

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ

имени М. В. ЛОМОНОСОВА

Факультет ПОЧВОВЕДЕНИЯ

На правах рукописи

ЖУКОВА Анна Дмитриевна

**ОЦЕНКА ЭКОЛОГИЧЕСКОГО СОСТОЯНИЯ ПОЧВ НА ТЕРРИТОРИИ
ИМПАКТНОГО ВЛИЯНИЯ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРСОДЕРЖАЩИХ
МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ (НА ПРИМЕРЕ ОАО «ВОСКРЕСЕНСКИЕ
МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ»)**

Специальность 03.02.08 — ЭКОЛОГИЯ

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени кандидата
биологических наук

Научный руководитель:

доктор технических наук, профессор

Хомяков Дмитрий Михайлович

МОСКВА — 2017

СОДЕРЖАНИЕ

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ	4
ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1 ЗП ФМУ как источник загрязнения почвенного покрова	10
1.2 Фосфогипсовые отвалы и их влияние на почвенный покров.....	13
1.3 Специфичные загрязнители. Тяжелые металлы (Cd, Pb, Zn, Cu, Sr).....	15
1.4 Специфичные загрязнители. Неметаллы (S, F, Cl).....	24
1.5 Биологическая активность почвы и способы её оценки	32
1.6 Актуальные принципы нормирования состояния почвенного покрова.....	36
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ	42
2.1 Физико-географические, климатические условия, растительный и почвенный покров.....	42
2.2 Характеристика предприятий промышленного кластера	44
2.3 Методы отбора образцов и анализа почвы.....	49
2.4 Микробиологические методы исследования	55
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ	56
3.1 Показатели потенциального плодородия	56
3.2 Характеристика содержания тяжёлых металлов	66
3.2.1 Кадмий	71
3.2.2 Свинец	73
3.2.3 Цинк.....	75
3.2.4 Медь.....	77
3.2.5 Стронций.....	78
3.3 Кислотность почвы и характеристика содержания неметаллов	83
3.3.1 Показатели кислотности.....	86
3.3.2 Сера.....	90
3.3.3 Фтор.....	97
3.3.4 Хлор.....	103
3.4 Микробиологические показатели.....	105

ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	114
ВЫВОДЫ.....	116
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	118
ПРИЛОЖЕНИЯ	139
1. Динамика производства минеральных удобрений в России	139
2. Содержание поллютантов в фосфатном сырье	140
3. Содержание потенциально опасных примесей в фосфогипсе	141
4. Загрязнение почв в импактных зонах различных ЗП ФМУ	142
5. Фоновое содержание тяжелых металлов в почве и лимитирующие показатели содержания тяжелых металлов в разных странах	144
6. Описания почвенных профилей	146
7. Характеристика объема производства и выбросов в окружающую среду ОАО «ВМУ» и ОАО «Лафарж»	152
8. Таблица координат площадей пробоотбора.....	156
9. Чувствительность и пределы обнаружения приборов.	157
10. Сопоставление картосхем пробоотбора различных исследований	158
11. Корреляции между исследуемыми показателями	160
12. Картосхемы объекта исследования	161
13. Результаты химического и биологического анализа почв.....	166

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

Адп — агродерново-подзолистые (почвы).

Адп4, Адп5, Адп6 — трансекты агродерново-подзолистых почв.

Ал — аллювиальные (почвы).

Ал3, Ал7 — трансекты аллювиальных почв.

Дп — дерново-подзолистые (почвы).

Дп1, Дп2 — трансекты дерново-подзолистых почв.

БД — базальное дыхание.

ЗП ФМУ — завод, производящий фосфорсодержащие минеральные удобрения.

К вар — коэффициент вариации.

ОАО «ВМУ» — ОАО «Воскресенские минеральные удобрения».

ОДК — ориентировочно допустимая концентрация.

ОРО — объект размещения отходов.

ПП — пробная площадь.

ПДК — предельно допустимая концентрация.

СИД — субстрат-индуцированное дыхание.

СЗЗ — санитарно-защитная зона.

ТМ — тяжелые металлы.

ФМУ — фосфорсодержащие минеральные удобрения.

Фон — условный фон объекта исследования.

С мик — углерод микробной биомассы.

$q\text{CO}_2$ — удельная скорость дыхания микробной биомассы.

QR — относительный коэффициент микробного дыхания.

Z_c — интегральный показатель загрязнения почвы.

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы. Производство фосфорсодержащих минеральных удобрений (ФМУ) — динамично развивающаяся область мировой химической промышленности и важная отрасль внутреннего и внешнего российского рынка. По данным агентства Standard & Poor's (2012), отечественные компании, осуществляющие комплексный мониторинг воздействия своих производственных объектов на окружающую среду, занимают на мировом рынке более высокие и устойчивые позиции, чем компании, пренебрегающие своей «экологической» репутацией. Функционирование систем экологического управления, программ постоянного уменьшения воздействия на окружающую среду способствует росту капитализации, делает предприятия более привлекательными для инвесторов, повышает конкурентоспособность продукции и долю, занимаемую на рынке.

Деятельность заводов, в том числе производящих ФМУ (ЗП ФМУ), регламентируется Федеральным законом от 10.01.2002 № 7-ФЗ (ред. от 03.07.2016) «Об охране окружающей среды» (2016). Оценка степени их воздействия на окружающую среду осуществляется посредством измерения объемов выбросов и концентрации загрязняющих веществ. Для того чтобы рассчитать новые экологические нормативы и региональные квоты, необходимо собрать и проанализировать массив данных о степени реальной опасности выбросов и их фактическому влиянию на почву и сопредельные среды. По оценкам экспертов (*Воробейчик, Козлов, 2012*), комплексные исследования состояния почвенного покрова импактных территорий были проведены и опубликованы только для 14 из 2000 крупнейших ЗП ФМУ по всему миру, что объективно недостаточно для расчёта нормативных критериев.

Согласно опубликованным данным (*Очерет, 2007; Вахрушева, 2012; Петренко, 2014*), экологическая ситуация в импактных зонах действующих ЗП ФМУ в России может быть классифицирована как умеренно опасная, опасная и имеющая тенденцию к ухудшению. Повышенного внимания заслуживает оценка потенциального и реального воздействия на компоненты окружающей среды объектов размещения отходов (ОРО) данных производств (*Гусев, 2006; Любимова, 2007; Самонов, 2007; Каниськин, 2011; Ивочкина, 2013* и др.).

Большой вклад в развитие методических подходов к изучению почвенного покрова импактных регионов внесли Г. В. Добровольский (1983, 2003, 2012),

Д. С. Орлов (1983, 1986), М. И. Макаров (1990, 1998), А. С. Яковлев (2011), Г. В. Мотузова (2007, 2013), Г. Н. Копчик (1998), Л. А. Гришина (1990), В. Б. Ильин (1991), Н. Г. Зырин (1968, 1986) и многие другие. Изучением особенностей загрязнения импактных регионов производств ФМУ занимались Mirlean (2006, 2007), Pérez López (2007, 2010), Aoun (2010), Kassir (2011), Smidt (2011) и другие.

В рамках системного подхода при проведении исследований динамики природных территориальных комплексов нужно учитывать не только химические, но и биологические показатели состояния почв (Ананьева, 2002; Казеев, 2003; Jenkinson, 2004; Иващенко, 2014 и др.). Изучение баланса микробного углерода в экосистемах, подверженных сильному антропогенному стрессу, позволяет спрогнозировать и оценить деградационные процессы в почвах (Pečiulytė, 2009; Курганова, 2010 и др.).

Учёт возможного взаимодействия и транслокации потенциальных поллютантов необходим для определения фактической техногенной нагрузки в местах сосредоточения крупных промышленных производств (Битюкова, 2014). Особенности взаимовлияния газопылевых промышленных выбросов на состояние почвенного покрова территории Московско-Окского промышленного кластера до настоящего времени системно не исследовались. Единичны такие данные и для других объектов.

Цель исследования – изучение и комплексная оценка состояния почвенного покрова импактного региона ЗП ФМУ ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» (ОАО «ВМУ»).

Задачи исследования:

- определить территорию импактного воздействия ЗП ФМУ и установить степень загрязнения почвенного покрова специфичными поллютантами;
- оценить параметры потенциального плодородия почвы и содержание различных форм кадмия, свинца, цинка, меди, серы, а также валовой формы стабильных изотопов стронция, водорастворимых фторидов и хлоридов, актуальную и потенциальную кислотность почв, значение соотношения валовых форм кальция и стронция по градиентам техногенной нагрузки;
- выявить возможную взаимную нейтрализацию выбросов различных производств и ее проявление в почвах, характерных для Московско-Окского промышленного кластера;

- построить объектно-ориентированные математические модели, отражающие зависимость биологических показателей состояния почвы от степени её загрязнения, установить области и границы их адекватного использования (по видам загрязнителей и по типам почв).

Научная новизна. На территории Московско-Окского промышленного кластера выявлен интегральный синергетический эффект воздействия многих источников на почвенный покров. Он неоднороден, представлен различными типами почв: дерново-подзолистыми, агродерново-подзолистыми и аллювиальными, обладающими средним и высоким потенциальным плодородием. Приход кальция приводит к формированию локальных геохимических барьеров и нейтрализации почвенной кислотности. По суммарному показателю загрязнения 88% пробных площадок импактной территории относятся к допустимой категории, 12 % – к умеренно опасной и опасной категории. Сильного и катастрофического нарушения микробного сообщества почв не обнаружено. На объектно-ориентированных моделях показана возможность использования биологических показателей в качестве дополнительных количественных индикаторов степени и интенсивности техногенного воздействия на компоненты экосистем.

Практическая и теоретическая значимость. Полученные результаты нужно учитывать при разработке и функционировании системы экологического менеджмента (управления) региональных промышленных производств; при осуществлении почвенно-экологического мониторинга импактных зон предприятий химической и строительной индустрии; разработки региональных схем развития, включающих оценку воздействия на компоненты окружающей среды для зон комплексной техногенной нагрузки; определении региональных квот на выбросы в атмосферу; при информационной поддержке формирования списков наилучших доступных технологий для химической промышленности; при обосновании списка и численных значений показателей почвенно-экологических нормативов и показателей качества окружающей среды.

В соответствии с результатами исследований сформулированы следующие **защищаемые положения**:

- импактная зона ЗП ФМУ попадает в окружность радиусом не более 9 км от объекта (верхняя граница оценки), почвы данной территории могут подвергаться комплексному загрязнению и содержать потенциальные поллютанты: кадмий, свинец, стронций, фтор, фосфор и серу — в концентрациях достоверно выше условного (локального) и регионального фона;
- на территории исследования установлено расположение двух очагов комплексного загрязнения (из 42 пробных площадей), на которых содержание валовых форм кадмия, свинца, серы (первый участок) и валовых форм кадмия, серы и водорастворимой формы фтора (второй участок) превышает действующие нормативы (ОДК, ПДК) в верхнем слое почв (0—10 см);
- при равном уровне техногенной нагрузки разные типы почв проявляют неодинаковую способность к аккумуляции валовых и подвижных форм потенциальных почвенных загрязнителей;
- при оценке состояния почвенного покрова и прогнозирования динамики его изменения необходимо учитывать влияние выбросов соседних заводов производственного кластера. Выявлена возможность образования геохимического барьера за счёт изменения реакции среды, что корректирует прогнозируемое влияние опасных загрязнителей;
- с помощью математического моделирования определена зависимость значений показателей состояния почвенной биоты — базального (БД) и субстрат-индуцированного дыхания (СИД), коэффициента стресса микробного сообщества (QR) — от содержания в ней потенциальных поллютантов. Они могут быть использованы в качестве дополнительных индикаторов степени и интенсивности воздействия на компоненты экосистем;
- территория импактного воздействия техногенных выбросов в атмосферу ЗП ФМУ характеризуется слабым и средним уровнями нарушения микробного сообщества. Средняя степень нарушения устойчивости микробного сообщества почвы обнаружена на территории 0,5—1,0 км от наполняемого фосфогипсового отвала. На этих участках выявлена умеренно опасная и опасная категория загрязнения специфичными для данного производства поллютантами.

Апробация работы. Основные положения диссертации докладывались и обсуждались на XX, XXI, XXII, XXIII Международных конференциях студентов, аспирантов и молодых учёных «Ломоносов» (Москва, 2013, 2014, 2015, 2016), на Докучаевских молодежных чтениях «Новые вехи в развитии почвоведения: современные технологии как средства познания» (Санкт-Петербург, 2014), на XV и XVII Международных экологических форумах «День Балтийского моря» (Санкт-Петербург, 2014, 2016), на 18-й Международной Пущинской школе-конференции молодых ученых «Биология — наука XXI века» (г. Пущино Московской области, 2014), на Международной конференции «The role of environmental assessment of agricultural land in developed of regions and in protection of ecological balance (devoted for the 2015 Agriculture Year of the Azerbaijan Republic)» (Баку, Азербайджан, 2015).

Публикации. По результатам исследования опубликовано 12 печатных работ, из них 2 статьи в рецензируемых журналах, рекомендованных ВАК Минобрнауки РФ для публикации результатов диссертационных работ.

Личный вклад автора. Автору принадлежит выбор темы диссертационного исследования, подбор и обобщение литературного материала, организация полевых работ и проведение отбора почвенных проб, лабораторный анализ образцов, статистическая и математическая обработка результатов, их обобщение и выводы.

Структура и объем работы. Диссертация состоит из введения, 3 глав, заключения, выводов, списка литературы, включающего 192 отечественные и 72 зарубежные работы, и приложений. Содержательная часть диссертации изложена на 117 страницах, иллюстрирована 24 рисунками, 26 таблицами.

Благодарности. Автор выражает глубокую благодарность и признательность научному руководителю д.т.н. проф. Хомякову Д. М. за неоценимую помощь на всех этапах выполнения диссертации, генеральному директору ОАО «ЦСЭМ «Московский» д.с.-х.н. Кургановой Е. В. и заведующей лабораторией почвенных исследований Куропатиной Н. Д. за содействие в проведении химического анализа образцов, д.б.н. проф. Степанову А.Л. за консультации по микробиологическим исследованиям, к.б.н. Кузнецову В.А. за помощь в организации полевых работ, д.э.н. Хакимову Б.В. за обучение новым методам анализа и моделирования нелинейных зависимостей, д.с.-х.н. проф. Водяницкому Ю.Н. за ценные комментарии и замечания, моему мужу Жукову Р.А. и всей моей семье за помощь и моральную поддержку.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1 ЗП ФМУ как источник загрязнения почвенного покрова

Производство фосфорных минеральных удобрений — динамично развивающаяся отрасль современной химической промышленности России (прил. 1, табл. 1–2).

По данным Росстата РФ (Федеральная служба..., 2016), выпуск минеральных удобрений в 1-м квартале 2016 г. вырос по отношению к аналогичному периоду предыдущего года на 12,4 %. Всего в 2016 г. в России было выпущено около 19,6 млн т д. в. удобрений. Рост производства по отношению к уровню 2015 г. составил 7,1 % (Россия производит..., 2016). Около 90 % продукции, производимой в нашей стране, поставляется на мировой рынок. Доля отечественной продукции от общего объема мирового экспорта минеральных удобрений в разные годы составляла 7–10 % (Химическое производство..., 2013).

Почвы в импактных зонах заводов по производству сложных фосфорсодержащих минеральных удобрений могут быть загрязнены специфичными поллютантами 1–3 классов опасности (кадмий, свинец, цинк, медь и стронций) в концентрациях достоверно выше фоновых (*Held*, 2005; *Szynkowska*, 2009; *Aoun*, 2010; *Kassir*, 2011; *Smidt*, 2011). Зона вокруг предприятий подвержена выпадениям кислотных осадков, содержащих соединения серы, фтора и хлора в токсичных для растений концентрациях (*Kinnunen et al.* 2003; *Mirlean*, 2006, 2007). В соответствии с распоряжением от 8 июля 2015 г. № 1316-р все вышеперечисленные потенциальные загрязнители, за исключением стабильных изотопов стронция, входят в «Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды» (Распоряжение..., 2015). Распределение потенциально опасных загрязнителей почвы в импактной зоне производств носит сложный характер (*Хомяков*, 2005). Пространственное распределение загрязнителей зависит от меры удаленности от предприятия, розы ветров и последующего перераспределения потенциальных почвенных поллютантов в радиальных и латеральных потоках в почвенной толще (*Безель*, 1994).

По оценкам экспертов (*Воробейчик*, *Козлов*, 2012), в мире насчитывается около 2000 заводов по производству минеральных удобрений, суммарные атмосферные выбросы которых составляют свыше 1000 т в год. Комплексные исследования состояния

импактной территории данного типа производств, пригодные для проведения мета-анализа, были проведены только для 14 предприятий, что составляет всего 0,7 % от общего числа (табл. 1).

Таблица 1. Распределение по типам предприятий исследованных точечных источников эмиссии поллютантов, атмосферные выбросы которых составляют свыше 1000 т в год (Воробейчик, Козлов, 2012)

Тип предприятия	Количество предприятий		Доля исследованных предприятий от всех, %
	всего в мире	исследованных*	
Заводы цветной металлургии	330	46	13,9
Алюминиевые и криолитовые заводы	250	20	8,5
Цементные заводы	10000	20	0,2
Заводы минеральных удобрений	2000	14	0,7
Прочие химические предприятия	2500	33	1,3
Прочие источники выбросов SO ₂	Более 15000	73	Менее 0,5
* для которых изучено воздействие загрязнения на обилие, разнообразие и параметры организменного уровня сосудистых растений, мохообразных, почвенных микромикетов и наземных членистоногих			

Особо следует отметить, что вокруг завода по производству фосфорсодержащих удобрений и вокруг отвалов отходов производства возможно загрязнение почв и сопредельных сред радиоактивными изотопами стронция и других металлов (Othman, 2007; Bituh, 2009; Mourad, 2009; Al Attar, 2011; El Samad, 2013).

Исследования состояния почвенного покрова импактных зон (0,5–1,5 км) крупных российских ЗП ФМУ, таких как ОАО «Белореченские минеральные удобрения» (Краснодарский край), показали, что содержание валовых форм тяжелых металлов (Zn, Pb, Fe) находится в пределах нормы; по мере удаления от источника выбросов наблюдается снижение их содержания в почве (Очерет, 2007). В зоне прямого влияния аэротехногенных выбросов ОАО «БМУ» наблюдается увеличение валового содержания стронция на 17 %, увеличение концентрации подвижных форм элемента на 54 %, снижение отношения валовых форм кальция/стронция на 29 % по сравнению с почвами локального фона. Показатели загрязнения почв стронцием не достигают критических значений (Петренко, 2014). Наименее благоприятная экологическая ситуация сложилась в районе Кирово-Чепецкого химического комбината (Кировская обл.). Экологический

риск поверхностного загрязнения почв металлами в непосредственной близости от шламонакопителей и отстойников на территории КЧХК оценивается как умеренно опасный, а почв поймы р. Вятка — как опасный (*Вахрушева, 2012*). Несмотря на то, что экологическая ситуация в импактной зоне вышеперечисленных производств в целом может быть классифицирована как неопасная или умеренно опасная (согласно градации СанПиН 2.1.7.1287–03), авторы исследования отмечают, что в связи с непрерывным поступлением отходов производства в окружающую среду требуется регулярное проведение мониторинга почвы и сопредельных сред.

Отходы ЗП ФМУ представляют большую опасность для здоровья населения, проживающего на территории импактного влияния производства. У людей, проживающих на территории прямого воздействия источника атмосферных выбросов, отмечается аномально высокий уровень общей неинфекционной заболеваемости (в 1,3–1,7 раза выше среднего по региону). Непосредственно у работников предприятия отмечен крайне высокий уровень общей заболеваемости с преобладанием болезней органов дыхания, нервной системы, кожи, костно-мышечного аппарата (*Механтьева, 2008*).

В г. Воскресенске были выявлены отклонения в иммунной системе детей, семьи которых проживают в импактной зоне (1–9 км) ЗП ФМУ. Характерные заболевания у детского населения в районе исследования включают в себя лимфоцитоз (увеличение числа лимфоцитов в крови), выраженный эозинофилий (увеличение числа эозинофилов, подвида гранулоцитарных лейкоцитов крови) в 25 % случаев, дисбаланс иммуноглобулинов в сыворотке крови (повышение уровня содержания Ig М при снижении уровня Ig А). Все вышеперечисленные диагностические признаки свидетельствует о перенапряжении систем адаптации организма у детей (*Халяпина, 2013*).

Одним из самых сильных промышленных химических аллергенов являются соединения серы. Попадая в дыхательные пути, высокие концентрации соединений серы sensibiliziruyut организм (т. е. увеличивают его чувствительность к внешним факторам) и вносят весомый вклад в формирование бронхиальной астмы у детей всех возрастов. Доказанная специфическая гиперчувствительность к соединениям серы всегда сочетается с широким спектром sensibilizatsii к бытовому, пыльцевому, грибковому и другим аллергенам. В отдельных случаях у детей может развиваться

«химическая» (сульфитная) разновидность астмы, трудно поддающаяся лечению. Маркерный характер бронхиальной астмы у детей может быть с успехом использован в качестве косвенного индикатора загрязнения атмосферного воздуха для целей эколого-медицинского мониторинга (*Мизерницкий*, 2011).

1.2 Фосфогипсовые отвалы и их влияние на почвенный покров

Фосфогипс — это побочный продукт производства экстракционной фосфорной кислоты. Этот вид отходов является вторичным материальным ресурсом, согласно Российскому стандарту ГОСТ 25916–83 и межгосударственному стандарту ГОСТ 30772–2001 (*Любимова*, 2007). При производстве 1 т экстракционной фосфорной кислоты получают в среднем 5 т фосфогипса. Мировое производство фосфогипса в 1980 г. насчитывало 120–150 млн т. В 80-е годы 14 % отработанного фосфогипса подвергалось вторичной переработке, 58 % складировалось в отвалах и 28 % сбрасывалось в водные объекты (*Rutherford*, 1994). Мировое производство фосфогипса составляет более 100–280 Мт/год (*Parreira et al.*, 2003).

Основным промышленным приёмом получения фосфорной кислоты является экстракционный способ, основанный на разложении природной фосфатной руды кислотами. Этот метод заключается в вытеснении сильными кислотами фосфорной кислоты из апатитов и фосфатов. Процесс разложения фосфатного сырья протекает согласно уравнению: $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2 + 10\text{H}_2\text{SO}_4 + 20\text{H}_2\text{O} \rightarrow 6\text{H}_3\text{PO}_4 + 10\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{HF}$.

Ежегодно производится около 9 млн т хибинского апатитового концентрата, из них почти 6,5 млн т перерабатываются на минеральные удобрения на российских заводах, включая 5,2 млн т, которые перерабатываются по сернокислой технологии на заводах, принадлежащих и принадлежавших холдингу «Фосагро», в т. ч. «Аммофос» (г. Череповец) — 2,4 млн т, «ВМУ» (г. Воскресенск, Московская обл.) — 1,8 млн т, «БМУ» (г. Балаково, Саратовская обл.) — 1,1 млн т. За время своего существования эти предприятия суммарно накопили более 150 млн т фосфогипса и ежегодно пополняют отвалы на 3,9 млн т (*Самонов*, 2007).

Апатитовые руды Хибинского месторождения представлены в основном кальцийфторапатитом с небольшим количеством гидроксилapatита и других форм изоморфного замещения ($\text{Ca}_5[\text{PO}_4]_3(\text{F}, \text{Cl}, \text{OH})_2$). Из минералов-примесей в руде

содержатся нефелин и пироксены: эгирин, титаномagnetит, ильменит, сфен, полевые шпаты и др. (Ивочкина, 2013).

Фосфогипс, полученный при разложении хибинского апатита Кировского месторождения серной кислотой, содержит (% по массе): CaO — 29,36, SO_2 — 43,55, $\text{P}_2\text{O}_{5\text{общ}}$ — 0,36, $\text{P}_2\text{O}_{5\text{водораств}}$ — 0,01, $\text{SrO}_{\text{общ}}$ — 2,34, $\text{SrO}_{\text{водораств}}$ — 0,064, Al_2O_3 — 0,12, Fe_2O_3 — 0,16, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{водораств}}$ — 0,007, $\text{Na}_2\text{O}_{\text{общ}}$ — 0,02, $\text{K}_2\text{O}_{\text{общ}}$ — 0,02, $\text{K}_2\text{O}_{\text{водораств}}$ — 0,003, SiO_2 — 0,37, $\text{F}_{\text{общ}}$ — 0,11, $\text{F}_{\text{водораств}}$ — 0,005 (Эвенчик, 1990). Содержание микроэлементов в фосфатном сырье различается в зависимости от источника сырья. Доля фтора и кадмия в фосфоритах, добытых на территории стран СНГ, достоверно ниже, чем в фосфоритах из других месторождений (прил. 2, табл. 1). Содержание общего (стабильного и радиоактивного) стронция в хибинском апатитовом концентрате, напротив, существенно выше, чем в сырье из других месторождений (прил. 2, табл. 2). Относительное содержание стронция в фосфогипсе из этого концентрата в 0,7 раза выше, чем в отходах, полученных при переработке ковдорского сырья (прил. 3, табл. 1).

Способность фосфогипса выступать в качестве источника загрязняющих веществ проявляется при физической водной и ветровой эрозии отвалов, химическом выщелачивании водными потоками и при переменных окислительно-восстановительных условиях (Pérez-López, 2007). Количество мобильных форм загрязняющих веществ, которые могут поступить в почву в доступной для растений форме на 1 т фосфогипса: 700 г стронция, 110 г железа, 55 г иттрия, 30 г церия, 12 г хрома, 11 г титана, 5 г цинка, 4 г меди и свинца, 3 г ванадия и кадмия, 2 г мышьяка и никеля, 1 г урана (Pérez-López, 2010). Химический состав фосфогипса определяется не только составом исходного сырья (апатитов), но и способом экстрагирования фосфорной кислоты (прил. 3, табл. 2). В зависимости от температуры процесса и концентрации фосфат-аниона в растворе фосфогипс может выделяться в виде $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (дигидратный режим), $\text{CaSO}_4 \cdot 0,5\text{H}_2\text{O}$ (полугидратный режим) и CaSO_4 (ангидридный режим). В промышленном производстве применяются ди- и полугидратные режимы.

Примесей фторидов при дигидратном способе получения фосфогипса остается в 1,8 раза больше, чем при полугидратном. Для полугидрата сульфата кальция характерны более высокие значения угла внутреннего трения и сцепления между

частицами, чем для дигидрата сульфата кальция, что усиливает сопротивляемость полугидратов ветровой и водной эрозии по сравнению с дигидратами (*Ивочкина, 2013*).

Есть несколько путей вторичной переработки фосфогипсовых отходов. Их можно использовать в качестве почвенного мелиоранта, связующего материала при производстве кирпича или строительстве дорог. Однако практика вторичного использования фосфогипса лимитируется высоким содержанием токсичных примесей. Например, использование в сельскохозяйственном производстве глауконитовых песков, которые составляют основную массу пород в отвалах, может привести к вовлечению некоторых тяжелых металлов в питательные цепи животных и человека (*Ерусалимский, 1989*).

В мире только 15 % фосфогипсовых отходов подвергается вторичной переработке. Оставшиеся 85 % отходов складываются в отвалы, которые требуют больших площадей для утилизации, и их эрозия может привести к огромным экологическим проблемам в ближайшем будущем. Помимо потенциальных почвенных загрязнителей в стабильных формах, фосфогипс может содержать большое количество радиоактивных примесей (*Saueia, 2006; Tayibi, 2009*).

Экологическое состояние отвалов открытых разработок фосфоритов может надежно идентифицироваться показателем роста древесных растений. На фосфогипсовых отвалах за 20–30 лет может образоваться экосистема, имеющая фрагментарный древесно-кустарниковый ярус, травяной ярус сплошного распространения, подстилочный горизонт и животное население (комплекс почвенных беспозвоночных) (*Гусев, 2006*).

1.3 Специфичные загрязнители. Тяжелые металлы (Cd, Pb, Zn, Cu, Sr)

Согласно СанПин 4266–87, основными поллютантами, попадающими в почву и сопредельные среды при производстве ФМУ, являются оксиды азота и серы, аммиак, тяжелые металлы (ТМ): стронций, цинк. Сырье для изготовления ФМУ может содержать примеси меди, цинка, свинца, урана и других элементов, которые рассеиваются вокруг производства (*Добровольский, 2003*). Около 90 % мирового баланса добываемого фосфатного сырья приходится на добычу фосфоритовых руд, но в России благодаря наличию уникальных месторождений Хибинского массива доля апатитовых руд в составе фосфатного сырья является доминирующей. Во всём мире отмечается

повышенная концентрация валовых форм тяжелых металлов в градиенте техногенной нагрузки предприятий.

Среди последствий хозяйственной деятельности человеческого общества особо важное значение имеет процесс прогрессирующего накопления металлов и металлоидов в окружающей среде. Накопление ТМ в почве создает угрозу здоровью человека по трофической цепи «почва — растение (животное) — человек». При особо неблагоприятных метеорологических условиях ТМ могут напрямую попадать в организм человека вместе с пылью (Зырин, 1986). При аккумуляции ТМ в почве возможно подавление, а также изменение направленности и интенсивности многих биохимических реакций. ТМ могут нарушать оптимальное для почв динамическое равновесие между синтезом и распадом органического вещества. Наличие избыточных концентраций ТМ в почвенном растворе ведёт к деградации почвенного покрова, частичному вымиранию микробного сообщества и уменьшению эрозионной устойчивости верхнего гумусового горизонта (Евдокимова, 1982; Самойлова, 1985). Среди ТМ многие микроэлементы являются биологически важными для живых организмов. К. W. Smilde (1981) установил следующий ряд фитотоксичности ТМ по убыванию: кадмий, никель, медь, цинк, хром, свинец. Токсичность металла в чистом виде меньше, чем при полиметаллическом (комплексном) загрязнении почвы. По устойчивости их металл-гумусовых комплексов тяжелые металлы выстраиваются в ряд $Pb > Zn > Cd$, поэтому следует ожидать, что Pb и Cu будут создавать в почве более прочные комплексы, чем Zn и Cd (Schnitzer, 1970; Stevenson, 1976).

Важной экологической функцией почвы является её способность не только аккумулировать потенциально опасные вещества, но и выступать в роли природного буфера, контролирующего перенос химических элементов и соединений в сопредельные среды: атмосферу, гидросферу и живое вещество. Попадая на поверхность почвенного покрова с аэротехногенными выбросами, ТМ аккумулируются в приповерхностном слое почвы 0–10 (20) см. Доля водорастворимой формы ТМ в валовой обычно невелика, однако при сильном загрязнении абсолютное количество водорастворимых тяжелых металлов становится самостоятельным экологически опасным фактором (Ильин, 1991). Изучение варьирования содержания тяжелых металлов в почвах показало, что коэффициент вариации (**К вар**) при отсутствии локального источника загрязнения не превышает 10–20 % для валовых форм и 25–30 % для подвижных (Зырин, 1968) или, по

другим оценкам (*Мотузова*, 1992), 25–80 % для валовых форм и до 130 % для подвижных. К вар увеличивается с увеличением техногенной нагрузки. Варьирование концентраций подвижных форм тяжелых металлов может увеличиваться в 2–4 раза: с 8–20 до 40–85 %.

Сравнение количественных показателей загрязнения импактных территорий ЗП ФМУ сопоставимой мощности не позволяет установить явных закономерностей пространственного распределения ТМ в почвенном покрове (прил. 4, табл. 1). Содержание кадмия на импактной территории одного из таких предприятий, находящегося на песчаной почве в тропической зоне (Бразилия), достоверно уменьшается с 9,3 до 2,5 мг/кг на расстоянии 1 км и варьируется в пределах 0,5–3,0 мг/кг на удалении до 9,3 км от предприятия. Содержание кадмия в лесной почве (Литва) достоверно не уменьшается при удалении до 15 км от предприятия, варьируясь в пределах 0,06–0,24 мг/кг. Содержания кадмия уменьшается с 8,6 мг/кг в 50 м от завода до 4,07 мг/кг на удалении в 200 м. Загрязнение почвы кадмием происходит в основном в непосредственной близости от производственных цехов. Содержание валовой формы свинца в почвенном покрове может достигать 222 мг/кг (Тюрингия, Германия). Максимальная концентрация свинца в градиенте техногенной нагрузки отмечена на удалении 1 км (Кейданы, Литва). Содержание цинка в почвах около заводов варьируется в очень широких пределах в зависимости от места нахождения предприятия и от типа почв. В тонкой фракции почвы (до 50 мкм) содержится до 1 г цинка / кг почвы, при этом в более грубых фракциях содержание цинка составляет всего 50–80 мг / кг почвы. Содержание меди в многочисленных исследованиях по градиенту техногенной нагрузки достоверно не отличается.

Согласно данным многочисленных исследований, на поверхности почвенного покрова в процессе производства ФМУ могут рассеиваться кадмий, цинк, свинец, медь и стронций.

Кадмий — это элемент 12-й группы 5-го периода периодической системы химических элементов Д. И. Менделеева, атомный номер 48. Кадмий относится к редким, рассеянным элементам, его распространенность в земной коре — $1,6 \times 10^{-5}$ % (*Гринвуд*, 2008). В геологической классификации кадмий относится к группе халькофилов (*Гольдшмит*, 1930). Кадмий в норме в небольших количествах присутствует в организме здорового человека (*Алексеев*, 2008). Избыток кадмия

вызывает гастроинтестинальные расстройства, оказывает мутагенное и канцерогенное действие. Все водорастворимые соединения кадмия очень токсичны как для человека, так и для растений. Токсичность кадмия объясняется близостью по химическим свойствам к цинку и замещением его во многих биохимических процессах, что приводит к нарушению активности ферментов и торможению фотосинтеза у растений.

Фоновое содержания кадмия в почвах мира достоверно не определено (Виноградов, 1957). Кадмий подвижен при $\text{pH} < 5$. Степень поглощения кадмия из почв растениями прямо пропорциональна количеству его доступных для растений форм в почве. Злаковые растения тем интенсивнее поглощают кадмий, чем ниже pH почвы. Максимально возможное поступление кадмия в солому и зерно происходит при достижении значений pH_{KCL} 5,5–5,7 (Битюцкий, 1999). Основным механизмом закрепления кадмия в почве — это его адсорбция на окислах железа и марганца, а также сорбция глинистыми минералами и органическим веществом (Иванов, 1994). Образование осадка происходит при концентрации ионов кадмия в равновесном растворе выше, чем 10^{-5} моль/л (что эквивалентно 0,3–0,4 мг подвижной формы кадмия на кг почвы). В естественных условиях такая концентрация водорастворимой формы кадмия наблюдается очень редко. При значении показателя кислотности среды равновесного раствора $\text{pH} < 5$ образование осадка нерастворимых солей кадмия не происходит при любой концентрации элемента (Химия тяжелых металлов..., 1985). Кадмий почти не связывается органическим веществом почвы. Процесс «осаждение — растворение» труднорастворимых соединений также не является доминирующим в контроле концентрации кадмия в почвенном растворе (Дабахов, 2005). Наиболее устойчивым соединением кадмия в почве является CdCO_3 .

Свинец — это элемент 14-й группы 6-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 82. Свинец достаточно распространенный сверхтяжелый металл, его концентрация в земной коре 13 мг/кг (Гринвуд, 2008). Свинец относится к вероятно эссенциальным (условно необходимым) микроэлементам для растений (Георгиевский, 1970). Свинец участвует в обменных процессах костной и жировой ткани, метаболизме железа у человека. Коэффициент биогенности свинца 0,18 (Глазовская, 1988). Избыток свинца ингибирует скорость фотосинтеза у растений (Parys, 1998). Свинец, поступивший в растение, может инактивироваться уже

в корневой системе и практически не перемещается с восходящим током метаболитов (Алексеев, 2008).

Фоновое содержание свинца в почве 10 мг/кг (Виноградов, 1957). По другим литературным данным, свинец может содержаться в почве в следовых количествах от 0,07 до 108 мкг/кг (Дабахов, 2005). На почвах ледниковых отложений содержание свинца достигает 11–17 мг/кг (среднее 15 мг/кг) (Кабата-Пендиас, 1989).

Регулятором концентрации доступных для растений соединений свинца служит процесс осаждения — растворения его труднорастворимых соединений ($PP = 10^{13}–10^{76}$). Наиболее высокая растворимость наблюдается при $pH = 2...4$. В почве свинец быстро переходит в малорастворимые соединения: сульфаты, фосфаты, карбонаты, закрепляется органическими и минеральными коллоидами. Свинец прочнее, чем другие катионы, удерживается гумусом почвы. При значениях pH близких к 6 свинец адсорбируется глинистыми частицами или переходит в карбонатную форму (Алексеев, 2008). Избыток свинца в почве приводит к замедлению круговорота фосфора и к последующему уменьшению плодородия почв (Дабахов, 2005). Загрязнение растений свинцом максимально вдоль оживленных автомагистралей. Источником свинцового загрязнения почв являются цементные заводы. Радиус загрязнения вод, почвы и растений их выбросами может достигать 30–40 км от источника (Никифоров и др., 1979).

Цинк относится к 12-й группе 4-го периода периодической системы. Атомный номер 30, атомная масса $65,4 \pm 2$. Элемент проявляет стабильную валентность +2. Для цинка характерна высокая комплексообразующая способность.

Цинк широко распространен в природе, его среднее содержание в земной коре составляет около 83 мг/кг, а в поверхностных слоях почв изменяется от 17 до 125 мг/кг (Битюцкий, 1999). Кларк цинка в земной коре равен 76 мг/кг (Гринвуд, Эрншо, 2008). Кларк цинка в почвах по Боуэну равен 90 мг/кг, генеральное среднее содержание в почвах мира сильно отличается от этого значения и составляет 50–56 мг/кг (Виноградов, 1957). Содержание Zn в почвах подвержено значительным колебаниям в зависимости от типа почв. Для пахотного горизонта почв центральной части русской равнины среднее его содержание в серых лесных почвах — 63 мг/кг, в черноземах — 46–55 мг/кг, в торфянистых почвах — 16–19 мг/кг (Иванов, 1994). Недостаток цинка

характерен для легких лесных почв Нечерноземья. Его избыток наблюдается в почвах Черноземья, а также в почвах пустынь (*Ковальский, 1974; Водяницкий, 2009*).

Растворимость и степень подвижности цинка обратно пропорциональна степени насыщенности почв основаниями и содержанию фосфора. Это обусловлено повышенной сорбционной способностью таких почв. При избытке кальция и фосфора в почве растения могут испытывать цинковое голодание. Адсорбция катиона Zn^{2+} может ослабляться при низких значениях pH (менее 7) вследствие его конкуренции с другими ионами. Это приводит к повышению мобильности цинка в кислых почвах. Растворимость цинка в почвах и его доступность для растений зависит от содержания глинистых минералов и гидроксидов железа и алюминия, а также от величины pH почвенного раствора. Осаждение цинка в виде гидроксидов, карбонатов и сульфидов имеет второстепенное значение. Константы устойчивости комплексов цинка с органическими веществами почвы относительно низки по сравнению с другими комплексообразующими ионами (например, по сравнению с медью), но доля цинковых комплексов в почвенных растворах сильно возрастает при $pH > 7$ (*Битюцкий, 1999*).

Двухвалентный катион является преобладающей и наиболее подвижной формой цинка, однако в почвах встречаются и другие ионные формы этого металла, в том числе анионные: $[ZnCl_3]^-$, $[ZnCl_4]^{2-}$. В кислых дерново-подзолистых почвах содержание подвижных форм цинка выше (0,12–20 мг/кг), чем в почвах с близкой к нейтральной и щелочной реакцией среды. В черноземах, сероземах, каштановых и бурых почвах содержание подвижных форм цинка обычно не превышает 0,25 мг/кг.

Недостаток цинка часто обнаруживается на легких выщелоченных песчаных почвах и на переизвесткованных почвах с высоким содержанием фосфатов, где он переходит в малодоступные для растений соединения. Цинк обладает слабой фитотоксичностью, которая обнаруживается только при существенном увеличении его содержания в почве (*Алексеев, 2008*).

Известь уменьшает подвижность цинка, а катион кальция задерживает его поступление в растения, так как он является антагонистом цинка. При избытке кальция образуется труднорастворимый цинкат кальция по схеме (*Clarke, 1968*): $Zn^{2+} + 2OH^- \rightarrow Zn(OH)_2$; $Zn(OH)_2 + 20H^- \rightarrow Zn[(OH)_4]^{2-}$; $Zn[(OH)_4]^{2-} + Ca^{2+} \rightarrow Ca[Zn(OH)_4]$.

Условно почвы по содержанию обменного цинка можно расположить следующим образом (*Пейве*, 1963): очень бедная, менее 0,2 мг / кг почвы; бедная, 0,3–1,0; среднеобеспеченная, 1,1–3,0; богатая, 3,1–5,0; очень богатая, более 5,1 мг / кг почвы.

Медь — это элемент 11-й группы 4-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 29. Предпоследний подуровень этого элемента стабилизирован недостаточно и способен к частичной потере электронов. Медь, проявляя свойства металла, может находиться в форме не только одно-, но и двухвалентного катиона. Медь обладает очень сильными комплексообразующими свойствами и может участвовать в процессе образования донорно-акцепторной связи (*Химия тяжелых элементов...*, 1985).

Общее содержание меди в земной коре сравнительно невелико и не превышает 0,01 %. Фоновое содержание меди в почвах мира — 20 мг/кг (*Виноградов*, 1956; 1957).

В организме человека медь участвует в ряде анаболических процессов, синтезе гемоглобина и т. д. Избыток меди вызывает функциональные расстройства нервной системы. Медь обладает средней степенью биофильности, в численном выражении равной 4×10^{-2} (*Перельман*, 1972). Медь повышает также засухо-, морозо- и жаростойкость культурных растений и увеличивает устойчивость зерновых к полеганию. При недостаточном поступлении меди у растений задерживается рост и откладывается время цветения. По данным Чапмена, культурные растения хорошо развиваются при содержании меди в диапазоне 1,1–4,1 мг / кг почвы (цит. по *Добровольский*, 1983).

Преобладающей формой меди в почве является ее двухвалентный катион Cu^{2+} , но в почвенном растворе присутствуют и другие формы, в том числе и анионные, например $\text{Cu}(\text{CO}_3)_2^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_4^{2-}$, $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$. Медь представляет собой один из наименее подвижных в почве микроэлементов. Доступность меди растениям во многом зависит от процессов адсорбции и процессов комплексообразования, на долю хелатов приходится не менее 80–90 % от ее растворимых форм (*Кабата-Пендиас*, 1989).

Наименьшее количество подвижной меди содержится в кислых почвах легкого механического состава. По мере утяжеления механического состава количество кислоторастворимых соединений меди увеличивается. На подвижность меди влияет количество органического вещества почв и его качественный состав. В верхних горизонтах, богатых органическим веществом, высокая способность меди образовывать

растворимые комплексы с компонентами почвенного гумуса может повышать количество подвижных соединений элемента. В небольших концентрациях в толще почвенного покрова органическое вещество прочно сорбирует медь и переводит ее в недоступное для растений состояние (Комплексная химическая характеристика..., 1987).

Дерново-подзолистые суглинистые почвы по обеспеченности их подвижной медью делятся на следующие группы (мг/кг почвы): 1,0–1,9 — низкая обеспеченность, 2,0–3,0 — средняя обеспеченность, 3,1–3,9 — высокая обеспеченность (Минеев, 2004).

Стронций — это элемент 2-й группы, 5-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 38. По уровню физической распространённости в земной коре стронций занимает 15-е место: его массовая доля в земной коре составляет 0,0384 % (Гринвуд, 2008). Кларк стронция в литосфере — 0,03 %, кларк в биосфере — 0,004 % (Глазовская, 1988). Стабильный стронций имеет небольшое значение в жизнедеятельности животных и растений, всегда присутствуя как неизменный спутник кальция, частично замещая собой последний. Повышенное содержание стронция в организме человека приводит к поражению костной ткани, увеличению хрупкости костей, ухудшению зубной эмали (Алексеев, 2008). Биогенность стронция равна 0,97 (Глазовская, 1988).

По данным вегетационных опытов (Ильина, 1966), зерновые культуры достаточно толерантны к замене обменного кальция на стронций в почвенно-поглощающем комплексе. Но полная замена кальция на стабильный стронций приводит растение к увяданию и гибели из-за кальциевого истощения и токсичности стронциевых солей (Иванов, 1994).

Среднее содержание стабильного стронция в почвах колеблется от 0,01 до 0,28 % (Виноградов, 1956). В светло-серых лесных почвах русской равнины в среднем содержится 53–61, в темно-серых лесных — 97, в черноземах — больше 83–147 мг/кг (Протасова, Щербаков, 2003). Верхний безвредный предел содержания стронция в черноземных почвах — 600 мг/кг (Ковальский, 1978).

Стронций легко осаждается в виде биогенных карбонатов, а в зоне гипергенеза может иммобилизоваться глинистыми минералами и органическим веществом. В кислых почвах стронций активно вымывается вниз по профилю. Фоновое содержание стронция в почвах Московской области — 28 мг/кг (Иванов, 1994).

Количество выщелачиваемого стронция зависит от его исходного валового содержания в почвах, содержания гумуса в верхнем слое почвенного покрова и промывного режима почв (*Литвинович, 2008*). Максимально возможная аккумуляция стронция, как правило, протекает в засоленных гипс- и карбонатсодержащих горизонтах. Для почв черноземной зоны отмечены случаи биогенного накопления стронция (*Перельман, 1972*).

Несмотря на то, что стронций относится к 3-му классу опасности по ГОСТ 17.4.1.02–83, очень важно следить за соотношением валовых форм кальция/стронций в сельскохозяйственной продукции и кормах. Хотя содержание стронция в почве не нормировано по ГН 2.1.7.2041–06, для поддержания относительно благоприятного соотношения валовых форм кальция/стронций (выше 100) в кормах и растениях необходимо поддерживать благоприятное соотношение доступных форм этих элементов в почве (*Пуховский, 2010*). Низкое соотношение кальция/стронций (менее 100) может вызвать системные заболевания людей и животных, например эндемическую хондродистрофию или болезнь Кишина — Бека, также известную под названием уровского рахита.

По существующим критериям (*Критерии..., 1992*), для определения экологической ситуации в регионе необходимо учитывать два показателя: соотношение валовых форм содержания кальция/стронций и долю территории, имеющую данное соотношение. Если свыше 20 % территории имеет соотношение кальция/стронций меньше 1, то ситуация в регионе классифицируется как экологическое бедствие; чрезвычайной считается ситуация при соотношении от 1 до 10 на всей территории; относительно благополучным является соотношение свыше 100 на всей территории (включая от 50 до 100 не более чем на 20 % территории).

Доля стронция в апатитовых нефелиновых сиенитах варьируется от 1,9 до 11,5 % (*Каменев, 1982*). Фосфориты могут быть относительно обогащены стронцием, содержание которого варьируется в широких пределах — от 25 до 2370 г/т в зависимости от месторождения (*Иванов, 1994*). Содержание стронция в верхнем слое почвенного покрова в 250 м от территории предприятия может достигать 1,4 г/кг (восточная часть Средиземноморского побережья, лювисоли) и уменьшаться до 0,1 г/кг на удалении 800 м от предприятия (прил. 4, табл. 1).

Несмотря на высокое содержание стронция, в фосфатах Кольского полуострова содержание радиоактивного стронция относительно невелико, преобладают стабильные изотопы. Радиационное загрязнение территории импактного влияния ЗП ФМУ при использовании Хибинского апатитового концентрата минимально и может быть признано маловероятным (*Любимова*, 2007).

1.4 Специфичные загрязнители. Неметаллы (S, F, Cl)

Аэротехногенная эмиссия техногенных кислот может привести к выпадению «кислотных дождей» в импактной зоне предприятия. В земную атмосферу ежегодно выбрасывается $(5-10) \times 10^8$ различных кислотных соединений (*Ковда*, 1979). Кислотные осадки могут попадать на поверхность почвы вместе с газопылевыми выбросами («сухие осадки») или в виде дождя, тумана или росы («жидкие осадки»). Кислотные осадки вызывают выщелачивание почвы, тем самым способствуя деградации почвенного покрова. Под действием кислотных осадков в подземных водах резко повышается содержание некоторых ТМ (*Аммосова*, 1989).

Дождевая вода обычно имеет слабокислую реакцию ($\text{pH} = 5,6$). Кислотными называют осадки, pH которых ниже 5,5. Под действием кислотных дождей уменьшение pH почвы может достигать 0,5–2,0 единиц. В нейтральных и щелочных почвах величина pH снижается в большей степени, чем в кислых (*Мотузова*, 2007). Под действием кислотных осадков структура почвенной кислотности в верхних горизонтах почв изменяется: вклад минеральных источников кислотности увеличивается, а органических — уменьшается (*Мотузова*, 2013). Подкисление сопровождается повышением растворимости соединений металлов, обменные формы которых могут достигать токсичных концентраций. В почвах начинают действовать механизмы сопротивления воздействию кислых осадков. Механизмы кислотно-основной буферности, действующие в разных диапазонах pH , были названы в соответствии с основными компонентами, участвующими в реакции нейтрализации. Для слабо-кислых и нейтральных почв характерно наличие карбонатной ($\text{pH} > 6,2$) и силикатных ($6,2 > \text{pH} > 5,0$) буферных областей (*Соколова* и др., 2012). Различия в исходной кислотности почв сопровождаются сменой ведущих факторов, обуславливающих нейтрализацию протонов техногенного происхождения. Негативное влияние повышенной кислотности на растения может быть объяснено несколькими причинами,

среди которых наибольшее значение имеет недостаток катиона Ca^{2+} и ухудшение физических свойств почвы. В кислых почвах повышается растворимость соединений меди и цинка (Орлов, 2005).

Кислотные осадки вызывают изменение значений актуальной и потенциальной почвенной кислотности. Максимальные изменения pH были отмечены в импактной зоне суперфосфатных заводов, относящихся к провинции дерново-подзолистых почв, аналогичных району исследования. Минимальные изменения pH были зафиксированы на сероземах и бурых почвах ввиду их высокой буферной способности (прил.4, табл. 2). Основные компоненты кислотных выбросов ЗП ФМУ — это соединения серы, хлора и фтора.

Глобальное техногенное поступление диоксида серы в атмосферу, по разным оценкам, составляет около 140–290 млн т в год (Cape, 2003). Среди всех соединений серы в атмосферном воздухе промышленных городов преобладает сернистый ангидрид (SO_2) техногенного происхождения. Доля содержания сернистого ангидрида среди всех серосодержащих газов в атмосфере варьируется от 50 до 90 % (Мотузова, 2007). Около 96 % выбросов серы приходится на SO_2 , 3 % — на SO_3 , 1 % — на H_2S (Иванов, 1994).

Сера — это элемент 16-й группы 3-го периода периодической системы химических элементов с атомным номером 16. Сера является шестнадцатым по химической распространённости элементом в земной коре, доля её содержания в литосфере — 0,034 % (Гринвуд, 2008). Сера относится к весьма распространенным в природе элементам: кларк серы в земной коре составляет $4,7 \times 10^{-20}$ % (Виноградов, 1957), а в почве — $8,5 \times 10^{-2}$ % (Безуглова, 2007). Кларк серы в биосфере равен 0,17 % (Глазовская, 1988). В природе сера может как проявлять металлоидные свойства, так и выступать в роли анионообразователя. В почве и растениях сера проявляет валентность от -2 до $+6$. В биологических объектах сера может встречаться в виде элементарной серы, сероводорода, сульфидов, сульфатов, сульфитов, тиосульфатов и др. (Минеев, 2004).

В организм человека сера поступает с пищевыми продуктами в составе неорганических и органических соединений. Органические белковые соединения (аминокислоты) подвергаются расщеплению и всасываются в кишечнике. Неорганические соединения серы (соли серной и сернистой кислот) выделяются из организма с калом и мочой.

Сера как микроэлемент в питании растений и типоморфный элемент для многих почвообразовательных процессов из-за многообразия форм связей и сложности их определения остается одним из наименее изученных веществ в агрохимии (Практикум..., 2001). Эмиссия SO_2 негативно влияет на продуцирование аскорбиновой кислоты у зерновых культур (Varshney, 1984). Избыток серы в почве так же опасен, как и её недостаток. При высоких концентрациях в атмосферном воздухе диоксид серы ингибирует процесс фотосинтеза и нарушает синтез белков (Николаевский, 1979).

Валовое содержание серы в почве варьируется в пределах 0,05–0,25 %. Красноземы и солонцы могут содержать до 1 и 2 % серы соответственно (Иванов, 1994). Меньше всего серы содержится в легких почвах в зоне избыточного увлажнения. Средне- и тяжелосуглинистые почвы, как правило, в аналогичных условиях имеют более высокое содержание серы. Торфянистые горизонты почв, как правило, хорошо аккумулируют серу и содержат 0,2–0,3 % SO_3 (Теория..., 2006). Почвы сухих (степных и частично лесостепных) районов нашей страны не только хорошо обеспечены серой, но даже зачастую подвержены сульфатному засолению. В дерново-подзолистых почвах содержится 0,01–0,1 % валовой серы (Пейве, 1961). При высоком содержании органических форм серы может наблюдаться значимая корреляционная связь между содержанием органического углерода и содержанием серы (Водяницкий, 2005).

