 36, 70–76.
- Yanin, E. P. (2007). Scandium in the environment (prevalence, technogenic sources, secondary resources). *Problems of the Environment and Natural Resources*, 8, 70–90. (In Russian)
- Yashin, S. O. (2013). *Technology and properties of bitumen-mineral compositions modified with phosphogypsum*. PhD abstract. Rostov-on-Don. (In Russian)

Received: May 30, 2022

Accepted: October 15, 2022

Authors' information:

Ekaterina Yu. Elsukova — e.elsukova@spbu.ru

Ivan S. Nedbaev — i.nedbaev@spbu.ru

Darya S. Kuzmina — st097533@student.spbu.ru