Установленный оптимальный уровень содержания подвижной серы в почве — 12,0 мг/кг (Аристархов, 2007), а предельно допустимая концентрация валовой серы в почве — 160,0 мг/кг (ГН 2.1.7.2041–06, 2006).

Показатель биогенности для серы 1,4, по степени биогенности сера находится на следующем месте после фосфора (2,6) (Глазовская, 1988). Кларк серы в живом веществе — 5×10^{-2} . Сера является важным биофильным элементом, её содержание в растениях варьируется от 0,005 до 1,0 % сухой массы. В растительном организме сера участвует в процессе дыхания и в синтезе жиров.

Дальность распространения газообразных соединений серы в атмосфере составляет в среднем 300–400 км, но может достигать 1–2 тыс. км. На территории многих стран Европы до половины и более от общего количества сернистых соединений поступает из соседних стран (Мотузова, 2007). Более 95 % выбросов техногенных сернистых газов приходится на SO_2 и его производные — SO_3 и H_2SO_4 . В тропосфере происходит быстрая трансформация SO_2 в SO_3 и затем при взаимодействии с водой —

в H_2SO_4 . Общее количество серы, поступающей в атмосферу из промышленных источников, составляет около $(100\text{--}110) \times 10^6$ т/год (Добровольский, 2003).

Производство ФМУ является одним из основных источников загрязнения почв фтором, т. к. фтор в качестве примеси входит в состав фосфоритов и апатитов. Изучение апатитов хибинских месторождений показало, что содержание фторидов в сырье колеблется от 1,9 до 2,4 %, $\text{F:OH} = 10:1$ (Каменев, 1982).

Экологические последствия фторидного загрязнения были научно описаны уже в 70-х гг. XIX века одновременно с первыми работами по изучению техногенной эмиссии серы. Общее количество фтора, выброшенного промышленными предприятиями в окружающую среду, к середине 90-х годов прошлого века достигало 23 500 т в Канаде и 46 600 т в Нидерландах. Относительный вклад различных типов производств в Канаде распределялся следующим образом: 48 % от производства фосфорсодержащих удобрений, 20 % от остальной химической продукции, 19 % от производства алюминия, 8 % от производства стали и машинных масел и 5 % от сжигания угля. В Нидерландах 93 % фтора, поступающего в окружающую среду, является результатом производства и применения ФМУ, незначительное количество фтора поступает в результате обогащения продукции фтором (2 %), выплавки металлов (4 %) и из прочих источников (1 %) (Liteplo, 2002).

Фтор — это элемент 17-й группы 2-го периода периодической таблицы химических элементов с атомным номером 9. Фтор является самым сильным окислителем и крайне химически активным неметаллом. Фтор обладает высоким значением энергии ионизации и сильной электроотрицательностью, наибольшей среди всех элементов. Высокая реакционная способность фтора обуславливается крайне малой величиной энергии диссоциации молекулы фтора в сочетании с большой энергией связи атомов фтора с другими атомами. Все реакции фторирования экзотермичны. Фтор реагирует с большинством металлов, а также с азотом, серой и другими галогенами. Реагируя с органическими веществами, фториды могут образовывать токсичные и канцерогенные фторорганические соединения.

Из-за высокой степени химической активности фтор относится к первому классу высокоопасных химических веществ (ГОСТ 17.4.1.02–83, 1983). Его вредность при повышенных концентрациях для растений, животных и человека не вызывает сомнений. (McLaughlin, 1996; Fornasiero, 2001). По распространенности в земной коре фтор

занимает 13-е место (0,0544 %) (*Гринвуд*, 2008). Кларк фтора в земной коре составляет 0,064 %, в биосфере — 0,035 %.

Значение фтора в жизни человека очень велико, т. к. в виде фторапатита он входит в состав зубной эмали и обеспечивает её прочность. При недостатке фтора повышается опасность развития кариеса и флюороза (крапчатости эмали). Большую часть фтора человек и животные получают с питьевой водой, меньшая часть попадет в организм с пищей. Причинно-следственная связь между увеличением содержания солей фтора в питьевой воде и продуктах питания и раком пищеварительной системы, раком костей (остеосаркомой) и раковыми новообразованиями в других органах в настоящее время окончательно не доказана, но всё больше ученых склоняются к наличию достоверной корреляционной связи между этими двумя показателями (*Bucher*, 1991; *Freni*, 1992; *Tohyama*, 1996).

Среднее количество фтора в почвах земли — 320 мг/кг (*Орлов* и др., 1983). Детально содержание валовой формы фтора в почвах было изучено Виноградовым (1948). В подзолистых почвах содержится 150–280 мг/кг почвы, в среднем содержание фтора в почвах составляет 200 мг/кг.

Среди элементов, способных иммобилизовать фториды в почве, особую роль играет кальций (*Шелепова, Потатueva*, 2003). Миграционная способность фтора в почвах в первую очередь лимитируется содержанием обменного кальция. Кальций может связывать фтор при образовании труднорастворимого соединения CaF_2 . На миграционные способности фтора в кислых почвах влияет содержание аморфного алюминия, железа, кремния, величина pH и гранулометрический состав почв (*Любимова*, 2007). Корреляции между подвижностью фторидов и содержанием органического вещества выявлено не было (*Литвинович, Павлова*, 1999; 2002). При равных условиях поступления микроэлемента меньше фтора аккумулируется в песчаных почвах, существенно больше — в тяжелосуглинистых (*Сает*, 1990). Фтор может замещать собой гидроксильные группы, поэтому некоторые глинистые минералы, в частности иллиты, способны связывать большую часть этого элемента в почвах (*Любимова*, 2007).

При увеличении pH вод от 5,3 до 6,5–7,0 фторфиксирующая способность почв уменьшается в 2–4 раза (*Кремленкова, Гапонюк*, 1989). Адсорбция фтора минеральными компонентами максимальна в интервале от 6 до 7 ед. pH. Наиболее подвержены

опасности загрязнения фтором дерново-подзолистые почвы, а самые устойчивые — чернозёмы.

Фтор может оказывать угнетающее действие на некоторые виды почвенной биоты. Внесение фтора в темно-каштановую почву в дозе 50 мг/кг экологически безопасно для почвенных микроорганизмов (Томина, 2013). Летальная концентрация фтора для изопод в модельном эксперименте на почвенном субстрате составляет около 200 ммоль фтора / г почвы (Van Wensem J., 1991).

Выявлены основные пути деградации почвы под воздействием фторидов (Танделов, 2012): угнетение биохимических реакций (например, активности фосфатазы и энзиматического гидролиза мочевины) (Гришко, 2009); усиление эмиссии CO₂ (дыхания почвы); нарушение азотного режима почв; изменение состава ППК, вытеснение кальция и магния из его состава, что приводит к увеличению степени ненасыщенности почвы основаниями; повышение pH почвенного раствора.

В почве определяются следующие формы фтора: водорастворимый — водная вытяжка; доступный для растений — 0,01 М вытяжка CaCl₂; «общий» — вытяжка 5 М HCl — дает значения, близкие к валовым фторидам, но не экстрагирует весь фтор полностью.

Валовый фтор в почве является плохим индикатором уровня почвенного загрязнения, т. к. его фоновое содержание широко варьируется в зависимости от типа почвообразующих пород, а доля подвижного и водорастворимого фтора больше зависит от сорбционной способности разных типов почв (Van der Eerden, 1991). Водорастворимый и доступный для растений фтор определяет не более 50 % дисперсии концентрации фтора в вегетативной массе растений на ареносолях (Arnesen, 1997). По обобщенным литературным данным (Любимова, 2007), критический уровень содержания валового фтора — 500–1000 мг/кг.

В РФ утверждены максимально допустимые уровни содержания фтора в животноводческих кормах и предельно допустимые уровни в растительной продукции: овощах, фруктах и зернопродуктах (Танделов, 2012). Для валового фтора в почве ПДК не определено, степень загрязнения им почв оценивается по водорастворимому фтору, содержание которого не должно превышать 10 мг / кг почвы (СанПиН 42-128-4433-87, 1987).

В соответствии с рекомендациями (Методические указания..., 1987) по количеству водорастворимого фтора почвы делятся на пять уровней: допустимый — менее 10 мг/кг (менее 1 ПДК); низкий — от 10 до 15 мг/кг (1,0–1,5 ПДК); средний — от 15 до 25 мг/кг (1,5–2,5 ПДК); высокий — от 25 до 50 мг/кг (2,5–5,0 ПДК); очень высокий — более 50 мг/кг (более 5 ПДК).

Пока однозначно не установлено, какую роль играет фтор в жизненном цикле растений, также не определён уровень его обязательного присутствия в клетках растений. По степени деструктивного воздействия на живые организмы фтор занимает второе место после ртути (Глазовская, 1988). Избыток фтора в почве и в приземном слое воздуха может вызывать снижение урожайности зерновых и снижение качества продукции при отсутствии внешних признаков поражения (MacLean, 1981). Фтор может накапливаться в съедобных частях сельскохозяйственных культур в концентрациях, токсичных для человека и животных (Танделов, 2004; Антонов, 2006).

В 1994 г. экспертная комиссия Всемирной организации здравоохранения (WHO) установила оптимальное содержание фторидов в воде для стран с холодным климатом (в т. ч. и России): 0,5–1,0 мг/л. Оптимальное содержание фтора в питьевой воде согласно ГН 2.1.5.1315–03 (2003) для Московского региона установлено в пределах 0,7–1,2 мг/л.

Произрастая вблизи источника аэротехногенной эмиссии, растения поглощают фтор в виде газообразного фторводорода из атмосферного воздуха, но могут ассимилировать его подвижную водорастворимую форму из почвы (коэффициент биологического поглощения фтора 0,2–0,6) (Перельман, 1972). Растворимые формы элемента из почвы поглощаются пассивно и легко мигрируют в разные части растения. Данные о фитотоксичности фтора при его поглощении корневой системой отсутствуют, но суммарные концентрации фтора в поверхностном слое почв, оказывающие негативное влияние на развитие растений, колеблются от 200 до 1000 мг/кг (Kloke, 1979; Кабата-Пендиас, 1989). Известкование снижает поступление фтора в растения на супесчаных почвах на 50–90 %, на суглинистых — на 10–50 %. Поступление фтора в растения зависит от условий увлажнения в почве: в засушливые годы растения аккумулируют фтора меньше, чем в годы с благоприятным увлажнением (Любимова, 2007).

Фтор может попадать на почву и растительный покров как в составе частиц мелкодисперсной пыли («сухое выпадение»), так и вместе с осадками («мокрое

выпадение»). Максимальная аккумуляция фтора и оксида серы в иголках хвойных пород деревьев наблюдается в условиях «мокрого выпадения» (*Wulff, 1993*). Аккумуляция фтора в растениях зависит от периодичности и интенсивности осадков. Фтор в составе мелкодисперсных частиц обычно оседает на расстоянии менее 2 км от предприятия, газообразный фтор может перемещаться на большие расстояния до того как будет смыт в виде дождя в почву или адсорбирован растениями напрямую из воздуха (*Kauranen, 1978*). В качестве биоиндикаторов аэротехногенного фторидного загрязнения в европейских странах рекомендуются к использованию дикий чеснок, крокусы, гладиолусы и ирисы (*Weinstein, 2003*).

Помимо непосредственной эмиссии фтора с производственного объекта возможно загрязнение почвы при пылевой эмиссии мелкодисперсной фракции фосфогипса с отвалов. Содержание фтора в фосфогипсе в форме полугидрата существенно выше, чем в фосфогипсе в форме дигидрата. Массовая доля фтора в полугидрате достигает 0,13–0,18 %, в дигидрате — 0,10 % (*Ивочкина, 2013*).

Содержание валового фтора в верхнем слое почвенного покрова импактной зоны ЗП ФМУ может достигать 1–2 г/кг в зависимости от мощности завода, удаления места пробоотбора от предприятия и типа почвы (прил. 4, табл. 2). Доля доступного для растений фтора не превышает 10 % от валового содержания. По мере удаления места пробоотбора от территории предприятия концентрация валового и доступного для растений фтора достоверно снижается в зависимости от типа почвы и положения в рельефе: при удалении на 18 км (ферро-гумусовый подзол, Канада) — в 73 раза, при удалении на 8 км (мелкозернистый песок с низким содержанием гумуса, Бразилия) — в 273 раза (*Thompson et al, 1979; Sidhu, 1979; Kinnunen et al., 2003; Mirlean, 2007; Трунов, 2007*). В почвенном покрове импактной зоны суперфосфатных заводов содержание фтора в несколько раз выше, чем на фоновых участках. Минимальные превышения наблюдались на сероземах и бурой почве (в 3,8–5,7 раза), максимальное повышение содержания (в 17,0 раза по сравнению с фоновыми значениями региона) наблюдалось на дерново-подзолистых почвах. Содержание валового фтора в верхнем слое почв около объектов по добыче фосфора и переработке может варьироваться в широких пределах от 265 до 1840 мг / кг почвы (прил. 4, табл. 3) (*Liteplo, 2002*).

При одновременном воздействии стронция и фтора на живые организмы эти элементы по отношению друг к другу проявляют антагонистические свойства.

(Книжников, 1967). Кратность накопления стронция в костной ткани взрослого человека в зависимости от концентрации фторидов в питьевой воде можно рассчитать по формуле: $K_{\text{накопления}} = 169,22 \times C(\text{F}_{\text{вод}})^{-0,2106}$ (Полякова, 2009).

Содержание хлора в сточных водах заводов по производству комплексных минеральных удобрений может достигать $639,3 \pm 12,9$ мг/л. При внесении сточных вод производства в почву в доле до 50 % содержание хлора в верхнем слое почвенного покрова возрастает с 4 до 13 ± 3 мг/кг ($p < 0,001$) (Singh, 1987).

Хлор — элемент 17-й группы периодической таблицы химических элементов с атомным номером 17, атомная масса $35,5 \pm 1$. Хлор — самый распространённый галоген в земной коре. Кларковое число хлора — 0,017 %, кларк биосферы — 0,69 %. Среднее содержание хлора в земной коре составляет $1,7 \times 10^{-2}$ % (Виноградов, 1957).

У животных и человека ионы хлора участвуют в поддержании осмотического равновесия и регуляции водно-солевого обмена. Биофильность хлора по Перельману — 1,1, больше, чем у серы, но меньше, чем у кислорода. Средняя биогенность хлора равна 1,6, наименьшая она в лесной зоне (1,0), наибольшая в пустынной (2,4) (Глазовская, 1988).

Среднее содержание хлоридов в почве — 0,01 % (Виноградов, 1957). Ионы хлора обладают большой подвижностью и могут перемещаться вглубь профиля с гравитационной влагой или перемещаться с капиллярной влагой по градиенту содержания. В верхних горизонтах подзолистых почв содержание хлора составляет $(2-4) \times 10^{-3}$ %, серых лесных — около 3×10^{-3} %, черноземов — $(2,5-4,5) \times 10^{-3}$ % (Битюцкий, 1999). Адсорбционная способность аниона Cl^- ниже, чем у H_2PO_4^- и SO_4^{2-} , но выше, чем у NO_3^- . Анион хлора практически не сорбируется органическим веществом почвы, илами и торфами. Закономерности распределения хлора по профилю почвы в основном определяются процессами водной миграции.

1.5 Биологическая активность почвы и способы её оценки

Биологические показатели состояния почв в течение многих лет используются для решения фундаментальных и прикладных проблем почвоведения и экологии. В научной литературе возрастает интерес к разработке новых и совершенствованию уже существующих методологических подходов к оценке биологического состояния почв (Гузеев, 1991; Ананьева, 2002; Казеев, 2003; Jenkinson, 2004) и разработке

математических моделей, отражающих зависимость биологических показателей от химического состава почвы (*Brooks*, 1995; *Благодатская*, 1996; *Blume*, 2002). Пристального внимания заслуживает изучение баланса микробного углерода в экосистемах, подверженных сильному антропогенному стрессу, в том числе находящихся в импактной зоне ЗП ФМУ (*Касьянова*, 1995; *Pečiulytė*, 2009).

Эмиссия CO_2 из почвы определяется базальным дыханием (БД) почвенных микроорганизмов. Деятельность гетеротрофных микроорганизмов, минерализующих почвенное органическое вещество, составляет приблизительно 70 % эмиссии CO_2 почвы. Интенсивность дыхания почвы и содержание CO_2 в почвенном воздухе зависит от температуры и влажности почвы, уровня почвенно-грунтовых вод, от роста надземной и корневой массы растений (*Степанов*, 2011).

Биологическая активность почвы статистически значимо зависит от типа почвы, её физико-химических характеристик, типа растительности и степени окультуренности (для почв сельхозугодий) (*Hassink*, 1994; *Breeland*, 1999; *Moore*, 2000). Физико-химические особенности естественных дерново-подзолистых почв (кислая реакция среды, низкая гумусированность и слабая оструктуренность гумусово-аккумулятивного горизонта) лимитируют невысокий уровень их биологической активности. Ввод дерново-подзолистых почв в культуру с применением комплекса агротехнических мероприятий (известкование, удобрения и др.) резко изменяет условия существования микроорганизмов, вследствие чего происходит изменение количественного и качественного состава микробоценоза, усиливаются биохимические процессы, в т. ч. интенсивность почвенного дыхания (*Миненко*, 2009).

Интенсивность БД почвы относится к лабильным признакам состояния почвенной биоты. Тем не менее, оно тесно связано с суммарной биологической активностью и является очень четким и выразительным показателем изменения скорости процессов в сезонной динамике, при изменении погодных условий, при загрязнении почв и т. д. (*Казеев*, 2003; *Курганова*, 2010).

Углерод микробной биомассы (**С мик**) — составная часть и индикатор состояния почвенного органического углерода (*Ананьева*, 2009). Этот показатель состояния микробной биомассы чувствителен к системам землепользования и уровню ведения сельского хозяйства. Увеличение содержания С мик в почве может быть связано с ростом количества минерализуемого и экстрагируемого углерода (*Ананьева*, 2011).

С мик, рассчитанный с использованием показателя субстрат-индуцированного дыхания (СИД), оценивает в первую очередь активную биомассу типичных г-стратегов, способных быстро реагировать на внесенный в почву легкодоступный субстрат. Хотя со времени изобретения авторской методики расчета содержания С мик (*Anderson, 1978*) произошли существенные изменения условий и техники проведения эксперимента, суть метода и эмпирические уравнения для расчета сопутствующих параметров остались неизменными: $\text{С мик} = 4,004 \times \text{СИД} + 3,7$ ($r = 0,96$). Возникающие расхождения с данными, полученными при помощи других методик, и трудности в интерпретации результатов можно объяснить методическими допущениями, согласно которым в почве в активном состоянии находится только относительно небольшая часть микробного сообщества. Следовательно, используемые нами методы могут характеризовать только потенциальные возможности микроорганизмов почвы, а не реальные скорости микробиологических процессов (*Благодатский, 1996*).

Отношение **С мик/С орг** — важный показатель качества органического вещества. Он может служить индикатором доступности органического углерода для почвенных микроорганизмов. Чем выше значение этого показателя, тем больше органического вещества закрепляется в микробной биомассе. В отличие от показателя абсолютного содержания С мик показатель С мик/С орг отражает относительную доступность и степень поглощения почвенного органического углерода микроорганизмами. Показатель С мик/С орг целесообразно использовать для сравнения доступности органического углерода почв с разной степенью гумусированности.

Удельная скорость дыхания микробной биомассы ($q\text{CO}_2$) рассчитывается как отношение скорости БД к содержанию С мик. Показатель $q\text{CO}_2$ является важным индикатором эффективности использования субстрата и иногда называется показателем микробного стресса.

Относительный коэффициент микробного дыхания (также называемый метаболическим коэффициентом, показателем стресса, **QR**) рассчитывают как отношение абсолютной величины БД к СИД. Физический смысл данной величины аналогичен показателю $q\text{CO}_2$, но, в отличие от скорости дыхания, QR является безразмерной величиной. Использование QR вместо $q\text{CO}_2$ уменьшает методологическую погрешность расчетов. Для определения QR не требуется дополнительный расчет С мик, который может проводиться разными методами, среди которых затруднительно

выделить наиболее предпочтительный (*West*, 1986). QR был ранжирован для оценки устойчивости почв к техногенным воздействиям. Чем ниже показатель, тем меньше выявляется нарушений в качественном и количественном составе почвенной биоты. Оптимальные значения показателя стресса находятся в пределах от 0,1 до 0,2 (0,3) (*Благодатская*, 1995, 1996) (табл. 2).

Таблица 2. Коэффициент микробного дыхания и степень нарушенности микробного сообщества

Значение коэффициента микробного дыхания QR	Отношение QR к контролю Q'R	Степень нарушения устойчивости микробного сообщества почвы
0,1–0,2	1,0	отсутствует
0,2–0,3	1–2	слабая
0,3–0,5	2–5	средняя
0,5–1,0	5–10	сильная
> 1,0	> 10	катастрофическая

Максимальное влияние на скорость выделения CO₂ из почвы оказывают следующие методические приёмы: периодическое встряхивание инкубируемого образца (относительный вклад в дисперсию 55 %); изменение соотношения объемов почвы и воздуха во флаконе (вклад 25 %); длительность и условия хранения и прединкубации образцов (вклад 16 %) (*Ананьева*, 1993).

Летом и в начале осени значения СИД почвы максимальны, что уменьшает абсолютную погрешность метода, поэтому данные сезоны считаются наиболее благоприятными для отбора образцов (*Ананьева*, 2011). Так как влияние времени года срока отбора образцов на величину СИД оказалось значительно ниже других методических погрешностей, в рамках данного исследования этот фактор не будет учитываться при дальнейшем сравнении образцов с данными других исследователей за предыдущие годы.

Для того чтобы с высокой степенью достоверности сравнить микробиологическую активность и динамику биохимических процессов в различных типах целинных и пахотных почв, необходимо, чтобы данные были получены в условиях единой методики отбора образцов при одинаковых условиях прогрева и увлажнения почвы, в одно и то же время. Если эти требования не выполняются, то получаются трудносопоставляемые данные, отражающие не только генетические

особенности и степень окультуренности исследуемых почв, но в не меньшей степени условия увлажнения и температуру почвы на момент отбора образца. Колебания показателей активности микробной биомассы для каждого типа почв могут быть настолько велики, что исследователь лишается возможности сравнивать между собой почвы различных типов по степени микробиологической активности (Муха, 2004). Для получения сопоставляемых данных при проведении микробиологических анализов различных типов почв мы использовали методику инкубирования, позволяющую создать одинаковые оптимальные условия для развития микроорганизмов.

При высоком уровне земледелия почва обогащается необходимыми для микробиоценоза минеральными элементами и органическими соединениями, что приводит к количественному и качественному изменению состава, усиливаются биохимические процессы (Миненко, 2009). Несоблюдение основных агротехнических мероприятий приводит к деградации микробного сообщества.

Для оценки экологического состояния почв по значениям БД почвы разработаны сравнительные шкалы. Различные показатели почвенного дыхания включены в государственные программы почвенного мониторинга в Германии (Nielsen, 2002). Лабораторные методы для определения СИД были стандартизированы ISO 14240–1 (1997), а методы для определения базального дыхания и микробного метаболического коэффициента — ISO/DIS 16072 (2002). Пороговые значения микробного метаболического коэффициента для пахотных почв различного гранулометрического состава установлены для части Германии (Нижняя Саксония) и на всей территории Швейцарии. Степень окультуренности агродерново-подзолистой почвы можно оценивать по микробиологическим показателям, в частности по ферментативной активности (Личко, 1998; Марчик, 2011). В России были разработаны, но пока не нашли широкого применения градации биологической активности почвы для оценки эффективности применения минеральных удобрений (Соселия, 2011).

1.6 Актуальные принципы нормирования состояния почвенного покрова

На сегодняшний день в РФ не разработана единая научная концепция нормирования в области охраны окружающей среды (в т. ч. состояния почвенного покрова). Представленное в Федеральном законе «Об охране окружающей среды»

в самом общем виде определение «экологическое нормирование» не получило своего развития в соответствующих государственных нормативных документах. По этой причине в нормативно-правовой базе не нашли своего применения многочисленные научно-методические подходы к регулированию экологического качества почв (Яковлев, 2011). Федеральный закон от 10.01.2002 № 7-ФЗ (ред. от 03.07.2016) «Об охране окружающей среды» начал действовать в новой редакции с 01.01.2015. Она включает изменения, внесенные Федеральным законом от 21.07.2014 № 219-ФЗ, вступающие в силу с 01.01.2015 и с 01.01.2018. Ряд дополнений, внесенных указанным Законом в статьи 1, 16, 22, 23, 36, 38, 65, а также дополнение новыми статьями 16.1–16.5, 23.1, 31.1, 31.2, 67.1 вступают в силу с 01.01.2016, с 01.01.2019, с 01.01.2020. Провозглашенная цель — поэтапное введение мер экономического стимулирования хозяйствующих субъектов для внедрения наилучших доступных технологий. Оценка степени воздействия предприятия на окружающую среду будет осуществляться посредством измерения объемов и концентрации загрязняющих веществ в выбросах производств. Устанавливаемые предельно допустимые объемы выбросов с учетом рассеивающей способности атмосферы должны обеспечивать соблюдение санитарно-гигиенических норм содержания вредных примесей в приземном слое воздуха. Изменяется само понятие «экологические нормативы», которое в новом законе не предполагает учёт возможного взаимодействия и транслокации потенциальных поллютантов в окружающей среде и расчёт интегральной нагрузки, обусловленной взаимодействием выбросов нескольких предприятий.

В соответствии с Распоряжением от 8 июля 2015 г. № 1316-р был введен новый «Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды», из которого были исключены стабильные формы изотопа стронция, ранее относившиеся к третьему классу опасности по ГОСТ 17.4.1.02–83 (1983).

До внедрения принципа наилучших доступных технологий устанавливаемые предельно допустимые выбросы с учётом рассеивающей способности атмосферы обеспечивают соблюдение санитарно-гигиенических норм содержания вредных примесей в атмосфере. Нормирование выбросов согласно принятой поправке будет проводиться без учёта причинно-следственных связей допустимого антропогенного воздействия на почву (устанавливаемого законодательно) с допустимым экологическим

состоянием почв конкретного природного объекта (с учётом типа почв, геоморфологии, растительного покрова, сельскохозяйственного использования и т. п.). При расчёте экологической нагрузки не рассматривается взаимовлияние выбросов различных предприятий друг на друга при перекрытии их импактных зон, т. к. современная природоохранная деятельность в России предусматривает регламентацию выбросов вредных веществ только от отдельных источников загрязнения атмосферного воздуха, но не от их совокупности.

Допустимое содержание валовых и подвижных форм свинца, серы и фосфора и подвижных форм свинца, цинка и меди до 2009 г. нормировалось согласно ГН 2.1.7.2041–06. Содержание валовых форм кадмия, свинца, цинка и меди по грациям в зависимости от гранулометрического состава почвы и кислотности среды в настоящее время регламентируется согласно ГН 2.1.7.2511–09 (табл. 3). Содержание подвижных форм вышеперечисленных элементов в почвенном покрове в настоящее время не регламентируется.

Таблица 3. Нормирование содержания (мг/кг) ТМ в почве

Нормирующий документ	Кадмий		Свинец		Цинк		Медь	
	вал.	подв.	вал.	подв.	вал.	подв.	вал.	подв.
ГН 2.1.7.2041–06 (ПДК)	-	-	32	6	-	23	-	3
ГН 2.1.7.2511–09 (ОДК) $pH_{KCl} < 5,5$	1,0	-	65	-	110	-	33	-
Он же $pH_{KCl} > 5,5$	2,0	-	130	-	220	-	66	-

Все исследуемые ТМ имеют класс опасности согласно требованиям ГОСТ 17.4.01–83 и классификации СанПиН 2.1.7.1287–03 (с изменениями от 25 апреля 2007 г.). Кадмий, свинец и цинк относятся к первому классу опасности, медь — ко второму. В соответствии с Распоряжением от 8 июля 2015 г. № 1316-р все вышеперечисленные потенциальные загрязнители, за исключением стабильных изотопов стронция, входят в «Перечень загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды».

Проблема нормирования содержания тяжелых металлов в почве остро стоит во многих странах. В каждой стране существуют свои нормативы, определяющие допустимое содержание ТМ в почве (прил. 5, табл. 1–7).

Таблица 4. Нормативы содержания ТМ (мг/кг) в почве (*Kobes, 1998; van Straalen, 1989; Moen, 1987; Soil Remediation, 2009; Specific feature, 2008, Atanassov, 2008*)

Элемент	Германия	Нидерланды	США	Финляндия	Болгария	Россия (ОДК)
Кадмий	10–60	0,8–20	30–800	10–20	0,6	0,5–2
Свинец	200–2000	85–600	300–6000	200–750	45	32–130
Цинк	–	140–3000	2500–10 ⁵	250–400	160	55–220
Медь	–	36–500	–	150–200	60	33–132

Сводная таблица действующих нормативов содержания ТМ в почве (табл. 4) наглядно показывает, что в России действуют одни из самых строгих критериев загрязнения почв тяжёлыми металлами. Самый строгий норматив по содержанию кадмия установлен в Болгарии, а самый низкий порог содержания меди — в Нидерландах. В Германии и США не нормировано содержание меди в почвах, так как считается, что её опасность как потенциального почвенного поллютанта крайне низка. Градационные шкалы в европейских странах и США существенно шире, чем в России, что позволяет их использовать в более широких диапазонах загрязнения. Также почвы ранжированы по способам их использования. В Германии свои нормативы установлены для почвенного покрова на детских площадках, в жилых зонах, парках и местах рекреации, на территории промышленных объектов. В США почвы разделяются на другие группы: почвы детских площадок и сельхозугодий, почвы под временным или постоянным покрытием (городские почвы), почвы лесопарков и зеленых зон города. В Нидерландах нормирование тяжелых металлов, металлоидов и других загрязняющих веществ в почвах осуществляется по трем уровням: A-Wert — норматив, соответствующий естественному фону; B-Wert — норматив, превышение которого не рекомендуется; C-Wert — норматив, за превышение которого следуют штрафные санкции. В Болгарии, как и в России, допустимое содержание ТМ в почве зависит от гранулометрического состава почвы; в США, Германии, Нидерландах и Финляндии физико-химические показатели состояния почвы при составлении нормативов не учитываются.

Особого внимания требует проблема нормирования содержания стабильного изотопа стронция в почве. В соответствии с действующими требованиями ГОСТ 17.4.01–83 и классификации СанПиН 2.1.7.1287–03 (с изменениями от 25 апреля 2007 г.) стронций имеет третий класс опасности. Его содержание в почве не нормировано действующим ГН 2.1.7.2511–09. Существующие «Критерии оценки экологической

обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия» (1992) нормируют соотношение стронция и его антагониста кальция в почве. Известно, что стабильный стронций всегда присутствует в организме растений и животных как неизменный спутник кальция, частично замещая собой последний. Низкое соотношение кальций/стронций может пагубно сказаться на качестве сельскохозяйственной продукции. Для поддержания относительно благоприятного соотношения кальций/стронций (более 100) в кормах и растениях необходимо благоприятное соотношение доступных форм этих элементов в почве.

Интегральный показатель загрязнения — это показатель, комплексно характеризующий уровень загрязнения в почве (Мамихин, 2005). Одним из наиболее часто употребляемых интегральных показателей является суммарный показатель загрязнения, или суммарный показатель Саета (принятые обозначения: Z_c , СПЗ), значения которого прогнатуированы по классам опасности (Саеи и др., 1990). Также в нём учитывается количество зафиксированных элементов поллютантов (n в формуле) Суммарный показатель загрязнения равен сумме коэффициентов концентраций ($K_c = C_i/C_{i\text{фон}}$) химических элементов и выражен формулой: $Z_c = \sum K_{Ci} + \dots K_{Cn} - (n - 1)$, где n — число определяемых веществ. Приняты критические значения, позволяющие охарактеризовать суммарное загрязнение Z_c по степени опасности (табл. 5). Для заводов минеральных удобрений при определении Z_c предлагается учёт специфических для производства загрязнителей. Рекомендуется учитывать только накапливающиеся элементы (не обедненные относительно условного фона) и ограничиваться учетом элементов с кларком > 1 мг/кг (Водяницкий, 2017).

Таблица 5. Оценка степени химического загрязнения почвы (СанПиН 2.1.7.1287–03)

Категории загрязнения	Суммарный показатель загрязнения (Z_c)	Содержание в почве (мг/кг)	
		I класс опасности	II класс опасности
Чистая	-	от фона до ПДК	от фона до ПДК
Допустимая	< 16	от 2 фоновых значений до ПДК	от 2 фоновых значений до ПДК
Умеренно опасная	16–32	не нормировано	не нормировано
Опасная	32–128	от ПДК до K_{max}	от ПДК до K_{max}
Чрезвычайно опасная	> 128	$> K_{\text{max}}^*$	$> K_{\text{max}}^*$
* K_{max} — максимальное значение допустимого уровня содержания элемента по одному из четырех показателей вредности.			

Вопрос взаимовлияния выбросов различных предприятий остается малоизученным. Некоторые модели расчета антропогенной нагрузки на окружающую среду определяют характер и интенсивность воздействий на нее в зависимости от устойчивости природных ландшафтов и взаимовлияния источников загрязнения (Беккер, 1989). В этом случае происходит «сложение полей загрязнения, т. е. к собственному потенциалу загрязнения объекта прибавляют влияние других источников» (Битюкова, 2014). Теоретически биогеохимические аномалии техногенного происхождения должны представлять собой систему концентрических окружностей, где от источника загрязнения к периферии в растениях и почве убывает концентрация рассеиваемого металла. Но в реальных условиях под влиянием природных факторов, таких как роза ветров, рельеф, тип почвы и растительности, режим атмосферных осадков и т. п. концентричность нарушается и ширина зон может сильно варьироваться. Биогеохимические аномалии могут быть неправильной формы: вытянутыми в некоторых направлениях или иметь неправильные очертания с локальными максимумами, связанными с областями около технических дорог, отвалов. Если в окружающей среде присутствуют два и более источника эмиссии, то выбросы рассеиваются согласно их качественным и количественным характеристикам, при этом может происходить взаимовлияние техногенных компонентов. Случаи смещения кислотно-основного баланса в сторону подщелачивания в условиях техногенного загрязнения среды могут быть связаны с территориями крупных цементных заводов (Шергина, 2013).

Политика комплексного улучшения экологической ситуации включает выявление и устранение накопленного воздействия, нанесенного окружающей среде ущерба, а также определения региональных квот на атмосферные выбросы, распределения разрешенных объемов среди имеющихся промышленных предприятий кластера, разработку схемы утилизации отходов производства и потребления. Управление качеством атмосферного воздуха невозможно без оценки и моделирования нелинейного влияния потенциальных поллютантов на состояние и функционирование почвенного покрова с учетом формирующихся геохимических барьеров.

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

2.1 Физико-географические, климатические условия, растительный и почвенный покров

Город Воскресенск находится на юго-востоке Московской области, в 88 км к юго-востоку от Москвы. Район исследования приурочен к Мещерской низменности, которая располагается между южным склоном Клинско-Дмитровской возвышенности и долиной р. Москвы. Мещера относится к числу доледниковых тектонических понижений рельефа. В её основании залегают известняки карбона, выше — юрские и меловые отложения. Мещерская низменность прошла стадию приледникового водоема. Территория Воскресенского района представляет собой плоскую, местами бугристую песчаную слабо расчлененную равнину с широкими долинами и болотами. Четвертичные отложения представлены не моренными или покровными суглинками, как на остальной территории Подмосковья, а песками, супесями и суглинками водно-ледникового происхождения. Для Мещеры характерно преобладание плоских и слабоволнистых песчаных низин, заболоченных или залесенных, с единичными моренными останцами и редкими песчаными холмами, высотой от 3–5 м, редко до 20 м (Доклад «О состоянии...», 2013).

Артезианские воды Воскресенского района, используемые для хозяйственно-питьевого водоснабжения территории, обладают несколько повышенным содержанием стронция. В водных объектах для питьевого водоснабжения содержание фтора колеблется в пределах 0,16–0,22 мг/л (т. е. ниже рекомендуемых оптимальных значений). В водных объектах питьевого водоснабжения г. Егорьевска, находящего в непосредственной близости от объекта исследования, концентрация фторидов в воде существенно выше и в среднем составляет около 1,8 мг/л, что на 50 % выше верхней границы нормы, установленной гигиеническими нормативами (Кузьмина, 1999).

Климат Московской области умеренный континентальный, характеризуется теплым летом, умеренно холодной зимой с устойчивым снежным покровом. Для региона характерна большая изменчивость погодных условий от года к году. Среднегодовая температура воздуха по многолетним данным изменяется от 3,7 до 4,7 °С, средняя месячная температура самого холодного месяца — от минус 9,7 до

минус 11,1°C, а самого теплого — от 17,2 до 18,3°C. В январе преобладают ветра юго-восточного направления, в июле — северо-западного (рис. 1).

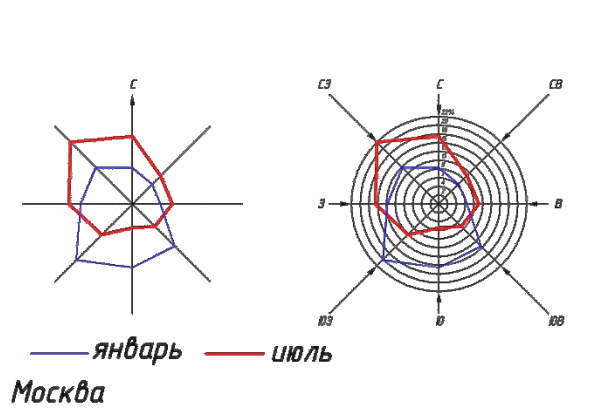


Рисунок 1. Роза ветров (по данным СНиП 2.01.01–82)

Погодные условия пробоотбора. Середина июля 2012 г. характеризовалась жаркой погодой с неравномерным выпадением осадков. Среднемесячная температура воздуха была выше климатической нормы на 2 °C, и составила 19–21 °C. Минимальная температура воздуха опускалась до 5 °C 01 июля на востоке области. Максимальная температура воздуха в Воскресенском районе 11 июля достигала 33 °C. Количество выпавших осадков за месяц составило 11–93 мм (24–101 % месячной нормы) (Доклад «О состоянии...», 2013).

Район исследования располагается в сосново-болотном районе Московской области (Почвы Московской области, 2002). В растительном покрове Воскресенского района преобладают сосновые леса и болота, сосново-еловые лишайниковые боры, боры-зеленомошники, вересковые боры, встречаются участки липовых и дубовых лесов. По степени освоенности зона представляет собой природно-техногенную систему. Поверхностные воды частично загрязнены.

По результатам оценки пригодности земель для сельскохозяйственного использования в Воскресенском районе 68,32 % земель были признаны непригодными для использования под пашню, 42,34 % — непригодными под пастбища. Это одни из самых неблагоприятных значений показателей среди всех районов Московской области.

Воскресенский район относится к почвенной провинции дерново-подзолистых почв. На территории расположены отдельные разрабатываемые торфяные месторождения. Преобладают дерново-подзолистые глеевые супесчаные, торфяно-глеевые, сильно подзолистые песчаные почвы и подзолы.

По среднегодовым показателям влагообеспеченность растений считается достаточной, гидротермический коэффициент — 1,2–1,3. Среднее содержание гумуса в верхнем слое (0–10 см) зональной почвы 3,7 %, $pH_{KCl} = 4,0$, $pH_{H_2O} = 5,2$. $Ca_{обм} = 6,3$ мг×экв / 100 г, $Mg_{обм} = 1,7$ мг×экв / 100 г, сумма обменных оснований 8,0 мг×экв / 100 г, гидролитическая кислотность 10,0 мг×экв / 100 г, степень насыщенности основаниями 44 %, доступный фосфор и калий: 15,6 и 23,1 мг / 100 г соответственно (Почвы Московской области, 2002).

Для целей исследования были выбраны и изучены верхние слои (0–10 см) почв трех типов (Классификация и диагностика почв России, 2004):

1. агродерново-подзолистые среднепахотные мало гумусированные среднесуглинистые на суглинках водно-ледникового происхождения (*Адп*);
2. дерново-подзолистые типичные маломощные глубокоосветленные средне гумусированные среднесуглинистые на суглинках водно-ледникового происхождения (*Дп*);
3. аллювиальные серогумусовые поверхностно глееватые средне гумусированные тяжелосуглинистые почвы на аллювиальных отложениях (*Ал*).

Фотографии и описания профилей почв представлены в приложении 6.

Для расчетов некоторых показателей загрязнения почвенного покрова было решено использовать значения локального фона, которые оказались в несколько раз ниже, чем значения аналогичных показателей по данным литературных источников (табл. 6).

Таблица 6. Региональные фоновые концентрации ТМ (мг/кг) в почвах Москвы и Московской области и условный фон, слой 0—10 см

Региональные фоновые концентрации и условный фон	Cd	Pb	Zn	Cu
Проведение строительных работ на территории г. Москвы и МО (Оценка почв и грунтов..., 2001)	0,1	15,0	45,0	15,0
Исчисление размера экологического ущерба на территории г. Москвы (Распоряжение мэра..., 1999)	0,3	26,0	50,0	27,0
Данные масштабного исследования почв МО (Волгин, 2009)	н/д	35,0	73,0	24,0
Условный фон объекта исследования	0,1	4,7	8,3	5,3

2.2 Характеристика предприятий промышленного кластера

ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» (ОАО «ВМУ») расположено в черте города Воскресенска, в 88 километрах к юго-востоку от Москвы.

Производственные активы предприятия образуют территориально обособленный компактный комплекс. Географические координаты производства: 55°18'13" с. ш., 38°41'29" в. д.

ЗП ФМУ — одно из старейших предприятий по производству минеральных удобрений в России (прил. 7, табл. 1). ЗП ФМУ входит в четверку крупнейших российских предприятий по выпуску фосфорсодержащих удобрений, кормовых добавок, а также фосфорной и серной кислот (прил. 7, табл. 2). В состав предприятия входят мощные установки по производству серной и фосфорной кислот, удобрений, силикагелей, более сорока видов коллоидно-графитовых препаратов, сульфоугля и фтористого алюминия. По состоянию на 2012 г. ЗП ФМУ располагает мощностями по производству 750 тыс. тонн моноаммонийфосфата и диаммонийфосфата, 200 тыс. тонн аммиака, 300 тыс. тонн фосфорной кислоты и 1100 тыс. тонн серной кислоты в год (Оф. сайт ОАО «ВМУ», 2015). В 2013 г. лимит выбросов в атмосферу для химкомбината составлял немногим более 5 тыс. тонн в год (прил. 7, табл. 3). В 2012 г. реальное фактическое количество выбросов составило около 2,2 тыс. тонн (Понасенков, 2013).

Распределение фтора в производственном процессе ЗП ФМУ сводит к минимуму содержание фторидов в выхлопных газах производства, при этом доля фторидов, попадающих в сточные воды, равна 29,1 % (от 100 % F в исходном сырье). В фосфогипсе остаётся 23,5 % фтора (Кочетков, 2013; прил. 7, табл. 4). Основным сырьем для производства продукции предприятия являются апатиты Кольского полуострова. Предприятие сертифицировано по международным стандартам ISO 9001, ISO 14001, OHSAS 18001.

За последние несколько лет на предприятии не было крупных аварий, но периодически происходили несанкционированные выбросы паров серной кислоты и выбросы из цеха фторалюминия (Conklin, 1969). Один из подобных крупных выбросов произошел 17 апреля 2010 г. и повлек за собой причинение вреда здоровью гражданского населения. 12 января 2010 г. на ЗП ФМУ произошла деформация подводного газохода в одной из выхлопных труб. Ранее утилизация производилась выбросом в атмосферу через трубу высотой 180 метров, что обеспечивало рассеивание выбросов до концентраций, не превышающих ПДК. 180-метровая труба при существующей розе ветров обеспечивала безопасность прежде всего жилой зоны г. Воскресенска. После аварии выбросы производились непосредственно из цеха

фторалюминия через установленную на его крыше 8-метровую жестяную трубу, хотя эта высота сброса не обеспечивала необходимых условий для безопасного рассеивания выбросов.

На территории исследования находятся два объекта размещения отходов (ОРО) в виде фосфогипсовых отвалов, которые могут являться вторичными источниками загрязнения почвенного покрова.

«ОРО 1» («Зелёная гора») был в эксплуатации с 1968 по 1997 г., находится у восточной границы предприятия, на берегу р. Москвы. Его площадь 38 га, высота 60 м. Углы наклона откосов 25–34 градусов. Полностью сложен дигидратом кальция.

«ОРО 2» («Белая гора») находится в эксплуатации с 1976 г. по настоящее время. В год на полигон складывается до 2 млн тонн фосфогипса. Полигон находится в 4 км к северо-западу от предприятия, на водоразделе р. Медведки, на территории отработанного карьера. Его площадь около 40 га, высота 80 м. Углы наклона откосов 25–38 градусов. До достижения высоты в 30 м сложен дигидратом, далее полугидратом кальция. «ОРО 2» расположен в горной выработке площадью около 60 га, образовавшейся после отработки месторождения фосфорита. Объемы заскладированных отходов в отвал по состоянию на 2011 г. оцениваются в 22 млн куб. м (Ивочкина, 2013).

В 1999 г. после окончания складирования отходов «ОРО 1» был подвергнут ускоренной лесобиологической рекультивации. На поверхность фитотоксичного фосфогипса был нанесен слой искусственного почвогрунта, после чего были посажены древесные и кустарниковые растения. Процесс посадки деревьев и естественного зарастания отвала травянистой растительностью усугублялся вследствие сильноокислой реакции субстрата ($pH_{KCl} = 1,5...2,8$) и практически полного отсутствия органического вещества ($C_{орг} = 0,14...0,17\%$). Высаженные в 1999 г. саженцы березы повислой, осины, ивы козьей и облепихи крушиновидной весной и летом 2000 г. имели приживаемость 70–75 %, а летом 2002 г. — 57–72 %, что для крутых склонов отвала фосфогипса следует считать вполне приемлемым результатом (Мартынюк, 2002, 2012; Лесобиологическая рекультивация полигонов..., 2006).

Фосфогипс ЗП ФМУ по гранулометрическому составу близок к супеси или пылеватому песку. Фосфогипс имеет примерный компонентный состав (%): $CaSO_4 \times 2H_2O$ — 90,1; $Ca_5(PO_4)_3F$ — 0,11; $SrSO_4$ — 4,03; $AlPO_4$ — 0,22; $Al(H_2PO_4)_3$ —

0,007; $\text{Fe}(\text{H}_2\text{PO}_4)_3$ — 0,006; FePO_4 — 0,3; $(\text{Na},\text{K})\text{AlSiO}_4$ — 0,08; K_2SiF_6 — 0,008; $\text{H}_2\text{O}_{\text{гигр.}}$ — 4,7 (Каниськин, 2011).

Помимо ЗП ФМУ, в районе исследования находятся другие промышленные предприятия, в том числе строительный комбинат «Красный строитель» и Воскресенский цементный завод, принадлежащий французской компании Lafarge. Предприятие является одним из первых заводов по производству цемента в России и одним из крупнейших промышленных объектов Московской области. К 2015 г. были запущены две цементные мельницы, оснащенные современной системой обеспыливания, обеспечившей сокращение выброса пыли в атмосферу до 30 мг/м^3 , что соответствует требованиям европейских стандартов. Установка электрофильтров вращающихся печей № 105 и 106 позволила снизить уровень выбросов в 10 раз.

«Красный строитель» был крупнейшим заводом — изготовителем цементной и асбестоцементной продукции, шифера, труб и других строительных материалов. В настоящее время (2016 г.) объявлен банкротом.

Цемент является простым, универсальным и дешевым строительным материалом и не имеет аналогов в своей ценовой категории (Корзухина, 2010). Воскресенский цементный завод был основан в 30-х гг. XX века, первая продукция выпущена в 1936 г. (прил. 7, табл. 5). Годовой выпуск цемента держится на уровне от 1,2 до 1,3 млн т, плановая мощность завода — свыше 2 млн т цемента в год. Цементное производство — это базовая отрасль промышленности строительных материалов. Одним из самых опасных отходов цементного производства является цементная пыль — тонкодисперсный порошок, содержащий не менее 60 % CaCO_3 по массе (Мамаев, 1975). Неорганическая пыль, содержащая менее 20 % двуокиси кремния, поступает в атмосферу при функционировании вращающихся печей, при обработке, перегрузке и хранении сырьевых материалов и готовой продукции. Пыль, содержащая от 20 до 70 % SiO_2 , поступает в атмосферу при обработке, перегрузке и хранении глины, нефелинового шлама, доменного шлака, клинкера (Бюллетень..., 2014). Зона сильного загрязнения цементного производства составляет до 500 м от цементного производства; зона среднего загрязнения — до 1000 м; зона слабого загрязнения — от 1000 до 2000 м (Буйволов, 1998). Мелкодисперсная фракция цементной пыли способна осаждаться в радиусе до нескольких десятков километров от производства (Самкаева, 2001). В санитарно-защитной зоне (СЗЗ) цементных заводов возможно загрязнение почв

щелочными и щелочно-земельными металлами (Ворон, 1984) и изменение состава почвенной мезофауны (Мелецис, 1980). Цементная пыль содержит тяжелые металлы, такие как Cd (до 31 мг/кг), Cu (до 128 мг/кг) и Pb (до 836 мг/кг) (Саеи, 1989; Коугия, 2000). В числе отходов производства присутствуют газообразные выбросы: NO_x, SO₂, CO (Хоботова, 2004). Цементная пыль может оказывать не только негативное, но и положительное воздействие на состояние почвенного покрова (Куликов, 1999). При нейтрализации цементной пыли фосфорной кислотой получается сложное удобрение с нейтральной реакцией среды (Петербургский, 1967). Добавка цементной пыли к нейтральным почвам и почвам с щелочной реакцией оказывает более отрицательное воздействие на растения, чем аналогичная добавка к кислым почвам. При внесении цементной пыли в кислую почву с pH = 5,0 в концентрации от 0,5 до 3 % всхожесть и длина зеленой массы больше, чем в нейтральных и щелочных почвах для культур пшеницы и фасоли (Пасика, 2004).

При смешанном загрязнении атмосферного воздуха, когда в нем присутствуют щелочные и кислые загрязнители (например, цементная пыль завода, сернистый ангидрид и окислы азота), возможно протекание реакции нейтрализации с образованием сульфатов, что взаимно смягчает действие кислых и щелочных выбросов на древесную растительность и почвенный покров (Джунгарян, 2011).

Согласно ст. 67 Федерального закона от 10.01.2002 г. № 7-ФЗ «Об охране окружающей среды» филиал ОАО «Лафарж Цемент» («Воскресенскцемент») осуществляет производственный контроль в области охраны окружающей среды (производственный экологический контроль) в соответствии с утвержденной программой производственного контроля. В результате экологического мониторинга за июнь — август 2013 г. установлено, что показатели состояния атмосферного воздуха в СЗЗ завода находятся в пределах нормы (прил. 7, табл. 6).

Воскресенский район относится к московско-окской эколого-экономической зоне, в которой техногенные и селитебные нагрузки могут достигать 20–40 %, что является одним из наибольших показателей в целом по Московской области (Почвы МО, 2002). Основные источники загрязнения — предприятия по производству минеральных удобрений и цементный завод, а также автомобильный и железнодорожный транспорт. На основе обобщения материалов исследований, проведенных коллективом ИМГРЭ в 1976–1988 гг. (Сорокина, 1989), в Воскресенске выделялась преобладающая

ассоциация микроэлементов свинца и цинка. Тип размещения очагов производства был определен как центральный, всё производство сосредоточено в одной промышленной зоне. Площадь загрязнения территории высокого уровня по суммарному показателю загрязнения (**СПЗ**) составила 55 % от площади города (14,2 кв. км), площадь загрязнения территории высокого и среднего уровня — 80 % (20,8 кв. км).

Наибольший вклад в загрязнение воздуха в городе вносят концентрации диоксида азота, аммиака и бенз(а)пирена. Средние за год концентрации диоксида азота и аммиака превышали ПДК в 1,6 раза, а бенз(а)пирена — в 1,4 раза. Концентрации диоксида серы находились ниже диапазона измерения (Доклад «О состоянии...», 2013). По данным лаборатории МосЦТНС, ежемесячная концентрация фтористого водорода в воздухе Воскресенска ежегодно превышает предельно допустимую норму в среднем в 1,2–2,4 раза (Добровольская, 2013). Удельная масса выбросов окисла азота по районам за 1999 г. представлена в прил. 7, табл. 7. По суммарному объему выбросов окислов азота Воскресенский район находится на 3-м месте по Московской области (Оценка..., 2000).

2.3 Методы отбора образцов и анализа почвы

Отбор образцов производился с 4 по 17 июля 2012 г. Глубина отбора образцов 0–10 см. Почвенные пробы отбирали на расстоянии более 200 м от автомагистралей. С каждой пробной площадки (ПП) было отобрано по три почвенных образца.

Количество ПП — 41 плюс одна фоновая ПП, так как при анализе слабых эффектов ($|r| = 0,4$) для достижения 80 % мощности при $p = 0,05$, по мнению некоторых экспертов, необходимо не менее 40 ПП (Козлов, 2012, 3). Схема пробоотбора представлена на рис. 2, координаты ПП — в прил. 8. Нумерация трансект сквозная, начиная с северо-восточного направления и далее по часовой стрелке. Названия трансект включают в себя тип почвы, номер трансекты и направление пробоотбора (в скобках), например *Дп1 (С-В)*. В нумерации образцов вида *Х.УУ* *Х* означает номер трансекты, *УУ* — расстояние от ЗП ФМУ ($У \times 100$ м). Все расчеты выполнялись при $p \leq 0,05$.

Всего было заложено 7 трансект по пяти направлениям (рис. 2), исследовано 42 пробные площадки (ПП):

1. 10 пробных площадок на *Дп* почве по трансекте *Дп1* в северо-восточном (3 ПП) и *Дп2* в восточном (7 ПП) направлении;

2. 9 площадок на *Ал* почве по трансекте *Ал3* в юго-западном (5 ПП) и *Ал7* в северо-западном (4 ПП) направлении на центральной пойме правого берега р. Москвы;
3. 22 площадки на *Адп* почве по трансекте *Адп4* в юго-восточном (9 ПП), *Адп5* в юго-западном (9 ПП) и *Адп6* в северо-западном (4 ПП) направлении;
4. 1 контрольная площадка (*Фон*) на расстоянии 9 км на юго-восток с *Дп* почвы лесозащитной полосы. Выбран в качестве *условного фона*.

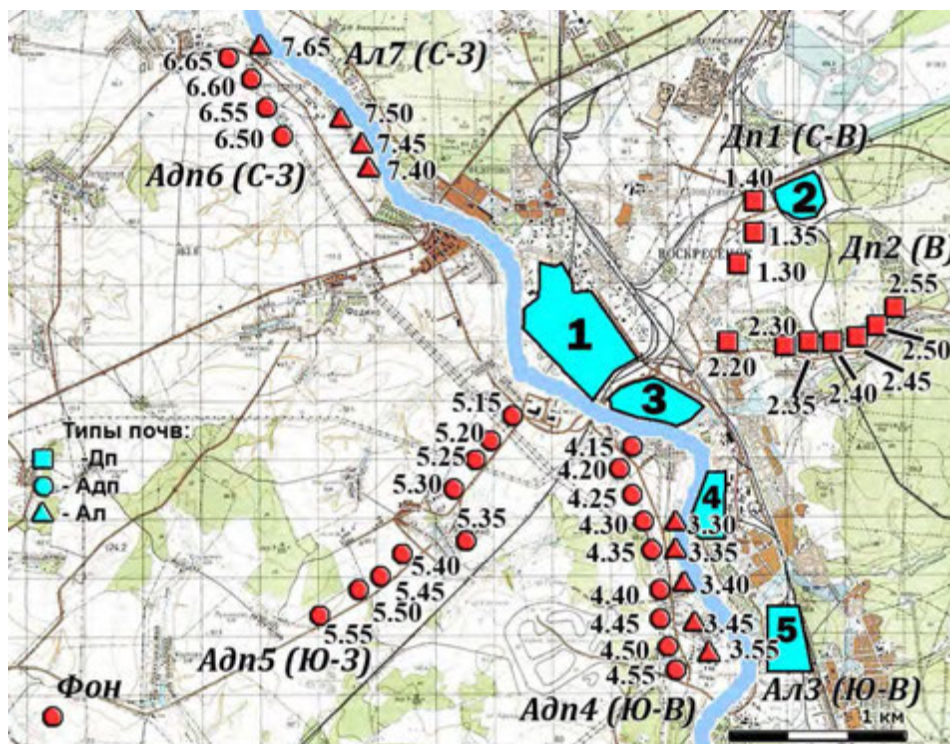


Рисунок 2. Схема пробоотбора. Условные обозначения: 1 — ЗП ФМУ, 2 — наполняемый отвал фосфогипса («ОРО 2»), 3 — законсервированный отвал фосфогипса («ОРО 1»), 4 — строительный комбинат, 5 — цементный завод
Трансекты: *Дп1*, *Дп2*, *Ал3*, *Адп4*, *Адп5*, *Адп6*, *Ал7*

Химические показатели состояния почв определены в период с октября 2012 по май 2013 г. в ОАО «Центр сертификации и экологического мониторинга «Московский» и на почвенном стационаре МГУ (табл. 7).

Таблица 7. Методы определения химических элементов в почве

Определяемый показатель	Сокращение	Метод определения	Единицы измерения
Углерод органический	С орг	ГОСТ 26213–91	мг/кг почвы
Актуальная и обменная кислотность почвенной вытяжки	pH вод, pH сол	ГОСТ 26423–85	ед. pH
Гидролитическая кислотность	Нг	ГОСТ 26212–91	ммоль×экв / 100 г почвы
Емкость катионного обмена	ЕКО	ГОСТ 17.4.4.01–84	
Подвижные соединения фосфора и калия	P₂O₅ подв, К подв	ГОСТ 26207–91	мг/кг почвы
Нитраты водорастворимые	NO₃ вод	ГОСТ 26951–86	-//-
Фтор общий и водорастворимый	F вод, F общ	Методические указания по определению содержания подвижного фтора в почвах ионометрическим методом. М.: Минсельхоз России, 1993. Общий фтор определяли в вытяжке (почва:5 н HCl = 1:2,5)	-//-
Сера подвижная	S подв	ГОСТ 26490–85	-//-
Обменный кальций и обменный (подвижный) магний	Ca подв Mg подв	ГОСТ 26487–85	-//-
Хлориды водорастворимые	Cl вод	ГОСТ 26425–85	-//-
Валовые и подвижные формы кадмия, свинца, цинка, меди	Cd вал, Pb вал, Zn вал, Cu вал, Cd подв, Pb подв, Zn подв, Cu подв	Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий... М.: Минсельхоз России, 1992.	-//-
Валовые формы серы, стронция, кальция	S вал, Ca вал, Sr вал	Методика выполнения измерений массовой доли элементов в твёрдых минеральных объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent ICP-MS 7500. М.: 2009.	-//-

При пробоотборе соблюдались принципы ведения исследований в области импактной экологии (Воробейчик, Козлов, 2012). Принцип полноты градиента заключается в максимизации разницы между уровнями загрязнения крайних точек импактного региона (до 9 км). Принцип целостности градиента гласит, что наименее загрязненный (фоновый) участок располагается вблизи внешней границы импактного региона. Принцип однозначности градиента, заключающийся в максимально возможном исключении совпадения действия загрязнения с влиянием других факторов, не может был соблюден в полной мере, вследствие чего выполнено описание всех производств в районе исследования. Образец протокола описания результатов изучения воздействия точечных источников эмиссии поллютантов на наземные экосистемы взят из методической статьи Козлова, Воробейчика (2012).

Для почв каждой трансекты определяли весовую влажность почвы (**W**), плотность естественного сложения почвы (**ρ_b**) и гранулометрический состав. Плотность естественного сложения (объемная плотность) почвы — это масса единицы объема абсолютно сухой почвы, взятой в естественном сложении, выраженная в г/см³. Весовая (массовая) влажность почвы — это отношение массы воды к массе абсолютно сухой почвы, выраженное в процентах. Гранулометрический состав почв — это относительное содержание в почве почвенных частиц различного диаметра, независимо от их минералогического и физического состава (Шеин, 2005). Плотность и влажность почвы определяли с помощью цилиндров Качинского с последующим высушиванием почвенного образца известного объема до абсолютно сухого состояния. Определение гранулометрического состава проводили визуально в полевых условиях методом катания шнура (Вадюнина, 1961).

*Углерод органический (**C_{орг}**)*. Метод определения основан на окислении органического вещества раствором $K_2Cr_2O_7$ в серной кислоте и фотометрическом определении Cr^{3+} , эквивалентного содержанию органического вещества. Предельные значения относительной погрешности ($p < 0,05$): 20 % — при массовой доле органического вещества до 3 %; 15 % — при значениях от 3 до 5 %; 10 % — при значениях от 5 до 15 %.

*Актуальная и обменная кислотность почвенной вытяжки (**pH вод**, **pH сол**)*. Актуальная кислотность обусловлена всеми растворенными в почвенном растворе

компонентами кислотной и щелочной природы. Актуальную почвенную кислотность измеряли в водной вытяжке (почва : вода = 1:2,5), обменную — в аналогичной вытяжке 1 н KCl.

Фосфор и калий (подвижная фракция) (P_2O_5 вод, K вод). Метод основан на извлечении подвижных соединений фосфора и калия из почвы раствором соляной кислоты молярной концентрации 0,2 моль/л при отношении почвы к раствору 1:5 — для минеральных горизонтов и последующем фотометрическом определении фосфора в виде синего фосфорно-молибденового комплекса. Погрешность метода ($p < 0,05$) составляют в процентах: 20 % — при массовой доле P_2O_5 до 30 мг/кг; 15 % — свыше 30 мг/кг.

Нитраты водорастворимые (NO_3 вод). Сущность метода заключается в извлечении нитратов раствором алюмокалиевых квасцов с массовой долей 1 % при соотношении массы пробы почвы и объема раствора 1:2,5 и последующем определении нитратов в вытяжке с помощью ионоселективного электрода. Погрешность метода ($p < 0,05$) 30 % — при содержании нитратов до 10 мг/кг; 20 % — свыше 10 мг/кг.

Фтор общий и водорастворимый (F вод, F общ). Определение содержания водорастворимых форм фтора основано на использовании электродной системы, состоящей из фторселективного электрода и вспомогательного хлор-серебряного электрода сравнения. Для приготовления рабочего раствора использовался цитратно-этанольный буфер при соотношении водная вытяжка : буфер = 5:1. Общий фтор экстрагировался из почвы вытяжкой 5 н HCl (почва : кислота = 1:2,5) и в дальнейшем анализировался аналогично водорастворимому фтору. Измерение проводили на приборе рН-метр Hanna pH-213, свидетельство о поверке АА 6114203 до 26.06.2014. Используемое оборудование соответствует ГОСТ 22261–94 и может быть использовано для анализов подобного рода. Согласно используемой методике, нижний предел измерения водорастворимых фторидов — 0,75 мг / кг почвы. Точность метода ± 25 %.

Сера подвижная (S подви). Сущность метода заключается в извлечении подвижной серы из почвы раствором хлористого калия (вытяжка по ГОСТ 26483), последующим осаждением сульфатов хлористым барием и определении их количественного содержания в виде сульфата бария по оптической плотности взвеси. Суммарная относительная погрешность составляет 7,5 % (при содержании подвижной серы более 5 мг / кг почвы).

Кальций и магний (подвижная форма) (Ca подв, Mg подв). Сущность метода заключается в извлечении обменного кальция и обменного (подвижного) магния из почвы раствором ацетатно-аммонийного буфера и последующем измерении их содержания методом атомно-адсорбционной спектрометрии. Измерение проводилось на атомно-абсорбционном спектрометре contrAA 300 (Analytic Jena), свидетельство о поверке № АА 6114197 до 26.06.2014.

Хлориды (Cl вод). Определялись ион-селективным электродом в почвенной вытяжке при соотношении почва : вода = 1:5. Оборудование: рН-метр Hanna pH-213, свидетельство о поверке АА 6114203 до 26.06.2014.

Тяжелые металлы (Cd вал, Pb вал, Zn вал, Cu вал, Cd подв, Pb подв, Zn подв, Cu подв). Измерения проводились в ОАО ЦСЭМ «Московский» на атомно-адсорбционном спектрометре «Спектр» (заводской номер 10) в соответствии с аккредитованной методикой (Методика..., 1993). Пределы обнаружения и чувствительность прибора представлены в прил. 9, табл. 1. Валовые формы извлекались раствором азотной кислоты ($\text{HNO}_3:\text{H}_2\text{O}$) = 1:1 при кипячении в течение 30 мин. Подвижные формы соединений тяжелых металлов, извлекались из почвы ацетатно-аммонийным буфером с рН = 4,8 (ААБ) при взбалтывании на ротаторе в течение 1 ч.

Сера, стронций, кальций (валовые формы) (S вал, Ca вал, Sr вал) определялись методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Этот метод основан на ионизации анализируемой пробы и разделении атомов определяемых элементов на основе отношения их массы к заряду. Пробы разлагали «царской водкой» (смесью 3:1 концентрированных HCl и HNO_3) в микроволновой печи, согласно методике. Диапазоны измерения содержания элементов представлены в прил. 9, табл. 2.

Емкость катионного обмена (ЕКО). Стандартная ЕКО определялась по ГОСТ 17.4.4.01–84 методом Бобко — Аскинази — Алёшина в модификации ЦИНАО. Данный метод основан на вытеснении обменных катионов из почвы раствором хлористого бария и последующем определении поглощенного бария, концентрация которого эквивалентна ЕКО, по реакции с раствором серной кислоты известного титра.

Гидролитическая кислотность (Нг) определялась по методу Каппена в модификации ЦИНАО. Гидролитическую кислотность определяют путем взаимодействия почвы с гидролитически щелочной солью 1,0 н. раствора CH_3COONa .

2.4 Микробиологические методы исследования

Определение БД и СИД проводили в сентябре 2012 г. в лаборатории кафедры биологии почв факультета почвоведения МГУ имени М. В. Ломоносова. После пробоотбора образцы хранили в холодильнике при 4–6 °С. В течение недели перед измерением эмиссии углекислого газа образцы были проинкубированы в инсикаторе при 22 °С в течение 7 сут.

Для оценки БД навеску почвы (2,00 г) помещали в герметичный флакон объемом 15 мл, добавляли дистиллированную воду до достижения 60 % полной влагоемкости. Образец почвы инкубировали 24 ч при 22 °С, затем, не нарушая герметичность сосуда, шприцом отбирали аликвоту воздуха из флакона, фиксировали точное время в лабораторном журнале и анализировали пробу с помощью газового хроматографа (ISO/DIS 16072, 2002). Для оценки СИД аналогичную навеску почвы во флаконе обогащали раствором глюкозы (10 мг / г почвы) и инкубировали в течение 3 ч при 22 °С. Определение проводили согласно стандарту ISO 14240–1 (1997). Скорость БД и СИД измеряли в мкг CO₂-C / г сухой почвы в час.

Интенсивность почвенного дыхания определяли по эмиссии CO₂ на газовом хроматографе с детектором по теплопроводности (Степанов, 2002). Повторность опыта трёхкратная. Количество выделившегося углекислого газа вычисляли по формуле:

$$[\text{CO}_2] = (k \times H \times V) / m \times t \times 12,$$

где $k = 4,08 \times 10$ — коэффициент пересчета, мкМоль [CO₂] / мм × мл;

H — высота пика, мм;

V — объем газовой фазы во флаконе, мл;

m — масса почвы, г;

t — время инкубации, ч;

12 — коэффициент пересчета из мкл в мкг.

С мик рассчитывали по формуле: С мик (мкг С / г почвы) = СИД (мкл CO₂ / г сухой почвы в час) × 40,04 + 0,37 ($r = 0,96$) (Anderson, 1978). $q\text{CO}_2$ рассчитывали как отношение скорости базального дыхания к микробной биомассе:

$$\text{БД/С мик} = q\text{CO}_2 \text{ (мкг С-CO}_2 \text{ / мг С мик в час)}.$$

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЯ

Статистическая обработка данных о степени загрязнения почвенного покрова импактной зоны промышленного предприятия имеет ряд специфических особенностей. При построении распределения содержания потенциальных загрязнителей мы учитывали ряд особенностей почвенного покрова, а именно тип почв и его физико-химические особенности, назначение земельных угодий, элемент ландшафта. Для сравнения данных мы использовали не точечные, а интервальные оценки, которые наиболее полно отражают пространственную и структурную неоднородность объекта исследования.

3.1 Показатели потенциального плодородия

Обследованная территория ожидаемого воздействия ЗП ФМУ порядка 130 км² (13 000 га), земли пригодные для ведения сельского хозяйства составляют около 67 % территории. Влияние промышленных предприятий кластера нужно в первую очередь оценивать по изменению показателей потенциального почвенного плодородия, которые имеют минимальные, оптимальные для роста и развития растений и экстремальные численные значения (загрязняющие концентрации).

При комплексной оценке экологического состояния почв необходимо учитывать не только содержание потенциальных загрязнителей, но и другие физико-химические показатели состояния почвенного покрова. Некоторые физические и агрохимические состояния почв, усредненные по трансектам, представлены в табл. 8.

Плотность естественного сложения почвы — одно из важнейших свойств, определяющих способность почвы пропускать и удерживать влагу и воздух. Она зависит от типа растительности, механического и минералогического состава почвы (дисперсности), сложения, оструктуренности и вида обработки (для пахотных почв) (Шеин, 2005). Плотность почвы необходима для расчётов запасов вещества в верхнем слое почвенного покрова (0–10 см).

Исходная массовая влажность почвы наравне с погодными условиями пробоотбора оказывает статистически значимое влияние на содержание подвижных форм ТМ в почве (Опекунова, 2011, Водяницкий, 2016). Высокая температура воздуха во время пробоотбора (до 33 °С), отсутствие осадков и, как следствие, низкая влажность

верхнего слоя почвенного покрова могут снизить содержание подвижных форм ТМ по сравнению с более влажными сезонами.

Таблица 8. Влажность (W), плотность (ρ_b) и гранулометрический состав почв

Трансекта (направление)	Массовая влажность, %	Плотность сложения ρ_b , г/см ³	Гранулометрический состав
<i>Дп1</i> (северо-восток)	10,5	1,10	средний суглинок
<i>Дп2</i> (восток)	10,0	1,15	суглинок от среднего к лёгкому
<i>Ал3</i> (юго-восток)	11,0	1,17	тяжелый суглинок
<i>Адп4</i> (юго-восток)	10,8	1,10	средний суглинок
<i>Адп5</i> (юго-запад)	11,3	1,10	средний суглинок
<i>Адп6</i> (северо-запад)	11,3	1,12	средний суглинок
<i>Ал7</i> (северо-запад)	11,0	1,20	тяжелый суглинок
<i>Условный фон</i>	11,0	1,12	средний суглинок

Одними из основных продуктов промышленного производства ЗП ФМУ являются производные аммиака и фосфорная кислота. Фактические атмосферные выбросы предприятия варьируются от 1500 до 1900 т/год, в том числе выбросы аммиака — от 14 до 57 т/год (прил. 7, табл. 3). Фосфор входит в состав фосфогипса (до 0,36 % по массе). Из-за непрерывного техногенного поступления фосфора и азота их концентрация в почве может достигать высоких значений, опасных для растений и почвенной биоты. Описательная статистика для показателей содержания подвижного фосфора и нитратного азота представлена в табл. 9.

Таблица 9. Статистические показатели содержания P_2O_5 подв, К подв, NO_3 вод, С орг

	Фон	Среднее удельное содержание мг/кг почвы						
		Среднее	Ошибка среднего	Медиана	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	К вар
P_2O_5	150,0	169,5	17,0	151,3	34,1	571,6	110,3	0,65
NO_3	18,0	5,8	0,8	3,9	2,1	19,2	4,9	0,85
Средневзвешенные запасы кг/га в слое 0–10 см								
	Фон	<i>Дп1</i>	<i>Дп2</i>	<i>Ал3</i>	<i>Адп4</i>	<i>Адп5</i>	<i>Адп6</i>	<i>Ал7</i>
P_2O_5	168,0	232,4	369,7	231,3	154,2	99,2	151,0	144,7
NO_3	20,2	2,6	3,1	9,6	5,5	3,5	19,2	4,8
К	325,2	301,0	193,8	464,7	313,7	101,1	178,2	656,9
С орг	т/га в слое 0–10 см							
	19,9	22,1	21,4	16,4	12,7	16,2	12,5	22,3

По степени обеспеченности почв нитратной формой азота, принятой в ЦИНАО, 35 ПП имеют очень низкую обеспеченность (менее 8 мг/кг), 1 ПП — низкую (8–15 мг/кг) и 6 ПП (в т. ч. *фон*) — среднюю (15–30 мг/кг). Несмотря на ежегодные атмосферные выбросы окислов азота в течение 55 лет (с 1957 по 2012 г.) в концентрациях 107,9–347,3 т/год (с 2001 по 2005 г.) и неуменьшение их объемов в течение следующих семи лет (с 2005 по 2012 г.), запасы нитратной формы азота в верхнем слое (0–10 см) находятся на низком и очень низком уровне. При данном удельном объеме выбросов запасы NO_3 вод во всех трансектах, за исключением *Аднб*, значительно (в 2–8 раз) обеднены относительно почв *фона*. Это косвенно может свидетельствовать о преобладании процессов выноса и трансформации NO_3 вод в целинных *Дн1*, 2, поукосных *Ал3*, 7 и слабоокультуренных почвах трансект *Адн4*, 5 во время проведения пробоотбора при данных гидротермических условиях. Почвы трансекты *Аднб* обладают средним содержанием азота за счёт регулярного восполнения его баланса при помощи своевременного внесения органических и минеральных удобрений согласно истории поля.

Средневзвешенное содержания P_2O_5 подв для всех типов почв составляет 184,1 мг/кг, что на 23% выше значения локального фона (150,0 мг/кг). Среднее содержание фосфора для *Дн* почв — 288,4 мг/кг, для *Адн* почв — 118,7 мг/кг, для *Ал* почв — 163,4 мг/кг. Среднее содержание P_2O_5 подв на северо-восточной и восточной трансектах *Дн1* и *Дн2* в 2,4 раза выше, чем на трансектах *Адн4–6*, и в 1,8 раза выше, чем в почвах трансект *Ал3*, *Ал7*.

Максимальное содержание P_2O_5 подв — 571,7 мг/кг — было обнаружено на восточной трансекте *Дн2* (ПП 2.45) в 2,5 км к югу от наполняемого фосфогипсового отвала «ОРО 2». Максимум, достигнутый на *Адн* почвах, был равен 268,0 мг/кг (ПП 4.55). Максимальное содержание P_2O_5 подв на *Ал* почвах — 296,5 мг/кг (ПП 3.55). Минимум содержания P_2O_5 подв на территории исследования равнялся 34,1 мг/кг и был зафиксирован на юго-западной трансекте *Адн5* (ПП 5.60).

Аномально высокие концентрации P_2O_5 подв отмечаются на территориях возле фосгипсовых отвалов. Поступление фосфатов возможно как с наполняемого «ОРО 2», так и с законсервированного «ОРО 1», засаженного лесными насаждениями. Вероятный результат эмиссии фосфогипсовой пыли с наполняемого «ОРО 2» наблюдается на более

дальних расстояниях (до 2,5 км, максимум 571,7 мг/кг), чем с законсервированного «ОРО 1» (до 1,0 км, максимум 210 мг/кг).

На северо-восточной трансекте *Дп1* запасы P_2O_5 подв статистически значимо уменьшаются с 262–266 кг/га на удалении 0,5–1 км от «ОРО 2» до 168 кг/га на удалении 1,5 км. На трансекте *Дп1* основной источник поступления фосфатов в почву — это фосфогипсовая пыль отвала «ОРО 2», содержащая от 0,6 до 1,0 % P_2O_5 по массе (Каниськин, 2011). Чтобы увеличить запас фосфора в слое 0–10 см на 1 кг/га, необходимо, чтобы на поверхность почвенного покрова поступило от 100 до 167 кг/га фосфогипсовой пыли. Если предположить, что на трансекте *Дп1* фосфогипсовый отвал является не только основным, но и единственным источником фосфогипсовой пыли, то по разности запасов P_2O_5 в верхнем (0–10 см) слое почвенного покрова можно рассчитать, что на удалении 0,5–1 км от отвала осаждается на 16 т/га больше фосфогипсовой пыли, чем на удалении 1,5 км.

Большая часть почв района исследования характеризуется содержанием P_2O_5 подв выше среднего. Очень высокое его содержание характерно лишь для 14,5 % от общего количества всех ПП, или 4,5 % пахотных земель. Средневзвешенное содержание P_2O_5 подв в пахотных почвах Воскресенского района в 1,8 раза меньше, чем в пахотных почвах Московской области (Курганова, 2002). Несмотря на высокую вероятность зафосфачивания почв импактной территории ЗП ФМУ, содержание P_2O_5 подв в верхнем слое почвенного покрова находится в пределах нормы.

Разница между минимальным и максимальным значениями P_2O_5 подв в пределах одного типа почв достигала 380 % на *Дп* почвах (максимальное и минимальное значения 571,6 и 150,3 мг/кг соответственно), 580 % на *Ал* почвах (296,52 и 51,08 мг/кг) и 788 % на *Адп* почвах (268,0 и 34,1 мг/кг). Наиболее зафосфаченными являются почвы северо-восточной и восточной трансект *Дп1* и *Дп2* (рис. 3).

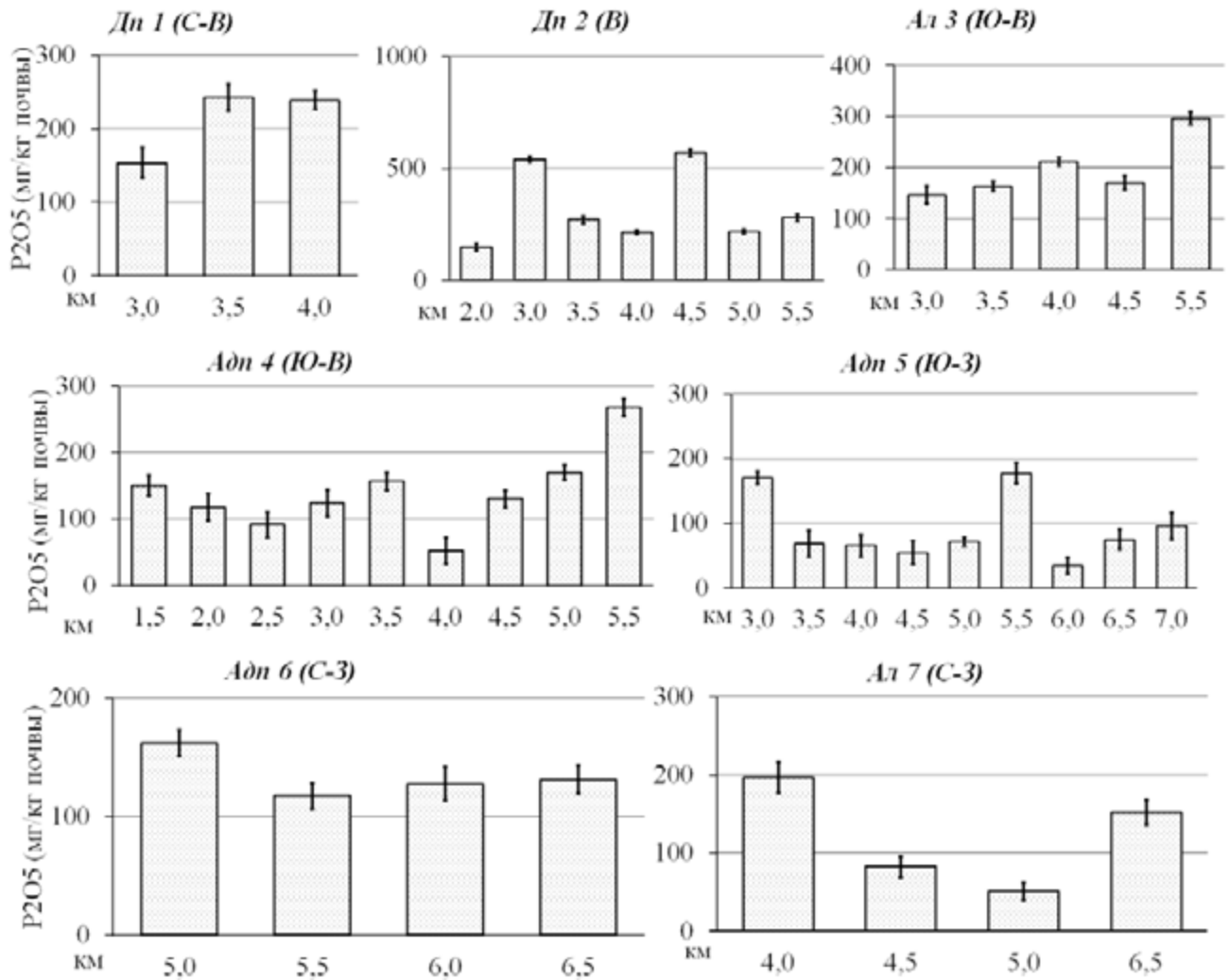


Рисунок 3. Содержание P_2O_5 подв по трансектам, слой 0—10 см

По содержанию P_2O_5 подв в почве все ПП можно разделить на группы (табл. 10). Среднее значение содержания NO_3 вод для всех типов почв составляет 5,8 мг/кг. Среднее содержание NO_3 вод для *Дн* почвы — 2,6 мг/кг, для *Адн* почвы — 6,5 мг/кг, для *Ал* почвы — 6,4 мг/кг. Содержание NO_3 вод в *Дн* почве в 2,5 раза меньше, чем в *Адн* и *Ал* почвах. Достоверных отличий между средними значениями для *Адн* и *Ал* почв не выявлено. Минимальное содержание NO_3 вод составляло 2,1 мг/кг и было зафиксировано на северо-восточной трансекте *Дн1* (ПП 1.40). Максимальное значение содержания NO_3 вод составило 19,2 мг/кг на северо-западной трансекте *Адн6*. Загрязнения верхнего (0—10 см) слоя почв территории исследования NO_3 вод выявлено не было.

Таблица 10. Группировка почв по содержанию P_2O_5 подв (Курганова, 2002)

Территория (год)	Группировка почв (% от обследованной площади или % от всех площадок пробоотбора)						Средневзвешенное содержание
	очень низкое, ≤ 25 мг/кг	низкое, 25,1–50,0 мг/кг	среднее, 50,1–100 мг/кг	повышен- ное, 100,1– 150 мг/кг	высокое, 150,1–250 мг/кг	очень высокое, > 250 мг/кг	
Пахотные почвы Моск. обл. (2000 г.)	0,1 %	1,1 %	8,5 %	15,6 %	36,2 %	38,5 %	214 мг/кг
Все почвы Воскр. р-на (2012 г.)	0 ПП	1 ПП	10 ПП	8 ПП	17 ПП	6 ПП	169,5 мг/кг
	0 %	2,4 %	23,8 %	19,0 %	40,5 %	14,3 %	
Пахотные почвы Воскр. р- на (2012 г.)	0 ПП	1 ПП	8 ПП	6 ПП	6 ПП	1 ПП	118,7 мг/кг
	0 %	4,5 %	36,4 %	27,3 %	27,3 %	4,5 %	

Несмотря на постоянное поступление техногенных соединений азота на поверхность почвенного покрова, содержание его водорастворимой нитратной формы в почве не представляет угрозы для роста и развития растений при фиксированных гидротермических условиях во время проведения пробоотбора.

Ввиду высокой степени неоднородности почвенного покрова распределения P_2O_5 подв и NO_3 вод в почве нельзя считать нормальными (критерий $\chi^2 = 13,00084$, $p = 0,00463 < 0,05$ для фосфатов и критерий $\chi^2 = 96,26555$, $p = 0,00000 < 0,05$ для нитратов).

В почвах района исследования содержание подвижного (обменного) калия в большинстве случаев выше оптимального значения содержания для суглинистых почв, установленного на уровне 190–220 мг/кг (Курганова, 2002). Сравнительно обеднены К подв пахотные и целинные почвы восточной, юго-западной и северо-западной трансект (*Дп2*, *Адп5*, *Адп6*, *Ал7*).

Средневзвешенное содержание К подв в почвах объекта исследования составляет 346,6 мг/кг. Тот же показатель в целинных почвах Московской области составляет всего 231 мг/кг (Почвы МО, 2002). Достоверно меньше К подв содержится в *Адп* почвах в связи с постоянным его выносом сельскохозяйственными культурами. Самое низкое содержание К подв (91,9 мг/кг) характерно для трансекты *Адп5*. Самое высокое содержание К подв зафиксировано в самых тяжелых по гранулометрическому составу почвах трансекты *Ал7* (547,4 мг/кг).

Содержание К подв в *Адп* почвах в зависимости от направления пробоотбора различается в три раза. Его средние значения варьируются в диапазоне от 285,2 мг/кг на трансекте *Адп4* до 91,9 мг/кг на *Адп5*. Такое различие в содержании К подв

обуславливается в основном генетическими особенностями почв и их механическим составом. На участках сельскохозяйственных угодий на содержание К подв может влиять регулярное внесение органических и минеральных удобрений и отчуждение этого элемента с урожаем.

Основными источниками подвижных соединений кальция и магния в почве являются фосфогипсовая и цементная пыль, содержащие в своём составе до 30 и 35 % СаО по массе соответственно. Среднее значение содержания Са подв для всех типов почв составляет 6,7 г/кг. При этом среднее содержание Са подв для *Дп* почвы — 6,5 г/кг, для *Адп* почвы — 5,5 г/кг, для *Ал* почвы — 10,0 г/кг. Содержание Са подв в *Ал* почве в 1,5 раза выше, чем в *Дп* почве и в 1,8 раза выше, чем в *Адп* почве. Статистическое распределение содержания Са подв в почвенном покрове не соответствует нормальному, пик распределения смещен к области высоких значений. Описательная статистика для показателей содержания Са подв и Mg подв представлена в таблице 11.

Таблица 11. Статистические показатели содержания Са подв и Mg подв

Показатель	Фон	Статистические показатели содержания элементов в почве (г/кг)						
		Среднее	Ошибка среднего	Медиана	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации
Са	3,0	5,7	0,7	4,6	0,9	11,7	4,8	0,84
Mg	0,4	0,2	0,02	0,3	0,07	0,5	0,1	0,38

Аномально высокое содержание Са подв (11,7 г/кг) было зафиксировано на северо-западной трансекте *Ал7* в 6,5 км от ЗП ФМУ и в 13 км от ОАО «Лафарж» (ПП 7.65). Минимальное содержание Са подв (2,1 г/кг) обнаружено на расстоянии 800 м от локального максимума (ПП 7.65) на северо-западной трансекте *Адп6* в 6 км от ЗП ФМУ и в 12,5 км от ОАО «Лафарж» (ПП 6.60). Столь большое различие в содержании Са подв на близко расположенных ПП можно объяснить не только физико-химическими различиями между *Ал* почвой (тяжелый гранулометрический состав, высокая гумусированность, большая ЕКО) и *Адп* почвой (облегченный по сравнению с *Ал* почвой гранулометрический состав, средняя степень гумусированности, невысокие значения ЕКО), но и возможным локальным подщелачиванием *Ал* почвы из-за проведения строительных работ в непосредственной близости от прибрежной водоохранной зоны, где отбирались образцы.

Содержание Са подв убывает на трансекте *Дп2* в восточном направлении от наполняемого отвала «ОРО 2» (ПП 2.30) с 9,3 (ПП 2.30) до 2,7 г/кг (ПП 2.55) (рис. 4). Содержание Са подв по трансектам убывает на трансекте *Адп6*. Тенденция к возрастанию Са подв прослеживается на *Адп4* по мере удаления от предприятия ФМУ и приближения к цементному заводу. Содержание Са подв резко возрастает на удалении 5,0 и 5,5 км от предприятия: с 4,1–6,4 до 12,9–13,1 г / кг почвы. На параллельной трансекте *Ал3* почвы возрастания значений содержания не наблюдается. Почвы трансекты *Адп4* при аэротехногенном воздействии цементной пыли более подвержены, изменению содержания Са подв, чем почвы трансекты *Ал3*. На содержание Са подв в почве оказывает влияние близость как цементного завода, так и фосфогипсового отвала, т. к. цементная пыль и фосфогипс содержат в своём составе большую долю СаО (около 35 и 30 % по массе соответственно).

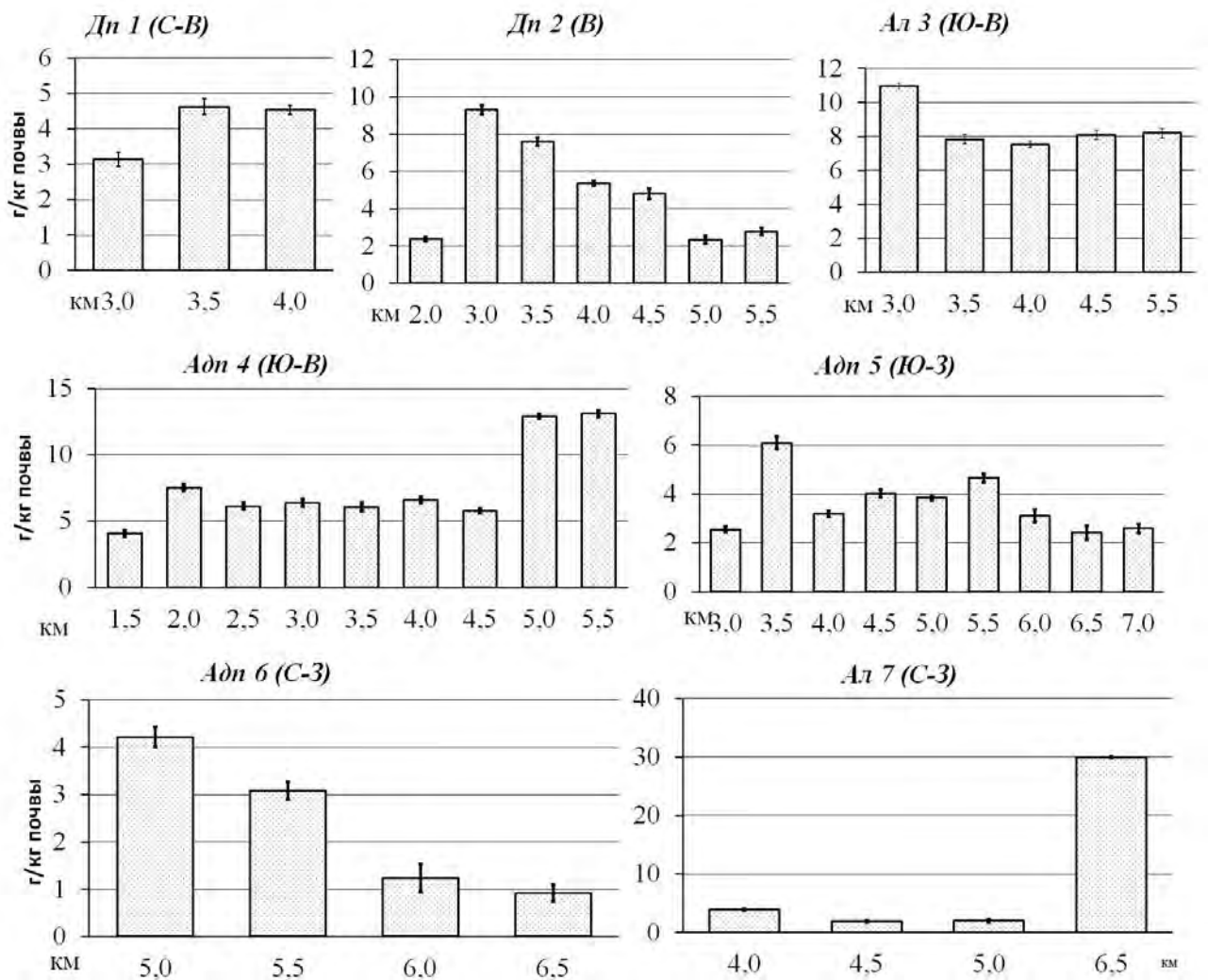


Рисунок 4. Содержание Са подв по трансектам, слой 0—10 см

Распределение Mg подв в почвенном покрове зоны в отличие от распределения Ca подв соответствует нормальному (критерий $\chi^2 = 3,67430$, $p = 0,15927 > 0,05$). Магний техногенного происхождения оказывает статистически незначимое влияние на естественное (нормальное) распределение вещества в почвенном покрове.

Средневзвешенное содержание Mg подв для всех типов почв составляет 275,0 мг/кг. Среднее содержание Mg подв для всех типов почв примерно одинаково, статистически достоверных отличий не выявлено. Минимальное содержание Mg подв — 65,9 мг/кг (ПП 6.65) в 13 км на северо-запад от цементного завода), максимальное — 533,0 мг/кг (ПП 5.40) в СЗЗ ОАО «Лафарж» в 2 км на запад от предприятия (рис. 5).

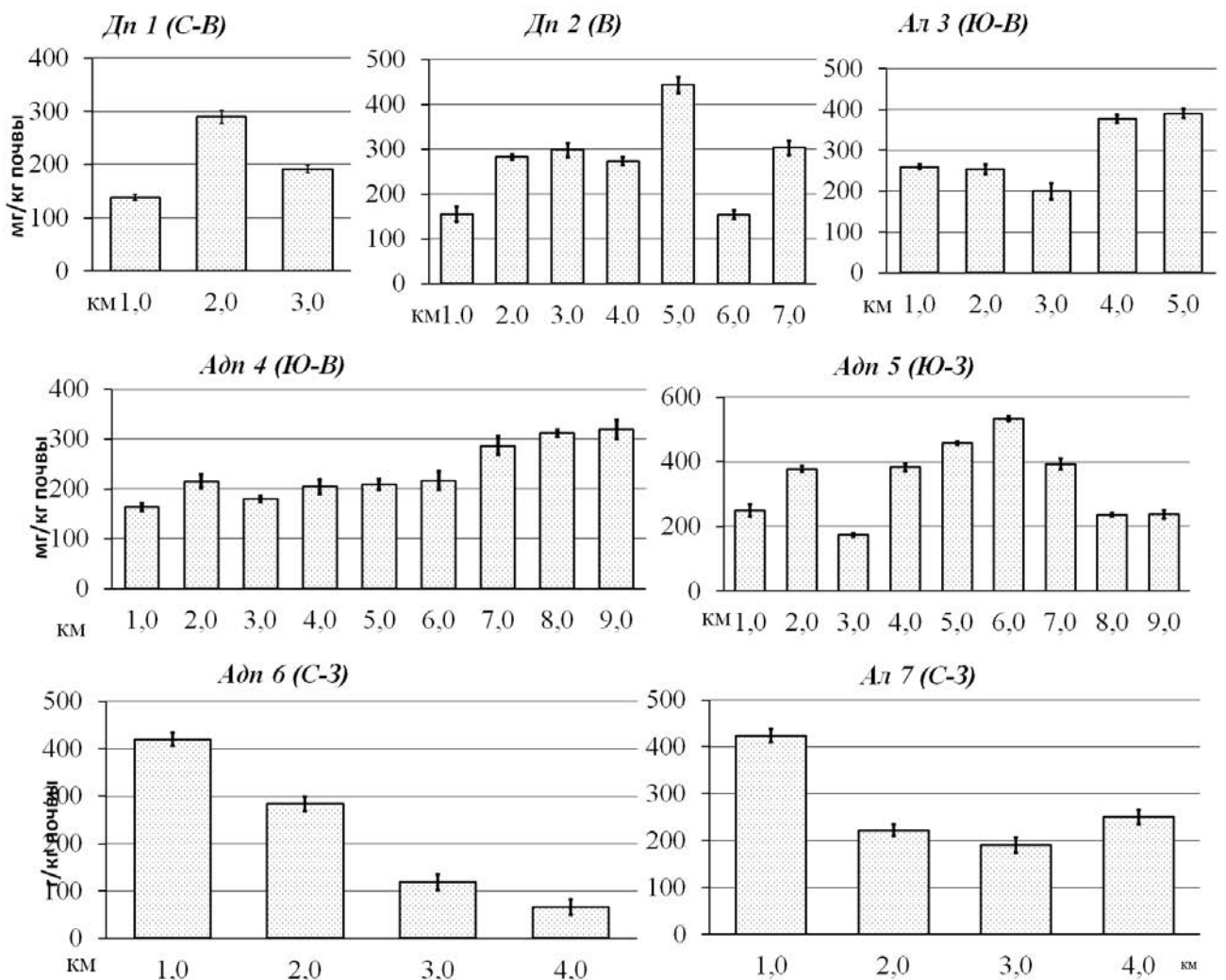


Рисунок 5. Содержание Mg подв по трансектам, слой 0—10 см

Содержание Mg подв не зависит от степени удаления от фосфогипсовых отвалов, т. к. магний в составе фосфогипса содержится в следовых количествах (менее 0,1 % по массе). Содержание Mg подв возрастает на юго-восточных трансектах *Ал3* и *Адп4* на

удалении 4,5 км от предприятия ФМУ и по мере приближения к цементному заводу (рис. 5). На *Ал* почвах содержание Mg подв возрастает по мере удаления от предприятия ФМУ с 200–260 до 360–390 мг/кг, на *Адп* почвах — со 180–220 до 290–320 мг/кг. Содержание Mg подв в почве уменьшается в 6,5 раза на северо-западной трансекте *Адпб* — с 420 до 65 мг/кг. На северо-западной трансекте *Ал7* наблюдается уменьшение содержания фракции Mg подв в 1,6 раза — с 420 до 260 мг/кг, что вероятно связано с типовыми различиями агрохимических свойств этих почв, описанными в этом разделе. На ПП 7.65, где наблюдался локальный максимум содержания Са подв, отсутствует локальный максимум содержания Mg подв, что подтверждает теорию о локальном подщелачивании почвы, не связанном с аэротехногенным загрязнением.

Локальные максимумы содержания Mg подв обнаружены в 2 км к северу от фосфогипсового отвала (ПП 2.30) и в 2–2,5 км к западу от цементного завода (ПП 4.50, 4.55). Содержание Mg подв имеет нормальное распределение, его техногенное поступление в естественный ландшафт вследствие осаждения на почву цементной пыли следует считать статистически незначимым.

Почвенный покров территории неоднороден, представлены различными типами почв. Все они характеризуются средними и высокими значениями показателей плодородия. Повышенное содержание кальция в почвах свидетельствует о наличии существенной приходной статьи в его территориальном балансе. Это может приводить к формированию агроценозов и ландшафтах локальных геохимических барьеров, снижению подвижности и миграционной способности биофильных микроэлементов и тяжелых металлов. Высокое и повышенное содержание подвижного кальция в почвенном растворе может приводить к конкуренции с магнием и стронцием в процессах поглощения растениями данных элементов в результате корневого питания. В случае со стронцием это способствует улучшению качества кормов, препятствуя сужению (уменьшению) соотношения кальция и стронция в продукции (см. раздел 3.2.5).

В агрохимической службе в настоящее время продолжаются работы по уточнению и научному обоснованию группировок почв по обеспеченности обменным (подвижным) магнием (Сычев, 2014). Они должны включать данные о методе извлечения его из почвы, гранулометрическом составе, планируемых культурах, уровнях урожаев и других факторах. Используя предложенную А.Н. Аристарховым

(2000) шкалу и оценку уровня его содержания, можно охарактеризовать преимущественно среднесуглинистые почвы территории исследования как имеющие средний и повышенный уровень (69 % случаев), высокий и очень высокий (26 % случаев). Это позволяет выращивать большинство зональных сельскохозяйственных культур при оптимальной обеспеченности их потребности в данном элементе минерального питания.

Согласно литературным данным (*Прокошев и др., 1987; Аристархов, 2000 и др.*) при очень высокой концентрации обменного кальция в почвенном растворе поглощение магния затрудняется. Это также нужно учитывать при комплексной оценки экологического состояния почвенного покрова и в расчетах эффективной системы удобрения в севооборотах, особенно на почвах легкого гранулометрического состава.

3.2 Характеристика содержания тяжёлых металлов

Распределение содержания валовых и подвижных форм Cd, Pb, Zn, Cu и валовой формы Sr отличны от нормального ($p \geq 0,05$). Статистические распределения содержания всех вышеперечисленных форм тяжелых металлов асимметричны, коэффициенты асимметрии положительны. Наибольшим коэффициентом асимметрии характеризуются распределения содержаний Cd вал ($4,4 \pm 0,3$) и Pb вал ($3,7 \pm 0,6$). Чем более асимметрично статистическое распределение потенциальных загрязнителей в окрестностях источника их эмиссии, тем более явно можно выделить так называемую зону импактного воздействия производства. Коэффициенты эксцесса (мера остроты пика распределения случайной величины) всех переменных, за исключением содержания Pb подв, положительны, что характеризует распределения как островершинные. Островершинные распределения потенциальных почвенных поллютантов могут быть характерны для зон с нестабильной экологической ситуацией.

Асимметричность распределения потенциальных почвенных загрязнителей в совокупности с высокими значениями К вар ($0,73-1,65$) свидетельствует о наличии постоянного антропогенного источника поступления ТМ в почву. Наибольший К вар у валовой формы Cd (1,65), наименьший — у валовой формы Cu (0,73). По имеющимся литературным данным (*Зырин, 1968*), К вар в отсутствии локального источника загрязнения не превышает 10–20 % для валовых форм и 25–30 % для подвижных. По другим оценкам (*Мотузова, 1992*), при тех же условиях К вар может принимать

значение в диапазоне 25–80 % для валовых форм и до 130 % для подвижных. К вар имеет тенденцию к увеличению с увеличением техногенной нагрузки, варьирование концентраций подвижных форм тяжелых металлов может увеличиваться в 2–4 раза: с 8–20 до 40–85 %. К вар валовых форм кадмия и свинца (без учёта типа почв) достоверно больше К вар их подвижных форм: в 1,9 и 1,6 раза соответственно. К вар для валовых и подвижных форм цинка и меди на выбранном уровне значимости достоверно не различаются. Аккумуляция цинка и меди в верхнем слое почвенного покрова производства находится в пределах нормы и не представляет опасности для роста и развития дикорастущих и сельскохозяйственных растений.

Статистические показатели распределения значительно изменяются в зависимости от типа почв (табл. 12). Наименьшие К вар распределения потенциальных почвенных поллютантов характерны для *Адп* почв сельскохозяйственных угодий (0,30–0,61). Это может объясняться постоянным вовлечением этих элементов в агробиологический круговорот, что препятствует их накоплению в почве. *Адп* и *Дп* почвы можно классифицировать как почвы средне обеспеченные подвижной формой цинка и очень низко обеспеченные подвижной формой меди (Минеев, 2006).

Таблица 12. Показатели статистического распределения ТМ

Элемент, форма его нахождения в почве		ОДК* ПДК* *	Фон	Типы почв								
				Дп			Ал			Адп		
				сред- нее	мин.– макс.	К вар	сред- нее	мин.– макс.	К вар	сред- нее	мин.– макс.	К вар
Cd	вал.	1*	0,1	0,9	0,1– 4,0	1,56	0,4	0,1– 1,0	0,79	0,3	0,1– 0,6	0,40
	подв.	–	0,02	0,12	0,06– 0,19	0,40	0,07	0,01– 0,46	2,26	0,09	0,01– 0,15	0,43
Pb	вал.	65*	4,7	23,2	2,3– 99,4	1,51	12,9	4,0– 36,1	0,91	9,3	5,2– 26,9	0,52
	подв.	6**	0,5	0,7	0,1– 1,8	0,81	0,1	0,03– 0,4	1,05	0,9	0,03– 2,3	0,61
Zn	вал.	110*	8,3	13,0	5,9– 22,5	0,33	24,6	8,1– 87,4	1,09	16,3	7,7– 53,2	0,75
	подв.	23**	2,4	4,7	2,3– 9,2	0,43	10,0	1,9– 32,7	1,02	2,6	1,5– 4,3	0,31
Cu	вал.	66*	5,3	9,0	3,6– 16,9	0,55	13,1	3,5– 38,2	0,95	10,2	4,4– 32,8	0,60
	подв.	3**	0,3	0,5	0,2– 1,3	0,72	0,9	0,2– 2,3	0,92	0,5	0,2– 1,0	0,41
Sr	вал.	–	30,0	74,8	25,2– 212,1	0,93	49,0	22,5– 73,9	0,44	46,7	22,5– 71,5	0,30

* ГН 2.1.7.2511–09 «Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве»
 ** ГН 2.1.7.2041–06 «Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве»

Содержание подвижных форм элементов, включая загрязняющие почву вещества, весьма сильно зависит от гидротермических условий в момент отбора (Водяницкий, 2016).

Попарное сравнение К вар позволяет объединить ТМ со схожим характером распределения (табл. 13). Содержания валовых форм ТМ слабо коррелируют между собой (разница между К вар для двух случайно выбранных элементов достигает 30–130 %). Максимальное содержание поллютантов относится к территории до 1 км на юго-запад от подножия отвала «ОРО 2». Потенциальным источником свинца, цинка и меди может служить не только фосфогипс, пылящий с отвала, но и пыль цементного производства, выхлопы автомобильного транспорта. Наличие множественных источников локального загрязнения затрудняет объединение валовых форм ТМ в схожие по своему распределению в приповерхностном слое почвы группы. Наиболее близки между собой К вар валовых форм Cd и Pb ($K_{\text{вар Cd}} / K_{\text{вар Pb}} = 1,2$), т. к. основным источником поступления обоих элементов в почву является фосфогипсовая пыль.

Таблица 13. Сравнение К вар ТМ (К вар в строке разделены на К вар в столбце)

Валовые формы					Подвижные формы				
	Cd	Pb	Zn	Cu		Cd	Pb	Zn	Cu
Cd	1,0	0,9	0,6	0,4	Cd	1,0	1,0	1,3	0,9
Pb	1,2	1,0	0,7	0,5	Pb	1,0	1,0	1,4	1,0
Zn	1,8	1,5	1,0	0,8	Zn	0,7	0,7	1,0	0,7
Cu	2,3	1,9	1,3	1,0	Cu	1,1	1,0	1,4	1,0

Разброс значений К вар подвижных форм ТМ меньше чем валовых, т. к. распределение подвижных форм элементов обуславливается не только источниками их поступления в почву, но и схожим химизмом их дальнейшей трансформации в почвенной толще. К вар подвижных форм Cd и Pb равны между собой ($K_{\text{вар Cd}} / K_{\text{вар Pb}} = 1,0$).

Превышения ОДК в почве для Cd в 2,7 и 4,0 раза были зафиксированы на северо-восточной трансекте *Дн1* на ПП 1.35 (2,7 мг Cd/кг) и ПП 1.40 (4,00 мг Cd/кг) в 3,5 и 4,0 км от предприятия и в 1 и 0,5 км от «ОРО 2» соответственно. Превышения ОДК по кадмию были зафиксированы на 4,7 % суммарного количества всех ПП. Высокое содержание поллютанта здесь можно объяснить не только атмотехногенной эмиссией с производства, но и пылевой эмиссией частиц фосфогипса с отвала. Превышение ОДК Pb также относится к территории на расстоянии 0,5–1 км от «ОРО 2» (ПП 1.35–1.40).

Максимальное содержание Pb вал (99,4 мг/кг, превышение ОДК свинца в 1,5 раза) было обнаружено на ПП 1.35 на расстоянии 3,5 км от предприятия и 1 км от фосфогипсового отвала.

Полученные нами данные по содержанию ТМ сопоставимы с опубликованными ранее (*Zakharova*, 2002) данными по состоянию верхнего (0—10 см) слоя почвенного покрова территории, прилегающей к отвалам (табл. 14). Так как в цитируемой работе отсутствует время пробоотбора, то по умолчанию мы будем считать, что образцы были отобраны за год до подачи статьи в печать или ранее. Картограмма взаимного пространственного расположения площадок опробования обоих исследований представлена в прил. 10, рис. 1.

Таблица 14. Изменение содержания (мг/кг) и запасов (кг/га) ТМ по мере приближения к «ОРО 2» (данные за 2000 г., цит. по: *Zakharova*, 2002)

км от «ОРО 2»	Кадмий		Свинец		Цинк		Медь	
	2000	2012	2000	2012	2000	2012	2000	2012
Удельное содержание (мг/кг почвы)								
1,5	0,14	0,6	30	26,9	80	53,2	24	32,8
1,0	0,25	2,7	10	99,4	30	38,4	18	19,2
0,5	0,6	4,0	19	78,0	40	41,8	12	13,6
Запасы (кг/га в слое 0–10 см)								
1,5	0,15	0,7	33,0	29,6	88,0	58,5	26,4	36,1
1,0	0,28	3,0	11,0	109,3	33,0	42,2	19,8	21,1
0,5	0,66	4,4	20,9	85,8	44,0	46,0	13,2	15,0

По причине отсутствия интервальных оценок в исследовании 2002 г. судить о достоверности различий между содержанием изучаемых ТМ в почве представляется достаточно затруднительным. Но можно отметить существенное увеличение содержания кадмия в 1,0 и в 0,5 км от «ОРО 2» — в 10,8 и в 6,7 раза соответственно и увеличение содержания свинца в 1,0 и 0,5 км от отвала — в 9,9 и 4,1 раза соответственно.

Ориентировочный расчет техногенной нагрузки фосфогипсовой пыли показал, для того чтобы увеличить концентрацию Cd вал в слое 0–10 см на 1 мг/кг, необходимо внести 36,6 Мт на 1 га почвы фосфогипса. Пренебрегая процессами его мигрирования вглубь профиля и влиянием других источников загрязнения, мы можем предварительно рассчитать, что за 12 лет на удалении 0,5 км от «ОРО 2» на поверхность почвенного покрова выпало минимум 124,4 Мт/га фосфогипсовой пыли, что эквивалентно 10,4

Мт/га в год при равномерном поступлении, а на удалении 1,0 и 1,5 км — 90,0 Мт/га (7,5 Мт/га в год) и 16,8 Мт/га (1,4 Мт/га в год) соответственно.

При аналогичных допущениях для увеличения запасов Рb вал на 1 мг/кг в толще 0–10 см необходимо и достаточно выпадения 611 т/га фосфогипса на поверхность почвенного покрова, а для обеспечения увеличения фактического содержания Рb вал на удалении 0,5 и 1,0 км от «ОРО 2» пылевая эмиссия фосфогипса с отвала должна была составлять 39,7–60,0 тыс. т/га (или в среднем 3,3–5,0 тыс. т/га в год).

Статистически значимых различий между содержанием всех поллютантов на удалении 1,5 км от «ОРО 2», а также различий в концентрациях цинка и меди в верхнем слое почвенного покрова выявлено не было. Мы можем предположить существование тенденции к накоплению кадмия и свинца на прилегающей к «ОРО 2» территории.

Случаи превышения нормированных значений на территории объекта исследования, согласно нормативным документам различных стран, приведены в табл. 15. Почвы района исследования относятся к условно чистым (соответствующим по своим характеристикам естественному фону или контрольному уровню) по нормативам Германии, Финляндии и США. По нормативам Нидерландов территория в 0,5–1,0 км от наполняемого отвала была бы причислена к категории В-Wert (превышение не рекомендуется), по нормативам Болгарии загрязненной была бы признана территория в радиусе 0,5–1,0 км от наполняемого отвала «ОРО 2» и участок Ал почв в радиусе 1,0–1,5 км от законсервированного отвала «ОРО 1».

Таблица 15. Случаи превышения нормированных значений содержания ТМ согласно нормативным документам различных стран (см. прил. 5, табл. 2–7)

Потенциальные загрязнители	Германия	Нидерланды	США	Финляндия	Болгария	Россия ОДК
Кадмий	0	2	0	0	4	2
Свинец	0	2	0	0	2	2
Цинк	Не норм.	0	0	0	0	0
Медь	Не норм.	0	Не норм.	0	0	0

Согласно СанПиН 2.1.7.1287–03, на территории объекта исследования обнаружено 37 ПП с допустимой категорией загрязнения (88 % от общего количества ПП) (прил. 12, рис. 9). При расчёте показателя Z_c с использованием ограниченного перечня потенциальных загрязнителей (только валовых форм ТМ Cd, Pb, Zn, Cu, которые определяются по единой методике в одной пробе и чаще всего используются

при характеристике химической деградации почвенного покрова (*Held*, 2005; *Szynkowska*, 2009; *Aoun*, 2010; *Kassir*, 2011; *Smidt*, 2011) ни одна ПП не была отнесена к чрезвычайно опасной категории загрязнения, две площадки комплексного загрязнения (1.40 и 1.35 в 0,5 и 1,0 км от наполняемого фосфогипсового отвала «ОРО 2») были отнесены к опасной категории загрязнения, три (1.30, 3.35 и 7.40) — к умеренно опасной. При учёте специфичных поллютантов производства (S вал и Sr вал, F вод) к опасной категории были отнесены ПП 1.35, 1.40, и 7.40, к умеренно опасной — ПП 1.30 и 3.35. Учёт специфичных поллютантов при оценке состояния почвенного покрова с использованием интегрального показателя загрязнения Z_C увеличивает количество ПП, которые могут быть отнесены к опасной категории загрязнения. Результаты ранжирования ПП по показателю Z_C представлены в табл. 16.

Таблица 16. Количество и процент ПП по нормируемым показателям

Категории загрязнения	Суммарный показатель загрязнения (Z_C)	Количество и процент ПП по нормируемым показателям	
		Вал: Cd, Pb, Zn, Cu, Sr, S, Водорастворим.: F	Вал: Cd, Pb, Zn, Cu
Чистая	-	-	-
Допустимая	< 16	37 (88 %)	37 (88 %)
Умеренно опасная	16–32	2 (5 %)	3 (7 %)
Опасная	32–128	3 (7 %)	2 (5 %)
Чрезвычайно опасная	> 128	0	0

3.2.1 Кадмий

Средневзвешенное содержание Cd вал — 0,47 мг/кг. Максимальное среднее содержание Cd вал на *Дп* — 0,90 мг/кг, на *Адп* — 0,25 мг/кг, на *Ал* — 0,37 мг/кг. Средневзвешенное содержание Cd подв составляет 0,08 мг/кг. На всех типах почв значения показателя статистически значимо не отличается: на *Ал* почвах 0,07 мг/кг, на *Адп* — 0,09 мг/кг, на *Дп* — 0,12 мг/кг. Доля Cd подв в Cd вал в *Ал* почвах составляет 10,8 %, в *Дп* и *Адп* почвах — 38,2 и 39,3 % соответственно. Содержание Cd вал и Cd подв статистически значимо повышается по мере приближения к «ОРО 2», но доля Cd подв в Cd вал уменьшается в 2,8 раза: с 10,9 до 3,9 %. В остальных случаях доля Cd подв в Cd вал статистически значимо не зависит от расстояния до «ОРО 2».

Превышения ОДК в почве Cd вал в 2,7 и 4,0 раза были зафиксированы на северо-западной трансекте *Дп1* в 3,5 и 4 км от ЗП ФМУ и в 1 и 0,5 км от «ОРО 2»

соответственно (ПП 1.35, 1.40) в составе комплексного загрязнения почвы Cd, Pb, S. Всего превышения ОДК Cd вал были обнаружены на 4,7 % исследованной территории. Высокое содержание поллютанта здесь можно объяснить не только аэротехногенной эмиссией с производства, но и пылевой эмиссией частиц фосфогипса с отвала.

В *Адп* и *Дп* типах почв доля Cd подв в Cd вал (39,0 %) в среднем в 3,6 раза выше, чем на *Ал* (10,8 %). Высокая способность *Ал* почвы к иммобилизации катиона кадмия может быть объяснена более тяжёлым гранулометрическим составом и более щелочной реакцией среды, т. к. кадмий в почве переходит в подвижную форму при $pH < 5$, что нехарактерно для почв района исследования. Высокие концентрации Cd подв недостижимы, т. к. образование осадка происходит при концентрации ионов кадмия в равновесном растворе выше, чем 10^{-5} моль/л (что эквивалентно 0,3–0,4 мг Cd / кг почвы).

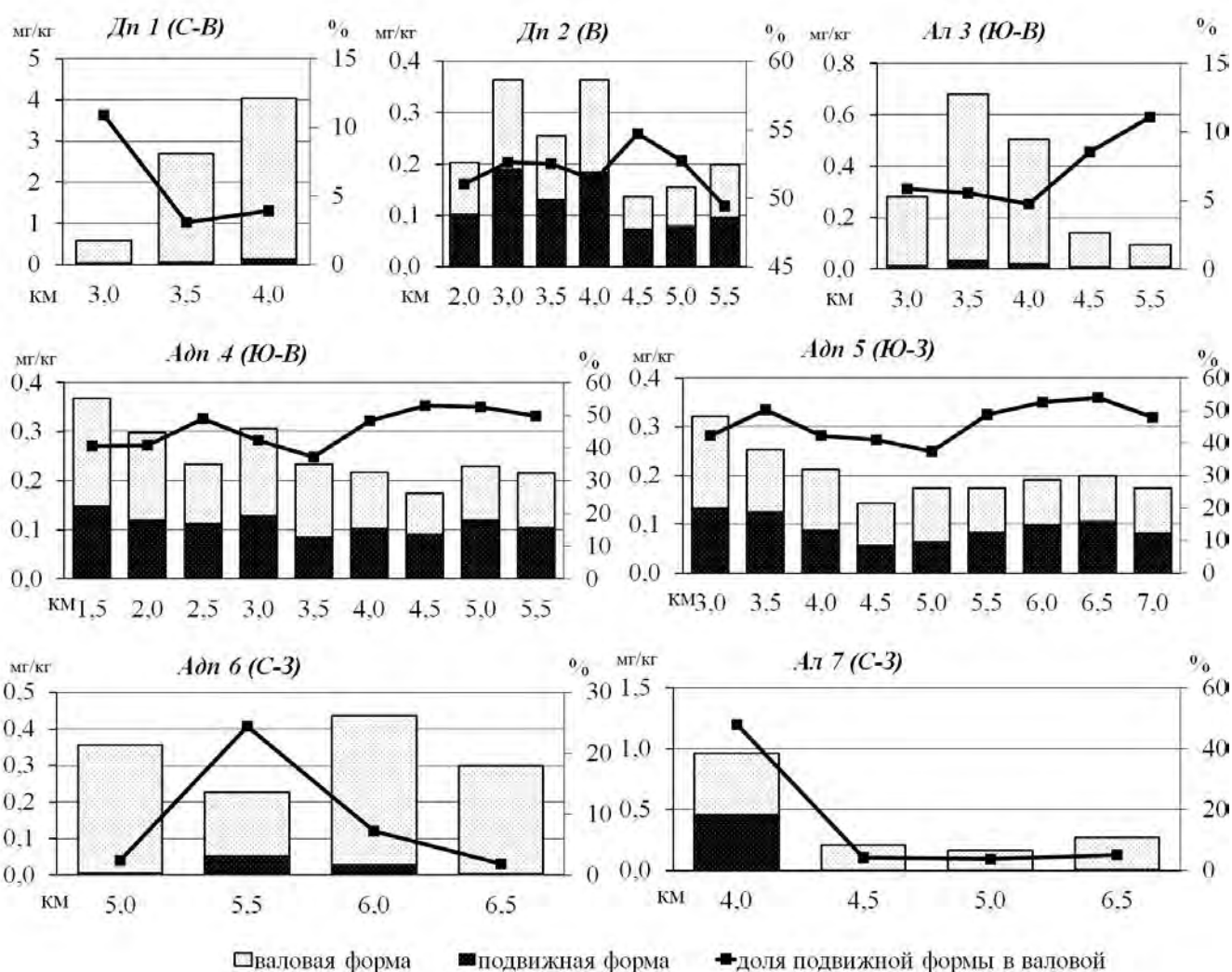


Рисунок 6. Содержание Cd вал и Cd подв по трансектам, слой 0—10 см

Рассмотрим содержание кадмия в градиенте техногенной нагрузки (рис. 6). Среднее содержание валовой формы кадмия на *Адп* почвах (0,25 мг/кг) меньше аналогичного показателя на почвах *Ал* ландшафтов (0,37 мг/кг). Содержание *Cd* вал начинает достоверно убывать на *Ал* почвах (трансекты *Ал3*, *Ал7*), на трансекте *Дп2* с расстояния 4,5 км от ЗП ФМУ, постепенно приближаясь к значению условного фона 0,1 мг/кг.

3.2.2 Свинец

Средневзвешенное содержание *Pb* вал — 15,0 мг/кг, *Pb* подв — 0,5 мг/кг. Согласно обобщенным данным из литературных источников (*Кабата-Пендиас*, 1989), на почвах, подстилаемых ледниковыми отложениями, аналогичных почвам района исследования, валовое содержание свинца может достигать 11–17 мг/кг (среднее 15 мг/кг), что в целом согласуется с полученными нами результатами.

Максимальное среднее содержание *Pb* вал обнаружено на трансектах *Дп* почв 25,5 мг/кг с абсолютным максимумом на территории исследования 99,4 мг/кг (ПП 1.35). Среднее содержание *Pb* вал на *Адп* почвах (8,3 мг/кг) статистически незначимо меньше, чем аналогичный показатель на почвах *Ал* ландшафтов (12,9 мг/кг).

Содержание *Pb* подв (0,11 мг/кг) в *Ал* почвах в 7 и 9 раз меньше, чем в *Дп* и *Адп* почвах (0,71 и 0,95 мг/кг соответственно), что является косвенным доказательством высокой способности *Ал* почв к иммобилизации данного элемента. Доля *Pb* подв в *Pb* вал в *Ал* почвах составляет 1,0 %, а в *Дп* и *Адп* — 6,5 % и 11,8 % соответственно. Доля *Pb* подв в *Pb* вал достоверно не изменяется по мере удаления от источника загрязнения.

Превышение ОДК свинца также относится к территории на расстоянии 0,5–1 км от «ОРО 2» (рис. 7, тр. *Дп1–2*). Максимальное содержание *Pb* вал (99,4 мг/кг, превышение ОДК свинца в 1,5 раза) было обнаружено на расстоянии 3,5 км от предприятия и 1 км от «ОРО2» (ПП 1.35) в составе комплексного загрязнения почвы *Cd* вал, *Pb* вал, *S* вал, *F* вод. Также в 0,5 км от «ОРО 2» зафиксировано ещё одно превышение ОДК свинца (78,0 мг/кг, превышение ПДК в 1,2 раза), в составе комплексного загрязнения *Cd* вал, *Pb* вал, *S* вал. На 95,3 % исследованной территории содержание *Pb* вал находится в пределах установленных нормативов.

Пространственное распределение различных форм содержания свинца в почвенном покрове крайне неоднородно, на трансектах *Дп2*, *Ал3*, *Адп5* были отмечены локальные максимумы содержания поллютанта, превышающие среднее содержание ТМ по данным трансектам в три раза и более. Локальные максимумы отмечены на удалении 3–4,5 км от предприятия. Основываясь на данных, полученных в ходе исследования, колебания подвижной формы свинца по трансектам объяснить затруднительно. Например, на трансекте *Дп2* содержание подвижной формы свинца варьируется в пределах от 0,7 до 0,2 мг/кг (относительное изменение составляет 27 %), а доля подвижной формы в валовой изменяется в сравнительно более широких пределах — от 1 до 14 % (относительное изменение составляет 140 %).

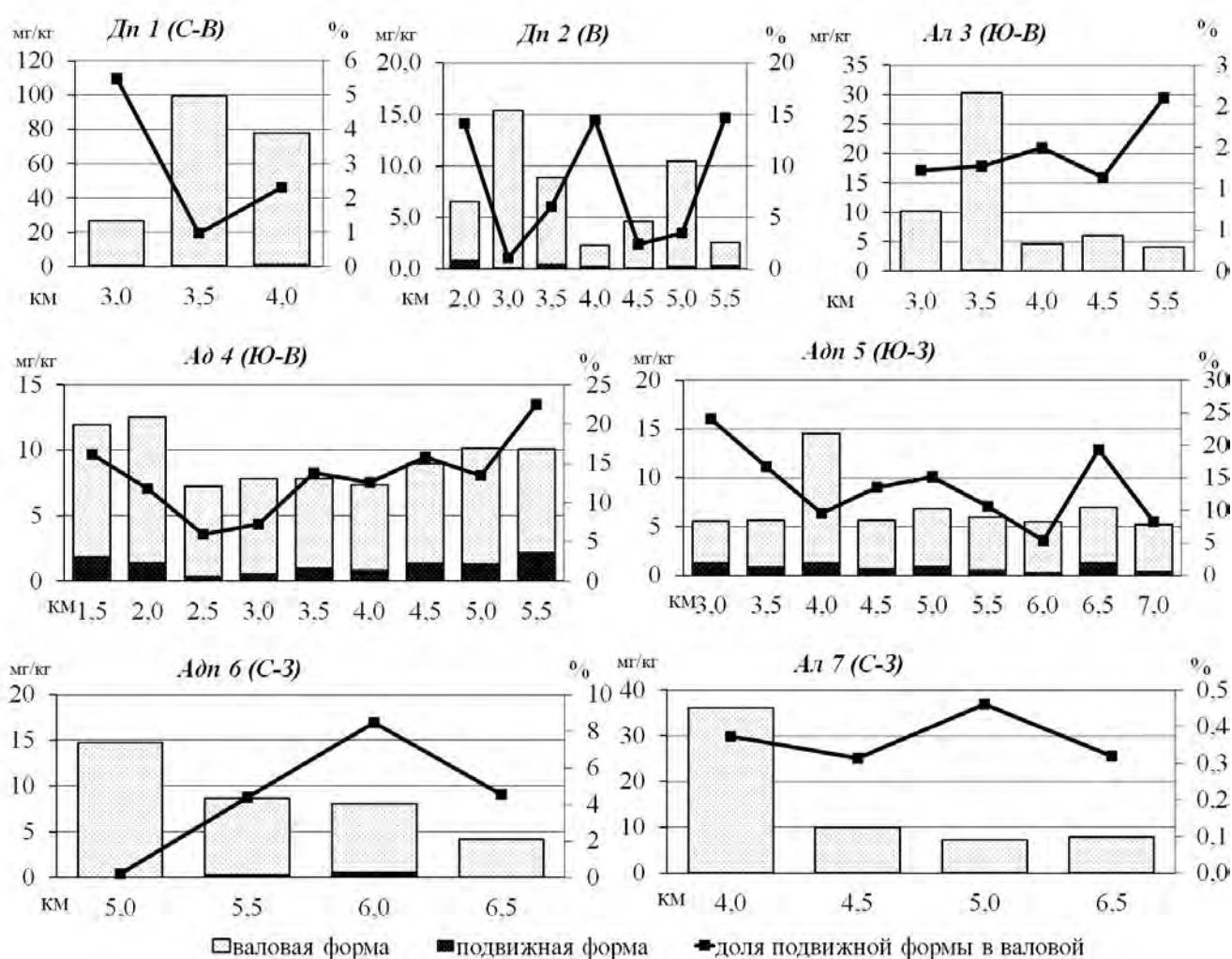


Рисунок 7. Содержание Pb вал и Pb подв по трансектам, слой 0—10 см

Содержание Cd вал начинает достоверно убывать на *Ал* почвах (трансекты *Ал3*, *Ал7*) с расстояния 4,5 от ЗП ФМУ, постепенно приближаясь к значению условного фона

4,7 мг/кг. Если сравнить содержание Pb вал по направлениям проботбора без учёта типа почв, то можно наблюдать плавное убывание средних значений показателей, которое, впрочем, не выходит за пределы ошибок среднего (рис. 8). Ошибки среднего уменьшаются на расстоянии 5 км и далее, что свидетельствует об уменьшении варьирования содержания потенциального поллютанта (с учетом количества ПП).

Доля Pb подв в Pb вал в *Адп* почве (11,8 %) в среднем в 1,8 раза выше, чем в *Дп* почве (6,5 %) и в 11,8 раза выше, чем в аллювиальной почве (1,0 %). Большая часть ионов свинца на *Адп* почвах района исследования связывается обменно, что можно объяснить неблагоприятными физико-химическими условиями почвы. Известно, что наиболее высокая растворимость наблюдается в диапазоне $\text{pH} = 2 \dots 4$. При pH близком к 6 свинец адсорбируется глинистыми частицами или переходит в карбонатную форму. Среди прочих неблагоприятных факторов, увеличивающих подвижность катионов свинца в почвенном растворе, можно отметить аномально низкие значения актуальной кислотности при максимальных значениях гидролитической в почвах юго-западной и юго-восточной трансект *Адп4–5*.

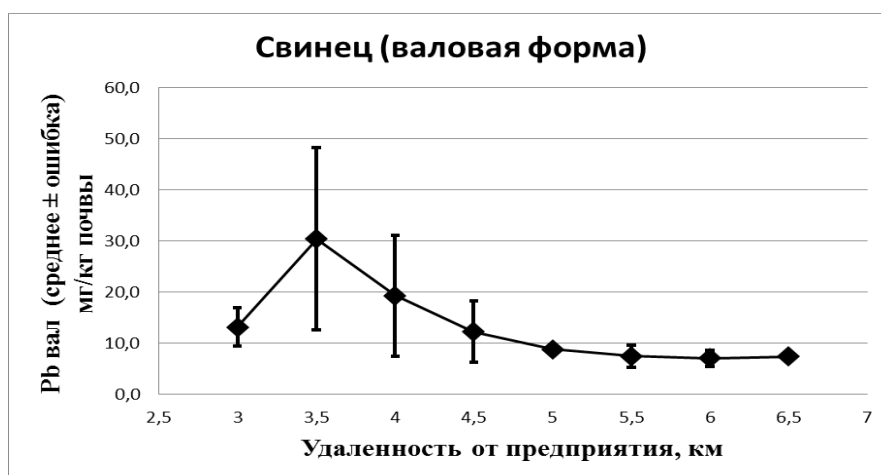


Рисунок 8. Содержание Pb вал по градиенту техногенной нагрузки, слой 0—10 см

3.2.3 Цинк

Средневзвешенное содержание Zn вал на всей территории исследования составляет 21,5 мг/кг, Zn подв — 6,7 мг/кг. Содержание Zn вал в почвах объекта исследования в 3,7 раза ниже, чем в пахотном горизонте почв центральной части русской равнины (63 мг/кг). Согласно литературным данным о фоновом содержании тяжелых металлов в верхнем слое почвенного покрова Московского региона (табл. 6), среднее содержание цинка в Воскресенском районе ниже среднего по региону в 2,6—4,2

раза. Среднее содержание Zn вал в *Адп* почве — 12,2 мг/кг, *Дп* — 22,1 мг/кг, *Ал* — 25,1 мг/кг. Максимальное содержание Zn вал составляет 87,4 мг/кг (ПП 7.40; рис. 9). Минимальное содержание Zn вал зафиксировано на *Дп* почвах – 5,9 мг/кг (ПП 2.50). Среднее содержание Zn подв в *Адп* почве — 2,6 мг/кг, *Дп* почвы — 4,8 мг/кг, *Ал* почвы — 9,2 мг/кг. Максимально содержание Zn подв на *Ал* почве — 32,7 мг/кг (ПП 7.40), минимальное на *Адп* почве – 1,5 мг/кг (ПП 6.50).

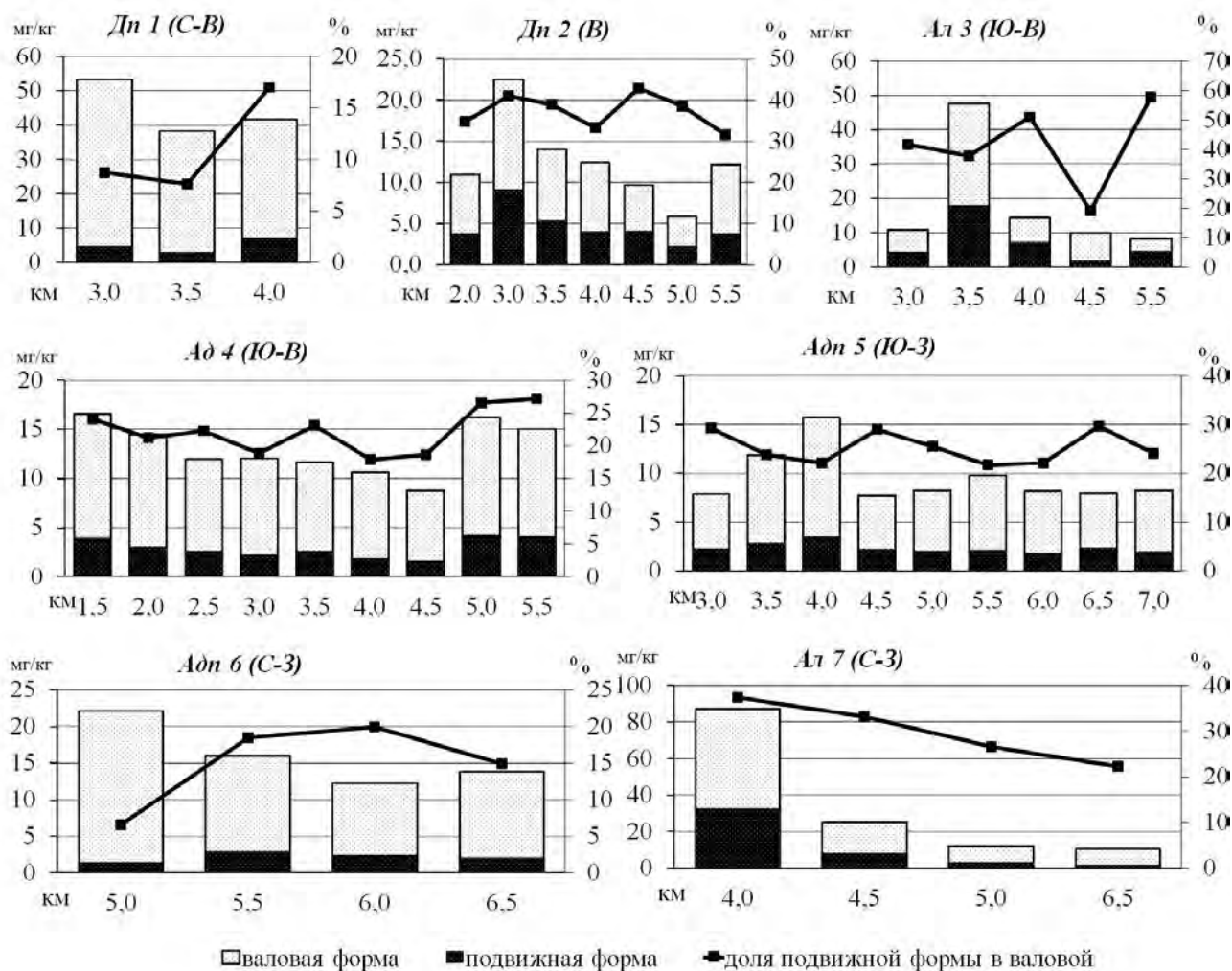


Рисунок 9. Содержание Zn вал и Zn подв по трансектам, слой 0—10 см

Согласно существующей классификации (Пейве, 1963), почвы сельскохозяйственных ландшафтов (пахотные *Адп* 4–6 и поукосные *Ал* 3) по степени обеспеченности подвижной формой цинка можно распределить следующим образом: 14 ПП можно классифицировать как среднеобеспеченные цинком (1,1–3,0 мг/кг); 13 ПП классифицируются как богатые цинком (3,1–5,0 мг/кг); 5 ПП можно отнести к очень

богатым подвижной фракцией цинка (свыше 5,1 мг/кг). Очень бедных (менее 0,2 мг/кг) и бедных (0,3–1,0 мг/кг) ПП на территории объекта исследования обнаружено не было.

Содержание Zn вал начинает убывать на трансектах *Ал3*, *Ал7* и *Дп2* с расстояния 4,0–4,5 км от ЗП ФМУ, постепенно приближаясь к значению условного фона 8,3 мг/кг. Доля Zn подв в Zn вал зависит от типа почв: усредненные по трансектам значения максимальны на *Ал* почвах (36,3 %), меньше на *Дп* почвах (29,4 %) и минимальны на *Адп* почвах (22,1 %). В среднем на всей территории исследования доля Zn подв в Zn вал составила 27,1 %.

Адсорбция катиона Zn^{2+} может ослабляться при низких значениях pH почвенного раствора (менее 7) вследствие конкуренции с другими ионами. Это приводит к повышению мобильности цинка в кислых почвах. В кислых *Дп* почвах содержание Zn подв выше, чем в *Ал* почвах с близкой к нейтральной реакцией среды. Недостаток цинка часто обнаруживается на легких выщелоченных песчаных почвах и на переизвесткованных почвах с высоким содержанием фосфатов, где он переходит в малодоступные для растений соединения. В рамках нашего исследования ввиду большого количества действующих факторов в градиенте техногенной нагрузки корреляцию между содержанием Zn подв и P_2O_5 подв в почве выявить не удалось.

3.2.4 Медь

Средневзвешенное содержание Cu вал составляет 12,1 мг/кг, Cu подв — 0,7 мг/кг. Среднее содержание Cu вал в *Адп* почве — 8,4 мг/кг, *Дп* — 13,0 мг/кг, *Ал* — 13,1 мг/кг. Максимальная и минимальная концентрации Cu вал относятся к *Ал* ландшафтам разных трансект и составляют 38,2 (ПП 7.40) и 3,5 мг/кг (ПП 3.55). Среднее содержание Cu подв в *Адп* и *Дп* почве — 0,5 мг/кг. Максимально содержание Cu подв в *Ал* почве — 0,9 мг/кг.

Все *Адп* почвы суглинистого гранулометрического состава по обеспеченности их Cu подв можно отнести к группе низко обеспеченных (менее 1,9 мг/кг) (Минеев, 2004). Медь представляет собой один из наименее подвижных в почве микроэлементов. Доля Cu подв в Cu вал в среднем составляет 6,0 % и колеблется от 0,9 % на *Адп* почвах до 17 % на *Ал*. Локальные максимумы содержания Cu вал относятся к отдельным участкам *Дп1*, *Дп2* и *Ал3* трансект. Содержание Cu вал начинает убывать на расстоянии 4,5 км по трансекте *Дп2*, 2,5 км по трансекте *Адп4*, 7,0 по трансекте *Адп5*, приближаясь к фоновому значению 5,3 мг/кг.

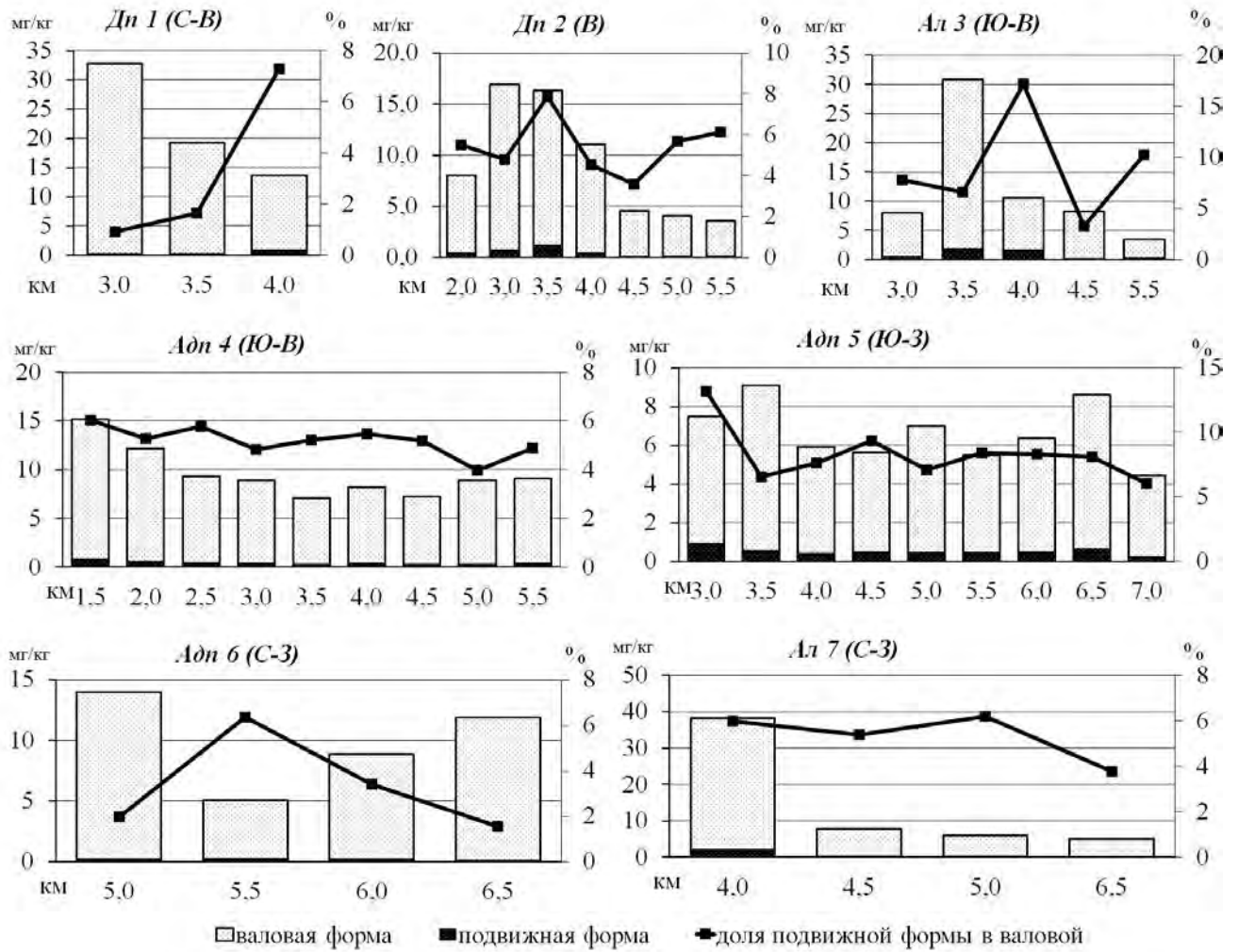


Рисунок 10. Содержание Cu вал и Cu подв по трансектам, слой 0—10 см

3.2.5 Стронций

Статистическое распределение показателей содержания Ca вал, Sr вал, а также коэффициента отношения содержания Ca вал к Sr вал (**Ca/Sr**) представлены в табл. 17.

Таблица 17. Статистические показатели содержания Sr вал, Ca вал и Ca/Sr

Показатель	Фон	Статистические показатели содержания элемента в почве						
		среднее	ошибка среднего	медиана	минимум	максимум	стандартное отклонение	коэффициент вариации
Sr (мг/кг)	30,0	53,5	5,8	46,8	22,5	212,0	37,5	0,69
Ca (г/кг)	4,8	6,6	0,7	5,2	2,1	31,7	5,1	0,77
Ca/Sr	161,2	151,5	24,5	118,1	27,8	1036,7	158,8	1,05

Фоновое содержание стабильного Sr вал в почвах исследуемого региона равно 30 мг/кг, что примерно равно фоновому содержанию Sr в почвах Московской области — 28 мг/кг (Иванов, 1994).

Средневзвешенное содержание Sr вал во всех образцах — 54,8 мг/кг, его среднее содержание минимально в *Адп* почве — 46,7 мг/кг, максимально в *Дп* — 74,8 мг/кг, среднее содержание стронция в *Ал* почве — 49,1 мг/кг.

Средневзвешенное содержание Са вал во всех образцах — 8,1 г/кг, его среднее содержание минимально в *Адп* почве — 5,5 г/кг (0,5 % по массе), максимально в *Ал* — 10 г/кг (1 % по массе), среднее содержание Са вал в *Дп* почве — 6,5 г/кг (0,65 % по массе). Максимальное содержание Са вал выявлено в *Ал* почве — 32 г/кг (3,2 % по массе). Содержание Са вал на территории объекта исследования в 2–4 раза больше, чем усредненный показатель в *Дп* почвах Московской области (Почвы Московской области..., 2002).

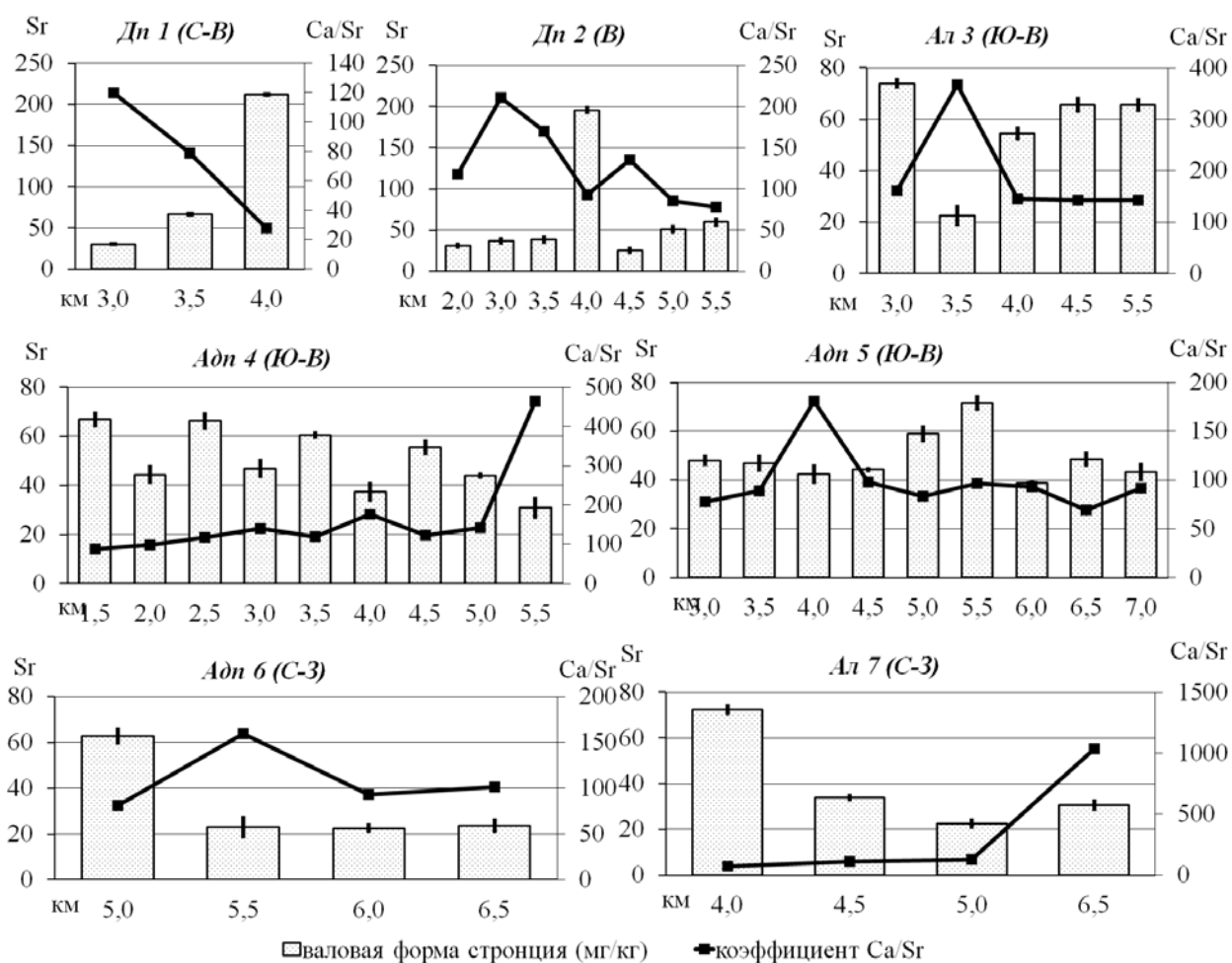


Рисунок 11. Показатели Sr вал (мг/кг) и Ca/Sr (%) по трансектам, слой 0—10 см

Кальций техногенного происхождения поступает в почву вместе с фосфогипсовой и цементной пылью, стронций — только вместе с фосфогипсом. Фосфогипс ЗП ФМУ, полученный при разложении хибинского апатита кировского месторождения серной кислотой, содержит (% по массе): CaO — 29,4 % (21 % Ca), SrO — 2,3 % (1,9 % Sr). Цементная пыль содержит не менее 60 % CaCO₃ по массе и не менее 25 % Ca. Скопления карбонатов образуют новообразования, предположительно техногенного происхождения (прил. 6).

Содержание Sr вал в верхнем слое почвенного покрова трансект *Дн1–2* возрастает по мере удаления от предприятия и приближения к отвалу фосфогипса «ОРО 2» в отличие от всех остальных трансект, где содержание Sr вал остается постоянным или незначительно убывает по мере удаления от предприятия (рис. 11; прил. 12, рис. 1–2). При скачкообразном возрастании содержания Sr вал коэффициент Ca/Sr имеет более сглаженный пик.

Локальный максимум содержания Sr вал на ПП 2.40 может также обуславливаться близостью к отвалу «ОРО 2» (рис. 12). На прочих трансектах локальные максимумы на том или ином удалении от предприятия отсутствуют, что исключает гипотезу о локальном максимуме выпадения поллютанта с атмосферными выбросами предприятия.

Зона импактной пылевой эмиссии стабильной формы Sr вал наблюдается на расстоянии до 2 км с южной и до 0,5 км с юго-восточной стороны «ОРО 2». Импактную зону пылевой эмиссии фосфогипса можно обозначить с точностью до 0,5 км, т. к. на удалении в 0,5 км от локального максимума на обеих трансектах содержание валовой формы стабильного стронция падает в 3–5 раз до значений 38,7–68,0 мг/кг. Содержание Sr вал в пределах зоны импактной пылевой эмиссии с напольяемого отвала «ОРО 2» требует более детального изучения.

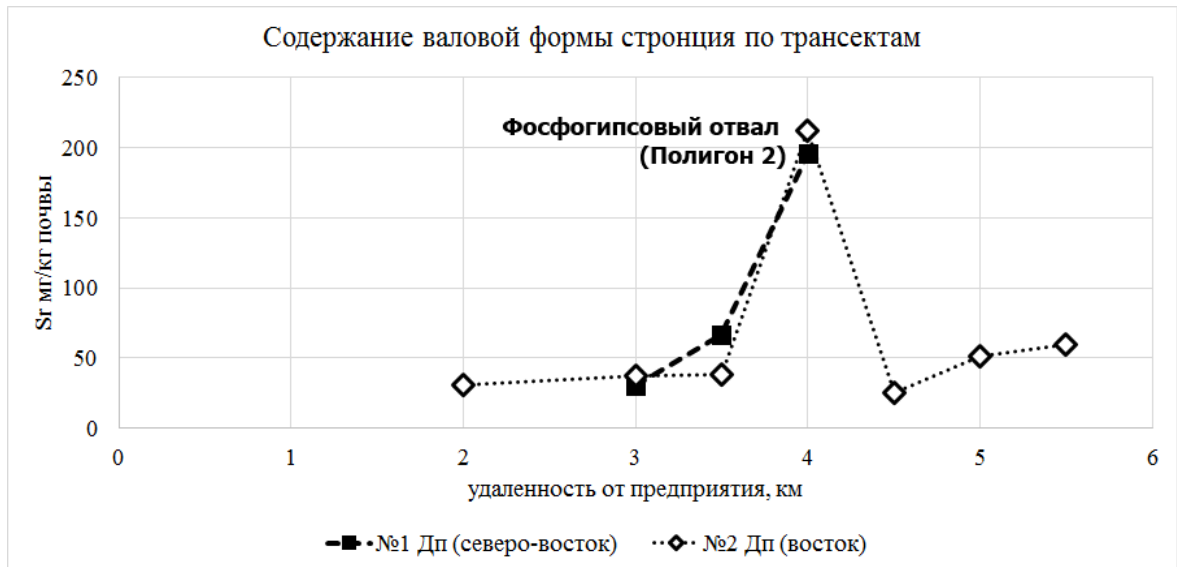


Рисунок 12. Содержание Sr вал на трансектах Дп1–2, слой 0—10 см

Мы установили, что локальные максимумы содержания Sr вал на территории исследования относятся к зоне импактной пылевой эмиссии с отвалов и находятся на удалении 4,0 км от ЗП ФМУ. До этой отметки среднее содержание Sr вал колеблется в диапазоне 40–55 мг/кг. Содержание Sr вал начинает достоверно убывать на расстоянии 6,0 км от границы ЗП ФМУ и составляет в среднем 30 мг/кг, что соответствует условному фону объекта исследования и региональному фону почв Московской области (Иванов, 1994).

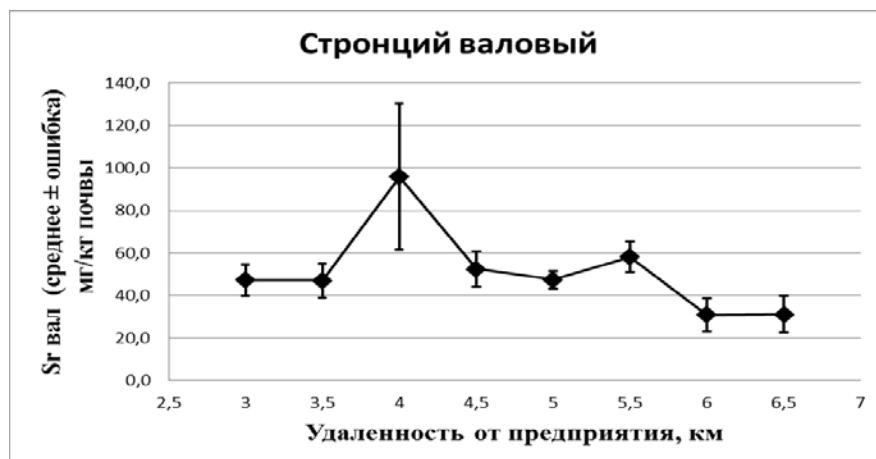


Рисунок 13. Содержание Sr вал по градиенту техногенной нагрузки, слой 0—10 см

В отличие от графа изменения содержания Sr вал в градиенте уменьшения техногенной нагрузки (рис. 13), на графе изменения Ca/Sr локальных пиков мы не наблюдаем (рис. 14). Достоверных различий между значениями коэффициентов Ca/Sr по

градиенту удаления от предприятия выявлено не было. Наибольший разброс значений показателя наблюдается на удалении 5,5 км от предприятия.

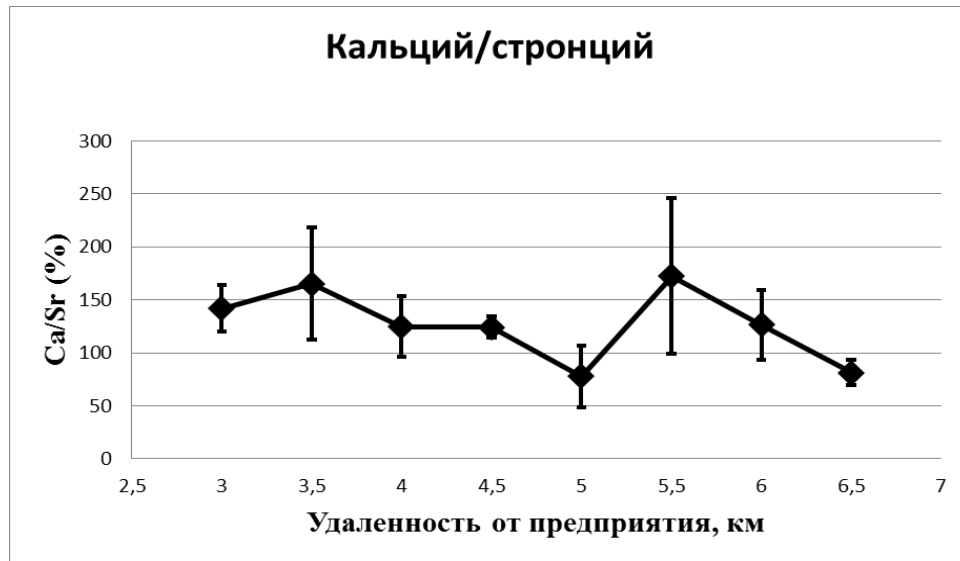


Рисунок 14. Коэффициент Ca/Sr по градиенту техногенной нагрузки, слой 0—10 см

По мере удаления от ЗП ФМУ на юго-восток по трансектам *Ал3* и *Адн4* содержание Sr вал в почве варьируется в пределах 22,5–73,9 мг/кг на *Ал* почве и 33,8–66,8 мг/кг на *Адн* почве (рис. 11). На трансекте *Ал3* подобной динамики отмечено не было. На трех из четырех ПП трансекты *Ал3* отношение Ca/Sr варьируется в пределах 142,3–161,0. Мы предполагаем, что коэффициент Ca/Sr достигает своего максимального значения на ПП 3.35 (367,0 — локальный максимум по трансекте) за счёт уменьшения содержания Sr вал до 22,5 мг/кг, что является локальным минимумом трансекты. Локальный минимум содержания Sr вал на этом участке в рамках данного исследования объяснить не удалось.

На трансекте *Адн4* коэффициент Ca/Sr статистически значимо возрастает только за счёт увеличения содержания Ca вал только на удалении 5,5 км от ЗП ФМУ и в 0,5 км от ЦЗ, достигая своего максимального значения 464,3. На трансекте *Ал3* не было отмечено ПП, где отношение Ca/Sr могло бы быть классифицировано как чрезвычайно опасное согласно классификации Ковальского (Ковальский, 1974). В то же время чрезвычайно опасное отношение Ca/Sr было рассчитано на ПП 4.15, 4.20: 88 и 97,7 соответственно. Содержание Sr вал на ПП 4.15, 4.20 составляет 66,8 и 44,3 мг/кг соответственно при среднем значении содержания Sr вал по трансекте 50,2 мг/кг. Несмотря на то, что мы не располагаем количественными данными о техногенной эмиссии стронция с ЗП ФМУ, «ОРО 1» и «ОРО 2» и техногенной эмиссии кальция

в виде цементной пыли со строительного комбината и цементного завода, мы можем предположить, что относительный вклад техногенной эмиссии стронция с ЗП ФМУ в отношении Ca/Sr оказывается существенно ниже, чем вклад от поступления кальция вместе с цементной пылью.

Анализируя динамику содержания Sr вал и отношения Ca/Sr на трансектах *Ал3* и *Адп4*, мы можем сделать вывод, что близость завода, источника эмиссии кальцийсодержащей цементной пыли, способствует увеличению коэффициента Ca/Sr и уменьшению потенциальной опасности поглощения катиона стронция из почвы, что делает сельскохозяйственные угодья более безопасными для выращивания культурных растений.

Согласно классификации Ковальского (*Ковальский*, 1974), экологическая ситуация в импактном районе ЗП ФМУ может классифицироваться как чрезвычайная, так как соотношение от 50 до 100 характерно более чем для 20 % территории, а именно для 19 ПП (46 % от общего количества). Соотношение свыше 100, которое характерно для относительно благополучной ситуации, было вычислено на 24 ПП (54 %). Ни на одной ПП объекта исследования экологическая ситуация не может классифицироваться как экологическое бедствие.

3.3 Кислотность почвы и характеристика содержания неметаллов

Почвенная кислотность — один из наиболее важных показателей состояния почвенного покрова и интенсивности возможных процессов асидизации территории (*Хомяков*, 2000, *Осипов*, 2015). Показатель кислотности почвенного раствора является мерой активного воздействия почв на соединения потенциальных почвенных поллютантов, их детоксикации и трансформации посредством перевода мобильных форм в труднорастворимые. Распределение показателей актуальной кислотности в почве не соответствует нормальному (критерий $\chi^2 = 10,42172$, $p = 0,01530 < 0,05$), что является следствием подкисления почвенного покрова вблизи территории ЗП ФМУ и фосфогипсового отвала «ОРО 2» (северо-восточная и восточная трансекты *Дп1–2*) и подщелачивания почв в санитарной зоне ЦЗ ОАО «Лафарж» (юго-восточные трансекты *Ал3* и *Адп4*). Распределение показателей потенциальной кислотности близко к нормальному (критерий $\chi^2 = 4,92424$, $p = 0,17743 > 0,05$). Показатели потенциальной (рН сол) и актуальной (рН вод) почвенной кислотности обладают примерно равной

мерой варьирования. Показатели гидролитической кислотности (Нг) определялись для усредненного образца, поэтому данные об их статистическом распределении отсутствуют. Средние значения всех показателей кислотности по трансектам приведены в табл. 18.

Таблица 18. Усредненные по трансектам показатели кислотности и ЕКО почв

Трансекта (направление пробообора)	рН вод	рН сол	Нг, ммоль×экв / 100 г почвы	ЕКО, ммоль×экв / 100 г почвы
<i>Дп1</i> (северо-восток)	6,3	5,5	0,99	15,7
<i>Дп2</i> (восток)	6,6	5,5	1,31	25,0
<i>Ал3</i> (юго-восток)	7,1	6,3	0,44	36,3
<i>Адп4</i> (юго-восток)	6,9	5,8	0,43	27,6
<i>Адп5</i> (юго-запад)	6,4	5,3	1,90	14,3
<i>Адп6</i> (северо-запад)	5,8	5,2	1,63	7,4
<i>Ал7</i> (северо-запад)	6,1	5,3	0,48	55,5

Стандартное отклонение случайной величины рН вод (σ) = 0,51, К вар = 0,08. Для статистического распределения значений рН вод характерна значимая отрицательная асимметрия. Отрицательный коэффициент асимметрии ($-0,59 \pm 0,37$) означает присутствие в почве редких объемов с более кислой реакцией, чем остальная масса почвы.

Для решения практических задач, связанных с применением физиологически кислых минеральных удобрений, известкованием, фосфоритованием почв и другими агрохимическими приемами, необходимо определение Нг (Минеев, 2004). Наименьшие значения Нг характерны для всех трансект Ал почв и юго-восточной Адп4 на сельскохозяйственных угодьях (0,4–0,5 ммоль / 100 г). Максимальные значения Нг выявлены на юго-западных и северо-западных пахотных почвах Адп5, Адп6 (1,6–1,9 ммоль / 100 г) и на ПП фона (2,4 ммоль / 100 г). Почвы фона обладают максимально высоким показателем Нг, что может быть обусловлено его удаленностью от цементного завода — источника техногенных щелочных выбросов, цементной пыли, выпадающей на поверхность почвенного покрова. Цементная пыль играет важную роль

в формировании кислотной среды почвенного покрова, подробнее это явление будет рассмотрено ниже.

Емкость катионного обмена (ЕКО) — это суммарное количество положительных зарядов обменных катионов, которые компенсируют отрицательные заряды почвенного поглощающего комплекса (ППК). Стандартная ЕКО, определяемая нами, не учитывает дифференциальную (или pH-зависящую) составляющую. ЕКО не следует отождествлять с суммой обменных катионов, так как сумма обменных катионов (вытесняемых из почвы раствором нейтральной соли, например хлоридом бария) характеризует природное состояние почвы, она может совпасть количественно с ЕКО, но может и существенно от нее отличаться.

Наименьшая ЕКО была выявлена на северо-западной трансекте *Адп6* (7,4 ммоль×экв / 100 г почвы), наибольшая — на северо-западной трансекте *Ал7* (55,5 ммоль×экв / 100 г почвы). Полученные нами показания ЕКО достаточно высоки по сравнению с фоновыми значениями для зональных почв региона. По литературным данным (*Ремезов, 1957*, цит. по: *Орлов, 2005*), среднее значение ЕКО в верхнем горизонте дерново-сильнопodzolistой пылевато-суглинистой почвы составляет 25 ммоль×экв / 100 г почвы, глинистой пахотной дерново-подзолистой почвы — 7 ммоль×экв / 100 г почвы, а более песчаной пахотной — всего 3,5 ммоль×экв / 100 г почвы. Значения показателей кислотности по типам почв и неметаллов (S вал, S подв, F общ, F вод, Cl вод) представлены в табл. 19.

Таблица 19. Содержание неметаллов (мг/кг) и показатели кислотности (ед. pH)

Показатель, форма его определения		ПДК	Фон	Типы почв								
				Дп			Ал			Адп		
				Сред-нее	мин.–макс.	К вар	Сред-нее	мин.–макс.	К вар	Сред-нее	мин.–макс.	К вар
S	вал.	160	279,1	310,1	207,7–479,6	0,29	223,4	112,6–391,0	0,39	224,0	114,3–428,6	0,35
	подв	–	15,9	48,1	19,8–97,9	0,69	15,7	9,3–23,1	0,28	13,3	6,3–22,3	0,44
F	общ.	–	15,5	28,8	45,2–19,1	0,30	31,8	18,0–41,8	0,28	25,5	10,0–61,3	0,44
	вод.	10	2,3	4,6	1,9–15,2	0,85	3,0	1,0–6,1	0,51	4,2	2,2–7,3	0,35
Cl	вод.	–	15,9	19,9	8,5–31,2	0,29	19,3	17,0–22,7	0,12	22,5	14,2–54,0	0,43
Показатели кислотности												
pH	вод.	–	6,5	6,5	6,0–7,0	0,04	6,6	5,4–7,3	0,10	6,5	5,4–7,2	0,08
	сол.	–	5,6	5,5	5,1–5,8	0,04	5,9	4,7–7,0	0,12	5,5	4,7–6,3	0,09

3.3.1 Показатели кислотности

Среднее значение рН вод для всех типов почв составляет 6,5. Среднее значение рН вод для *Дп* и *Адп* почв — 6,5, для *Ал* почвы — 6,6. Достоверных различий между средними значениями для этих типов почв нет.

Среднее значение рН сол для всех типов почв составляет 5,6. Среднее значение рН сол для *Дп* и *Адп* почв — 5,5, для *Ал* почвы — 5,9. Достоверных различий между средними значениями для этих типов почв нет.

Самые кислые образцы почвы с рН вод = 5,4 были обнаружены на ПП, относящихся к северо-западным трансектам *Ал* и *Адп* почв. Самые щелочные образцы почвы с рН вод 7,2 и 7,3 были обнаружены на ПП 4.40 и 3.55, относящихся к юго-восточным трансектам *Адп* и *Ал* почв, находящихся в санитарно-защитной зоне ЦЗ ОАО «Лафарж» (прил. 7, табл. 6; прил. 12, рис. 1–2).

По величине рН солевых вытяжек 1 н. КС1 выделяют 5 групп почв, различающихся по степени кислотности согласно классификации М. Ф. Корнилова (цит. по: Орлов, 2005):

1. сильно- и очень сильнокислые, менее 4,5;
2. среднекислые 4,5–5,0;
3. слабокислые 5,0–5,5;
4. близкие к нейтральным 5,5–6,0;
5. нейтральные 6,0–7,0.

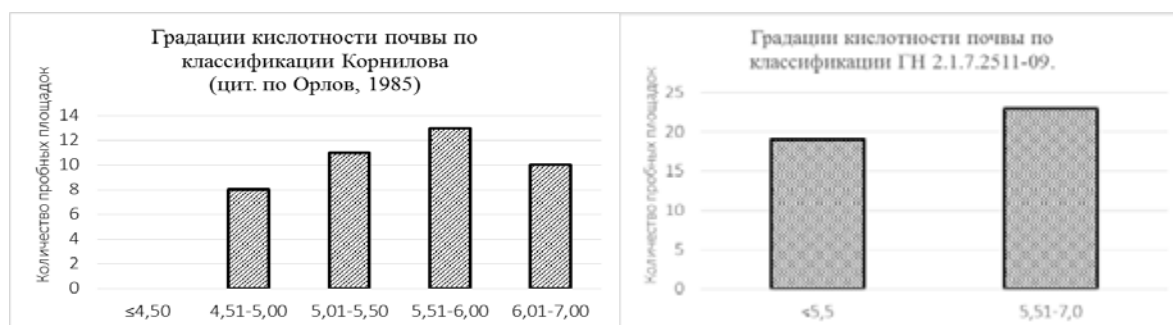


Рисунок 15. Распределение ПП по классификации Корнилова и градациям кислотности ГН 2.1.7.2511-09

Согласно этой классификации почвы района исследования характеризуются слабокислой и близкой к нейтральной реакцией среды (рис. 15). В группы среднекислых и слабокислых почв попадают 8 и 11 ПП соответственно. Среднекислые (рН = 4,5...5,0)

ПП относятся к юго-восточной трансекте *Адн4* и наиболее удаленным ПП северо-западных трансект *Адн6* и *Ал7*. Наиболее многочисленные группы слабокислых и близких к нейтральным почв встречаются повсеместно на всех трансектах пробоотбора. Нейтральные почвы — это почвы юго-восточных трансект *Ал3* и *Адн4*, проложенных от ЗП ФМУ до цементного завода.

Согласно ГН 2.1.7.2042–06, ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) некоторых химических веществ зависят от кислотной реакции среды и гранулометрического состава почв. При этом выделяются три группы:

1. песчаные и супесчаные;
2. кислые (суглинистые и глинистые), $\text{pH}_{\text{сол}} < 5,5$;
3. близкие к нейтральным, нейтральные (суглинистые и глинистые), $\text{pH}_{\text{сол}} > 5,5$.

Согласно вышеуказанным классификациям, большинство почв характеризуются слабокислой и близкой к нейтральной реакцией среды (рис. 16, прил. 12 рис. 3–4). Среднекислые почвы (8 ПП) в основном относятся к трансектам *Адн5–6* (юго-западная и северо-западная трансекты), что говорит о низком уровне ведения сельского хозяйства и о несвоевременном проведении мелиоративных мероприятий или их отсутствии. Также среднекислые почвы были обнаружены на северо-западной трансекте *Ал7*. Для нормирования содержания валовых форм тяжелых металлов был использован наиболее строгий норматив для кислых почв.

Слабокислые (11 ПП) и близкие к нейтральным (13 ПП) почвы встречаются повсеместно на всей территории пробоотбора. На 10 ПП почвы были классифицированы как нейтральные ($\text{pH} = 6,0 \dots 7,0$). При этом на 9 ПП $\text{pH}_{\text{сол}}$ находился в интервале 6,0–6,5 ед. pH , а на площадке пробоотбора 3.55 (юго-западная трансекта *Ал3*, удаление от ЗП ФМУ 5,5 км, от ЦЗ ОАО «Лафарж-Цемент» — 1 км) значение $\text{pH}_{\text{сол}}$ составило 7,0 ед. pH . Эта техногенная аномалия обуславливается наличием в верхнем слое почвенного покрова большого количества цементной пыли, которая образует видимые глазом новообразования в виде белых пятен.

Кафедрой химии почв факультета почвоведения МГУ для разработана концепция буферных зон, особенно актуальная для ландшафтов, подверженных интенсивному техногенному воздействию (Соколова и др., 2012). Карбонатная буферная зона наблюдается только в почвах, содержащих карбонаты и имеющих значение pH водной суспензии больше 6,2. Протекторная функция обеспечивается растворением карбонатов

(быстро протекающая реакция). Емкость этой буферной зоны в верхнем слое 0–10 см примерно 150 кмоль/га на 1% CaCO_3 .

Для силикатной зоны характерно значение pH вод в диапазоне 5,01–6,20, обусловленное растворением силикатов в условиях минимального присутствия (поступления) карбонатов. Доминирующая буферная реакция – растворение силикатов. Так как в почвах объекта исследования силикаты составляют основную часть твердой фазы почвы, емкость силикатной буферной зоны (75 кмоль/га на 1% силикатов) можно считать практически неограниченной. Скорость растворения силикатов очень мала (0,2–2 кмоль/га/год).

Всего 26% ПП характеризуются силикатной, 64 % ПП трансект Дп2, Ал3, Адп4, наиболее подверженных воздействию цементной пыли, относятся к карбонатной буферной зоне. Согласно исследованиям (*Соколова и др.*, 2012) можно предположить, что несмотря на регулярное выпадение кислых осадков производства ЗП ФМУ на данной территории в установленном диапазоне pH вод, концентрация различных форм алюминия в почвенном растворе не может достигать токсичного для широкого спектра представителей флоры и фауны уровня. Карбонаты выделенной нами буферной зоны имеют несомненное техногенное происхождение. Они попадают в почву из оседающей на её поверхности цементной и фосфогипсовой пыли. Образование карбонатной буферной зоны препятствует подкислению почвенного покрова в результате регулярного выпадения «кислых» осадков производства ФМУ. Благодаря регулярному осаждению карбонатсодержащих пылевых частиц на поверхности почвенного покрова, подкисления почв на импактной территории предприятия ЗП ФМУ не происходит.

Слабая тенденция к подкислению прослеживается на северо-западной трансекте *Адп6*, наиболее удаленной от цементного завода и фосфогипсового отвала и наименее подверженной эмиссии карбонатсодержащих пылевых частиц. По мере удаления от источников загрязнения на расстояние до 6,5 км pH вод постепенно снижается с 6,2 до 5,4. Аналогичная тенденция прослеживается и на северо-западной трансекте *Ал7* при удалении от 4,0 (pH вод = 6,1) до 5,0 км (pH вод = 5,4). Локальное подщелачивание почв на отметке в 6,5 км от предприятия обусловлено проведением строительных работ и складированием строительных отходов в непосредственной близости от места пробоотбора на территории прибрежной водоохранной зоны.

Значение показателя рН вод колеблется в пределах 6,0–6,6 на *Дп1*; 6,2–7,0 на *Дп2*, 6,8–7,3 на *Ал3*; 6,3–7,2 на *Адп4*; 5,9–6,9 на *Адп5*; 5,4–6,2 на *Адп6*; 5,4–7,0 на *Ал7* (рис. 16). Наибольшие колебания значения рН вод наблюдаются в восточном направлении на *Дп2* ($\Delta = 0,8$ ед. рН), в юго-восточном направлении на *Адп4* ($\Delta = 0,9$ ед. рН), в юго-западном направлении на *Адп5* ($\Delta = 1,0$ ед. рН). При исключении аномально высокого значения, обнаруженного при локальном подщелачивании почв на трансекте *Ал7*, разность между максимальным и минимальным показателями рН вод уменьшится с 1,6 до 0,7 ед. рН. Перепад значений рН вод может достигать 0,8–1,0 ед. рН на *Дп* и *Адп* почвах различных трансект. На *Ал* почвах перепады значения показателя рН вод достигают меньших значений: 0,5–0,7 ед. рН предположительно из-за высокой буферной способности данного типа почв.

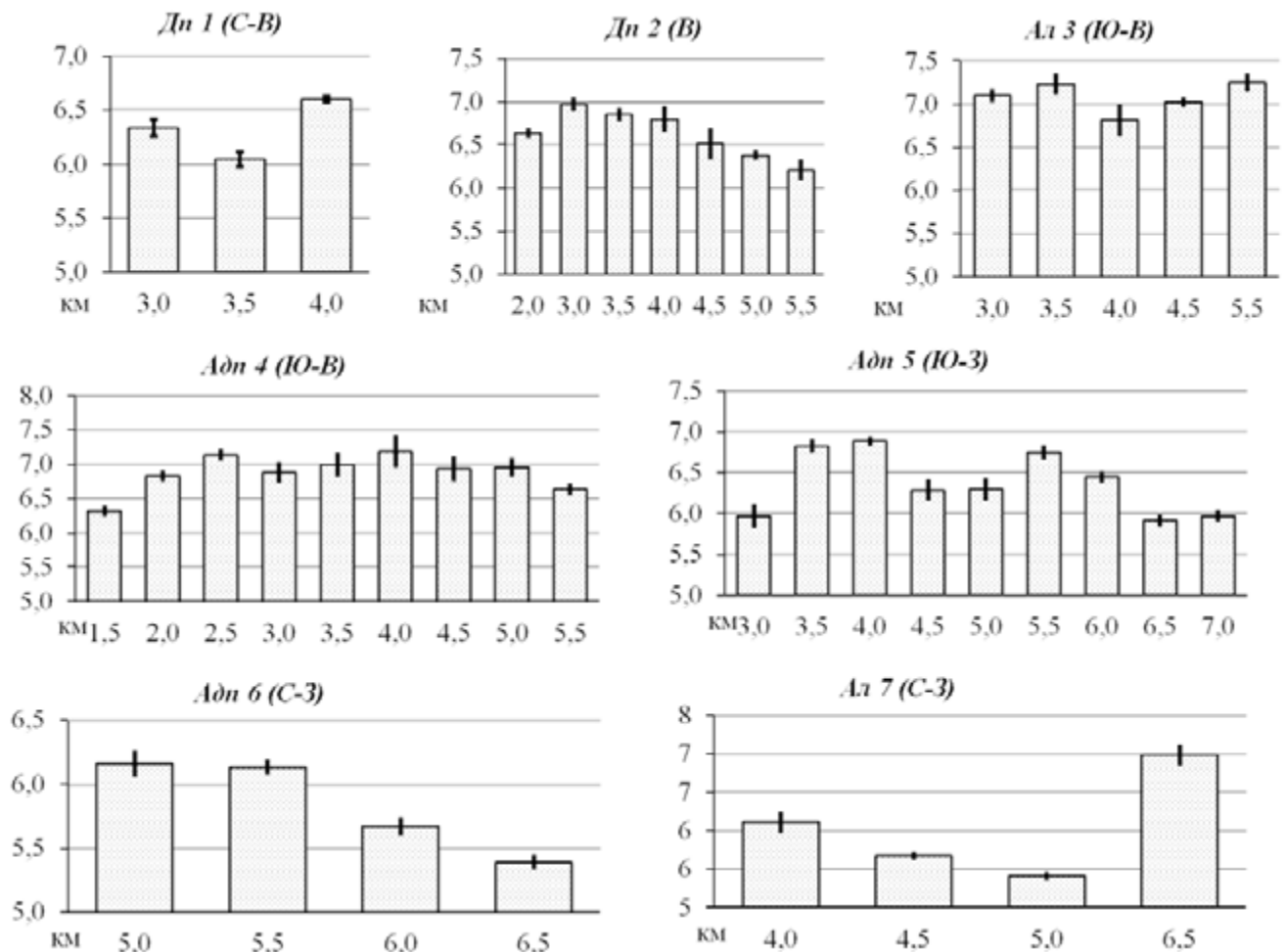


Рисунок 16. Распределения рН вод по трансектам, слой 0—10 см

Преобладание *Дп* почв с близкой к нейтральной и нейтральной реакцией среды (рН вод = 5,5...7,3) на территории пробоотбора нехарактерно для нативно кислых зональных *Дп* почв Московского региона (рН вод = 5,0...6,0). Нейтральная реакция

среды верхнего слоя почвенного покрова благоприятна для растений: она снижает доступность большинства тяжелых металлов, которые в данном диапазоне pH вод закрепляются в почве необменно, а также уменьшает концентрацию потенциально токсичных ионов Mn и Al.

При перекрытии импактных зон выпадения поллютантов кислотной и щелочной природы в верхнем слое почвенного покрова наблюдается процесс взаимной нейтрализации. На территории пробпоотбора не было обнаружено аномально кислых ($\text{pH} < 4,5$) или щелочных почв ($\text{pH} > 7,5$), характерных для импактных зон одиночно расположенных производств химической и цементной промышленности соответственно.

Таким образом, при единовременном аэрогенном поступлении на поверхность почвенного покрова соединений кислой (окислы серы и азота) и щелочной (цементная пыль, продукты с отвала фосфогипса) реакции среды в верхнем слое почвы возможно протекание реакции нейтрализации с формированием нейтральной или слабокислой кислотной среды, оптимальной для роста и развития большинства сельскохозяйственных культур.

3.3.2 Сера

Москва и Московская область относятся регионам с высоким уровнем атмосферного загрязнения. В период с 2008 по 2015 гг, выбросы загрязняющих веществ в атмосферу достигали 67,6—70,2 тыс. т; в том числе диоксида серы 7,5—10,6 тыс. т в год (*Доклад «О состоянии...», 2016*).

ЗП ФМУ производит 800–900 тыс. т серной кислоты в год. В процессе производства в атмосферу попадают сернистый и серный ангидриды, происходит конденсация тумана серной кислоты. Фактические выбросы соединений серы в атмосферу в 2001–2005 гг. варьировались в зависимости от объемов производства в диапазонах от 792 до 1448 т сернистого ангидрида, от 35 до 44 т серного ангидрида, от 38 до 62 т тумана серной кислоты (прил. 7, табл. 3).

Установленный оптимальный уровень содержания S подв в почве — 12,0 мг/кг (*Аристархов, 2007*). Предельно допустимая концентрация S вал согласно действующим гигиеническим нормативам — 160,0 мг/кг (ГН 2.1.7.2041–06, 2006). По литературным данным (*Пейве, 1961*), в целинных дерново-подзолистых почвах, не подверженных

антропогенному загрязнению, может содержаться от 100 до 1000 мг/кг серы, т. е. естественное содержание S вал в почве теоретически может превышать существующий норматив в 6,25 раза. Содержание различных форм серы в верхнем слое почвенного покрова импактной зоны ЗП ФМУ варьируется в очень широких пределах (табл. 20).

Таблица 20. Содержание S подв и S вал в почве, слой 0—10 см

Форма нахождения	ПДК, мг/кг	Фон, мг/кг	Статистические показатели содержания серы в почве						
			Среднее, мг/кг	Ошибка среднего, мг/кг	Медиана, мг/кг	Минимум, мг/кг	Максимум, мг/кг	Стандартное отклонение, мг/кг	K вар
подв.	н/д	15,9	22,2	3,4	17,1	6,3	97,9	21,9	0,99
вал.	160	279,1	245,7	13,6	237,2	112,6	479,6	88,2	0,36

Выбранная нами площадка для определения условного фона, находилась на расстоянии 9,0 км к юго-востоку от завода. Значения концентрации всех потенциальных загрязнителей в слое почвы 0—10 см на ней достоверно не превышала аналогичные для других ПП. Содержание валовой серы – 279,1 мг/кг почвы, подвижной – 15,9 мг/кг.

Для других ПП среднее содержание S вал в верхнем слое почвенного покрова достоверно не отличается от значений на условно фоновой территории. Поэтому мы предполагаем, что выпадение серы в регионе обусловлено ее значительным поступлением в атмосферу из многих источников. Не исключено межрегиональное и трансграничное воздействие. В свою очередь эмиссия серы ЗП ФМУ может распространяться за пределы верхней границы импактной территории (9,0 км).

Тип статистического распределения S вал соответствует нормальному (критерий $\chi^2 = 2,10723$, $p = 0,34868 > 0,05$), а S подв — нет (критерий $\chi^2 = 46,71946$, $p = 0,00000$). K вар для S подв (0,99) в 2,75 раза выше, чем для S вал (0,36), что также объясняется высокой степенью неоднородности физико-химических свойств почвенного покрова.

Содержание S вал (извлекаемое раствором концентрированных соляной и серных кислот) изменяется в пределах от 112,6 мг/кг (0,7 ПДК) до 479,6 мг/кг (3,0 ПДК). Среднее содержание S вал для *Дп* почв составило 310,1 мг/кг, средние содержания S вал для *Адп* и *Ал* почв равны между собой и составляют 223–224 мг / кг почвы.

Ввиду высокой мозаичности почвенного покрова и многообразия форм рельефа на территории объекта исследования достоверной корреляции между розой ветров и содержанием S вал в верхнем (0—10 см) слое почвенного покрова выявить не удалось.

Рассмотрим частные случаи содержания серы по трансектам. Динамика содержания различных форм соединений серы в почве по мере удаления от химического комбината на восточной трансекте *Дн2* (ПП 2.20–2.55) отражена на рис. 17 и на картосхемах прил. 12, рис 5–6. Содержание S вал увеличивается по мере удаления от предприятия вниз по склону водораздела. Локальный максимум (480 мг/кг) содержания S вал на трансекте *Дн2* наблюдается в 4 км от производства ФМУ, ПП 2.40. На расстоянии 4,5 км (ПП 2.45) от производства ФМУ содержание S вал уменьшается в 2,9 раза, а подвижной — в 2,3 раза по сравнению с предыдущей ПП. По мере удаления от источника эмиссии в восточном направлении содержание S подв демонстрирует статистически значимую тенденцию к снижению.

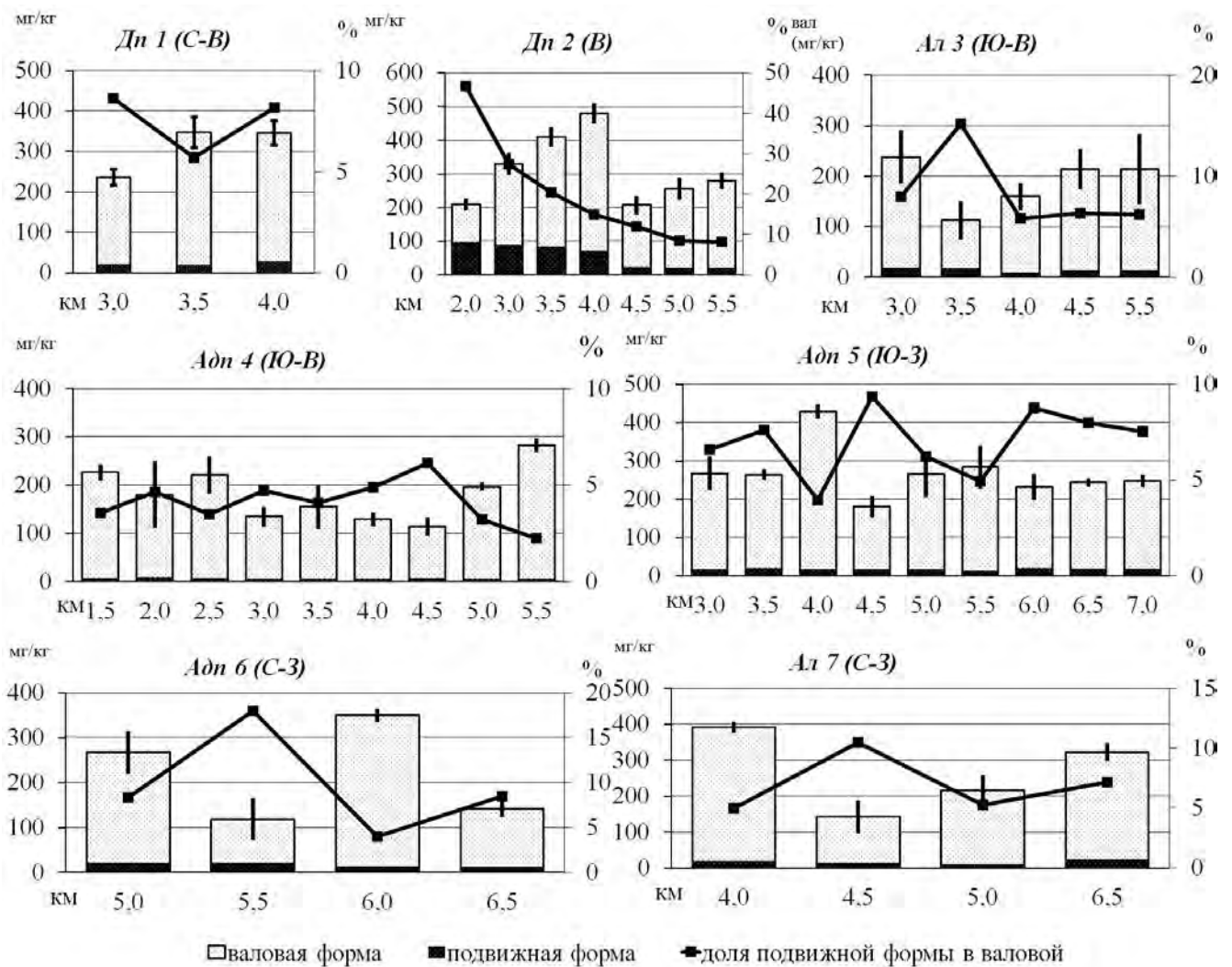


Рисунок 17. Содержание S вал (мг/кг) и доля S подв в S вал (%) по трансектам, слой 0—10 см

Дополнительным источником загрязнения почвенного покрова серой является постоянно наполняемый отвал фосфогипса «ОРО 2». Он подвержен водной и ветровой эрозии. Влияние отвала прослеживается на северо-восточной трансекте *Дп1* (ПП 1.30–1.40). Максимальное содержание S вал (347,4 мг/кг, ПП 1.35) и S подв (28,2 мг/кг, ПП 1.40) зафиксировано в 0,5—1,0 км от отвала «ОРО 2». На удалении 1,5 км от отвала «ОРО 2» (3 км от ЗП ФМУ, ПП 1.30) содержание S вал и S подв снижается в 1,4 раза до 236,2 и 20,37 мг/кг соответственно. Доля S подв в S вал на ПП 1.30 статистически значимо увеличивается на 0,4 % по сравнению с ПП 1.35, 1.40.

При равном количестве поступления серы (с кислотными осадками различных типов) на равном удалении от предприятия средне- и тяжелосуглинистые *Ал* почвы имеют более высокое содержание S вал, чем *Адп* почвы более легкого гранулометрического состава. Содержание S вал в почвах северо-западной трансекты *Ал7* при попарном сравнении равноудаленных от источника загрязнения объектов оказывается в среднем в 1,4 раза больше, чем в почвах трансекты *Адп6*.

Содержание S вал в почвах юго-восточной трансекты *Ал3* при попарном сравнении в среднем в 1,06 раза больше, чем в находящихся на аналогичном удалении от предприятия почвах трансекты *Адп4*. В двух случаях на расстоянии 3,5 и 5,5 км от предприятия содержание S вал в *Адп* почве было в 1,3 раза выше, чем на параллельных ПП *Ал* почвы. Если исключить из выборки эти две ПП, то относительное превышение при попарном сравнении возрастет с 1,1 до 1,6.

Наиболее подвержены загрязнению серой почвы в северо-восточном, восточном и юго-западном направлениях от предприятия: трансекты *Дп1*, *Дп2* и *Адп5*. Большое количество S вал в почвах юго-западного направления *Адп5* может объясняться преобладанием юго-западных ветров в течение первой половины года. На северо-восточных и восточных трансектах *Дп1* и *Дп2* содержание S вал достоверно возрастает по мере приближения к фосфогипсовому отвалу «ОРО 2». Накопление S вал в почвах восточного и северо-восточного направления, по-видимому, обуславливается не столько аэральюй эмиссией поллютанта с труб производства, сколько пылевой эмиссией с действующего отвала.

Содержание S вал начинает убывать только на удалении 6,5 км от предприятия. Истинную зону импактного воздействия на почвенный покров аэротехногенной эмиссии

серы с ЗП ФМУ выявить не удалось, так как повышенная (относительно регионального фона) концентрация S вал была выявлена на всей территории исследования.

На северо-западе района исследования содержание S вал статистически значимо превышает локальный фоновый уровень на трансекте *Ал7* на ПП 7.40 (391,0 мг/кг). В рамках данного исследования точно установить природу данного превышения затруднительно. Возможно, оно связано с локальным максимумом осаждения серы из газопылевых выбросов предприятия. Природа возникновения явно выраженного локального максимума на ПП 4.55 (282,8 мг/кг при среднем содержании на трансекте 182,2 мг/кг) и более сглаженного локального превышения на ПП 5.40 (283,6 мг/кг при среднем содержании на трансекте 267,9 мг/кг) трансект *Адп4–5* юго-восточного и юго-западного направлений требует дополнительного изучения. В рамках настоящего исследования невозможно достоверно утверждать, связаны ли эти превышения с особенностями сельскохозяйственной обработки почв, мезорельефом или с локальными максимумами выпадения серосодержащих кислотных осадков в юго-восточном и юго-западном направлениях соответственно.

Иная ситуация наблюдается при детальном рассмотрении содержания S подв по трансектам. Аномально высокое содержание S подв наблюдается на трансекте *Дп2* с начала трансекты на расстоянии 2,0 км от химкомбината (ПП 2.20) до ПП 2.40 (4,0 км от ЗП ФМУ).

Самые низкие значения S подв относятся к *Адп4* и *Ал3* почвам юго-восточного направления. При среднем и высоком для объекта исследования содержании S вал (среднее для *Ал3* — 187,8 мг/кг, для *Адп4* — 182,2 мг/кг) доля S подв в S вал для данных трансект относительно невелика и составляет всего 2,3–6,2 % или 6,3–8,4 мг/кг S подв.

На рис. 17 можно проследить динамику изменения содержания S вал на юго-восточной трансекте *Ал3*, заложенной по градиенту уменьшения техногенной нагрузки от ЗП ФМУ. Трансекта проходит вдоль территории строительного комбината до цементного завода. Локальный максимум содержания S подв находится на удалении 3,5 км от предприятия (ПП 3.35). Содержание S подв варьируется от 9,3 до 19,3 мг/кг почвы. Содержание S вал изменяется от 239 до 112 мг/кг. Несмотря на то, что изменение содержания S вал достигает 127 мг/кг, содержание S подв изменяется всего на 10 мг/кг. Доля содержания S подв в S вал на ПП 3.35, расположенной в 1,5 км от цементного завода, в 1,4 раза меньше, чем на окружающих его ПП 3.30 и 3.40. На трансекте *Адп4*

наблюдается достоверное снижение доли S подв в S вал на расстоянии в 5,5 км от ЗП ФМУ и в 0,5 км от цементного завода.

Обнаруженные достоверные корреляционные связи (прил. 8) между содержанием органического углерода и содержанием S подв и S вал могут быть обусловлены высокой долей органической серы в составе валовой (Водяницкий, 2005). Согласно классификации Чэддока (цит по: Рудакова, 2007), корреляционная связь между содержанием C орг и содержанием S подв может быть классифицирована как умеренная ($R = 0,47$), а связь между содержанием C орг и S вал — как заметная ($R = 0,58$).

Заметные корреляционные связи с уровнем значимости $p > 0,05$ были обнаружены также между содержанием S вал и Sr вал ($R = 0,57$). Вопреки имеющимся в литературе данным (Михайлова, 2007), корреляционных связей содержания различных форм серы с показателями актуальной и потенциальной кислотности среды, а также с содержанием кальция выявлено не было.

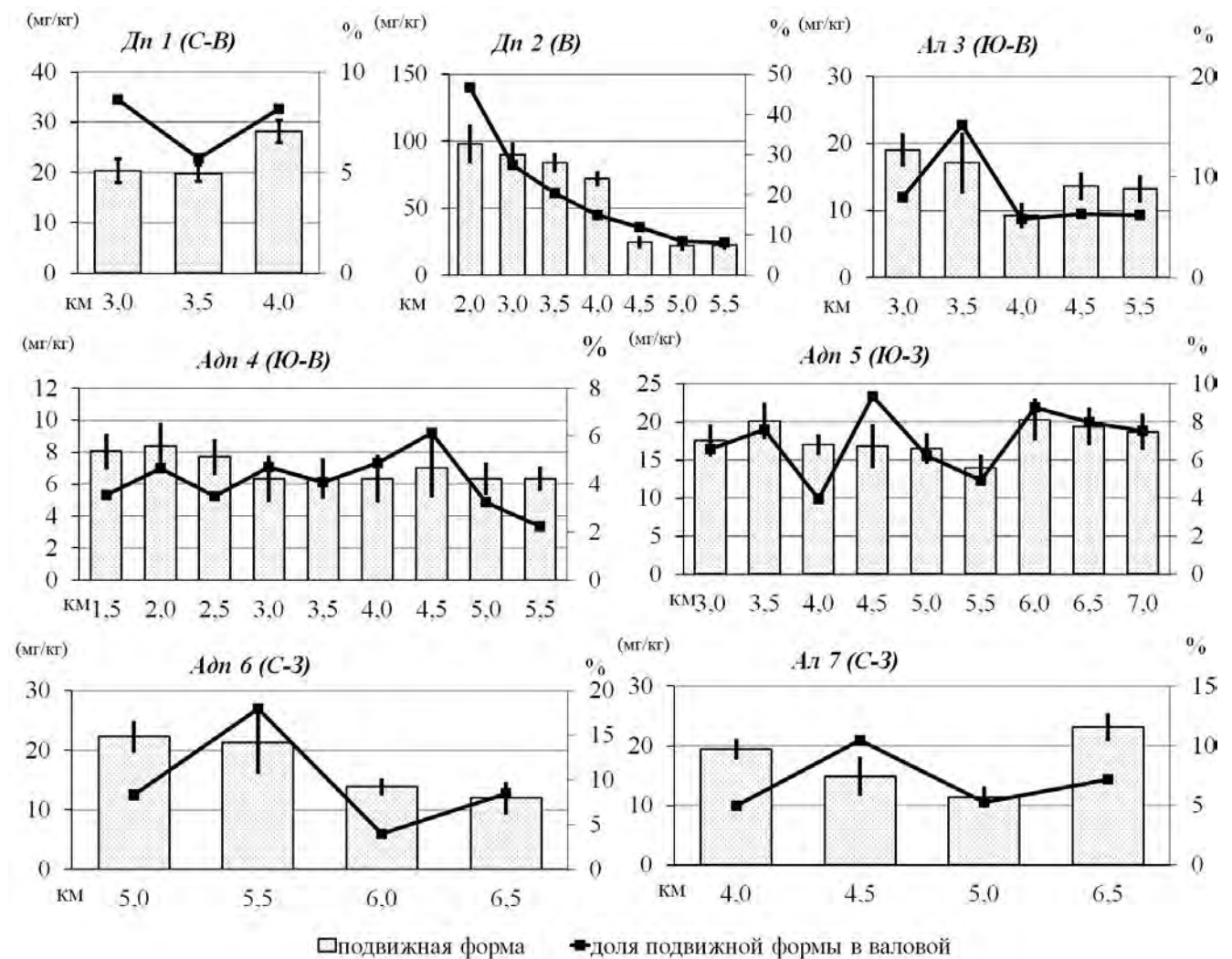


Рисунок 18. Содержание S подв и доля S подв в S вал по транsekтам

Доля S подв в S вал составляет в среднем 16,1 % на *Дп* почве, 6,3 % — на *Адп* почве и 7,7 % — на *Ал* почве (рис. 18). Доля S подв в S вал хотя и варьируется в широких пределах в зависимости от типа почв, но по градиенту загрязнения достоверно не отличается. Аномально высокие значения доли S подв в S вал были отмечены для почв восточной трансекты *Дп1* (до 27 %). При сравнении равноудаленных от источников загрязнения площадок, содержание S вал в *Ал* почвах в среднем в 1,1—1,8 раза больше, S подв – в 2,0 раза больше, чем в *Адп*.

Высокая буферная способность почвы по отношению к аккумуляции S подв может быть обусловлена высоким содержанием цементной пыли, оседающей на поверхности почвенного покрова. При попадании в почву подвижные формы кальция освобождаются из цементной матрицы и связывают сульфаты с образованием слаборастворимого в воде гипса ($PP = 2,5 \cdot 10^{-5}$), образуя техногенный геохимический барьер накопления серы в верхнем слое почвенного покрова зоны исследования. В некоторых образцах почв присутствуют новообразования карбонатов в виде контрастных белых пятен диаметром до 1,5 см (прил. 6). В почвенном покрове импактной зоны было установлено оптимальное для роста и развития большинства сельскохозяйственных культур содержание S подв при постоянном длительном поступлении поллютанта на поверхность почвенного покрова и высокой концентрации его S вал в верхнем (0—10 см) слое. Не исключено осаждение соединений серы в виде гипса на сформированном техногенном геохимическом барьере.

В результате исследования в почвенном покрове импактной зоны было выявлено оптимальное для роста и развития большинства сельскохозяйственных культур содержание S подв при высокой концентрации S вал, превышающей установленные нормативы (ПДК). Эта техногенная аномалия может быть результатом взаимодействия серосодержащих кислотных осадков производства ФМУ и кальцийсодержащей цементной пыли производства цемента, которые вступают в реакцию с образованием слаборастворимых соединений гипса и иммобилизуют соединения серы, уменьшая концентрацию доступных форм элемента.

3.3.3 Фтор

Загрязнение почвы фтором может быть губительно как для сельскохозяйственных и дикорастущих растений, так и для почвенной биоты. Повышение концентрации фтора относительно выбранного условного фона отмечено на большей части территории исследования. Средневзвешенное содержание F вод — 3,7 мг/кг почвы, при этом среднее содержание в *Адп* почве — 4,2 мг/кг, *Дп* почве — 4,6 мг/кг, *Ал* почве — 3,0 мг/кг. Фоновое содержание — 2,3 мг/кг. Статистические показатели распределения F вод и F общ отражены в табл. 21.

Таблица 21. Содержание F вод и F общ в почве, слой 0—10 см

Форма нахождения	ПДК, мг/кг	Статистические показатели						
		Среднее, мг/кг	Ошибка среднего, мг/кг	Минимум, мг/кг	Максимум, мг/кг	Дисперсия, мг ² /кг ²	Стандартное отклонение, мг/кг	K вар
вод.	10	4,0	0,4	1,0	15,2	5,3	2,3	0,57
общ.	н/д	27,4	1,6	10,0	60,3	106,3	10,3	0,38

Средневзвешенное содержание F общ (экстрагируемого из почвы вытяжкой 5 н. HCl) — 29,7 мг/кг. В среднем его содержание составляет 28,8 мг/кг в *Дп* почве, 25,5 мг/кг — в *Адп* почве, 31,8 мг/кг — в *Ал* почве. Фоновое содержание F общ — 15,5 мг/кг.

Доля F вод в F общ достоверно зависит от типа почв: в среднем она максимальна на *Адп* почвах (19,0 %), незначительно меньше на *Дп* почвах (15,6 %) и минимальна на *Ал* почвах (10,4 %). В среднем на всей территории исследования доля F вод в F общ составила 16,2 %.

Распределение F вод в импактной зоне ЗП ФМУ отлично от нормального (критерий $\chi^2 = 9,61205$, $p = 0,02217 < 0,05$), что может свидетельствовать об антропогенном характере распространения F вод в верхнем слое почвенного покрова. Распределение F общ может классифицироваться как нормальное (критерий $\chi^2 = 4,17538$, $p = 0,12397 > 0,05$).

Содержание F вод в верхнем (0—10 см) слое почвенного покрова отражает только текущую экологическую ситуацию, так как данная форма фтора может быстро вымываться в нижележащие почвенные слои. F общ, в отличие от F вод, отражает экологическую ситуацию, сложившуюся за определенный период непрерывной аккумуляции фтора в верхнем слое почвенного покрова исследуемого региона.

К вар распределения $F_{\text{вод}}$ в 1,5 раза выше, чем $F_{\text{общ}}$. В зависимости от почвенных физико-химических условий в районе исследования доля $F_{\text{вод}}$ может варьироваться в достаточно широких пределах, в то время как содержание $F_{\text{общ}}$ может колебаться статистически незначимо.

На всей исследованной территории превышение ПДК по $F_{\text{вод}}$ было обнаружено на 1 ПП, что составляет всего 2 % от общего количества точек взятия образцов. Содержание $F_{\text{вод}}$ от 5 до 10 мг/кг (0,5–1 ПДК) выявлено на 9 ПП (21 %), содержание $F_{\text{вод}}$ менее 5 мг/кг (0,5 ПДК) выявлено на 32 ПП (77 %), включая условный *фон*.

Содержание $F_{\text{общ}}$ на территории исследования распределяется следующим образом: 5 (11 %) ПП содержат $F_{\text{общ}}$ в концентрациях более 40 мг/кг; 10 (24 %) ПП, включая условный *фон*, — менее 20 мг/кг; на 27 (65 %) ПП содержание $F_{\text{общ}}$ варьируется в пределах от 20 до 40 мг/кг.

Максимальное содержание $F_{\text{общ}}$ выявлено на ПП 1.40, которая находится в 4 км от производства ФМУ и в 500 м от «ОРО 2» (рис. 19). Содержание $F_{\text{общ}}$ в данной точке составляет 43,2 мг/кг, доля $F_{\text{вод}}$ в $F_{\text{общ}}$ — 35,3 % (максимальная среди всех ПП). Высокое содержание поллютанта здесь можно объяснять ветровым переносом содержащих фтор частиц фосфогипса со склонов отвала. Дополнительную техногенную нагрузку создает техническая дорога на «ОРО 2», по которой фосфогипс привозят на гору на автомобилях с открытыми кузовами: при транспортировке груз пылит, и мелкая фракция может рассеиваться на поверхности почвенного покрова (прил. 12, рис. 7–8).

Содержание $F_{\text{общ}}$ увеличивается по мере удаления от предприятия и приближения к действующему отвалу.

Минимальное содержание $F_{\text{вод}}$ (1,0 мг/кг) отмечено в почвах трансекты *Ал7* (ПП 7.45). Эти почвы характеризуются тяжелым гранулометрическим составом (тяжелый суглинок), кислой реакцией среды ($\text{pH} = 5,7$), низким содержанием органического вещества (1,2 %). Минимальное содержание $F_{\text{общ}}$ (10,0 мг/кг) наблюдается в *Адп* почвах в 5,5 км к юго-западу от ЗП ФМУ.

Содержание $F_{\text{общ}}$ возрастает на трансекте Дп1 по мере приближения к «ОРО2», статистически значимо убывает по мере удаления от ЗП ФМУ на трансекте Дп2 с расстояния 3,5 км, на трансекте Ал3 с расстояния 4,5 км.

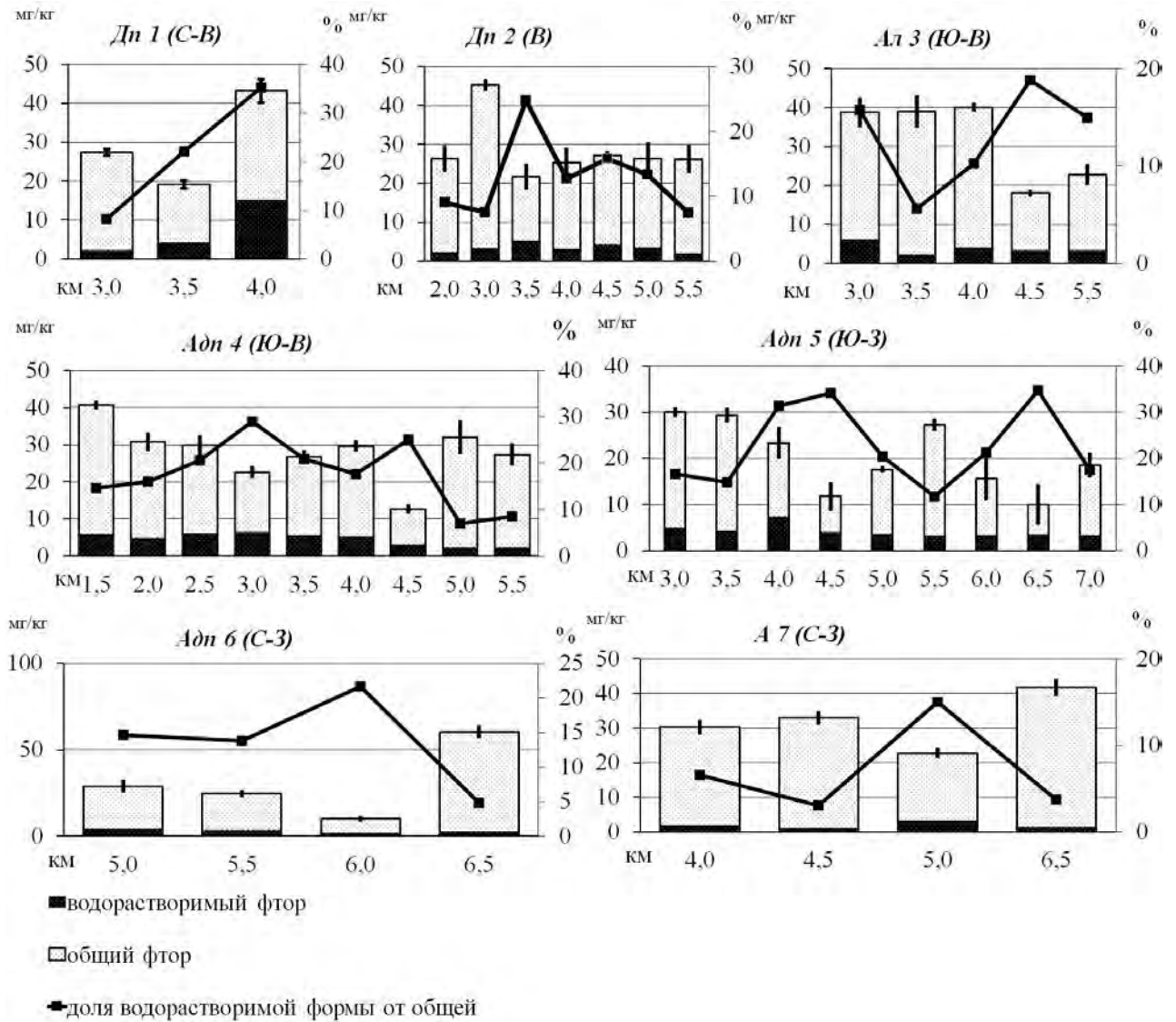


Рисунок 19. Содержание F общ и доли F вод в F общ по трансектам

Содержание F общ статистически достоверно уменьшается по мере удаления от предприятия на трансектах Ал3, Адп4 и Адп5. На трансектах Дп1–2 локальный максимум содержания F общ находится в 4 и 3 км от ЗП ФМУ соответственно. На трансекте Ал3 содержание F общ снижается в 2 раза на расстоянии 4 км от ЗП ФМУ и далее. В отличие от трансекты Ал3 на заложенной параллельной ей трансекте Адп4 содержание F общ снижается более чем в 2 раза только на расстоянии 4,5 км, и оно вновь повышается на расстоянии 5,0 км и далее.

Зона активной аккумуляции $F_{\text{общ}}$ в верхнем (0—10 см) слое почвенного покрова при равном уровне техногенной нагрузки для разных типов почв неодинакова.

В рамках нашего исследования подтверждается гипотеза о том, что при равных условиях поступления микроэлемента меньше $F_{\text{общ}}$ содержится в песчаных почвах, существенно больше — в тяжелосуглинистых. При попарном сравнении ПП, равноудаленных от источника эмиссии фтора, в более тяжелых по гранулометрическому составу *Ал* почвах аккумулируется достоверно больше $F_{\text{общ}}$, чем в находящихся на равном удалении от предприятия *Дп* почвах.

Иная ситуация складывается при детальном рассмотрении распределения содержания $F_{\text{вод}}$ по трансектам (рис. 20). Содержание $F_{\text{вод}}$ более явно возрастает по мере приближения к отвалу, причем доля $F_{\text{вод}}$ в $F_{\text{общ}}$ увеличивается более чем в 6 раз.

По мере удаления от ЗП ФМУ (источника техногенной эмиссии фтора) и по мере приближения к ЦЗ (источнику техногенной эмиссии щелочной пыли) по юго-восточным трансектам *Ал3* и *Адп4* содержание водорастворимой формы фтора достоверно снижается на удалении 4,5 км от производства ФМУ и на расстоянии 2 км от цементного завода.

В градиенте техногенной нагрузки при перекрытии полей загрязнения почвы соединениями кислотной и щелочной природы это явление может служить подтверждением гипотезы о снижении степени подвижности фтора в почве при увеличении рН среды.

Содержание $F_{\text{вод}}$ в отличие от $F_{\text{общ}}$ более подвержено статистически значимым колебаниям (рис. 20). В пределах трансекты *Дп2* доля $F_{\text{вод}}$ в $F_{\text{общ}}$ варьируется от 2 до 35 %, т. е. увеличивается в 17 раз.

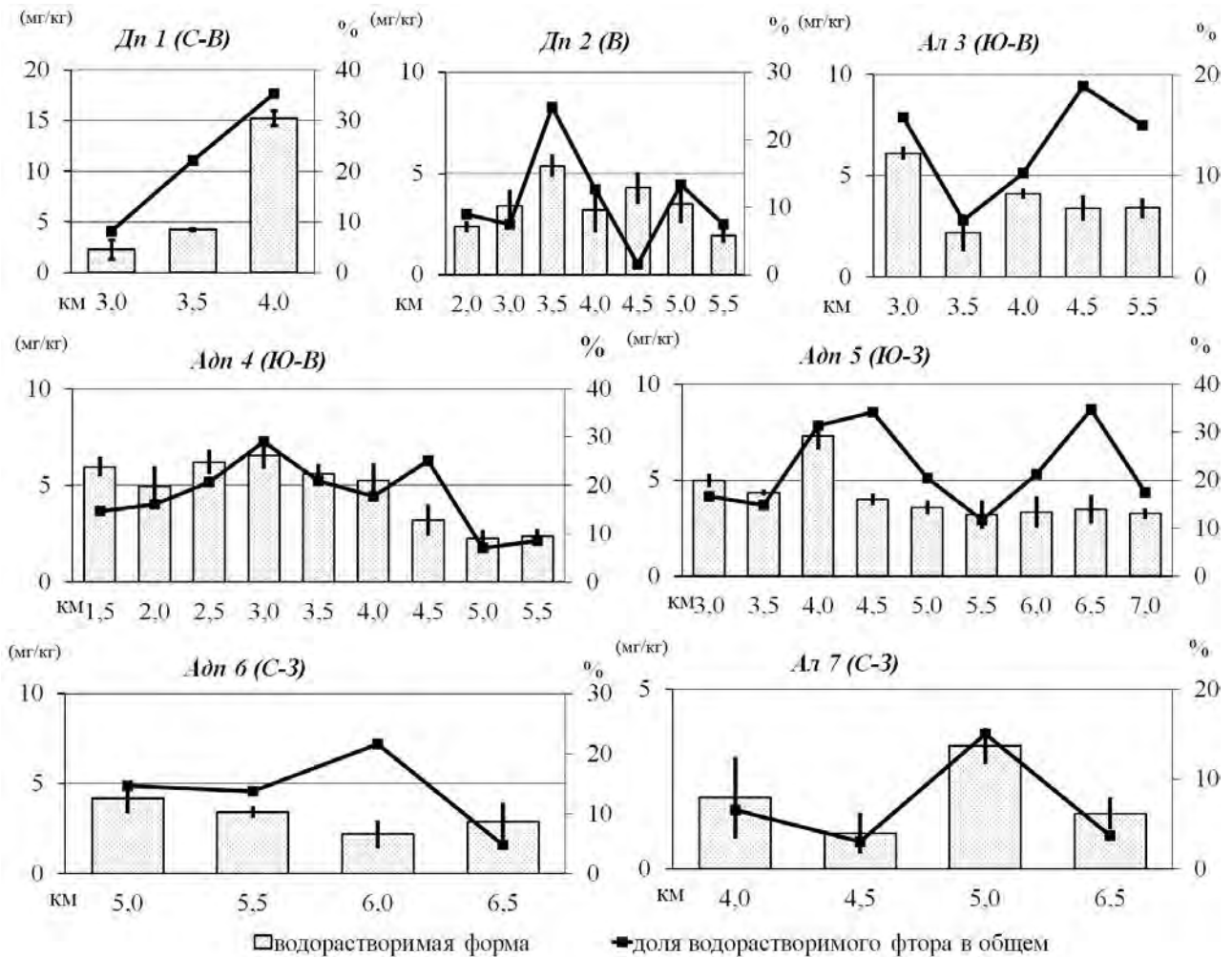


Рисунок 20. Содержание F вод и доли F вод в F общ по трансектам, слой 0—10 см

Нами было проведено попарное сравнение равноудаленных от источника загрязнения ПП с разными типами почв. В результате анализа были выявлены следующие закономерности. Поукосные *Ал3* почвы загрязнены фтором в большей степени, чем почвы на пашне *Адп4*. Разница обуславливается разным гранулометрическим составом почв и видом сельскохозяйственного использования. Меньше F общ удерживается в среднесуглинистых почвах *Адп* почвах, достоверно больше — в тяжелосуглинистых *Ал* (Саен, 1990). Это подтверждает связь между содержанием фтора и гранулометрическим составом почв. Другие исследователи приводят следующие данные по относительному содержанию фтора по фракциям механического состава: илистая — 41–69 %, пылеватая — 18–59, песчаная — 0,2–0,4 %; в составе органических соединений его менее 0,04 % (Танделов, 1997). В пашне происходит ежегодное перемешивание почвы при вспашке, а часть элемента

отчуждается вместе с продукцией. Совокупность этих двух факторов обуславливает статистически значимое различие в содержании общего фтора в разных типах почв.

Доля $F_{\text{вод}}$ в $F_{\text{общ}}$ в *Адп* почвах значительно выше, чем в *Ал* почвах. *Адп* почвы сельскохозяйственных угодий на территории исследования при равном уровне техногенной нагрузки (на одинаковом удалении от аэрогенного источника эмиссии фтора) более подвержены фторидному загрязнению, чем *Ал* почвы.

Адп почвы характеризуются более лёгким гранулометрическим составом, незначительно более кислой реакцией среды, меньшей емкостью катионного обмена (в среднем по трансекте 27,6 ммоль×экв / 100 г почвы для пахотных почв, 36,3 ммоль×экв / 100 г — для почв поймы), незначительно меньшим содержанием обменного кальция. Все вышеперечисленные факторы создают условия для перехода фторидов из иммобилизованной в подвижную, доступную для растений форму, с последующим их поступлением в сельскохозяйственную продукцию.

Предположительно доля $F_{\text{вод}}$ в $F_{\text{общ}}$ зависит от следующих факторов: гранулометрического состава почвы (чем тяжелее, тем меньше доля $F_{\text{вод}}$ в $F_{\text{общ}}$); кислотной реакции среды (чем выше pH, тем меньше доля $F_{\text{вод}}$ в $F_{\text{общ}}$); адсорбционной способности положительно заряженных ионов (чем больше ЕКО, тем меньше доля $F_{\text{вод}}$ в $F_{\text{общ}}$).

В рамках данного исследования не нашла статистически достоверного подтверждения гипотеза о том, что содержание $F_{\text{вод}}$ коррелирует с концентрацией $Ca_{\text{подв}}$ и $Ca_{\text{вал}}$. Но были подтверждены статистически достоверные корреляции ($p \leq 0,05$) между содержанием $F_{\text{вод}}$ и $Sr_{\text{вал}}$ ($R = 0,53$), $Cd_{\text{вал}}$ ($R = 0,62$), $Pb_{\text{вал}}$ ($R = 0,41$) и $Pb_{\text{подв}}$ ($R = 0,35$). Содержание общего фтора достоверно коррелирует только с содержанием водорастворимого хлора в почве, корреляционную связь можно классифицировать по Чэддоку как умеренную ($R = 0,38$) (прил. 10).

Несмотря на упоминание в литературе о том, что фторфиксирующая способность почв имеет тенденцию к снижению в 2–4 раза при увеличении pH вод в интервале от 5,3 до 6,5–7,0, в градиенте антропогенной нагрузки ЗП ФМУ данную зависимость подтвердить не удалось (Кремленкова, Гапонюк, 1989). Корреляция между содержанием фторидов и кислотностью почвы (как водной, так и солевой вытяжки) не была обнаружена.

3.3.4 Хлор

Статистическое распределение содержания Cl вод в верхнем (0—10 см) слое почвенного покрова отлично от нормального (критерий $\chi^2 = 46,71946$, $p = 0,00000 < 0,05$). Статистическое распределение асимметрично, пик смещён в область высоких значений. Среднее содержание Cl вод в верхнем (0—10 см) слое почвенного покрова составляет $21,1 \pm 1,2$ мг/кг, варьирует незначительно ($K \text{ вар} = 0,36$) и незначимо отличается от фонового значения (19,9 мг/кг) (табл. 22).

Таблица 22. Содержание Cl вод, слой 0—10 см

Форма нахождения	Фон	Статистические показатели содержания элемента в почве						
		Среднее	Ошибка среднего	Медиана	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	K вар
Cl	19,9	21,1	1,2	19,9	8,5	54,0	7,7	0,36

Максимальное содержание Cl вод (54,0 мг/кг, превышение значения условного фона в 2,7 раза) было выявлено на ПП 6.65. Высокие значения концентрации Cl вод на всём протяжении северо-западной трансекты *Адп6* могут быть связаны с использованием физиологически кислых хлорсодержащих удобрений на данных сельскохозяйственных угодьях.

Увеличение содержания Cl вод в почве статистически значимо возрастает в 2,5 раза по мере приближения к отвалу (рис. 21). Локальный максимум на трансекте *Дп2* также относится к территории около отвала. Содержание Cl вод в верхнем слое почвенного покрова изменяется статистически незначимо на юго-восточных и юго-западных трансектах *Ал3*, *Адп4* и *Адп5*. На северо-западной трансекте *Адп6* наблюдается сначала достоверное уменьшение содержания Cl вод, а затем (на ПП 6.65) — локальный максимум их содержания. Данное распределение, весьма вероятно, связано с особенностями сельскохозяйственного возделывания почв на разных полях и внесением хлорсодержащих удобрений, как было сказано выше. На северо-западной трансекте *Ал7* статистически значимых колебаний содержания Cl вод не наблюдается.

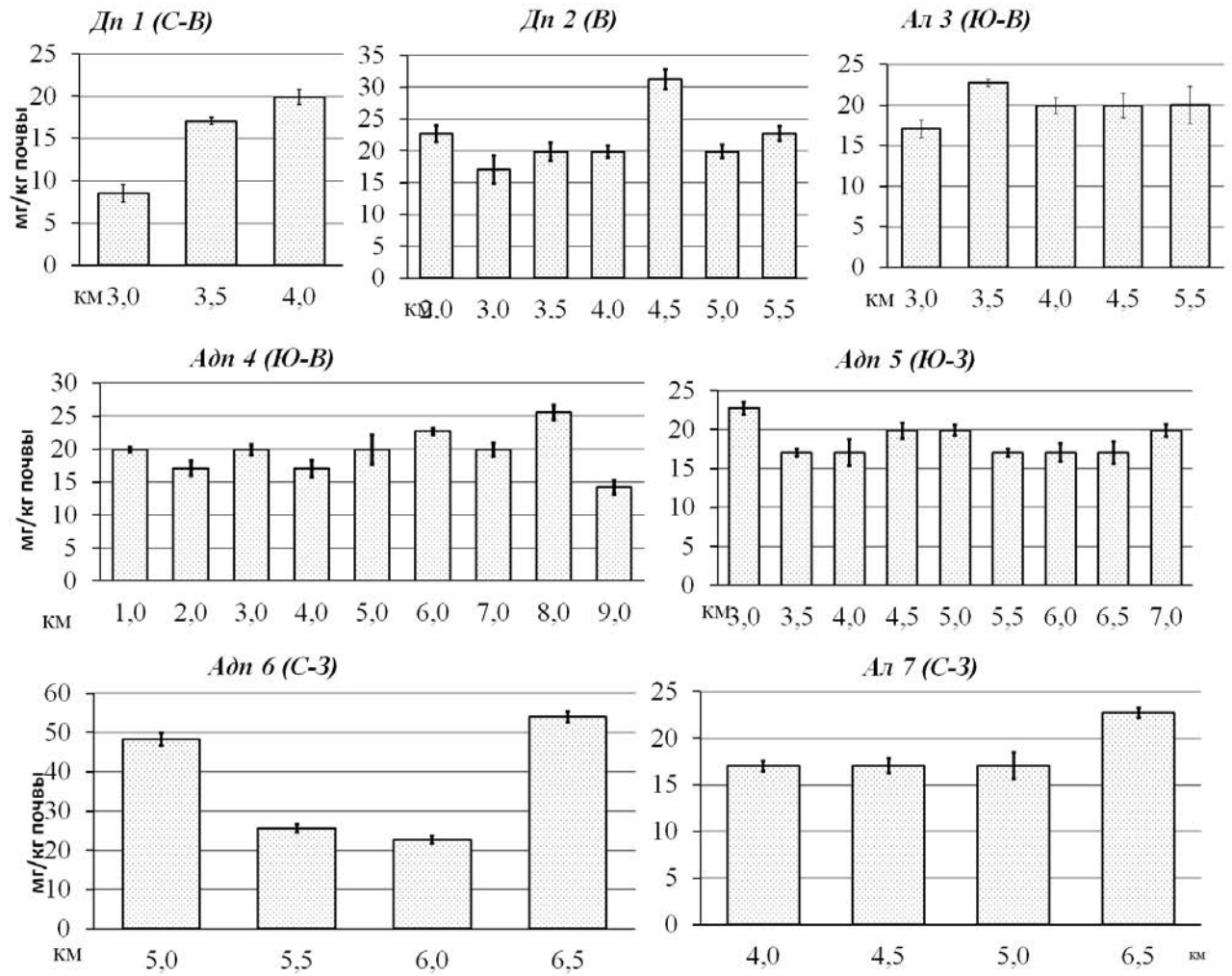


Рисунок 21. Содержание Cl вод по трансектам, слой 0—10 см

3.4 Микробиологические показатели

Основные значения описательной статистики биологических показателей (без учета типа почвы) представлены в табл. 23.

Таблица 23. Биологические показатели состояния микробного сообщества почвы, слой 0—10 см

Показатель	Единицы измерения	Фоновое значение	Среднее	Ошибка среднего	Медиана	Минимум	Максимум	К вар
БД	мкг CO ₂ -C / г сухой почвы в час	2,52	2,21	0,21	2,14	0,28	4,98	0,61
СИД	мкг CO ₂ -C / г сухой почвы в час	12,19	9,54	0,73	8,61	2,05	22,37	0,49
С орг	г/100 г сухой почвы	1,78	1,51	0,09	1,35	0,91	3,81	0,38
С мик	мкг С / г почвы	911	713	54	644	154	1673	0,49
С мик / С орг	-	0,051	0,05	0,004	0,04	0,01	0,13	0,49
qCO ₂	мкг CO ₂ -C / мг С мик в час	2,76	3,27	0,25	3,22	0,45	6,64	0,49
QR	-	0,21	0,24	0,02	0,24	0,03	0,50	0,49

Максимальные значения в выборках БД и СИД превышают среднее не более чем в 2–2,5 раза. Максимальное значение БД (4,98 мкг CO₂-C / г сухой почвы в час) было отмечено на северо-западной трансекте *Адп6* в 4,0 км от предприятия и в 0,5 км от «ОРО 2». Максимальные значения СИД приурочены к северо-западной трансекте *Ал7* (14,74–22,37 мкг CO₂-C / г сухой почвы в час). Низкие статистически достоверные значения БД были обнаружены на пахотных почвах трансекты *Адп4* на юго-востоке на расстоянии до 3 км от промзоны химического завода — 0,47 мкг CO₂-C / г сухой почвы в час при среднем значении по трансекте 1,26 мкг CO₂-C / г сухой почвы в час. Также низкие значения были характерны для всех пахотных почв на юго-западе (трансекта *Адп5*) от химического завода (среднее значение для трансекты 0,60 CO₂-C / г сухой почвы в час, минимальное — 0,28, максимальное — 0,88) (рис. 22). Низкий уровень БД на трансекте *Адп5* может объясняться как нарушением и несоблюдением научно обоснованных агротехнологий при ведении земледелия, так и преобладанием юго-западных ветров в летнее время года.

В юго-восточном направлении от предприятия параллельно друг другу были заложены две трансекты пробоотбора на *Ал3* и *Адп4*. При равном удалении от

предприятия на *Адп4* были зафиксированы меньшие значения показателей $C_{\text{мик}}$ и $q\text{CO}_2$ и большие значения QR , чем на *Ал3*. Микробное сообщество *Адп* почв при равном уровне техногенного воздействия более подвержено стрессу, чем сообщество *Ал* почв.

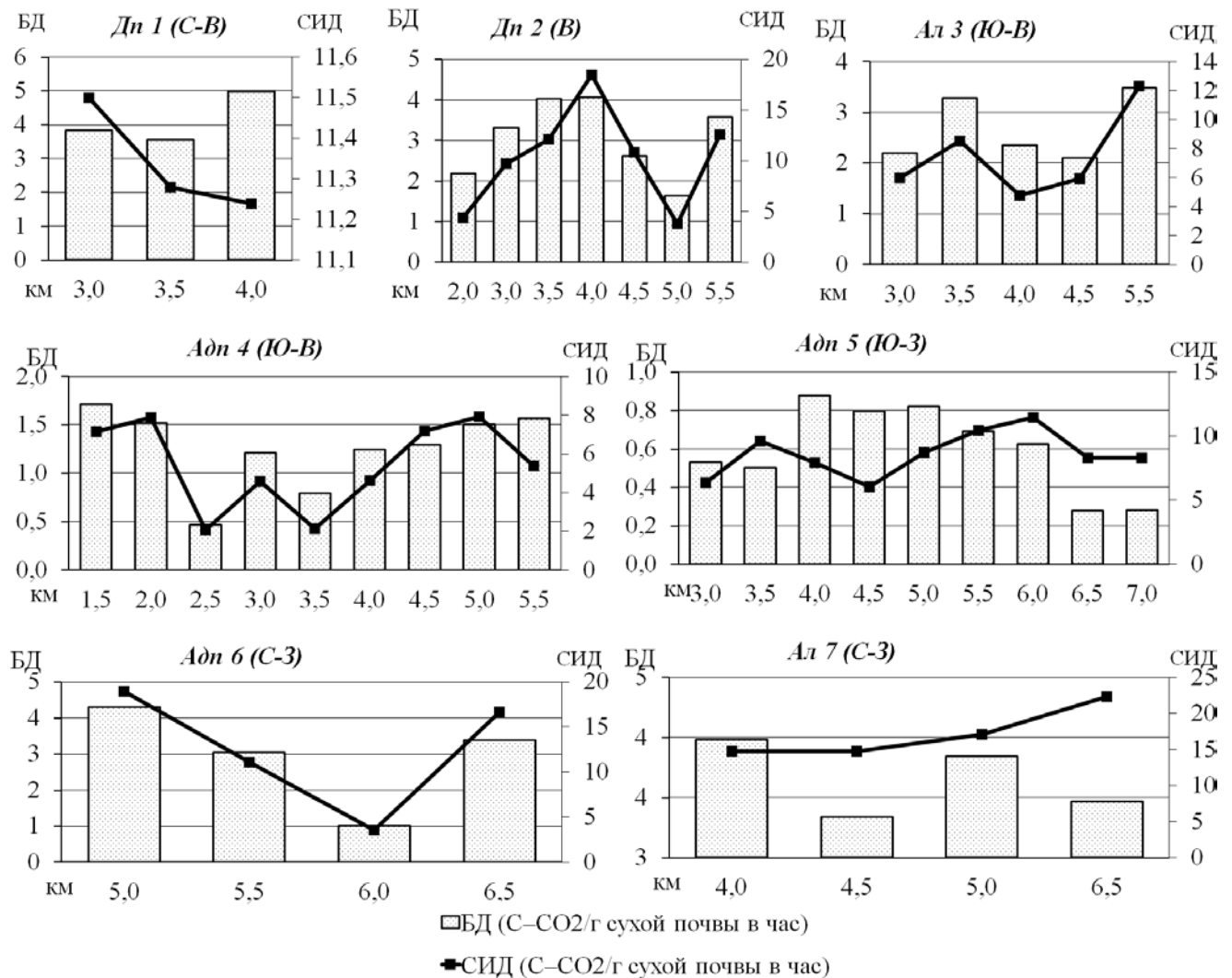


Рисунок 22. Распределение показателей БД и СИД по трансектам, слой 0—10 см

Содержание $C_{\text{мик}}$ варьируется от 500 до 1050 мкг С / г почвы на удалении 3,0–5,5 км от предприятия. Содержание $C_{\text{мик}}$ на северо-восточной трансекте *Дп1* по мере удаления от ЗП ФМУ и по мере приближения к «ОРО 2» статистически значимо не изменяется, хотя величина $q\text{CO}_2$ достоверно возрастает с 4,45 до 5,93 $\text{мкг CO}_2\text{-C / мг С мик в час}$, а значения QR возрастают с 0,33 до 0,44 соответственно. Стрессовое состояние микробного сообщества почвы, находящегося на удалении 4,0 км от предприятия и 0,5 км от «ОРО 2», можно классифицировать как среднее, в то время как остальная территория может быть отнесена к слабой по степени нарушения.

Доля С мик/С орг в среднем составляет 4–6 % в зависимости от типа почв. Максимальная доля пула микробного углерода в составе органического была выявлена на хорошо окультуренной северо-западной трансекте *Адпб* на расстоянии 6,5 км от ЗП ФМУ (рис. 23).

Сильного и катастрофического нарушения микробного сообщества, характеризующегося величиной показателя QR, обнаружено не было.

По значению К вар все распределения, кроме величины содержания С орг, можно отнести к группе неоднородных. Самый большой К вар отмечен у показателей БД, наименьший — у С орг. Сравнение К вар одноразмерных величин свидетельствует о том, что по показателю СИД совокупность исследованных территорий более однородна, чем по показателю БД. Статистическое распределение показателей СИД более устойчиво, чем аналогичное распределение величин БД. Распределение С орг статистически более однородно, чем распределение С мик, что указывает на неравномерность пространственного распределения микробной биомассы в верхнем слое почвенного покрова.

Результаты сравнения полученных данных с результатами аналогичных исследований по Московской области представлены в табл. 24.

Таблица 24. Показатели БД и С мик в разных экосистемах разных районов Московской области. Данные для Подольского и Серпуховского р-нов цит. по (Гавриленко, 2011)

Экосистема или тип почвы, число пробных площадей (Воскресенский/ Подольский/ Серпуховский р-ны)	Районы исследования (минимум — максимум/среднее)		
	Воскресенский (2011 г.)	Подольский (2007 г.)	Серпуховский (2007 г.)
БД (мкг CO ₂ -С / г сухой почвы в час)			
Пашня (22/4/13)	0,28–4,31/1,29	0,06–0,74/0,39	0,06–0,42/0,18
Дерново-подзолистая (10/34/133)	1,64–4,98/3,38	0,34–3,25/1,02	0,19–2,43/0,79
Аллювиально-луговая (9/3/24)	2,10–3,98/3,11	0,06–0,17/0,12	0,06–0,86/0,27
С мик (мкг С / г почвы)			
Пашня (22/4/13)	28–1382/792	43–318/155	72–252/150
Дерново-подзолистая (10/34/133)	154–1416/599	173–1394/564	58–1319/393
Аллювиально-луговая (9/3/24)	356–1683/884	43–166/95	53–820/215

Подольский и Серпуховской районы в целом характеризуются более благоприятной экологической ситуацией, чем Воскресенский. Существенные различия в уровне БД и С мик могут быть связаны со смещением оценок из-за малых объемов выборок, что при высоком уровне пространственного варьирования показателей

почвенного дыхания на исследуемых территориях существенно сказывается при определении средних показателей.

Особого внимания заслуживает изучение динамики почвенного дыхания у наполняемого фосфогипсового отвала «ОРО 2».

Таблица 25. Сравнение временной динамики изменения БД на территории у «ОРО 2». Данные за 2005 г. цит. по (Каниськин, 2011).

Зоны	2005 г.		2012 г.	
	БД (мкм СО ₂ / г почвы в час)	К вар	БД (мкм СО ₂ / г почвы в час)	К вар
Фоновая	4,14 ± 0,93	12,8	н/д	
Буферная	3,18 ± 0,74	20,1	1,26 ± 0,16	31,3
Импактная	2,32 ± 0,62	22,4	н/д	

Ранее исследование по аналогичной методике на натурных почвах проводилось в период с сентября 2005 г. по август 2006 г (Каниськин, 2011). Образцы отбирались в пятикратной повторности. Сравнение результатов представлено в табл. 25.

Наибольшая вариабельность значений БД установлена в импактной зоне отвалов, что характеризует её как участок, наиболее сильно подвергающийся стрессовому воздействию техногенных факторов. Меньшие значения БД и больший К вар при сравнении показателей дыхания в буферных зонах в восточном (данные 2006 г.) и юго-западном (данные 2012 г.) направлениях от «ОРО 2», возможно, объясняются преобладанием юго-западных ветров в летнее время в районе исследования. Относительное расположение ПП обоих исследований представлено в прил. 8, рис. 2.

Максимальное содержание С мик зафиксировано в северо-западном направлении от предприятия на трансектах *Адп6*, *Ал7* (рис. 23). Максимальное отношение С мик/С орг, отмеченное здесь же, свидетельствует о закреплении в микробной биомассе значительной доли органического вещества.

На юго-западной трансекте *Адп5* почвы характеризуются средним уровнем содержания С мик и низкими значениями $q\text{CO}_2$. Сложившая ситуация может быть следствием отсутствия мероприятий по расширенному воспроизводству плодородия почв при ведении земледелия и относительно малой доли включенности микробного сообщества в процессы трансформации органического вещества.

На юго-восточных трансектах *Ал3* и *Адп4* при низком и среднем уровне содержания С мик наблюдаются средние и высокие показатели $q\text{CO}_2$, что

свидетельствует о высоком уровне микробного стресса и возможной неустойчивости функционирования микробного сообщества.

Максимальные показатели $q\text{CO}_2$ при средних и высоких уровнях содержания С мик были выявлены на трансектах *Дп1* и *Дп2*, которые подвержены не только газопылевым выбросам предприятия, но и пылевой эмиссии отходов при транспортировке по дороге, ведущей к месту их складирования и накопления, а также с самого отвала фосфогипса «ОРО 2».

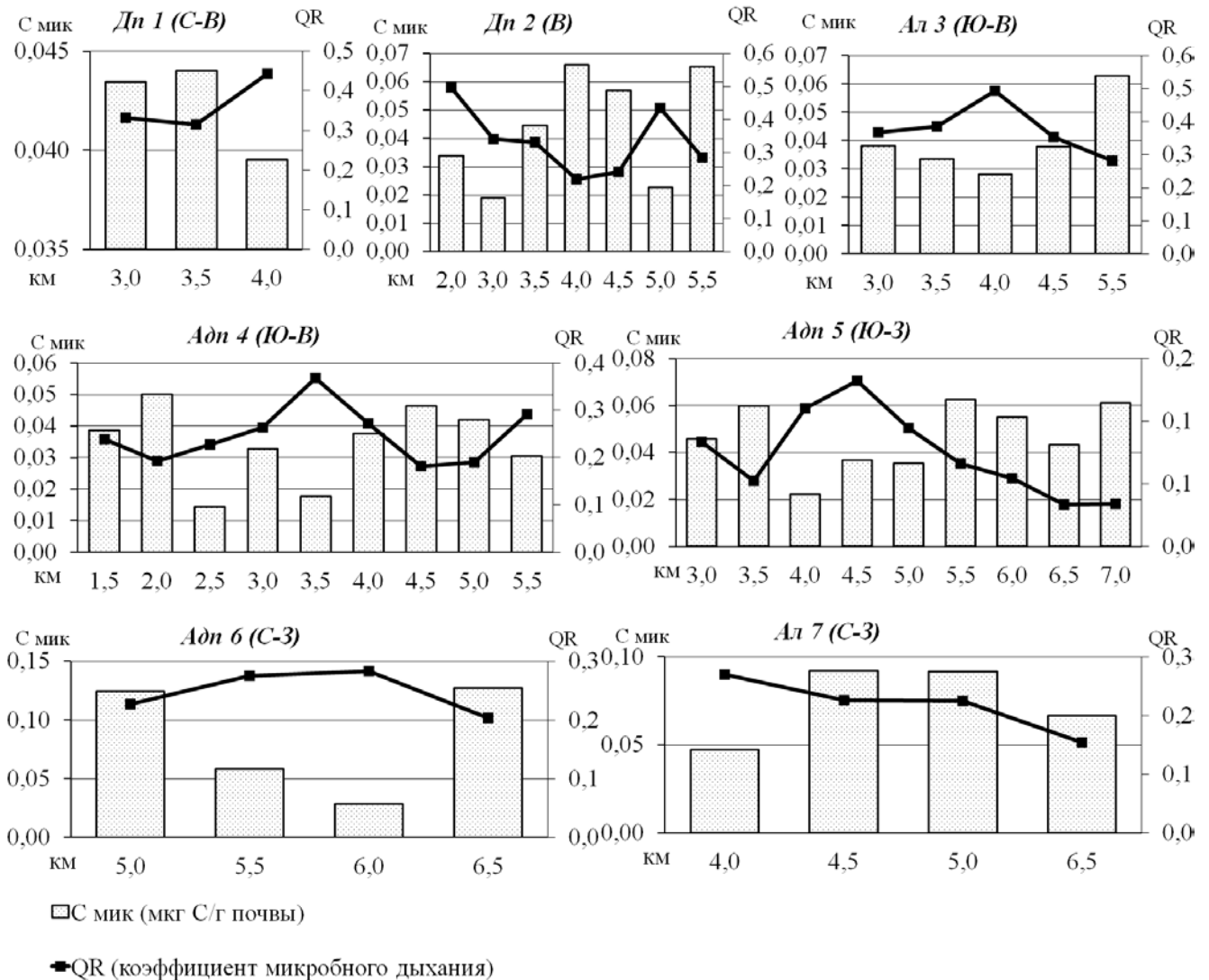


Рисунок 23. Распределение С мик и $q\text{CO}_2$ по трансектам, слой 0—10 см

Распределение показателей биологической активности соответствует нормальному: СИД, С мик/С орг, $q\text{CO}_2$, QR — при $p \geq 0,05$; БД, С мик — при $p \geq 0,01$. Для этих показателей нами были рассчитаны результирующие стандартизированные уравнения методом пошаговой регрессии с включением (табл. 26). Все независимые

переменные имеют нормальное распределение при $p \geq 0,001$ или более. Из уравнений регрессии были исключены показатели содержания валовой формы Са, подвижных форм Са и Mg как имеющие высокие значения мультиколлинеарности с факторными переменными pH вод и pH сол. Регрессионные уравнения рассчитаны для всего массива данных ввиду недостаточного объема выборок по трансектам. Уровни значимости для коэффициентов детерминации каждого фактора приняты $p \geq 0,05$, уровни значимости, находящиеся в пределах $0,05 > p \geq 0,01$, *выделены курсивом*. Единица измерения содержания всех химических компонентов почвы — мг/кг, показатели pH измеряются в единицах pH.

Таблица 26. Уравнения регрессии для показателей биологической активности почвы

Результирующая переменная	Уравнение регрессии и скорректированный коэффициент множественной корреляции (R^2)	Коэффициенты детерминации для каждого фактора (R^2)
БД	$БД = 0,09 \times Zп\text{ вал} + 0,003 \times P_2O_5\text{ подв} - 9,3 \times Cd\text{ подв} + 0,02 \times S\text{ подв} + 0,01 \times Sr\text{ вал}$ ($R^2=0,68$)	$Zп\text{ вал} — 0,26$ $P_2O_5\text{ подв} — 0,07$ $S\text{ подв} — 0,07$ $Cd\text{ подв} — 0,05$ $Sr\text{ вал} — 0,04$
СИД	$СИД = 26,78 + 3,7 \times C\text{ орг} - 6,16 \times pH + 0,06 \times Sr\text{ вал} - 0,66 \times F\text{ вод}$ ($R^2=0,54$)	$C\text{ орг} — 0,16$ $pH — 0,12$ $Sr\text{ вал} — 0,04$ $F\text{ вод} — 0,04$
С мик/С орг	$С\text{ мик}/С\text{ орг} = 0,20 - 0,04 \times pH + 0,0007 \times F\text{ общ}$ ($R^2=0,50$)	$pH — 0,26$ $F\text{ общ} — 0,05$
QR	$QR = 0,0003 \times P_2O_5\text{ подв} + 0,08 \times Cd\text{ вал} + 0,002 \times S\text{ подв} - 0,09 \times C\text{ орг} + 0,011 \times Zn\text{ подв}$ ($R^2=0,46$)	$P_2O_5\text{ подв} — 0,14$ $Cd\text{ вал} — 0,09$ $S\text{ подв} — 0,08$ $C\text{ орг} - 0,04$ $Zn\text{ подв} — 0,02$

Регрессионный анализ как метод математического моделирования природных процессов не устанавливает в явном виде причинно-следственные связи между изучаемыми признаками, но способствует их выявлению с использованием другой имеющейся информации.

Величина БД коррелирует с содержанием подвижных форм фосфора, серы и кадмия, а также с содержанием валовых форм стабильного стронция и цинка. Отрицательная корреляция отмечена по отношению к подвижной форме кадмия, все остальные компоненты вносят положительный вклад в дисперсию. Не выявлена значимая регрессионная связь величины БД с содержанием С орг в почве, что может

характеризовать участки импактного воздействия техногенного загрязнения. Наибольший вклад в дисперсию вносит содержание цинка, фосфора и серы.

Показатель СИД, определяемый экспериментально, и С мик, рассчитываемый на его основе, имеют значимые положительные регрессионные связи с содержанием органического углерода и стабильного стронция. Отрицательная корреляция характерна для рН вод и содержания водорастворимого фтора, который является одним из основных поллютантов сырья, используемого для производства удобрений. Отрицательную корреляцию по отношению к величине рН частично можно объяснить взаимовлиянием выбросов цементного и химического производств, расположенных в районе исследования. Кислотные осадки, возникающие при производстве минеральных удобрений, взаимодействуют с оседающей на поверхности почвы цементной пылью, вступая в реакцию нейтрализации. Почвы района обладают слабо-кислой и близкой к нейтральной реакцией среды (по классификации М. Ф. Корнилова), нехарактерной для зональных кислых дерново-подзолистых почв Московского региона. Техногенное подщелачивание почвенного покрова может негативно сказываться на уровне БД микробного сообщества. Наибольший вклад в дисперсию СИД вносят содержание органического вещества и показатель актуальной кислотности среды. Показатели содержания стабильного стронция и водорастворимого фтора вносят равновеликие по модулю, но разные по знаку вклады в регрессионное уравнение для СИД. Влияние стабильного стронция на функционирование микробного сообщества различных почв в настоящее время изучено недостаточно, что не позволяет сделать однозначные выводы о его роли в функционировании микробного сообщества почвы.

С мик/С орг линейно уменьшается с возрастанием актуальной кислотности и возрастает с увеличением содержания общего фтора. Коэффициент детерминации отношения С мик/С орг по отношению к значению рН в 5,1 раза выше, чем к содержанию фторидов в почве.

Величина QR линейно увеличивается вместе с увеличением содержания в почве подвижных форм серы, фосфора и цинка, а также валовой формы кадмия. Отрицательная корреляция выявлена для содержания С орг. Наибольший вклад в дисперсию вносят величины содержания подвижного фосфора, валового кадмия и серы.

Полученные регрессионные модели относятся исключительно к изучаемому объекту и времени исследования. Сам характер полученных уравнений свидетельствует о том, что на территорию оказывается многофакторное и разнонаправленное воздействие, а суммарный негативный эффект на микробное сообщество почвы не столь велик. Не исключено, что в результате одновременного загрязнения почвенного покрова выбросами химического и цементного заводов в верхнем слое происходит взаимодействие потенциальных загрязнителей. Интегральный результат меньше ожидаемого или прогнозируемого при одностороннем влиянии и загрязнении.

Вышеприведенные уравнения регрессии имеют определенные границы применимости. Зависимости, которые рассматриваются как линейные, в действительности могут являться некоторой частью сложных нелинейных функциональных связей. Наиболее адекватные и информативные модели в этом случае получаются при использовании самонастраивающихся корреляционных сплайнов (Хакимов, 2003).

Для оценки силы комплексного влияния продуктов техногенеза на состояние почвенной биоты мы проанализировали корреляционные зависимости между показателями QR (результатирующая переменная), C орг и Z_с (независимые переменные) (рис. 24). Сила тесноты связи между показателями QR и C орг в уравнении вида $QR = f(C \text{ орг})$ варьируется от высокой (0,76) до весьма высокой (1,00). Теснота связи увеличивается в ряду почвенных типов *Адп* — *Ал* — *Дп*. Чем теснее взаимосвязь этих показателей, тем больший благоприятный эффект на микробное сообщество может оказать внесение органических удобрений и другие мелиоративные мероприятия, направленные на стимулирование процессов гумификации органического вещества почвы.

Весьма высокая сила тесноты связи между показателями QR и Z_с (0,77–0,91) характерна для *Дп* почв с средним значением Z_с равным 18. На *Ал* и *Дп* почвах с низкими средними значениями Z_с (5–9) сила тесноты связи варьируется в широком диапазоне от слабой до весьма высокой, что не позволяет нам однозначно утверждать о наличии статистически достоверной корреляции между QR и Z_с на этих типах почв.

Мы измерили тесноту связи в сложных двумерных моделях вида $QR = f(C \text{ орг}, Z_c)$, где вклад независимых переменных в результирующую варьировался от C орг:Z_с = 50:50 до C орг:Z_с = 90:10 с шагом в 10 %. Корреляционная зависимость вида

$QR = f(C_{орг}, Z_c)$ на выбранном уровне значимости была выявлена только на *Адп* почвах. По мере того как соотношение вклада переменных в результирующую функцию изменялось от $C_{орг}:Z_c = 1:1$ до $C_{орг}:Z_c = 9:1$, сила корреляционной связи увеличивалась от 0,70 до 0,98. Установлено, что значения показателя QR на *Адп* почвах не менее чем на 90 % зависит от количества $C_{орг}$ в верхнем слое почвенного покрова и не более чем на 10 % определяются интегральной характеристикой загрязнения почвы.

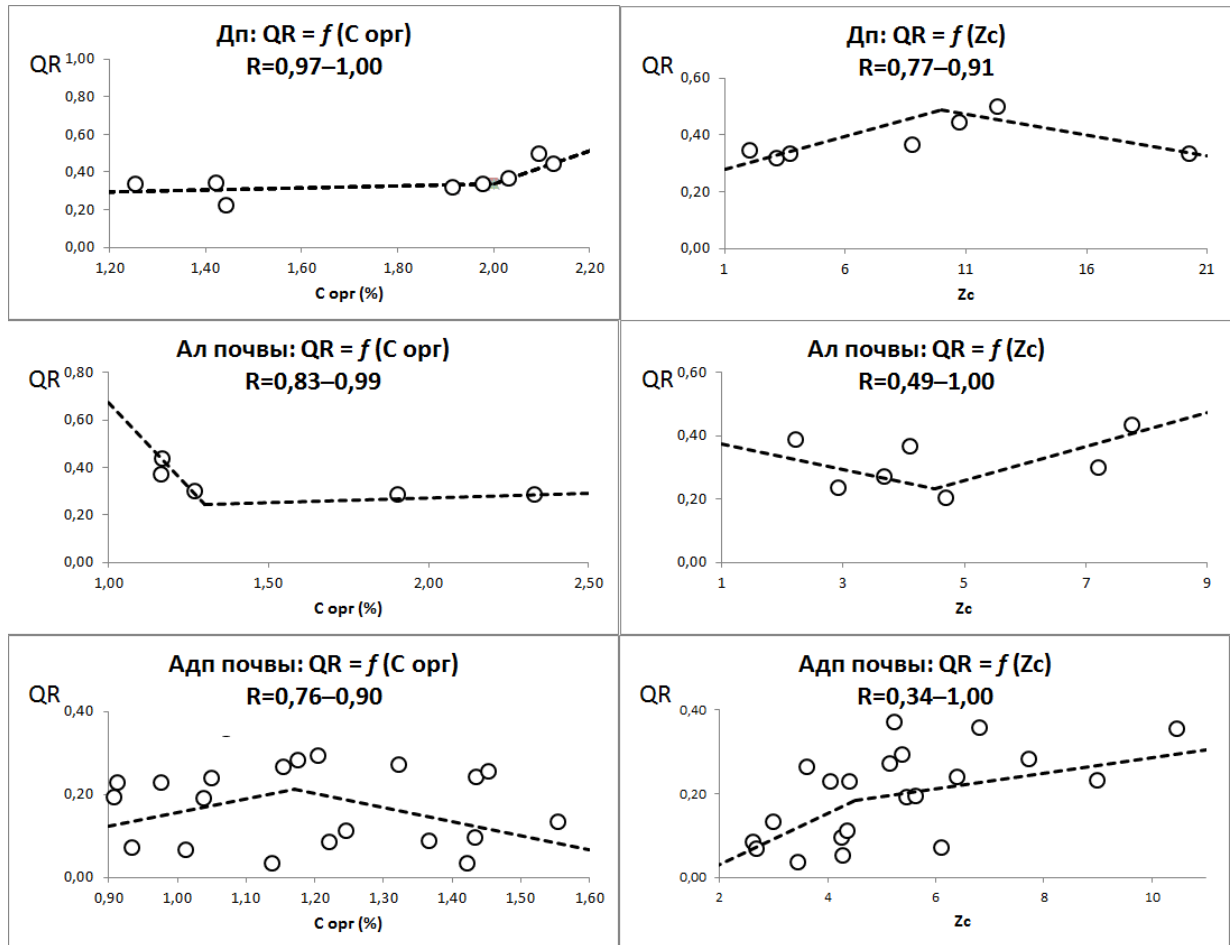


Рисунок 24. Корреляционные зависимости $QR = f(C_{орг})$, $QR = f(Z_c)$

Полученные уравнения показывают, что на территорию оказывается многофакторное и разнонаправленное воздействие, однако оно не приводит к сильному или катастрофическому нарушению функционирования микробного сообщества почвы. Характерна высокая буферная способность почвы и адаптация микробного сообщества к существованию в условиях техногенного стресса. Это обуславливает возможность использования биологических показателей только в качестве дополнительных индикаторов степени и интенсивности воздействия на компоненты экосистем.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Почвенный покров территории неоднороден, представлен различными типами почв. Все они характеризуются средними и высокими значениями показателей потенциального плодородия. Повышенное содержание кальция в почвах свидетельствует о наличии существенной приходной статьи в его территориальном балансе. Это может приводить к формированию в агроценозах и естественных ландшафтах локальных геохимических барьеров, снижению подвижности и миграционной способности биофильных микроэлементов и тяжелых металлов.

Концентрации всех рассмотренных выше потенциальных загрязнителей в почвах изученной территории с расстояния 4,5 км от основного источника становятся ниже существующих значений ПДК (ОДК) или фоновых. На более дальнем расстоянии – от 5,0 до 9,0 км – она уже близка показателям условного фона, что дает возможность определить последнее значение как границу импактной зоны ЗП ФМУ, несмотря на выявленных множественный характер источников воздействия на почвенный покров Московско-Окского промышленного кластера. По суммарному показателю загрязнения 88% ПП на территории объекта относятся к допустимой категории, 5 % – к умеренно опасной, 7 % – к опасной категории.

Почвы объекта исследования характеризуются слабокислой ($\text{pH}_{\text{сол}} = 5,0 \dots 5,5$) и близкой к нейтральной ($\text{pH}_{\text{сол}} = 5,5 \dots 6,0$) реакцией среды. Повышение концентрации F вод относительно условного фона отмечено на бóльшей части территории исследования (90% ПП). Среднее содержание Cl вод в верхнем (0—10 см) слое почвенного покрова составляет $21,1 \pm 1,2$ мг/кг и статистически значимо не отличается от фонового значения (19,9 мг/кг). Концентрации различных форм серы в верхнем слое почвенного покрова импактной зоны ЗП ФМУ изменяются в широких пределах: содержание S вал от 113 (0,7 ПДК) до 480 мг/кг (3,0 ПДК), S подв увеличивается с 6,3 мг/кг на агродерново-подзолистых почвах до 98 мг/кг на дерново-подзолистых почвах. Содержание валовых и подвижных форм серы в верхнем 0—10 см слое почвенного покрова при удалении от ОАО «ВМУ» не снижается на расстояние до 9 км, что обусловлено наличием значительного регионального воздействия и нескольких источников загрязнения.

По шкале, разработанной Н.Д. Ананьевой и Е.В. Благодатской (1996), состояние микробного сообщества почвы ПП 1.40 (расстояние 4,0 км от предприятия и 0,5 км от

«ОРО 2») классифицируется как средне нарушенное, в то время как остальная импактная территория ЗП ФМУ относится к категории слабо нарушенной. Сильного и катастрофического нарушения микробного сообщества нигде не обнаружено.

Полученные уравнения оценки силы комплексного влияния продуктов техногенеза на состояние почвенной биоты показывают, что на территорию оказывается многофакторное и разнонаправленное влияние, однако оно не приводит к сильному или катастрофическому нарушению функционирования микробного сообщества почвы. Микробное сообщество демонстрирует высокий уровень адаптации к условиям техногенного стресса. Это обуславливает возможность использования биологических показателей только в качестве дополнительных индикаторов степени и интенсивности техногенного воздействия на компоненты экосистем.

ВЫВОДЫ

1. Почвенный покров Московско-Окского промышленного кластера неоднороден, представлен различными типами почв: дерново-подзолистыми, агродерново-подзолистыми и аллювиальными, которые характеризуются средними и высокими значениями показателей потенциального плодородия, обладают удовлетворительными физико-химическими свойствами. Почвенный покров подвергается комплексному загрязнению, может содержать потенциальные поллютанты в концентрациях достоверно выше условного (локального) и регионального фона, значений ПДК и ОДК.
2. С расстояния 5,0 до 9,0 км от ОАО «ВМУ» содержание валовых и подвижных форм кадмия, свинца, цинка, меди, валовой стабильной формы стронция и водорастворимых форм фтора и хлора в верхнем 0—10 см слое почв постепенно приближается к значению показателей условного фона. Окружность с радиусом в 9 км от объекта — верхняя граница оценки его импактной зоны.
3. Повышенное содержание кальция в почвах: подвижного 0,9—11,7 г/кг и валового 2,1—31,7 г/кг – свидетельствует о наличии существенной приходной статьи в его территориальном балансе. Почвы варьируют в основном от слабокислых до нейтральных. В агроценозах и естественных ландшафтах формируются локальные геохимические барьеры вследствие пересечения (наложения) полей загрязнения производств химической и цементной промышленности.
4. Содержание валового стабильного стронция в верхнем 0—10 см слое почвенного покрова начинает достоверно убывать на расстоянии 6,0 км от границы ОАО «ВМУ» и составляет в среднем 30 мг/кг, что соответствует условному и региональному фону. Локальные пиковые концентрации в почве обуславливаются пылевой эмиссией с наполняемого отвала. По значению коэффициента Ca/Sr зон «экологического бедствия» не выявлено. На почвах, где вычисленное соотношение колеблется от 20 до 100, необходим контроль при кормопроизводстве в случае сельскохозяйственного использования земель.

5. Категории загрязнения импактной территории заводов минеральных удобрений оценивали по интегральному показателю Z_c . По его величине для семи загрязнителей 1—3-го классов опасности к допустимой категории загрязнения относятся 88 % пробных площадок, 5 % – к умеренно опасной, 7 % – к опасной категории.
6. В почвах большинства пробных площадок обнаружено превышение ПДК валовой серы (160,4–479,6 мг/кг; 100–300 % ПДК). При равном уровне техногенной нагрузки в аллювиальных почвах содержание серы валовой в 1,1—1,8 раза больше, серы подвижной в 2,0 раза больше, чем в агродерново-подзолистых. Аллювиальные почвы содержат в 1,4—1,7 раз больше общего фтора и до 2,5 раз меньше его водорастворимой формы, чем дерново-подзолистые. Условная доля водорастворимой формы фтора в его общем содержании достоверно зависит от типа почв: максимальна на агродерново-подзолистых почвах (19,0 %), меньше на дерново-подзолистых почвах (15,6 %) и минимальна на аллювиальных почвах (10,4 %).
7. Сильного и катастрофического нарушения микробного сообщества почвы нигде не обнаружено. Преимущественно импактная территория ОАО «ВМУ» относится к категории слабо нарушенной.
8. Использование математического моделирования и биологических показателей возможно для получения дополнительных индикаторов степени и интенсивности антропогенного воздействия на компоненты экосистем. Высокая концентрация подвижных форм фосфора, серы и цинка может увеличивать скорость оборота углерода в почве. Увеличение содержания подвижной формы кадмия и водорастворимых фторидов уменьшает микробную активность. Техногенное подщелачивание почвенного покрова снижает относительную долю микробного углерода в составе органического.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в агроландшафте. СПб.: Изд-во ПИЯФ РАН, 2008, 216 с.
2. Аммосова Я.М., Орлов Д.С. Садовникова Л.К. Охрана почв от химических загрязнений. М.: Изд-во МГУ, 1989, 96 с.
3. Ананьева Н.Д., Благодатская Е.В., Орлинский Д.Б., Мякшина Т.Н. Методические аспекты определения скорости субстрат-индуцированного дыхания почвенных микроорганизмов // Почвоведение. 1993. №. 11. С. 72–77.
4. Ананьева Н.Д., Благодатская Е.В., Демкина Т. С. Оценка устойчивости почвенных микробных комплексов к природным и антропогенным воздействиям // Почвоведение. 2002. №. 5. С. 580–587.
5. Ананьева Н.Д., Сусьян Е.А., Рыжова И.М., Бочарникова Е.О., Стольников Е.В. Углерод микробной биомассы и микробное продуцирование двуокиси углерода дерново-подзолистыми почвами постагрогенных биогеоценозов и коренных ельников южной тайги (Костромская область) // Почвоведение. 2009. №. 9. С. 1108–1116.
6. Ананьева Н.Д., Сусьян Е.А., Гавриленко Е.Г. Особенности определения углерода микробной биомассы почвы методом субстрат–индуцированного дыхания // Почвоведение. 2011. №11. С. 1327–1333.
7. Антонов И.С. Мониторинг фторидного состояния агроэкосистем в зоне деятельности Саяногорского алюминиевого завода. Абакан: Изд-во Хакас. гос. ун-та им. Н.Ф. Катанова, 2006, 142 с.
8. Аристархов А.Н. Оптимизация питания растений и применения удобрений в агроэкосистемах / А.Н. Аристархов. М.:ЦИНАО, 2000, 524 с.
9. Аристархов А.Н. Агрохимия серы. М.: ВНИИА, 2007, 272 с.
10. Безель В.С., Большаков В.Н., Воробейчик Е.Л. Популяционная экотоксикология. М: Наука, 1994. 80 с.
11. Безуглов В.Г., Гогмачадзе Г. Д. Минеральные удобрения и свойства почвы [электронный ресурс] / В.Г. Безуглов, Г.Д. Гогмачадзе // Электронный научно–производственный журнал Агроэкоинфо. 2009. №. 2. Режим доступа: http://agroecoinfo.narod.ru/journal/STATYI/2009/2/st_12.doc.
12. Беккер А.А. Резниченко Т.И. Влияние выбросов городов Московской области на загрязнение воздушного бассейна Московского региона // Материалы научно-

практической конференции «Экологические исследования в Москве и Московской области (6–7 апреля 1989 года). М.: ПИК ВИНТИ, 1989. С. 109–116

13. Битюкова В.Р. Сафронов С.Г. Методы оценки территориальной дифференциации экологической ситуации в городах и регионах России // Экология и промышленность России. 2014. №3. С.48–53.

14. Битюцкий Н. П. Микроэлементы и растение. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 1999, 232 с.

15. Благодатская Е.В., Ананьева Н.Д., Мякшина Т.Н. Характеристика состояния микробного сообщества почв по величине метаболического коэффициента // Почвоведение. 1995. № 2. С. 205–210.

16. Благодатская Е.В., Ананьева Н.Д. Оценка устойчивости микробных сообществ в процессе разложения поллютантов в почве // Почвоведение. 1996. №11. С.1341–1346.

17. Благодатский С. А., Благодатская Е. В. Динамика микробной биомассы и соотношение эукариотных и прокариотных микроорганизмов в серой лесной почве // Почвоведение. 1996. № 12. С.1485–1490

18. Буйволов Ю.А. Методика оценки жизненного состояния леса по сосне. М.: Экосистема, 1998, 25 с.

19. Бюллетень № 26 по вопросам воздухоохранной деятельности (IV квартал 2013 г.). СПб: Изд-во ОАО "НИИ Атмосфера", 2014, 30 с.

20. Вахрушева О.М., Канева А.В. Латеральное распределение тяжелых металлов и радионуклидов в почвах поймы р. Вятка вблизи Кирово-Чепецкого химического комбината // Экология и геологические изменения в окружающей среде северных регионов: Материалы доклады всероссийской конференции с международным участием (24 – 28 сентября 2012 года). Архангельск, 2012. С. 40–44

21. Виноградов А.П., Данилова В. В. Фтор в почвах СССР // ДАН СССР. 1948. Т. 7. С. 1150–1152.

22. Виноградов А. П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре // Геохимия. 1956. Т. 1. №. 6. С. 6–52.

23. Водяницкий Ю.Н. Изучение тяжелых металлов в почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 2005, 111 с.

24. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 2009, 95 с.

25. Водяницкий Ю.Н., Смагин. А.В., Яковлев А.С. Факторы изменчивости содержания подвижных форм тяжелых металлов в почве // Экологический вестник Северного Кавказа. 2016. №1. С.27–38.
26. Водяницкий Ю. Н. Оценка суммарной токсикологической загрязненности почв тяжелыми металлами и металлоидами // Агрохимия. 2017. № 2. С. 56–63.
27. Волгин Д.А. Фоновый уровень и содержание тяжелых металлов в почвенном покрове Московской области // Вестник МГОУ. Естественные науки. 2009. №. 3. С. 90–95.
28. Воробейчик Е.Л., Садыков О.Ф., Фарафонов М.Г. Экологическое нормирование техногенных загрязнений наземных экосистем (локальный уровень). Екатеринбург: Наука, 1994, 280 с.
29. Ворон В.П. Загрязнение серых лесных почв щелочными и щелочноземельными металлами в зоне загрязнения атмосферы выбросами цементной пыли // Лесоводство и агролесомелиорация. 1984. №. 68. С. 27–32.
30. Воробейчик Е.Л., Козлов М.В. Воздействие точечных источников эмиссии поллютантов на наземные экосистемы: методология исследований, экспериментальные схемы, распространенные ошибки // Экология. 2012. №. 2. С. 83–91.
31. Гавриленко Е.Г., Сусьян Е.А., Ананьева Н.Д., Макаров О.А. Пространственное варьирование содержания углерода микробной биомассы и микробного дыхания почв южного Подмосковья //Почвоведение. 2011. № 10. С. 1231–1245.
32. Гузев В.С., Левин С.В. Перспективы эколого-микробиологической экспертизы состояния почв при антропогенных воздействиях // Почвоведение. 1991. №9. С.50–62
33. Георгиевский В.И., Анненков Б. Н., Самохин В. Т. Минеральное питание животных. М.: Колос, 1970, 471 с.
34. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. М.: Высшая школа, 1988, 324 с.
35. ГН 2.1.5.1315–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно–питьевого и культурно–бытового водопользования. М.: Минздрав России, 2003, 10 с.
36. ГН 2.1.7.2041–06 Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве М.: Минздрав России, 2006, 3 с.

37. ГН 2.1.7.2511–09. Гигиенические нормативы. Ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве. М.: Минздрав России, 2009, 3 с.
38. ГН 2.1.5.1315–03. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в воде водных объектов хозяйственно-питьевого и культурно-бытового водопользования. М.: Минздрав России, 2003, 7 с.
39. Годовой отчет открытого акционерного общества «Воскресенские минеральные удобрения» за 2012 год. Воскресенск: 2013, 49 с. Режим доступа: <http://www.vmu.ru>.
40. Гольдшмит В.М. Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах // Геохимия редких элементов. М.–Л.: ГОНТИ НКТП СССР, 1930. С. 215–242.
41. ГОСТ 17.4.01–83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. М.: Изд-во стандартов, 1983, 4 с.
42. ГОСТ 17.4.4.01–84 Охрана природы. Почвы. Методы определения емкости катионного обмена– М.: Изд-во стандартов, 1984, 6 с.
43. ГОСТ 22261–94. Средства измерений электрических и магнитных величин. Общие технические условия. М.: Изд-во стандартов, 1994, 6 с.
44. ГОСТ 25916–83. Ресурсы материалы вторичные. Термины и определения. М.: Изд-во стандартов, 1983, 4 с.
45. ГОСТ 26207–91. Определение подвижных соединений фосфора и калия по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО. М.: Изд-во стандартов, 1991, 7 с.
46. ГОСТ 26212–91 Почвы. Определение гидролитической кислотности по методу Каппена в модификации ЦИНАО. М.: Изд-во стандартов, 1991, 7 с.
47. ГОСТ 26213–91. Почвы. Методы определения органического вещества. М.: Изд-во стандартов, 1991, 8 с.
48. ГОСТ 26423–85. Почвы. Методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки. вещества М.: Изд-во стандартов, 1991, 8 с.
49. ГОСТ 26425–85. Почвы. Методы определения иона хлорида в водной вытяжке. М.: Изд-во стандартов, 1985, 9 с.
50. ГОСТ 26487–85. Почвы. Определение обменного кальция и обменного (подвижного) магния методами ЦИНАО. М.: Изд-во стандартов, 1985, 7 с.

51. ГОСТ 26490–85. Почвы. Определение подвижной серы по методу ЦИНАО. М.: Изд-во стандартов, 1985, 4 с.
52. ГОСТ 26951–86. Почвы. Определение нитратов ионометрическим методом. М.: Изд-во стандартов, 1986, 10 с.
53. ГОСТ 30772–2001. Ресурсосбережение. Обращение с отходами. Термины и определения. Минск: Межгосударственный совет по стандартизации, метрологии и сертификации, 2001, 13 с.
54. Гринвуд П., Эрншо А. Химия элементов. М.: Бином, 2008, 670 с.
55. Гришко В.Н. Активность амидогидролитических ферментов в почвах, загрязненных соединениями фтора // Грунтознавство. 2009. Т. 10. № 1–2. С. 122.
56. Гусев А. П. Первичная сукцессия на отвалах фосфогипса (Гомельский химический завод, Белоруссия) // Экология. 2006. №. 3. С. 232–235.
57. Дабахов М.В., Дабахова Е.В., Титова В.И. Экотоксикология и проблемы нормирования / Нижегородская гос. с.–х. академия. Н. Новгород: Изд-во ВВАГС, 2005, 165 с.
58. Джугарян О.А., Торосян Н.С. Фитоиндикация и биомониторинг загрязнений промышленных территорий Армении // Экология речных бассейнов: Труды 6–й Междунар. науч.–практ. конф. / Под общ. ред. проф. Т.А. Трифиновой; Владим. гос. ун–т. им. А.Г. и Н.Г. Столетовых, Владимир, 2011. С. 220–223
59. Дмитриев Е. А. Математическая статистика в почвоведении. М.: Изд-во МГУ, 1995, 320 с.
60. Добровольская Д.С., Юнусов Х.Б. Экологические проблемы Воскресенского района // Экологические проблемы Московской области. Сб. науч. трудов / Отв. ред. О.В. Хорошева. М. Изд-во МГОУ, 2013. С. 78–83
61. Добровольский В.В. География микроэлементов, глобальное рассеяние. Мысль, 1983, 272 с.
62. Добровольский В.В. Основы биогеохимии. М.: Издательский центр «Академия», 2003, 400 с.
63. Добровольский Г.В., Никитин Е.Д. Экология почв. Учение об экологических функциях почв: М.: Изд-во Моск. ун-та, 2012, 412 с.
64. Доклад «О состоянии окружающей среды в городе Москве в 2015 году». М.: НИИ-Природа, 2016. 371 с.

65. Евдокимова Г.А. Микробиологическая активность почв при загрязнении тяжелыми металлами // Почвоведение. 1982. № 6. С. 125–132.
66. Егоров В.С. Поступление Cu, Zn и Mn в растения ячменя и пшеницы на дерново-подзолистой почве с разным содержанием фосфора // Тяжелые металлы и радионуклиды в экосистемах. М.: 1994. С. 124–130.
67. Ерусалимский В.И. Костенчук Н.А., Лепнева О.М., Титов А.А. «К вопросу о лесопригодности почвогрунтов отвалов открытых разработок фосфоритов в Московской области» // Материалы научно–практической конференции «Экологические исследования в Москве и Московской области (6–7 апреля 1989 года). М.: ПИК ВИНТИ, 1989. С. 190–196
68. Зырин Н. Г. Распределение и варьирование содержания микроэлементов в почвах Русской равнины // Почвоведение. 1968. Т. 7. С. 77–90.
69. Зырин Н.Г. Малахова С.Г. Стасюк Н.В. Импактное загрязнение почв металлами и фторидами. С-Пб.: Гидрометеиздат, 1986, 163 с.
70. Иванов В.В., Буренков Э.К. Экологическая геохимия элементов. Справочник. в 6 кн. М.: Недра, 1994.
71. Ивочкина М.А. Изучение формирования свойств техногенных отложений в отвалах фосфогипса при переработке исходного сырья различных месторождений [Электронный ресурс] / М.А. Ивочкина // Электронный научный журнал «Инженерный вестник Дона» 2013. №1. Режим доступа: http://www.ivdon.ru/uploads/article/doc/IVD_54_ivochkina.doc_1535.doc.
72. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва — растение. Новосибирск: Наука. Сиб. отд–ние, 1991, 151 с.
73. Ильина Т.В., Рыдкий С.Г., Яновская В.Г. Поступление стабильного стронция в растения в зависимости от некоторых элементов питания // Агрохимия. № 2. 1966. С. 18–26.
74. Информационный выпуск «О состоянии природных ресурсов и окружающей среды Московской области в 2011 году» / под ред. Воронцова М.Я., Гильденскиольда С.Р., Красикова А.Л. Красногорск: 2012, 177 с.
75. Информационный выпуск «О состоянии природных ресурсов и окружающей среды Московской области в 2012 году» / под ред. Воронцова М.Я., Гильденскиольда С.Р., Красикова А.Л. Красногорск: 2013, 160 с.

76. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989, 439 с.
77. Казеев К.Ш., Колесников С.И., Вальков В.Ф. Биологическая диагностика и индикация почв: методология и методы исследований. Ростов-на-Дону: Изд-во РГУ, 2003, 216 с.
78. Каменев Г.А., Минеев Д.А. Новые хибинские апатитовые месторождения. М.: Недра, 1982. 182 с.
79. Каниськин М.А. Экологическая оценка почв и почвогрунтов, подверженных воздействию фосфогипса. Дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08 / Каниськин Максим Александрович. М.: 2011, 130 с.
80. Касьянова Е.В., Ананьева Н.Д., Благодатская Е.В., Орлинский Д.Б. Эколого-микробиологический мониторинг почв в окрестностях химического комбината // Почвоведение. 1995. № 5. С. 626–633.
81. Классификация и диагностика почв России /Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И. Смоленск: Ойкумена, 2004, 342 с.
82. Книжников В.А. Влияние фтора, поступающего с питьевой водой, на уровень накопления стронция в организме человека // Гигиена и санитария. Медицина. 1967. № 7. С. 9–45.
83. Ковальский В.В. Геохимическая экология. М.: Наука, 1974, 299 с.
84. Ковальский В.В. Геохимическая экология основа системы бигеохимического районирования //Труды биогеохим. лаб. 1978. Т. 15. С. 3–21.
85. Ковда В. А. Биосфера и почвенный покров // Современные задачи и проблемы биогеохимии: Труды биогеохим. лаб. 1979. С. 46–54.
86. Козлов М.В., Воробейчик Е.Л. Воздействие точечных источников эмиссии поллютантов на наземные экосистемы: представление результатов в публикациях // Экология. 2012. № 4. С. 243–251.
87. Козлов М.В. Осторожно — некорректные подходы к анализу данных, или об использовании непараметрических методов в ботанических исследованиях: рецензия / М.В. Козлов, Е.Л. Воробейчик // Ботанический журнал. 2012. Т. 97, № 3. С. 402–410.
88. Комплексная химическая характеристика почв Нечерноземья / Под ред. Д.С. Орлова. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1967. 180 с.

89. Корзухина Л.Б. Топкинский цементный завод, 45 лет. Кемерово: ООО «Компания Лико», 2010, 64 с.
90. Копчик Г. Н., Макаров М. И., Кисилева В. В. Принципы и методы оценки устойчивости почв к кислотным выпадениям. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1998. С. 96.
91. Коугия М.В. Цементное производство и тяжёлые металлы // Цемент. 2000. №3. С.30–33.
92. Кочетков С.П. Комплексная переработка природных фосфатов – стратегически важное и экологически безопасное направление в основной химии // Экологические проблемы Московской области. Сб. научных трудов. / Отв. ред. О.В. Хорошева. М. Изд-во МГОУ, 2013. С. 129–134
93. Кремленкова Н. Т., Гапонюк Э. И. Принципы дифференциации почв по устойчивости к воздействию фторидов. Л.: Гидрометеиздат, 1983. С. 243–255.
94. Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия / Н.Г. Рыбальский, В.Н. Кузьмич, Н.П. Морозов. М.: МПР РФ, 1992. 50 с.
95. Кузьмина Э.М. Стоматологическая заболеваемость населения России. М.: Медицина, 1999, 227 с
96. Кук Д.У. Система удобрения для получения максимальных урожаев. М.: Колос, 1975, 416 с.
97. Куликов А.И., Челпанов Г.У. Изменение физико-химических и агрохимических свойств каштановых почв в связи с внесением цементной пыли // Агрохимия. 1999. №. 2. С. 20–25
98. Курганова Е.В. Плодородие и продуктивность почв Московской области. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2002, 320 с.
99. Курганова И.Н. Эмиссия и баланс диоксида углерода в наземных экосистемах России. Дис. ... д-ра биол. наук: 03.00.27, 03.00.16 / Курганова Ирина Николаевна. Пущино: 2010. 401 с.
100. Лесобиологическая рекультивация полигонов складирования фосфогипса / А.А. Мартынюк, В.Н. Кураев, Л.Л. Коженков. М.: ВНИИЛМ, 2006. 132 с.
101. Литвинович А.В. и др. Миграционная способность стабильного стронция в дерново-подзолистых почвах северо-запада России (по данным модельных экспериментов) // Почвоведение. 2008. №. 5. С. 568–575

102. Литвинович А.В., Павлова О.Ю. Фтор в системе почва–растение при применении в сельском хозяйстве средств химизации и загрязнении объектов природной среды техногенными выбросами //Агрохимия. 2002. №. 2. С. 66–76.
103. Литвинович А.В., Павлова О.Ю., Лаврищев А.В. Миграция фтора в почвах различных природно–климатических областей // Агрохимия. 1999. №. 6. С. 74–81
104. Личко В.И. Ферментативная активность почв как индикатор экологического состояния почв. Автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.27 / Личко Валентина Ивановна. Пущино: 1998, 18 с.
105. Ловкова М. Я., Бузук Г. Н. Лекарственные растения–концентраторы и сверхконцентраторы меди и ее роль в метаболизме этих видов // Прикладная биохимия и микробиология. 2011. Т. 47. №. 2. С. 209–216.
106. Любимова И.Н., Борисочкина Т.И. Влияние потенциально–опасных химических элементов, содержащихся в фосфогипсе, на окружающую среду. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 2007, 46 с.
107. Гришина Л. А., Макаров М. И., Костенко А. В. и др. Влияние атмосферного загрязнения на свойства почв. М.:Изд-во Моск. ун-та Москва, 1990. С. 204.
108. Мамаев К.А., Миторофанов А.М. Основы агрохимии и применение ядохимикатов. М.: Высшая школа, 1975, 168 с.
109. Мамихин С.В., Кулигина Е.А., Хомяков Д.М. Компьютеризация исследований в экологии, почвоведении и агрохимии. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2005, 100 с.
110. Мартынюк А. А., Кураев В. Н. Использование органических отходов в лесном хозяйстве. Пушкино: ВНИИЛМ, 2012, 126 с.
111. Мартынюк, А. А. Способ облесения отвалов промышленных отходов: пат. 2186474 / А. А. Мартынюк, Л. Л. Коженков, В. Н. Кураев. М.: Гос. Реестр изобретений РФ, 2002.
112. Марчик Т. П., Головатый С. Е. Ферментативная активность как интегральный показатель в системе оценки состояния и плодородия дерново–карбонатных почв // Экологический вестник. 2011. № 4. С. 97–106.
113. Мелецис В. П. Изменение структуры доминирования и плотности ногохвосток при загрязнении почвы цементной пылью // Фауна и экология беспозвоночных Латвийской ССР. Рига: Изд-во Латв. ун-та. 1980. С. 69–85.

114. Методика выполнения измерений массовой доли элементов в твёрдых минеральных объектах методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent ICP–MS 7500. М.: 2009, 30 с.
115. Методические указания по определению содержания подвижного фтора в почвах ионометрическим методом. М.: Минсельхоз России, 1993, 7 с.
116. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. М.: ЦИНАО, 1992, 12 с.
117. Механтьева Л.Е. Профилактика негативного воздействия производства минеральных удобрений на окружающую среду и здоровье населения. Автореф. дис. ... док-ра. мед. наук: 14.00.07 / Механтьева Людмила Евгеньевна. Мытищи: 2008, 52 с.
118. Мизерницкий Ю.Л. Актуальные проблемы педиатрической пульмонологии / Пульмонология детского возраста: проблемы и решения / под ред. Ю.Л. Мизерницкого и А.Д. Царегородцева. Выпуск 11. М.: ИД «Медпрактика–М», 2011. С. 55–71.
119. Минеев В.Г. Агрохимия М: Изд-во МГУ, Изд-во «КолосС», 2004, 720 с.
120. Миненко А.К. Изменение биологической активности дерново-подзолистых почв при их окультуривании [электронный ресурс] / А.К. Миненко //Электронный журнал Агроэкоинфо. 2009. №2. Режим доступа: http://agroecoinfo.narod.ru/journal/STATYI/2009/2/st_17.doc.
121. Михайлова Т. А., Шергина О. В., Бережная Н. С. Биогеохимическое перераспределение техногенной серы в урбоэкосистеме // Химия в интересах устойчивого развития. 2007. №. 3. С. 351–358
122. Мотузова Г. В. Уровни и природа варьирования содержаний микроэлементов в почвах лесных биогеоценозов // Пробл. экол. мониторинга и моделир. экосистем. Вып. 1992. Т. 14. С. 57–68.
123. Мотузова Г.В., Безуглова О.С. Экологический мониторинг почв. М.: Академический Проект; Гаудеамус, 2007, 237 с.
124. Мотузова Г.В., Карпова Е.А. Химическое загрязнение биосферы и его экологические последствия. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2013, 304 с.
125. Муха В. Д. Естественно–антропогенная эволюция почв (общие закономерности и зональные особенности). М.: КолосС, 2004, 271 с.

126. Никифоров Б., Агирова М, Младенова С., Калпазанов Й. Накопление тяжелых металлов в организме кроликов, находящихся в районе загрязнения атмосферного воздуха выбросами цементного производства. //Гигиена и санитария. 1979. №4. С 58–62.
127. Николаевский В.С. Биологические основы газоустойчивости растений. М.: Наука, 1979, 275 с.
128. Опекунова М. Г. Оценка экологического состояния почв в районе воздействия горнорудных предприятий Южного Урала / М. Г. Опекунова // Ресурсный потенциал почв – основа продовольственной и экологической безопасности России. С-Пб.: 2011. – С. 440-442.
129. Орлов Д. С, Мотузова Г.В., Малинина М.С. Методические указания по обработке и интерпретации результатов химического анализа почв. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1986, 109 с.
130. Орлов Д.С., Воробьева Л.А., Мотузова Г.В. Почвенно–химические условия ограничивающие показатели химического состояния почв при загрязнении. Л.: Гидрометеиздат, 1983. С.243–245.
131. Орлов, Д.С. Химия почв. М.: Высш. шк. 2005, 558 с.
132. Осипов А. И. Перспективы научных исследований по химической мелиорации почв // Здоровье–основа человеческого потенциала. 2015. Т. 10. №. 2. С. 857—867.
133. Отчет о результатах функционирования системы экологического менеджмента (СЭМ) за 2005–2006 г на ОАО «Воскресенские минеральные удобрения». Воскресенск: 2006, 36 с. Заглавие с экрана. Режим доступа: <http://www.vmu.ru>.
134. Официальный сайт ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» [Электронный ресурс] // Воскресенск: 2011–2017. Заглавие с экрана. Режим доступа: <http://www.vmu.ru>.
135. Официальный сайт ОАО «Лафарж–Цемент» [Электронный ресурс] // Москва: 2011–2017. Заглавие с экрана. Режим доступа: <http://www.lafarge.ru>.
136. Официальный сайт УХК «Уралхим» [Электронный ресурс] // Москва: 2007–2017. Заглавие с экрана. Режим доступа: <http://www.uralchem.ru>.
137. Оценка экологического состояния почвенно-земельных ресурсов и окружающей природной среды Московской области / Под общей редакцией академика РАН Г.В. Добровольского, члена-корреспондента РАН С.А. Шобы. М.: Изд-во Моск. ун-та, 2000, 221 с.

138. Очерет Н. П., Лиськова И. П., Бородкина О. В. Влияние антропогенных факторов на экологическое состояние почв и качество окружающей среды республики Адыгея // Современные наукоемкие технологии. 2007. №. 4. С. 31–35.
139. Пасика К. А. Исследование влияния выбросов цементной пыли на рост и развитие растений // Успехи современного естествознания. 2004. №. 11. С. 45–46
140. Пейве Я.В. Биохимия почв. М.: Изд-во с.-х. литературы. 1961. 422 с.
141. Пейве Я.В. Руководство по применению микроудобрений. М.: Изд-во с.-х. литературы, журналов и плакатов, 1963, 224 с.
142. Перельман А. И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972, 287 с.
143. Петербургский А.В. Агрохимия и система удобрения. М.: Колос, 1967, 423 с.
144. Петренко Д.В. Влияние производства фосфорных удобрений на содержание стронция в ландшафтах. Дис. ... канд. биол. наук: 03.02.08 / Петренко Дмитрий Владимирович. М.: 2014, 159 с.
145. Полякова И. В. Оценка риска комбинированного воздействия при употреблении воды, содержащей стабильный и радиоактивный стронций и фтор // Ядерное будущее: технологии, безопасность и экология: сборник тезисов докладов / Отв. редактор Д.Н. Давыдова. М.: НИЯУ МИФИ, 2009. С. 42–45
146. Понасенков А. «Зелёная» работа. / А.Понасенков // Куйбышевец. № 20 (4484). 7 июля 2013 г. С. 5–6.
147. Порядок определения размеров ущерба от загрязнения земель химическими веществами (утв. Роскомземом 10 ноября 1993г. и Минприроды РФ 18 ноября 1993г.). М.: 1993, 30 с.
148. Почвы Московской области и их использование / Коллектив авторов. В 2-х томах. Т.1. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 2002, 500 с.
149. Практикум по агрохимии: Учеб. пособие. 2-е изд., перераб. и доп. / Под ред. академика РАСХН В.Г. Минеева. М.: Изд-во МГУ, 2001, 689 с.
150. Прокошев В.В. Неугодова О.В. Смирнов Ю.А. Государева З.И. Магниевые удобрения в интенсивном земледелии. М.: ВНИИТЭАгропром, 1987. 53 с.
151. Протасова Н.А., Щербаков А.П. Микроэлементы (Cr, V, Ni, Mn, Zn, Cu, Co, Ti, Zr, Ga, Be, Ba, Sr, B, I, Mo) в черноземах и серых лесных почвах Центрального Черноземья. Воронеж: Изд-во Воронеж. гос. ун-та, 2003, 367 с.

152. Пуховский А. В., Игнатов В. Г., Пуховская Т. Ю., Темников В. Н. Стронций в фосфоритной муке // Материалы международной научно–практической конференции "Роль мелиорации в обеспечении продовольственной и экологической безопасности России" / Моск. гос. ун–т природообустройства Москва : [s. n.], 2009. С. 296–302.
153. Пуховский А. В. О проблеме загрязнения стронцием при известковании почв конверсионным мелом // Плодородие: научно-практ. журнал для ученых, специалистов и практиков. 2010. С. 51–52.
154. Распоряжение мэра от 27.07.1999 N 801–рм об утверждении методики исчисления размера ущерба, вызываемого захламливанием, загрязнением и деградацией земель на территории Москвы Введ. 21.07.1999.
155. Распоряжение Правительства РФ от 08.07.2015 N 1316-р <Об утверждении перечня загрязняющих веществ, в отношении которых применяются меры государственного регулирования в области охраны окружающей среды>
156. Результаты замеров запыленности атмосферного воздуха в санитарно–защитной зоне филиал ОАО «Лафарж Цемент (Воскресенскцемент)» за август 2013г. [Электронный ресурс] Воскресенск: 2013. Заглавие с экрана. Режим доступа: <http://www.lafarge.ru/08.13.pdf>.
157. Россия производит свыше 10% мирового выпуска минеральных удобрений [Электронный ресурс] М.: 2013. Заглавие с экрана. Режим доступа: <http://www.himonline.ru>.
158. Федеральная служба государственной статистики. [Электронный ресурс]: М.: 1999—2016. Заглавие с экрана. Режим доступа: <http://www.gks.ru>.
159. Рудакова Р.П., Букин Л.Л., Гаврилов В.И. Статистика. 2–е изд. СПб.: Питер, 2007, 288 с.
160. Руководство по санитарно-химическому исследованию почвы. Методика определения фтора (водорастворимые подвижные формы) в почве. М.: ГК СЭН России, 1993. 10 с.
161. Саэт Ю.Е. и др. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
162. Самкаева Л.Т. и др. Изучение аккумуляции тяжелых металлов растениями // Биотехнология. 2001. № 1. С. 54.
163. Самойлова Т.С. Микрофлора и активность биохимических процессов в почвах, загрязненных тяжелыми металлами (обзор) // С.–х. биология. 1985. № 9. С. 13–22.

164. Самонов А.Е., Ваньшин Ю.В. О некоторых проблемах, связанных с переработкой апатитов //Южно-российский вестник геологии, географии и глобальной энергии. 2007. №2 С. 7 –9.
165. СанПиН 42–128–4433–87. Санитарные нормы допустимых концентраций химических веществ в почве. М.: Минздрав СССР, 1987, 27 с.
166. СанПиН 4266–87. Методические указания по оценке степени опасности загрязнения почвы химическими веществами М.: Минздрав СССР, 1987, 21 с.
167. СанПиН 2.1.7.1287–03 (с изменениями от 25 апреля 2007 г.) Санитарно-эпидемиологические требования к качеству почвы. М.: Министерство здравоохранения РФ, 2003, 26 с.
168. СНиП 2.01.01 –82. Строительная климатология и геофизика. М., Строиздат, 1982, 20 с.
169. Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе. Изд. 2–е, испр. и доп. Тула: Гриф и К, 2012, 124 с.
170. Сорокина Е.П., Борисенко И.Л. Эколого–геохимическая оценка состояния окружающей среды городов Московской области по техногенным аномалиям в почвах //Материалы научно–практической конференции «Экологические исследования в Москве и Московской области (6–7 апреля 1989 года). М.: ПИК ВИНТИ, 1989. С. 162–175
171. Соселия А.М., Муртазина С.Г. Биологическая активность почвы как показатель эффективности применения минеральных удобрений в севообороте //Проблемы и перспективы аграрной науки в России (посвящается 135–летию со дня рождения А.И. Стебута. Сборник докладов Всероссийской научно-практ. конф. молодых учёных и специалистов, ГНУ НИИСХ Юго-Востока Россельхозакадемии, 14–16 марта 2012 г. 2012. С. 266–271.
172. Степанов А.Л. Микробная трансформация парниковых газов в почвах. М.: ГЕОС, 2011, 192с.
173. Степанов А.Л., Лысак Л.В. Методы газовой хроматографии в почвенной микробиологии. Учебно-методическое пособие М.: МАКС Пресс, 2002, 88 с.
174. Сычев В.Г., Алиев А.М., Кирпичников Н.А., Ваулина Г.И., Шафран С.А., Самойлов Л.Н., Кирсанов Г.А. Научные основы применения средств химизации при

возделывании озимой пшеницы на дерново-подзолистых почвах Центрального Нечерноземья России. М.: ВНИИА, 2014, 44 с.

175. Танделов Ю.П. Фтор в биоценозах Красноярского края // Химия в сельском хозяйстве. 1997. № 1. С. 29–31.

176. Танделов, Ю.П. Фтор в системе почва–растение. 2–е изд., перераб. и доп. / Ю.П. Танделов; под ред. акад. РАСХН В.Г. Минеева. Красноярск, 2012, 146 с.

177. Теория и практика химического анализа почв / Под редакцией Л.А. Воробьевой. М: ГЕОС, 2006, 400 с.

178. Томина Т.К. Снижение влияния фторидного загрязнения на свойства темно-каштановой почвы в предгорной зоне // Вермикомпостирование и вермикультивирование как основа экологического земледелия в XXI веке: достижения, проблемы, перспективы»: сб. научн. тр. /ред. Кол.: С.Л. Максимова и др. Минск, 2013, 250 с.

179. Трунов И.А., Дубовик В.А., Юмашев Н.П., Карташов В.П. Агроэкологическое состояние почв Тамбовской области и задачи стабилизации их плодородия //Современные проблемы отрасли растениеводства и их практические решения: Материалы научно-практ. конф. 23 марта 2007 г. /Под ред. Бабица Н.Н., Пугачева Г.Н. Мичуринск: Изд-во МичГАУ, 2007. С. 39–49.

180. Федеральный закон от 10.01.2002 N 7-ФЗ (ред. от 29.12.2015) "Об охране окружающей среды"

181. Фториды Руководство по санитарно-химическому исследованию почвы. Методика определения фтора (водорастворимые подвижные формы) в почве. ГК СЭН России., М.: 1993, 96 с.

182. Хакимов Б.В. Моделирование корреляционных зависимостей сплайнами на примерах в геологии и экологии. СПб.: Издательский Дом «Нева», 2003. 144 с

183. Халяпина Е.В., Юнусов Х.Б. Экологически обусловленные изменения здоровья населения Московской области // Экологические проблемы Московской области. Сб. научных трудов. /Отв. ред. О.В.Хорошева. М. Изд-во МГОУ, 2013. С. 175–180.

184. Химическое производство: тенденции и прогнозы. Итоги 2012 года / Аналитический бюллетень «РИА Рейтинг». 2013. №9. С. 7–10

185. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах /Под ред. Н.Г. Зырина и Л.К. Садовниковой М.: Изд–во Моск. ун–та, 1985, 208 с.

186. Хоботова Э. Б. и др. Определение химического и дисперсного составов цементной пыли // Научн.–техн. сб. Коммунальное хозяйство городов. 2004. №. 60. С. 119–123.
187. Хомяков Д. М. Изменение кислотности природной среды и известкование почв в регионах с гумидным климатом // Агрохимия. 2000. № 3. С. 90–100.
188. Хомяков Д.М., Левин Б. Эколого-экономические вопросы производства и потребления минеральных удобрений в России // Экология и промышленность России. 2005. № 1. С. 30–34.
189. Шелепова О. В., Потатуева Ю. А. Агроэкологическое значение фтора // Агрохимия. 2003. №. 9. С. 78–87.
190. Шергина О. В., Калугина О. В., Полякова М. С. Биогеохимическое изменение кислотности среды в условиях техногенного воздействия. // Современные проблемы геохимии: Материалы конференции молодых ученых (Иркутск, 23–28 сентября 2013 г.). Иркутск: Изд-во Института географии им. В.Б. Сочавы СО РАН, 2013. С. 129–131
191. Эвенчик С. Д., Новиков А. А. Фосфогипс и его использование //М.: Химия. 1990. 222 с.
192. Яковлев А. С., Евдокимова М. В. Экологическое нормирование почв и управление их качеством // Почвоведение. 2011. № 5. С. 582-596.
193. Al Attar L. et al. Radiological impacts of phosphogypsum //Journal of environmental management. 2011. V. 92. No 9. P. 2151–2158.
194. Anderson J.P.E, Domsch K.H. A physiological method for the quantitative measurement of microbial biomass in soils // Soil Biol. Biochem. 1978. V. 10. No 3. P. 215–221.
195. Aoun M. et al. Releases of phosphate fertilizer industry in the surrounding environment: Investigation on heavy metals and polonium–210 in soil // Journal of Environmental Sciences. 2010. V. 22. No. 9. P. 1387–1397.
196. Arnesen A. K. M. Availability of fluoride to plants grown in contaminated soils //Plant and soil. 1997. V. 191. No. 1. P. 13–25.
197. Atanassov I. New Bulgarian Soil Pollution Standards // Soil Chemical Pollution, Risk Assessment, Remediation and Security. Springer Netherlands, 2008. P. 129–138
198. Bituh T. et al. Radioactive contamination in Croatia by phosphate fertilizer production //Journal of hazardous materials. 2009. T. 162. No. 2. P. 1199–1203.

199. Blume E., Bischoff M., Reichert J.M., Moorman T., Konopka A., Turco R.F. Surface and subsurface microbial biomass, community structure and metabolic activity as a function of soil depth and season // *Applied Soil Ecology*. 2002. V. 20. No 3. P. 171–181.
200. Bowen H.J.M. *Environmental chemistry of the elements*. London: Academic Press, 1979. 333 p.
201. Breland, T. A., Eltun R. Soil microbial biomass and mineralization of carbon and nitrogen in ecological, integrated and conventional forage and arable cropping system. // *Biology and Fertility of Soils*. 1999. V. 30. P. 193–201.
202. Brookes, P. C. The use of microbial parameters in monitoring soil pollution by heavy metals // *Biology and Fertility of Soils*. 1995. V. 19. P. 269–279.
203. Bucher J. R. et al. Results and conclusions of the National Toxicology Program's rodent carcinogenicity studies with sodium fluoride // *International Journal of Cancer*. 1991. V. 48. No. 5. P. 733–737.
204. Cape J. N., Fowler D., Davison A. Ecological effects of sulfur dioxide, fluorides, and minor air pollutants: recent trends and research needs // *Environment International*. 2003. V. 29. No. 2. P. 201–211.
205. Clarke A. L., Graham E. R. Zinc diffusion and distribution coefficients in soil as affected by soil texture, zinc concentration and pH // *Soil Science*. 1968. V. 105. No. 6. P. 409–418.
206. Conklin D. W. Barriers to technological change in the USSR: A study of chemical fertilizers // *Europe-Asia Studies*. 1969. V. 20. No. 3. P. 353–365.
207. El Samad O. et al. Investigation of the radiological impact on the coastal environment surrounding a fertilizer plant // *Journal of environmental radioactivity*. 2014. V. 133. P. 69–74.
208. Fornasiero R. Phytotoxic effects of fluorides // *Plant Science* 2001. No 161. P. 979–985.
209. Franzaring J. et al. Environmental monitoring of fluoride emissions using precipitation, dust, plant and soil samples // *Environmental Pollution*. 2006. V. 144. No. 1. P. 158–165.
210. Freni S. C., Gaylor D. W. International trends in the incidence of bone cancer are not related to drinking water fluoridation // *Cancer*. 1992. V. 70. No. 3. P. 611–618.
211. *Guidelines for soil description* Fourth edition. FAO, Rome, 2006. 98 p.
212. Hassink, J. Effect of soil texture on the size of the microbial biomass and on the amount of C and C mineralized per unit of microbial biomass in Dutch grassland soils // *Soil Biology and Biochemistry*. 1994. V.26. P. 1573–1581.

213. Held M., Baldwin I. T. Soil degradation slows growth and inhibits jasmonate-induced resistance in *Artemisia vulgaris* // *Ecological Applications*. 2005. V. 15. No. 5. P. 1689–1700.
214. ISO 14240–1. Soil Quality Determination of Soil Microbial Biomass. Part 1: Substrate-induced respiration Method. Geneva: international organization for Standardization, 1997, 4 p.
215. ISO/DIS 16072. Soil Quality laboratory Methods for Determination of Microbial Soil respiration. Geneva: international organization for Standardization, 2002, 19 c.
216. Jenkinson D.S., Brookes P.S., Powlson D.S. Measuring soil microbial biomass // *Soil Biology & Biochemistry*. 2004. V.36. P.5–7
217. Kassir L. N., Lartiges B., Ouaini N. Effects of fertilizer industry emissions on local soil contamination: a case study of a phosphate plant on the east Mediterranean coast // *Environmental technology*. 2012. V. 33. No. 8. P. 873–885.
218. Kauranen P. Fluoride deposition in snow in the surroundings of a mixed fertilizer factory // *Chemosphere*. 1978. V. 7. No. 6. P. 537–547.
219. Kinnunen H. et al. Fluoride in birch leaves, ground vegetation, litter and humus in the surroundings of a fertilizer plant and apatite mine in Siilinjärvi, eastern Finland // *Boreal environment research*. 2003. V. 8. No. 2. P. 185–192.
220. Klok A. Contents of arsenic, cadmium, chromium, fluorine, lead, mercury and nickel in plants grown on contaminated soil // Geneva: UN–ECE Symposium. 1979. 192 p.
221. Kobes S. Das Bundes–Bodenschutzgesetz // *Neue Zeitschrift für Verwaltungsrecht*. 1998. V. 8. P. 786–797.
222. Liteplo R., Howe P. Environmental Health Criteria 227: fluorides. 2002. Geneva: World Health Organization (WHO), 2002, 268 p.
223. MacLean D. C., Schneider R. E. Effects of gaseous hydrogen fluoride on the yield of field-grown wheat // *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*. 1981. V. 24. No. 1. P. 39–44.
224. McLaughlin M.J., Tiller K.G., Naidu R. & Stevens D.P. Review: the behavior and environmental impact of contaminants in fertilizers // *Aust J Soil Res*. 1996. N 34. P. 1–54.
225. Mills C.F. Dietary interactions involving the trace elements // *Annual review of nutrition*. 1985. V. 5. No. 1. P. 173–193.
226. Mirlean N., Roisenberg A. Fluoride distribution in the environment along the gradient of a phosphate-fertilizer production emission (southern Brazil) // *Environmental geochemistry and health*. 2007. V. 29. No. 3. P. 179–187.

227. Mirlean N., Roisenberg A. The effect of emissions of fertilizer production on the environment contamination by cadmium and arsenic in southern Brazil // *Environmental Pollution*. 2006. V. 143. No. 2. P. 335–340.
228. Moen J. E. T., Brugman W. J. K. Soil protection programmes and strategies in other community member states: examples from The Netherlands // *Scientific basis for Soil Protection in the European Community*. Springer Netherlands, 1987. P. 429–436.
229. Mourad N. M. et al. Radioactivity and fluoride contamination derived from a phosphate fertilizer plant in Egypt // *Applied Radiation and Isotopes*. 2009. V. 67. No. 7. P. 1259–1268.
230. Moore, J. M., Klose S., Tabatabai M. A Soil microbial biomass carbon and nitrogen as affected by cropping systems // *Biology and Fertility of Soils* 2000 V. 31, P. 200–21.
231. Nielsen M. N., Winding A. Microorganisms as indicators of soil health. Denmark: National Environmental Research Institute, 2002. 82 p.
232. Othman I., Al–Masri M. S. Impact of phosphate industry on the environment: a case study // *Applied Radiation and Isotopes*. 2007. V. 65. No. 1. P. 131–141.
233. Parreira A. B., Kobayashi A. R. K., Silvestre Jr O. B. Influence of Portland cement type on unconfined compressive strength and linear expansion of cement–stabilized phosphogypsum // *Journal of Environmental Engineering*. 2003. V. 129. No. 10. P. 956–960.
234. Parys E. et al. The effect of lead on photosynthesis and respiration in detached leaves and in mesophyll protoplasts of *Pisum sativum* // *Acta Physiologiae Plantarum*. 1998. V. 20. No. 3. P. 313–322.
235. Perez–Lopez R., Alvarez–Valero A. M., Nieto J. M. 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*. 2007. V. 148. No. 3. P. 745–750.
236. Pérez–López R. et al. Dynamics of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva (SW Spain): from phosphate rock ore to the environment // *Applied Geochemistry*. 2010. V. 25. No. 5. P. 705–715.
237. Pečiulytė D., Dirginčiūtė–Volodkienė V. Effect of long–term industrial pollution on soil microorganisms in deciduous forests situated along a pollution gradient next to a fertilizer factory // *Ekologija*. 2009. V. 55. No. 1. P. 67–77
238. Pickering W. F. The mobility of soluble fluoride in soils // *Environmental Pollution Series B, Chemical and Physical*. 1985. V. 9. No. 4. P. 281–308.

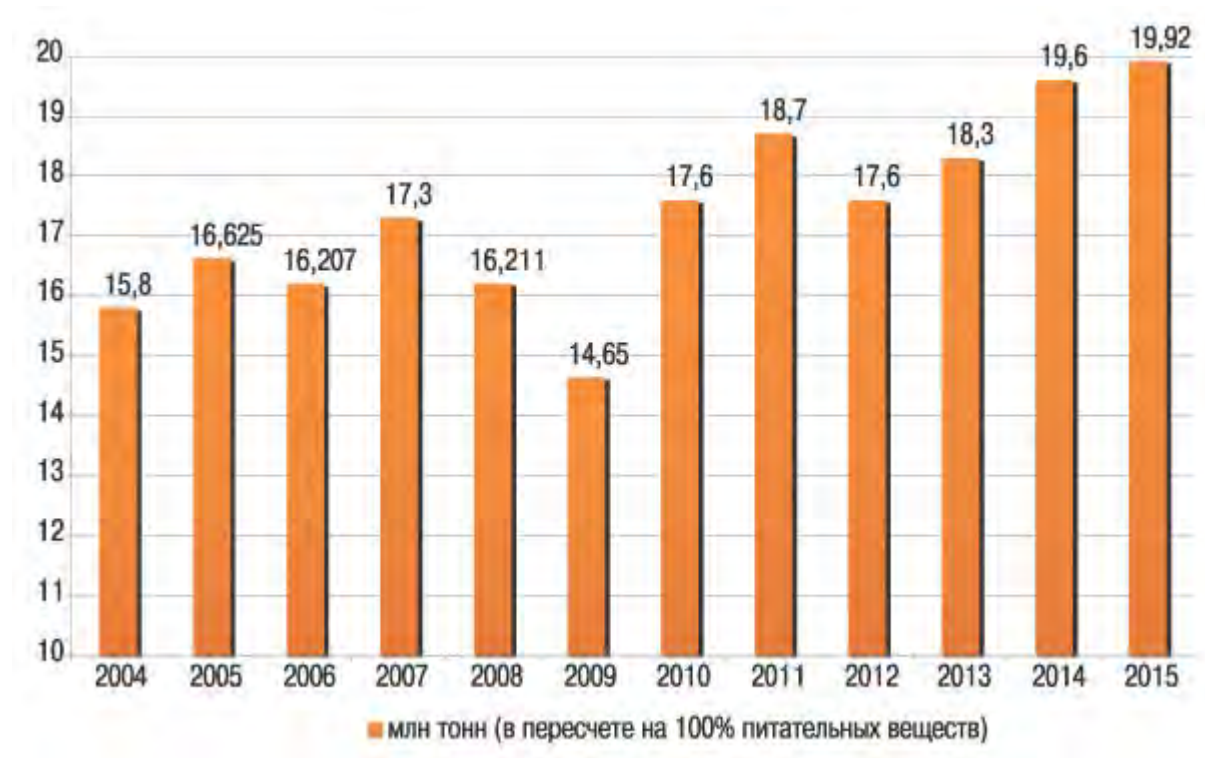
239. Reichlmayr–Lais A. M., Kirchgessner M. Effects of lead deficiency on lipid metabolism // Zeitschrift für Ernährungswissenschaft. 1986. V. 25. No. 3. P. 165–170.
240. Rutherford P. M., Dudas M. J., Samek R. A. Environmental impacts of phosphogypsum // Science of the Total Environment. 1994. V. 149. No. 1. P. 1–38.
241. Saueia C. H. R., Mazzilli B. P. Distribution of natural radionuclides in the production and use of phosphate fertilizers in Brazil // Journal of environmental radioactivity. 2006. M. 89. No. 3. 3. 229–239.
242. Schnitzer M., Hansen E. Organo–metallic interactions in soil. 8. An evaluation of methods for the determination of. stability constants of metal–fulvic acid complexes. Soil Science. 1970. V.109. P. 333–340.
243. Singh K. K., Mishra L. C. Effects of fertilizer factory effluent on soil and crop productivity // Water, Air, and Soil Pollution. 1987. V. 33. No. 3–4. P. 309–320.
244. Smidt G. A. et al. Heavy metal concentrations in soils in the vicinity of a fertilizer factory in Southern Brazil) // Landbauforschung. 2011. V. 61. No. 4. P. 353–364.
245. Smilde K. W. Heavy–Metal Accumulation in Crops Grown on Sewages Sludge Amended with Metal Solts // Plant and Soil.–1981.–V. 62. –No 1.– P. 3–14.
246. Soil Remediation Circular 2009 // Ministry of Housing, Spatial Planning and Environment Directorate. General For Environmental Protection, 2009, 57 p.
247. Specific features of the standard setting for polluting substances contents in soils in Russia and abroad. // St. Petersburg Environmental Quality Standards Conference, 2008
248. Standard & Poor's Ratings Services. Available online: <https://www.standardandpoors.com>. Free access.
249. Stankevičienė D., Pečiulytė D. Functioning of the ectomycorrhizae and soil microfungi in deciduous forests situated along a pollution gradient next to a fertilizer factory // Polish Journal of Environmental Studies. 2004. T. 13. No. 6. P. 715–721.
250. Stevenson F. J. Stability constants of Cu, Pb and Cd complexes with humic acids// Soil Sci. Soc. Am. J. 1976. No. 40. P.665–672.
251. Szyrkowska M. I. et al. Toxic Metal Distribution in Rural and Urban Soil Samples Affected by Industry and Traffic // Polish Journal of Environmental Studies. 2009. V. 18. No. 6.
252. Tayibi H. et al. Environmental impact and management of phosphogypsum //Journal of environmental management. 2009. T. 90. No. 8. P. 2377–2386.

253. Thompson L. K., Sidhu S. S., Roberts B. A. Fluoride accumulations in soil and vegetation in the vicinity of a phosphorus plant // *Environmental Pollution*. 1979. V. 18. No. 3. P. 221–234.
254. Tohyama E. Relationship between fluoride concentration in drinking water and mortality rate from uterine cancer in Okinawa Prefecture, Japan // *J Epidemiology*. 1996. T. 6. No. 4. P. 184–190.
255. Toxicological Profile for Fluorides, Hydrogen Fluoride, and Fluorine (F). Agency for Toxic Substances and Disease Registry. U.S. Georgia: U.S. Department of Health and Human Services, 1993. 404 P.
256. Van der Eerden L. J. Fluoride content in grass as related to atmospheric fluoride concentrations: a simplified predictive model // *Agriculture, ecosystems & environment*. 1991. V. 37. No. 4. P. 257–273.
257. Van Straalen N. M., Denneman C. A. J. Ecotoxicological evaluation of soil quality criteria // *Ecotoxicology and environmental safety*. 1989. V. 18. No. 3. P. 241–251.
258. Van Wensem J., Adema T. Effects of fluoride on soil fauna mediated litter decomposition // *Environmental pollution*. 1991. V. 72. No. 3. P. 239–251.
259. Varshney C. K. Effects of SO₂ on ascorbic acid in crop plants // *Environmental Pollution Series A, Ecological and Biological*. 1984. V. 35. No. 4. P. 285–290.
260. Weinstein L. H., Davison A. W. Native plant species suitable as bioindicators and biomonitors for airborne fluoride // *Environmental Pollution*. 2003. V. 125. No. 1. P. 3–11.
261. West A. W., Sparling G. P., Grant W. D. Correlation between four methods to estimate total microbial biomass in stored, air-dried and glucose-amended soils // *Soil biology and biochemistry*. 1986. V. 18. No. 6. P. 569–576.
262. WHO Expert Committee on Oral Health Status and Fluoride Use. «Fluorides and oral health». Geneva: World Health Organization, 1994, 38 p.
263. Wulff A., Kärenlampi L. The effect of the exclusion of dry and wet deposition on visible symptoms and accumulation of sulphur and fluoride by *Picea abies* needles near point-sources // *Scandinavian Journal of Forest Research*. 1993. V. 8. No. 1–4. P. 498–509.
264. Zakharova T., Tatano F., Menshikov V. Health cancer risk assessment for arsenic exposure in potentially contaminated areas by fertilizer plants: A possible regulatory approach applied to a case study in Moscow region–Russia // *Regulatory Toxicology and Pharmacology*. 2002. V. 36. No. 1. P. 22–33.

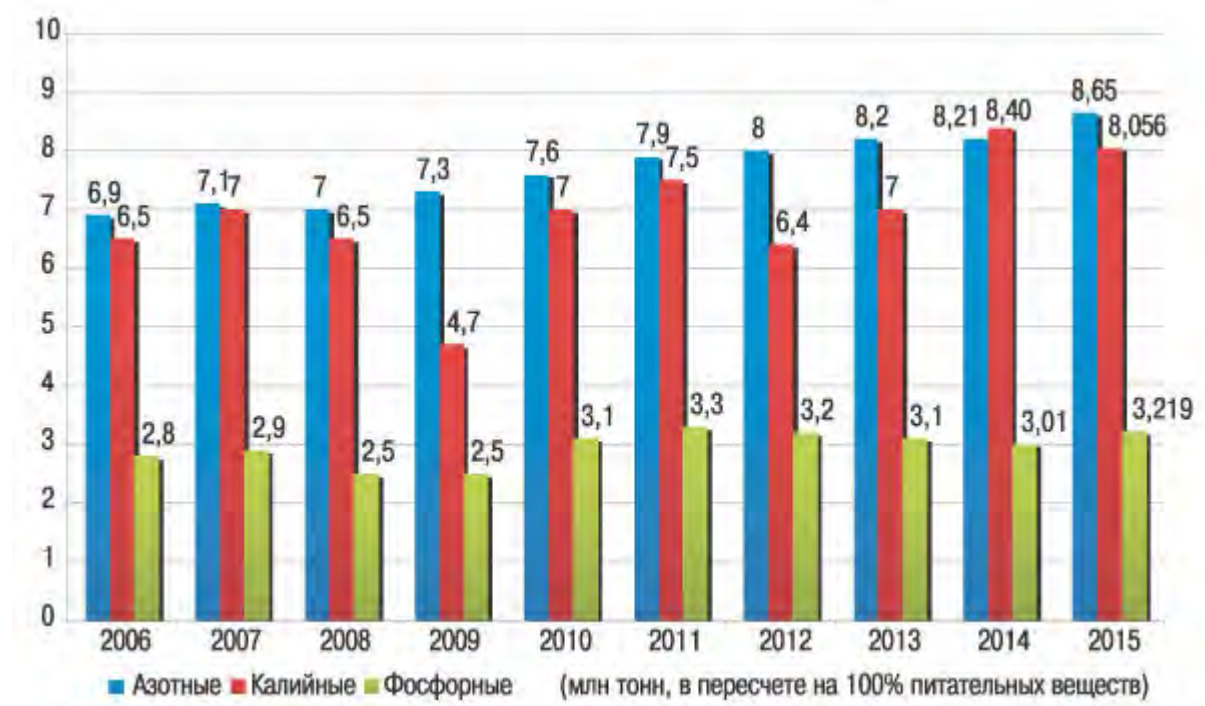
ПРИЛОЖЕНИЯ

1. Динамика производства минеральных удобрений в России

Прил. 1, рис. 1. Производство минеральных удобрений в России по годам



Прил. 1, рис. 2. Динамика производства фосфорсодержащих удобрений в России



2. Содержание поллютантов в фосфатном сырье

Прил. 2, табл.1. Содержание микроэлементов в фосфатном сырье различных стран (мг/кг) (Любимова, 2007)

Элемент	Россия (Кольский п-ов)	Южная Африка	Северная Африка (Марокко)	США (Флорида)	Сенегал
Cd	0,1	1,3	15	9	53
Cu	30	102	40	13	–
Pb	3	11	10	17	5
Zn	19	6	200-400	70	–
F	33×10^3	22×10^3	40×10^3	39×10^3	37×10^3

Прил. 2, табл. 2. Содержание общего стронция (мг/кг) в фосфоритах различных месторождений (Пуховский, 2009)

Фосмука из месторождений	Среднее	Минимум	Максимум
Сирия	1292	972	1720
Полярный Урал	91	35	230
Брянское	937	781	1505
Вятско-Камское	1272	935	1860
Полпинское(Брянская обл.)	856	786	1485
Егорьевское	882	691	1495
Японское море	1215	939	2290
Марокко	693	528	1039
Хибины, апатитовый концентрат	25000	27270	24670
Бурэнхан	1057	1005	1109
Селигдар	2374	1929	2836
Обладжанское	141	29	217
Сирийское	1607	878	2145
Кингисепское	5344	3497	8029
Перу	2231	1838	2648
Джеройское	1936	1198	2675
Белкинское	349	349	349
Маарду	3355	3114	3597
Каратау	1303	1303	1303
Телекское	134	123	152

3. Содержание потенциально опасных примесей в фосфогипсе

Прил. 3, табл. 1. Содержание некоторых, потенциально опасных примесей в фосфогипсе из хибинского и ковдорского апатитового сырья [Любимова, 2007] в % на абсолютно-сухую (105°C) навеску

Элемент	Хибинское апатитовое сырье (ОАО «БМУ» (Балаковские минеральные удобрения))	Ковдорское апатитовое сырье (ОАО Белореченские Минудобрения))
Кадмий	<0,000003	<0,000005
Свинец	0,00018	0,000050
Цинк	0,0013	0,0015
Медь	0,0045	0,002
Стронций	1,4	0,18
Фтор (вод.)	0,20	0,16

Прил. 3, табл. 2. Химический состав фосфогипса из Ковдорского апатитового сырья в зависимости от способа его получения [Ивочкина, 2013]

Режим	CaO	P ₂ O ₅	SO ₃	F	H ₂ O
Полугидратный	32,5	1,5	44,2	0,10	19,4
Дигидратный	23,0	0,6	32,3	0,18	15,0

4. Загрязнение почв в импактных зонах различных ЗП ФМУ

Прил.4, табл.1. Содержание ТМ в почвенном покрове импактных зон ЗП ФМУ

Табл. Содержание тяжелых металлов в почвенном покрове различных заводов по производству минеральных удобрений (по данным литературных источников)

Местоположение	Характеристика почвы, глубина пробоотбора	Удаленность от предприятия	Cd	Pb	Zn	Cu	Sr	Источник
Восточная часть Средиземно-морского побережья	0-15 см Haplicand Leptic Luvisols	0-250 м	н/д	30-450 ¹ 10-70 ²	40-1000 ¹ 50-80 ²	38-940 ¹ 10-600 ²	н/д	Аошн, 2010
		0 - 0,8 км югу и юго-западу от завода	1,94 (0,22 - 2,93)	43,04 (6,08 - 134,53)	182,74 (34,6 - 506,5)	42,86 (17,24 - 124,8)	392,52 (121,5 - 1475,0)	Kassir, 2011
Кейданы, Литва	0-7 см лесная почва	Среднее выборки (мин.- макс.)	0,14 (0,06 - 0,24)	12,4 (8,5 - 20,5)	19,4 (16 - 25)	5,5 (3,6 - 6,5)	н/д	Stankeviciene, 2004
		0,7 км	0,14	13	16	6,5		
		3 км	0,12	20,5	19,5	4,8		
		4 км	0,16	12,5	23	5,8		
		5 км	0,24	11,2	25	8,5		
		8 км	0,06	8,5	16	3,6		
		9 км	0,12	10,4	18,5	4,3		
Рио Гранде, Южная Бразилия	0-10 см песчаная почва с низким содержанием органического углерода	15 км	0,17	10,5	18	4,8	н/д	Mirlean, 2006
		Среднее выборки (мин.- макс.)	3,26 (0,03 фон - 9,3)					
		1 км	2,5					
		2 км	0,5					
		3 км	0,5					
		4 км	0,5					
		5 км	1,5					
		6 км	1,5					
		7 км	1,0					
		8 км	3,0					
Тюрингия, Германия	н/д	9 км	2,0				н/д	Smidt, 2011
		1 - 9,3 км вдоль побережья	н/д	7,3 (3,5 - 15)	38 (9-151)	н/д		
		50 м	8,6±0,9	222,42±38,08	120,79±14,33	26,72±1,37		
Вислинка, Гданьск, Польша	Почвы леса 0-20 см	200 м	4,07±0,57	25,93±1,93	76,13±7,60	26,03±3,83	н/д	Held, 2005
		800 м	3,46±0,34	25,04±1,05	82,09±5,14	22,67±1,29		
Вислинка, Гданьск, Польша	Почвы леса 0-20 см	<600 м Среднее выборки (мин.- макс.)	1,2 (0,15 ÷ 3,61)	19,3 (5,33 ÷ 44,8)	н/д	8,6 (2,30 ÷ 47,2)	н/д	Szynkowska, 2009

Распределение по фракциям: ¹ - до 50 мкм, ² - больше 50 мкм

Прил. 4, табл. 2. Изменение содержания водорастворимых фторидов и pH вокруг суперфосфатных заводов [Зырин, 1986]

Район исследования	Тип почвы	F вод (мг/кг)		pH вод	
		фон	максимум	фон	максимальное изменение
Коканд	Серозем	5,0	19	8,2	8,2
Самарканд	Серозем	3,5	20	8,1	8,0
Джамбул	Бурая	7,0	34	8,5	8,2
Ревда	Дерново-подзолистая	2,0	34	5,4	3,0

Прил. 4, табл. 3. Содержание различных форм фтора в верхнем слое почвенного покрова импактных территорий различных производств

Местоположение	Место и время пробоотбора, тип почвы	Глубина пробоотбора (см)	Валовый фтор (мг/кг) ^a	Водорастворимый фтор (мг/кг) ^a	литературный источник
Лонг Харбор, Ньюфаундленд, Канада	1973-1975 гг ферро-гумусовые подзолы	н/д	16-908*	доступный для растений: 3,8 - 58**	Thompson et al, 1979
	0,7 км	0-3	1138-1915	9.7-60.2	Sidhu (1979)
	18,7 км	0-3	18.7-26.1	0.93-1.9	
Сийлиньярви, восточная Финляндия	Июль-август 2000 г Подзол	10-15	33,5 357,3 139,3 +/- 86,1	Н/д	Kinnunen et al. 2003
Рио Гранде, южная Бразилия	2003 2004 г.г. мелкозернистый песок с низким содержанием гумуса и промывным режимом 1 км	0-10	23,700*	10	Mirlean, 2007
	9 км		100*	0,43	
Тамбовская область, Уваровский химический завод	2002-2005 г.г. чернозем выщелоченный	н/д	н/д	1,24	Трунов И.А., 2007

5. Фоновое содержание тяжелых металлов в почве и лимитирующие показатели содержания тяжелых металлов в разных странах

Прил. 5, табл. 1 Кларк в земной коре и фоновое содержание в почве некоторых ТМ

Показатели	Cd	Pb	Zn	Cu
Кларк в земной коре (<i>Bowen, 1979</i>)	$0,5 \times 10^{-5}$	14×10^{-4}	75×10^{-4}	5×10^{-3}
Фоновое содержание валовых форм ТМ в почвах (Порядок определения..., 1993, Методические указания..., 1993)				
Дерново-подзолистые песчаные и супесчаные	0,05	6	28	8
Дерново-подзолистые суглинистые и глинистые	0,12	15	45	15

Прил. 5, табл. 2 Немецкий Федеральный Закон о защите Почв (*Kobes, 1998; van Straalen, 1989*)

Вещество (мг/кг)	Детские площадки	Жилые зоны	Парки и рекреационные места	Промышленные объекты
Кадмий	10	20	50	60
Свинец	200	400	1000	2000

Прил. 5, табл. 3. Нормирование качества почв в Нидерландах (*Moen, Brugman, 1987*)

Вещество	A-Wert	B-Wert	C-Wert
Кадмий	1	5	20
Свинец	50	100	500
Цинк	200	500	3000
Медь	50	100	500
Фтор (вал)	200	400	2000
Сера (вал)	2	20	200

Прим. В Нидерландах нормирование тяжелых металлов, металлоидов и других загрязняющих веществ в почвах осуществляется по трем уровням:
A-Wert норматив, соответствующий естественному фону;
B-Wert норматив, превышение которого не рекомендуется;
C-Wert норматив, за превышение которого следуют штрафные санкции.

Прил. 5, табл. 4. Dutch standards (Soil Remediation Circular, 2009)

	Target value (контрольный уровень)	Intervention value (уровень вмешательства)	Intervention value (уровень вмешательства) (2009)
Кадмий	0,8	12,0	13,0
Свинец	85,0	530,0	530
Цинк	140,0	720,0	720,0
Медь	36,0	190	190

Прил. 5, табл. 5. Нормирование качества почв в США

Загрязнитель	Почвы детских площадок и сельхозугодий	Почвы под временным или постоянным покрытием	Почвы лесопарков и зеленых зон города
Кадмий	30	80	800
Свинец	300	600	6000
Цинк	2500	2500	10000

Прил. 5, табл. 6. Нормирование качества почв в Финляндии (Specific feature... 2008)

	Естественная Концентрация (фон)*	Пороговое значение	Низшая рекомендация	Высшая рекомендация
Кадмий	00,3 (0,01-0,15)	1	10	20
Свинец	5 (0,1-5)	60	200	750
Цинк	31(8-110)	200	250	400
Медь	22 (5-110)	100	150	200
<i>*На территориях, где фоновое содержание превышает пороговое значение, порогом считается фон.</i>				

Прил. 5, табл. 7. Нормирование качества почв в Болгарии (Atanassov, 2008)

Потенциальные загрязнители	Cd	Pb	Zn	Cu
Нормированное содержание в суглинках при 20-60% частиц < 0,01 мм	0,6	45	160	60

6. Описания почвенных профилей



*Агродерново-подзолистые
среднепахотные мало гумусированные
среднесуглинистые на суглинках водно-
ледникового происхождения*

Пункт: ПП 5.15

Общий рельеф: склон водораздела

Растительный покров: многолетние
травы

Формула профиля: P-EL-BEL-BT-C

P 0-24 свежий, крапчатая окраска, на буровато-сером фоне мелкие ярко белые и палево-желтые пятна, мелкие линзы (2 см в ширину, 0,5 см в высоту) нижележащего горизонта, обилие средних корней, обилие червороин, единичные крупные корни, комковато-глыбистая структура, средний суглинок. Граница волнистая, переход резкий по окраске и структуре.

EL 24-30 свежий, окраска крапчатая на светлом палево-буроватом фоне единичные отмытые зерен кварца (2-3% площади), линзы ожелезненного песка (5-10% площади), непрочная крупно-мелко-комковато-пластинчатая структура, затеки гумуса по корням, суглинок от среднего к лёгкому.

Граница размытая, переход заметный по

обилию и размерам пятен.

BEL 24-42 свежий, представлен фрагментарно (в виде больших пятен и затеков до 80% площади), окраска пятнистая: чередование неконтрастных бурых (40%), серых (40%) и палевых (20%) пятен, единичные корни, единичные железисто-марганцевые новообразования, единичные крупные корни, средний суглинок.

Граница затечная, переход ясный по окраске, текстуре и новообразованиям ВТ 42-90 (дно разреза) влажный, окраска пятнистая на буровато-коричневом фоне много ржаво-охристых пятен (средний диаметр 3-5 мм, до 10% площади), умеренная многопорядковая комковато-призматическая структура, крупные агрегаты распадаются на более мелкие, глинистые плёнки по граням структурных отдельностей, железисто-марганцевые конкреции и примазки (средний диаметр 1-2 мм, до 3% площади), средний суглинок.

Граница волнистая, переход постепенный по окраске и структуре.

С 90 - ... (дно разреза) влажный, окраска пятнистая: на буровато-коричневом фоне крупные серые пятна (30% площади), структура прочная, глыбистая, разнопорядковая, средний суглинок.

Дерново-подзолистые типичные маломощные глубоководные средне гумусированные среднесуглинистые на суглинках водно-ледникового происхождения (*Umbric Albeluvisols*)

Формула профиля: AY-AY_e-EL-BEL-BT-C

Пункт: ПП 2.20

Общий рельеф: склон водораздела

Растительный покров: злаково-разнотравный



AY 0-10 свежий, однородная буровато-серая окраска, непрочная комковато-порошистая структура, очень рыхлая, суглинок от среднего к лёгкому обилие тонких и средних корней, единичные крупные корни, много копролитов.

Граница волнистая, переход ясный по структуре и обилию корней

AY_e 10-32 свежий, на буровато-сером фоне отмытые зёрна кварца ярко-белые пятна, серые линзы (1-2 см в диаметре), обилие корней, червороины, копролиты, линзочки (1-2 см в диаметре), структура непрочная комковато-глыбистая, средний суглинок.

Граница карманная, переход резкий по цвету и структуре

EL 32-40 свежий, представлен фрагментарно, на буровато-сером фоне палево-желтовато-бурые пятна (не более 10%) и линзы песка (не более 5%, 4-5 см в длину, 1 см в высоту), структура смешанная крупно-мелко-комковатая в бурых пятнах,

пластинчато-призматическая в светлых пятнах, бесструктурный в линзах песка, затеки гумуса по корням, единичные червороины,

Граница волнистая, переход постепенный по окраске и структуре
BEL 40-45 свежий, окраска полосчатая: на палево-сером фоне единичные белесые пятна, структура умеренная пластинчато-мелко-комковатая, суглинок от среднего к лёгкому.

Граница языковатая, переход резкий по структуре, цвету и новообразованиям
BT 45-75 влажноватый, на буровато-коричневом фоне мелкие серые (7%), охристые (5%) и черные (1%) пятна, структура разноуровневая глыбистая, прочнее предыдущего, глинистые плёнки по граням структурных отдельностей, единичные конкреции и примазки, средний суглинок.

Граница волнистая, переход постепенный по цвету и наличию новообразований.
C 75 80 (дно разреза)– влажноватый, буровато-серый, темнее предыдущего, структура прочная, разноуровневая глыбистая, средний суглинок.

Аллювиальные серогумусовые поверхностно глееватые средне гумусированные тяжелосуглинистые почвы на аллювиальных отложениях

Формула профиля: $A_{Y_{ao}} A_Y - A_{Y_g} - G_1 G_2$

Пункт: ПП 3.30

Общий рельеф: центральная пойма

Растительный покров: разнотравно-злаковый



$A_{Y_{ao}}$ 0-7 –сырой, на буровато-сером фоне неконтрастные тёмно-серые пятна, много червороин, копролитов, мало органических включений (стебли и листья растений) разной степени разложения, много корней, структура умеренная средне-мелко-комковатая, суглинок от среднего к тяжелому.

Граница волнистая, переход ясный по органическим включениям.

A_Y 7-34 –сырой, на буровато-сером фоне редкие жёлтые пятна (диаметр до 1 см, 5% площади), структура средне-мелко-комковатая, средние и мелкие корни, тяжёлый суглинок.

Граница волнистая, переход ясный по окраске (обилие пятен), тяжёлый суглинок

A_{Y_g} 34 50 сырой, цвет сизовато-серый со стальным отливом, охристых пятен чем в предыдущем, много корней, структура слабая мелко-глыбистая, тяжёлый суглинок

Граница волнистая, переход заметный по окраске и структуре.

G_1 50 68 мокрый, окраска мраморовидная: на сизом фоне обилие охристых пятен, мелкие чёрные и ржавые пятна, единичные корни, бесструктурный, тяжёлый суглинок.

Граница волнистая, постепенный переход по окраске.

G₂ 68-110 –мокрый, окраска мраморовидная на буровато-сизом фоне больше буровато-жёлтых и меньше чёрных пятен, бесструктурный.

Грунтовые воды на дне разреза.

Карбонатосодержащие новообразования техногенной природы (площадка пробоотбора 3.4, слой 0-10 см). Ярко-белые пятна неправильной формы, средний диаметр 5-7 мм, на участке 10 см² отчетливо выделяются 3 пятна.



Участки почвы с новообразованиями согласно классификации (Guidelines..., 2006) можно отнести к умеренно карбонатные, т.к. при воздействии соляной кислотой наблюдается слабое видимое вскипание, ограниченное отдельными пузырьками на поверхности пятен.

7. Характеристика объема производства и выбросов в окружающую среду ОАО «ВМУ» и ОАО «Лафарж»

Прил. 7, табл. 1. Основные этапы развития ЗП ФМУ:

Год	Этап развития ОАО «ВМУ»
1930	сдан в эксплуатацию первый цех комбината (цех фосфоритной муки), с заявленной мощностью 200 тысяч тонн продукции в год;
1931	выпущены первые тонны фосфорсодержащих минеральных удобрений;
1939	запущен цех по контактному производству серной кислоты;
1950	запущен цех по производству простого гранулированного суперфосфата;
1951—1957	начало производства аммиака, азотной кислоты и сложных удобрений. На базе предприятия открывается филиал Научно-исследовательского института по удобрениям и инсектофунгицидам (НИУИФ).
1959	проводится реконструкция Воскресенского химического комбината. Выпуск продукции временно приостановлен.
1963	запущен первый в стране цех по производству двойного гранулированного суперфосфата с отделением экстракционной фосфорной кислоты.
1966	запущен комплекс по выпуску контактной серной кислоты. Предприятие становится одним из самых современных заводов по производству минеральных удобрений в нашей стране [Conklin, 1969]
1974	запуск в эксплуатацию цеха моноаммонийфосфата.
1975—1980	ввод в строй действующего сернокислотного цеха No 3, цеха фосфорной кислоты No 4 и цеха моноаммонийфосфата No 2. Нарастание выпуска минеральных удобрений в действующих цехах и вывод из эксплуатации малоэффективных, морально и физически устаревших производств.
1999	начало производства диаммонийфосфата (ДАФ) одного из основных продуктов, поставляемых на экспорт в настоящее время.
2002	внедрение Системы менеджмента качества в соответствии с требованиями международного стандарта ИСО 9001. Сертификация Системы качества проведена Российским органом ГОСТ Р и германской фирмой «TÜV NORD SERT».
2006	осуществлена реорганизация структуры собственности предприятия путем слияния на базе ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» ЗАО «Кормофос» (производство кормовых добавок на основе фосфора) и ЗАО «ГОП» (добыча фосфоритов на базе Егорьевского месторождения).
2014	деятельность предприятия приостановлена по причине отсутствия поставок апатитового концентрата
2015	деятельность предприятия частично возобновлена

Прил. 7, табл. 2. Характеристика состояния производства ОАО «Воскресенские минеральные удобрения» (2011 г.)

Тип продукции	Объем производства	Доля в российском производстве (%)	Объем поставок		Доля в экспорте (%)
			на внутренний рынок (%)	на экспорт (%)	
Диаммофоска	45,2 тыс. т P_2O_5	17	64	36	15
Аммофос	201,8 тыс. т P_2O_5	16	16	84	19
Диаммоний-фосфат	53,0 тыс. т P_2O_5	9	10	90	7
Фосфорная кислота	3,583 тыс. т. натуры	н/д	н/д	н/д	н/д
Серная кислота	882,2 тыс. т HSO_4^-	8	100	0	0
Фторид алюминия	7,053 тыс. Т AlF_3	6	100	0	0

Прил. 7, табл. 3. Выбросы загрязняющих веществ в атмосферу (Отчёт..., 2006)

Наименование вещества	ПДВ с 2003г. т/год	Фактические выбросы по годам, т/год				
		2001г.	2002г.	2003г.	2004г.	2005г.
Всего по предприятию, в том числе:	3853,0	1890,2	1680,5	1538,7	1476,3	1487,7
Сернистый ангидрид	2490,7	1447,6	1229,0	991,7	953,5	791,9
Аммиак	160,8	43,8	14,1	20,0	57,4	56,5
Серный ангидрид	125,9	43,9	45,9	44,9	37,4	34,7
Туман серной к-ты	115,3	37,9	61,8	59,2	53,6	50,1
Фторсоединения	69,9	14,2	10,3	13,2	10,9	12,9
Окислы азота	535,3	107,9	122,8	187,5	149,2	347,4
Пыль (твердые частицы)	237,7	173,2	174,8	101,2	93,4	81,3

Прил. 7, табл. 4. Распределение фтора при сернокислотном разложении апатита для полугидратного процесса получения экстракционной фосфорной кислоты на ЗП ФМУ (Кочетков, 2013)

Статья расхода	Доля фтора (% от фтора, поступившего с апатитовым концентратом)
Упаренная экстракционная фосфорная кислота	12,8
Фосфогипс	23,5
Выхлопные газы	0,0*
Сточные воды	29,1
Продукционная H_2SiF_6	34,6
* Содержание фтора в выхлопных газах незначительно и, в большинстве случаев, находится в пределах ПДК после прохождения систем абсорбции.	

Прил. 7, табл. 5. Основные этапы развития ОАО «Лафарж Цемент (Воскресенскцемент)»

Год	Этап развития цементного завода
1913	Основание цементного завода в Воскресенске (две технологические линии, 80 тыс. тонн цемента в год).
1936	Расширение завода (три технологические линии, 200 тыс. тонн цемента в год). Завершение строительства завода «Гигант» в г. Воскресенске (355 тыс. тонн цемента в год).
1969	Ввод в эксплуатацию цеха известняковой муки (застройщик - Афанасьевский карьер).
1972	Создание производственного объединения «Воскресенскцемент» (Воскресенский цементный завод, завод «Гигант», Афанасьевский карьер, автобаза технологического транспорта).
1996	Подписано партнерское соглашение «Воскресенскцемент» и Lafarge. Завод вошел в Группу компаний Lafarge, являющуюся лидером по производству строительных материалов в мире.
2015	После объединения Lafarge и Holcim завод вошел в новую Группу LafargeHolcim.

Прил. 7, табл. 6. Результаты замеров запыленности атмосферного воздуха (мг/м³) в санитарно-защитной зоне филиала ОАО «Лафарж Цемент (Воскресенскцемент)» за август 2013г.

Адрес пробоотбора ОАО «ЛАФАРЖ»	Ближайшие ПП	пыль		СО		SO ₂		NO ₂	
		среднее	ПДК	среднее	ПДК	среднее	ПДК	среднее	ПДК
с. Сабурово, ул. Новая, д.38	4,1; 4,2; 3.0	<0,26	0,5	<0,75	5	<0,05	0,5	0,032	0,2
с. Ачкасово, ул. Лермонтова, д.6	4.6; 4.7	<0,26	0,5	<0,75	5	<0,05	0,5	0,032	0,2
с. Ачкасово, ул. Пушкина, д.1	4.6; 4.7	0,28	0,5	<0,75	5	0,051	0,5	0,049	0,2

Прил. 7, табл. 7. Выбросы вредных веществ в атмосферу в Воскресенском районе за 1999 год (Оценка..., 2000)

Загрязнитель	NO _x	NH ₄	SO ₂
Выбросы вредных веществ в атмосферу, тонн	6860,85	18,72	3113,368
Удельная масса выбросов, тонн	8,764	0,02391	3,977

8. Таблица координат площадей пробоотбора

№ ПП	расстояние до ЗП ФМУ (км)	Координаты		точность (м)
		северной широты	восточной долготы	
1.30	3,00	55° 18' 45,56''	38° 44' 08,60''	8,60
1.35	3,50	55° 18' 56,09''	38° 44' 22,51''	7,50
1.40	4,00	55° 19' 21,31''	38° 44' 22,86''	6,90
2.20	2,00	55° 18' 6,04''	38° 44' 3,07''	7,30
2.30	3,00	55° 18' 2,92''	38° 44' 45,88''	6,40
2.35	3,50	55° 18' 6,91''	38° 45' 7,20''	8,50
2.40	4,00	55° 18' 2,55''	38° 45' 32,84''	9,20
2.45	4,50	55° 18' 5,69''	38° 46' 0,20''	4,50
2.50	5,00	55° 18' 18,07''	38° 46' 21,00''	10,60
2.55	5,50	55° 18' 23,20''	38° 46' 29,57''	4,90
3.30	3,00	55° 16' 44,03''	38° 43' 2,92''	2,50
3.35	3,50	55° 19' 58,03''	38° 36' 47,74''	9,10
3.40	4,00	55° 20' 13,88''	38° 36' 33,13''	5,90
3.45	4,50	55° 20' 28,84''	38° 36' 18,32''	7,80
3.55	5,50	55° 20' 40,68''	38° 36' 5,81''	6,30
4.15	1,50	55° 17' 13,31''	38° 42' 3,67''	9,44
4.20	2,00	55° 16' 56,22''	38° 42' 18,00''	8,00
4.25	2,50	55° 16' 40,53''	38° 42' 31,35''	13,18
4.30	3,00	55° 16' 23,13''	38° 42' 43,21''	12,20
4.35	3,50	55° 16' 5,70''	38° 42' 48,27''	14,50
4.40	4,00	55° 15' 45,24''	38° 42' 53,32''	11,60
4.45	4,50	55° 15' 33,49''	38° 42' 53,24''	9,40
4.50	5,00	55° 15' 15,90''	38° 42' 59,64''	8,40
4.55	5,50	55° 15' 0,65''	38° 43' 7,63''	7,40
5.15	1,50	55° 17' 25,32''	38° 40' 29,17''	15,50
5.20	2,00	55° 17' 1,21''	38° 40' 2,46''	13,20
5.25	2,50	55° 17' 36,87''	38° 39' 54,41''	9,80
5.30	3,00	55° 17' 18,60''	38° 39' 48,69''	14,10
5.35	3,50	55° 16' 26,37''	38° 39' 33,00''	6,80
5.40	4,00	55° 16' 4,88''	38° 38' 48,06''	5,20
5.45	4,50	55° 15' 42,26''	38° 38' 9,94''	6,70
5.50	5,00	55° 15' 34,74''	38° 37' 34,02''	7,20
5.55	5,50	55° 15' 4,66''	38° 32' 24,77''	8,10
6.50	5,00	55° 19' 58,03''	38° 36' 47,74''	12,90
6.55	5,50	55° 20' 13,88''	38° 36' 33,13''	6,30
6.60	6,00	55° 20' 28,84''	38° 36' 18,32''	8,20
6.65	6,50	55° 20' 40,68''	38° 36' 5,81''	6,70
7.40	4,00	55° 19' 38,55''	38° 38' 14,86''	10,50
7.45	4,50	55° 19' 55,18''	38° 38' 6,37''	11,60
7.50	5,00	55° 20' 7,37''	38° 37' 49,03''	15,80
7.65	6,50	55° 20' 49,12''	38° 36' 20,25''	14,10
ФОН	9,00	55° 15' 4,66''	38° 32' 24,77''	14,30

9. Чувствительность и пределы обнаружения приборов.

Прил. 9, табл. 1. Пределы обнаружения и чувствительность ААС «Спектр»

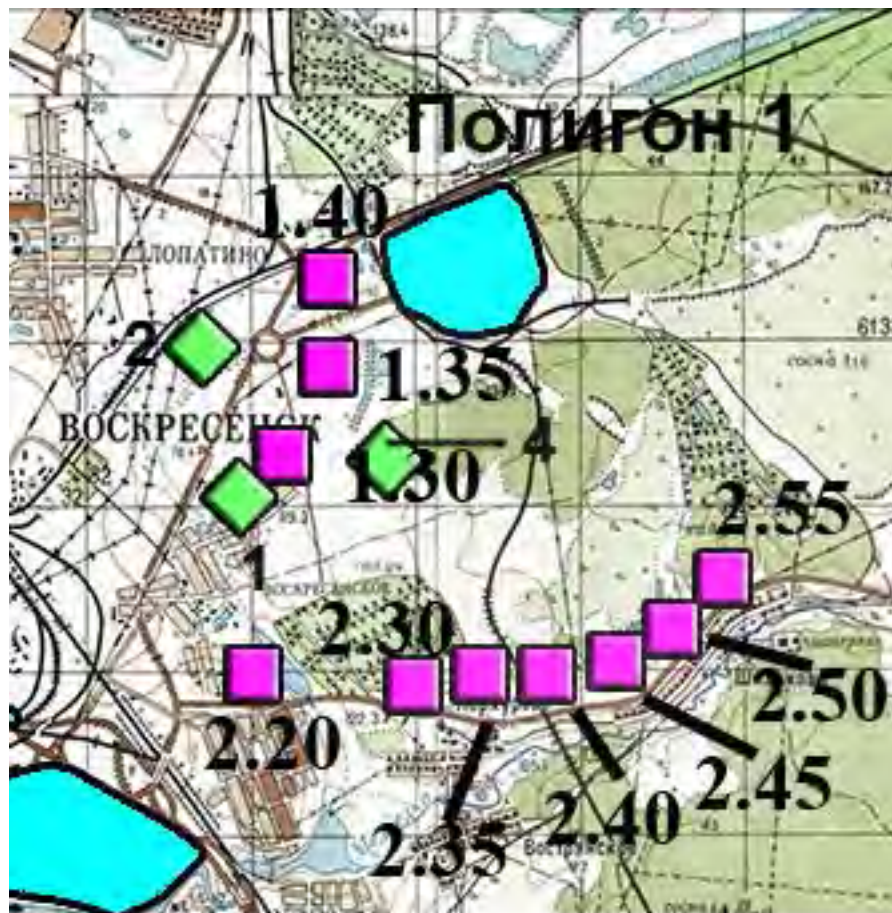
Металл	Предел обнаружения (мг/л)	Чувствительность (мг/л)
кадмий	0,003	0,035
свинец	0,05	1
цинк	0,0025	0,03
медь	0,004	0,13

Прил. 9, табл. 2. Диапазоны измерения содержания элементов в твёрдых пробах при их определении (мг/кг) методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой на масс-спектрометре Agilent ICP–MS 7500

Металл	Пределы обнаружения		Погрешность при $p=0,95$
	нижний	верхний	
кальций	5	104	16
стронций	0,1	200	19

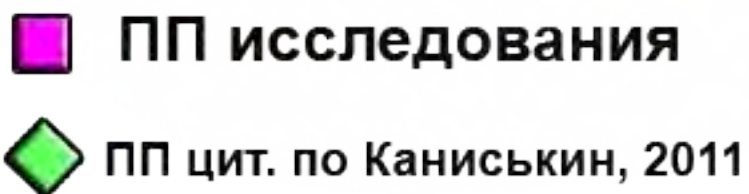
10. Сопоставление картосхем пробоотбора различных исследований

Прил. 10, рис. 1. Работа Zakharova, 2002



■ ПП исследования

◆ ПП цит. по Zakharova, 2002



11. Корреляции между исследуемыми показателями

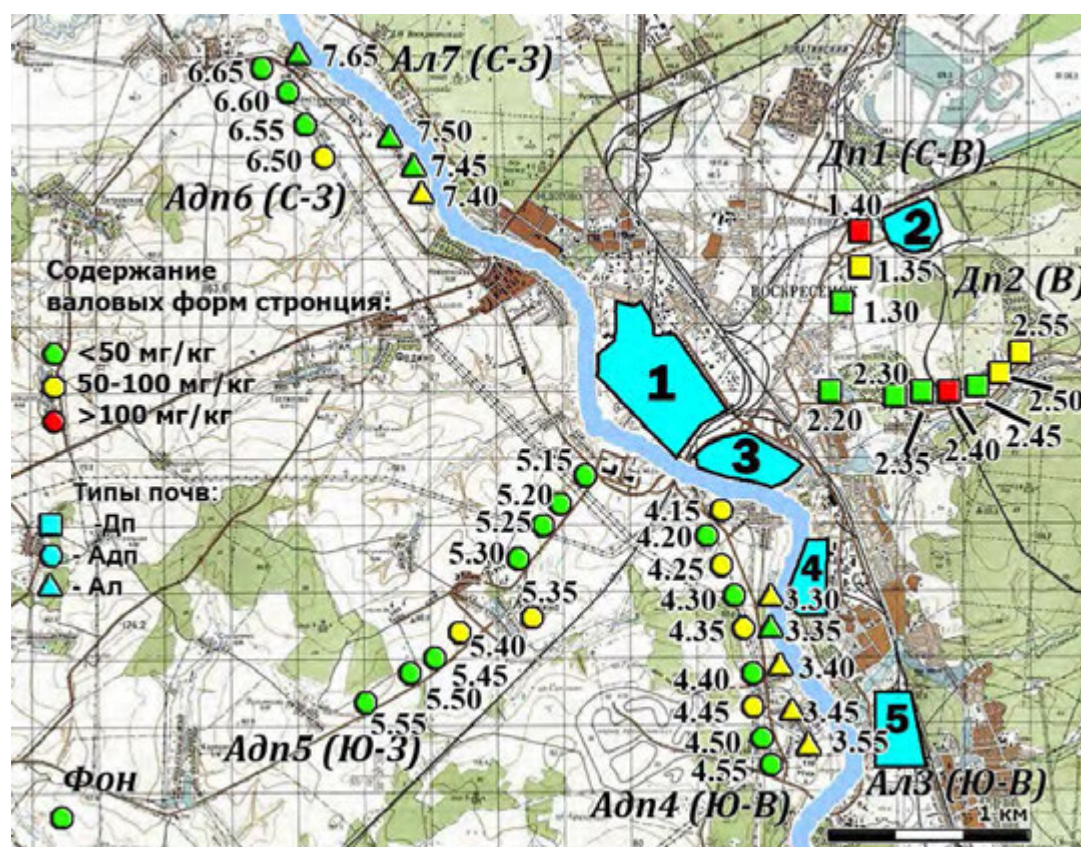
(p ≤ 0,05 выделено цветом)

	humus	pH	pH KCl	PO4	NO3	S_вал	Cd_вал	Pb_вал	Zn_вал	Cu_вал	F_обм	F_вод	Cl_вод	S_n	Cd_n	Pb_n	Zn_n	Cu_n	Ca_вал	Sr_вал	Mg_n	Ca_n
humus		0,18	0,09	0,43	-0,29	0,58	0,28	0,34	0,42	0,40	0,23	0,07	-0,24	0,48	0,37	-0,05	0,41	0,29	0,35	0,18	0,11	0,30
pH	0,18		0,80	0,19	-0,21	-0,04	-0,07	-0,08	-0,10	-0,01	0,10	0,23	-0,28	0,11	0,07	0,06	0,02	0,16	0,48	0,19	0,19	0,55
pH KCl	0,09	0,80		0,12	-0,03	-0,08	-0,02	0,06	0,01	0,03	0,09	0,11	-0,08	-0,06	-0,10	-0,05	0,05	0,05	0,39	0,01	0,17	0,52
PO4	0,43	0,19	0,12		-0,17	0,22	0,06	0,10	0,13	0,16	0,23	-0,10	0,06	0,41	0,16	-0,17	0,19	0,04	0,11	0,02	0,22	0,16
NO3	-0,29	-0,21	-0,03	-0,17		-0,26	-0,10	-0,11	0,01	0,06	0,27	-0,06	0,63	-0,22	-0,35	-0,27	-0,02	-0,01	-0,10	-0,19	-0,19	-0,08
S_вал	0,58	-0,04	-0,08	0,22	-0,26		0,29	0,27	0,22	0,18	-0,09	0,15	-0,19	0,46	0,43	0,05	0,18	0,11	0,30	0,47	0,13	0,07
Cd_вал	0,28	-0,07	-0,02	0,06	-0,10	0,29		0,92	0,51	0,35	0,20	0,62	-0,08	0,03	0,22	0,26	0,22	0,23	-0,05	0,54	-0,11	-0,06
Pb_вал	0,34	-0,08	0,06	0,10	-0,11	0,27	0,92		0,62	0,49	0,11	0,41	-0,14	0,00	0,23	0,25	0,29	0,22	-0,08	0,34	-0,06	-0,05
Zn_вал	0,42	-0,10	0,01	0,13	0,01	0,22	0,51	0,62		0,90	0,24	0,02	-0,13	0,02	0,55	0,03	0,84	0,59	-0,09	0,14	0,02	-0,07
Cu_вал	0,40	-0,01	0,03	0,16	0,06	0,18	0,35	0,49	0,90		0,26	-0,06	-0,11	0,13	0,50	0,07	0,74	0,65	-0,08	0,05	-0,06	-0,05
F_обм	0,23	0,10	0,09	0,23	0,27	-0,09	0,20	0,11	0,24	0,26		0,17	0,38	0,07	0,03	-0,11	0,26	0,25	0,23	0,08	-0,31	0,29
F_вод	0,07	0,23	0,11	-0,10	-0,06	0,15	0,62	0,41	0,02	-0,06	0,17		-0,05	-0,04	0,13	0,35	-0,12	0,11	-0,09	0,53	-0,18	-0,10
Cl_вод	-0,24	-0,28	-0,08	0,06	0,63	-0,19	-0,08	-0,14	-0,13	-0,11	0,38	-0,05		-0,02	-0,27	-0,30	-0,14	-0,19	-0,11	-0,10	-0,03	-0,10
S_n	0,48	0,11	-0,06	0,41	-0,22	0,46	0,03	0,00	0,02	0,13	0,07	-0,04	-0,02		0,25	-0,17	0,10	0,11	0,12	0,19	-0,01	-0,00
Cd_n	0,37	0,07	-0,10	0,16	-0,35	0,43	0,22	0,23	0,55	0,50	0,03	0,13	-0,27	0,25		0,21	0,64	0,52	-0,05	0,32	0,16	-0,09
Pb_n	-0,05	0,06	-0,05	-0,17	-0,27	0,05	0,26	0,25	0,03	0,07	-0,11	0,35	-0,30	-0,17	0,21		-0,18	-0,02	-0,12	0,11	-0,20	-0,05
Zn_n	0,41	0,02	0,05	0,19	-0,02	0,18	0,22	0,29	0,84	0,74	0,26	-0,12	-0,14	0,10	0,64	-0,18		0,79	-0,01	0,07	0,14	0,00
Cu_n	0,29	0,16	0,05	0,04	-0,01	0,11	0,23	0,22	0,59	0,65	0,25	0,11	-0,19	0,11	0,52	-0,02	0,79		-0,03	0,12	0,06	0,00
Ca_вал	0,35	0,48	0,39	0,11	-0,10	0,30	-0,05	-0,08	-0,09	-0,08	0,23	-0,09	-0,11	0,12	-0,05	-0,12	-0,01	-0,03		0,27	0,06	0,85
Sr_вал	0,18	0,19	0,01	0,02	-0,19	0,47	0,54	0,34	0,14	0,05	0,08	0,53	-0,10	0,19	0,32	0,11	0,07	0,12	0,27		0,08	-0,04
Mg_n	0,11	0,19	0,17	0,22	-0,19	0,13	-0,11	-0,06	0,02	-0,06	-0,31	-0,18	-0,03	-0,01	0,16	-0,20	0,14	0,06	0,06	0,08		0,12
Ca_n	0,30	0,55	0,52	0,16	-0,08	0,07	-0,06	-0,05	-0,07	-0,05	0,29	-0,10	-0,10	-0,00	-0,09	-0,05	0,00	0,00	0,85	-0,04	0,12	

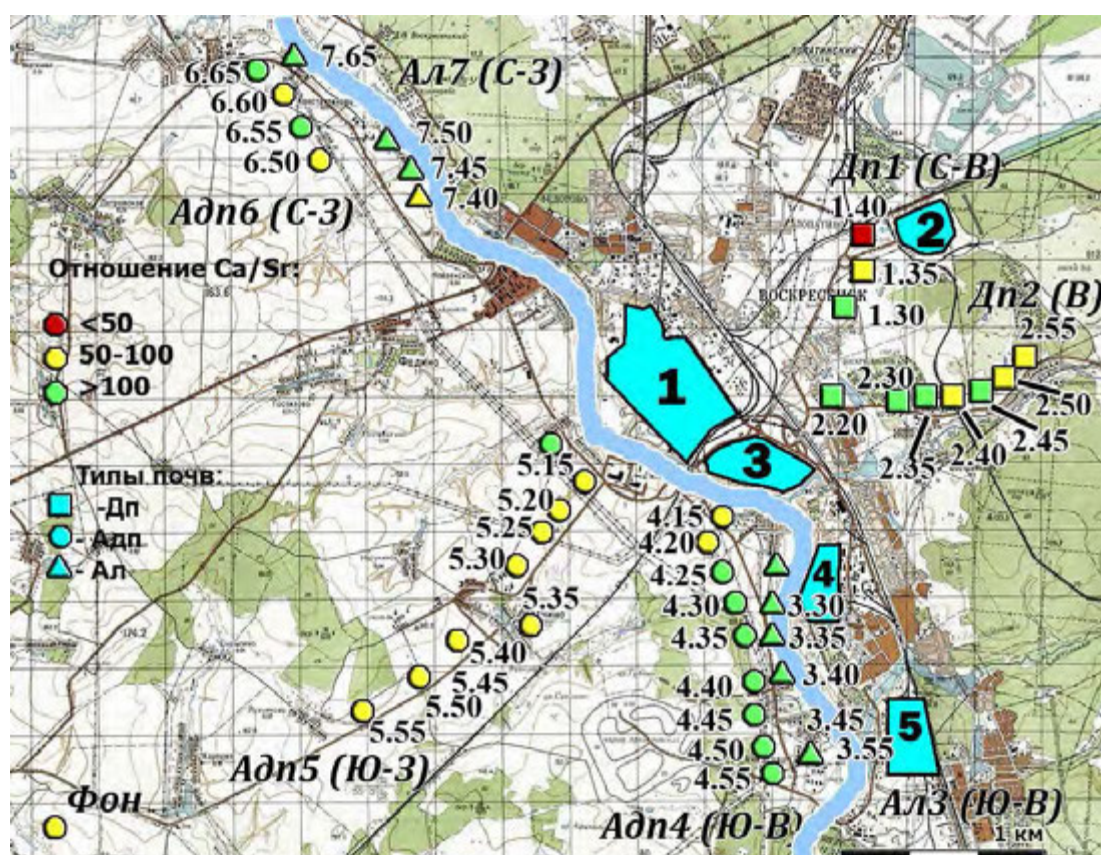
	humus	pH	pH KCl	PO4	NO3	S_вал	Cd_вал	Pb_вал	Zn_вал	Cu_вал	F_обм	F_вод	Cl_вод	S_n	Cd_n	Pb_n	Zn_n	Cu_n	Ca_вал	Sr_вал	Mg_n	Ca_n
БД	0,44	-0,11	0,02	0,40	0,14	0,25	0,43	0,42	0,52	0,44	0,41	0,03	0,23	0,36	0,05	-0,33	0,39	0,19	0,20	0,29	-0,04	0,11
СИД	0,39	-0,31	-0,14	0,10	0,08	0,32	0,11	0,11	0,26	0,17	0,25	-0,22	0,33	0,19	-0,01	-0,39	0,17	-0,06	0,33	0,18	0,21	0,20
Сорр	1,00	0,18	0,09	0,43	-0,29	0,58	0,28	0,34	0,42	0,40	0,23	0,07	-0,24	0,48	0,37	-0,05	0,41	0,29	0,35	0,18	0,11	0,30
Смис/Сорр	-0,18	-0,52	-0,27	-0,10	0,37	-0,09	-0,08	-0,11	-0,01	-0,07	0,23	-0,26	0,64	-0,07	-0,29	-0,39	-0,09	-0,26	-0,05	-0,03	0,13	-0,12
qCO2	0,07	0,25	0,26	0,37	0,13	-0,08	0,32	0,30	0,28	0,29	0,32	0,17	-0,02	0,29	-0,03	-0,11	0,26	0,25	0,04	0,13	-0,35	0,05

12. Картосхемы объекта исследования

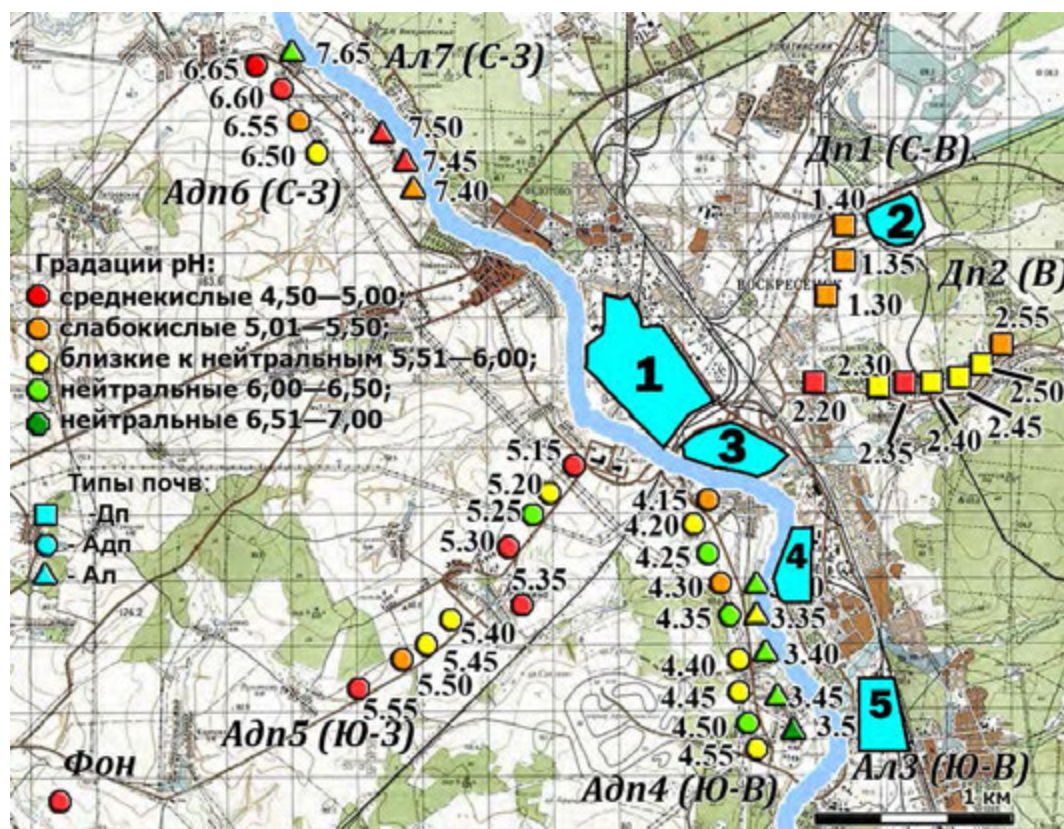
Прил. 12, рис. 1. Градации содержания валовых форм стронция



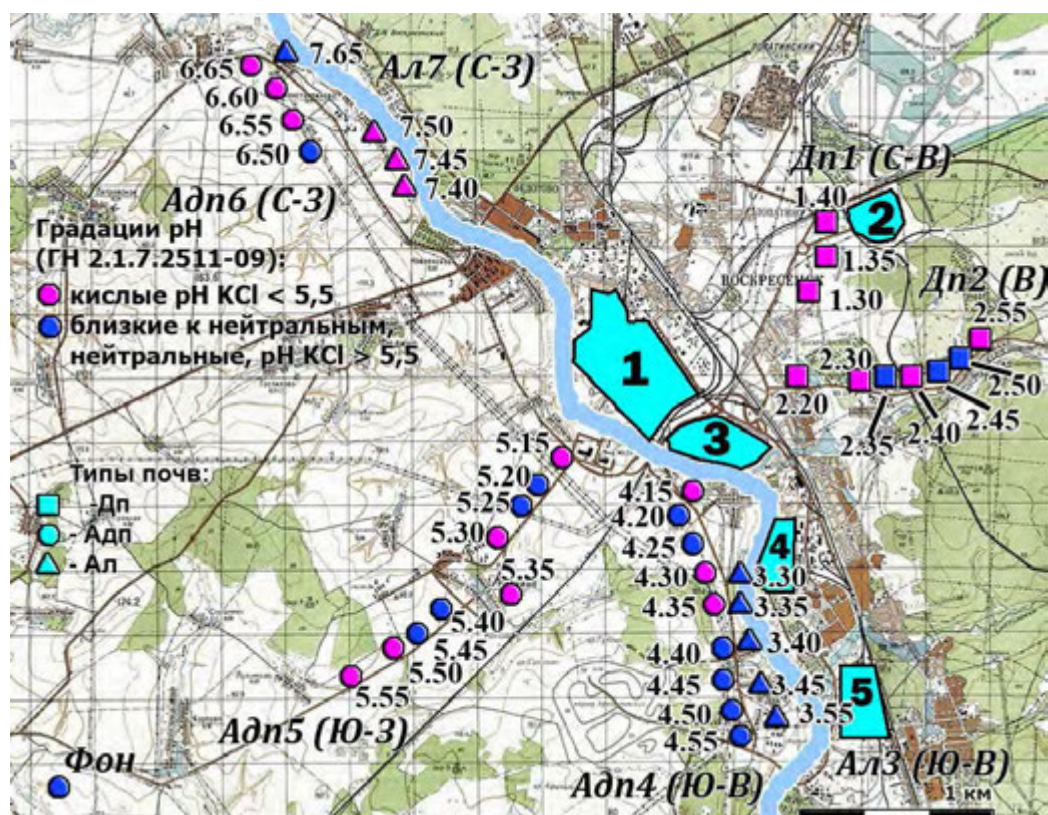
Прил. 12, рис. 2. Градации отношения валовых форм кальция/стронция



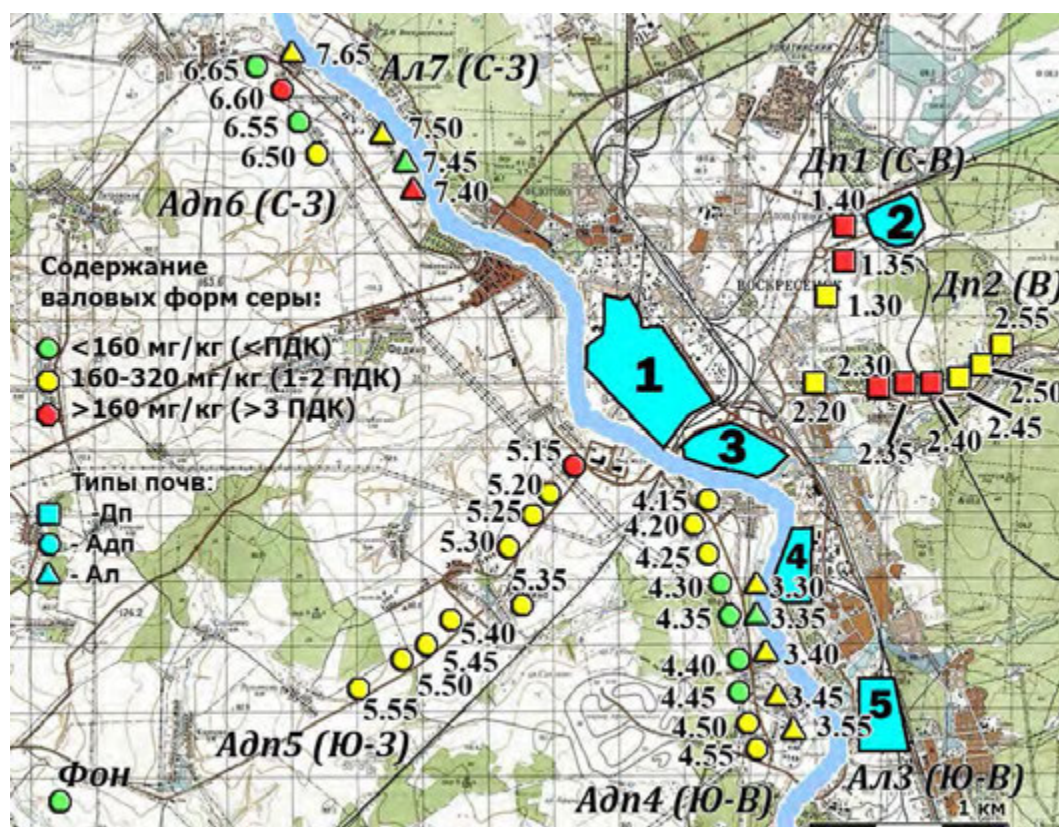
Прил. 12, рис. 3. Градации кислотности по Корнилову



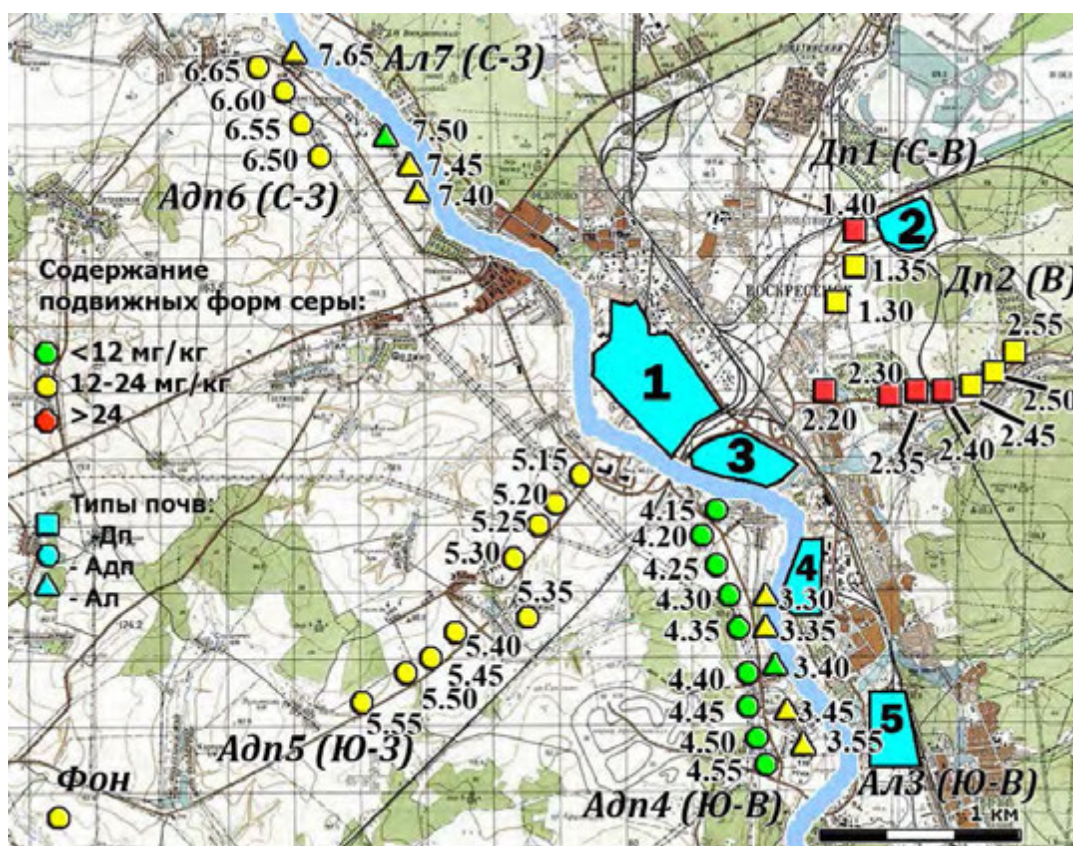
Прил. 12, рис. 4. Градации кислотности по гигиеническим нормативам



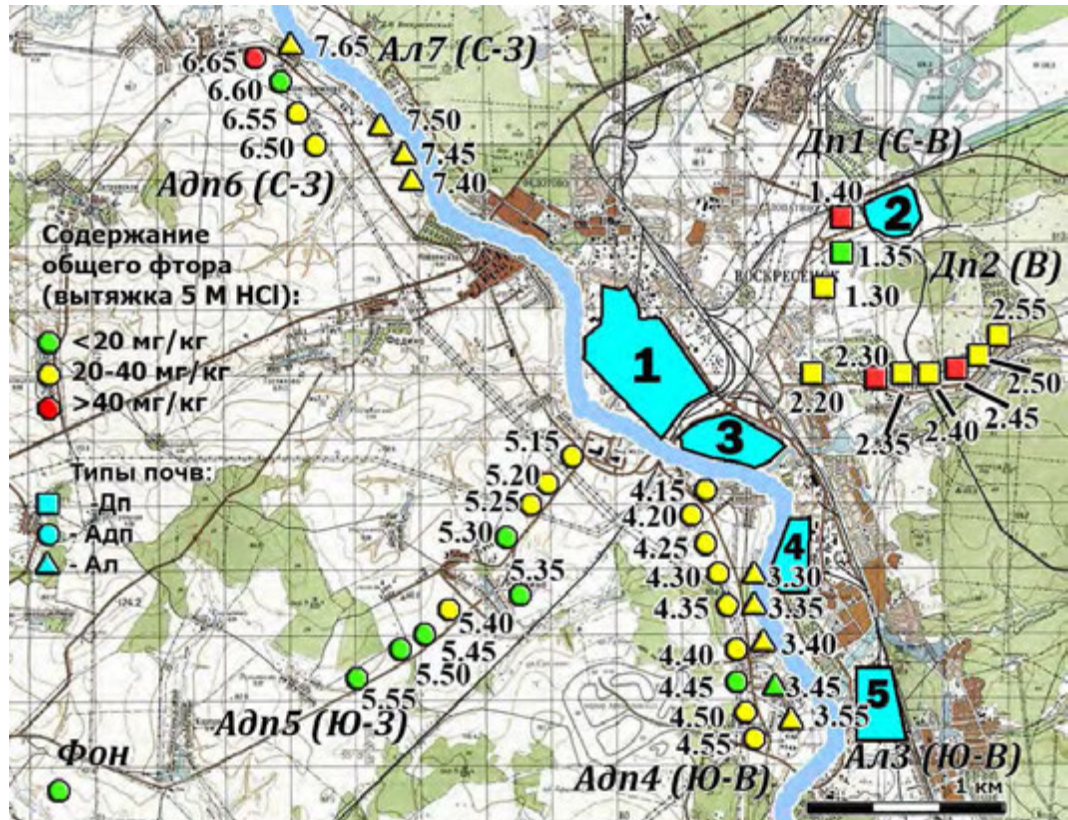
Прил. 12, рис. 5. Содержание валовых форм серы



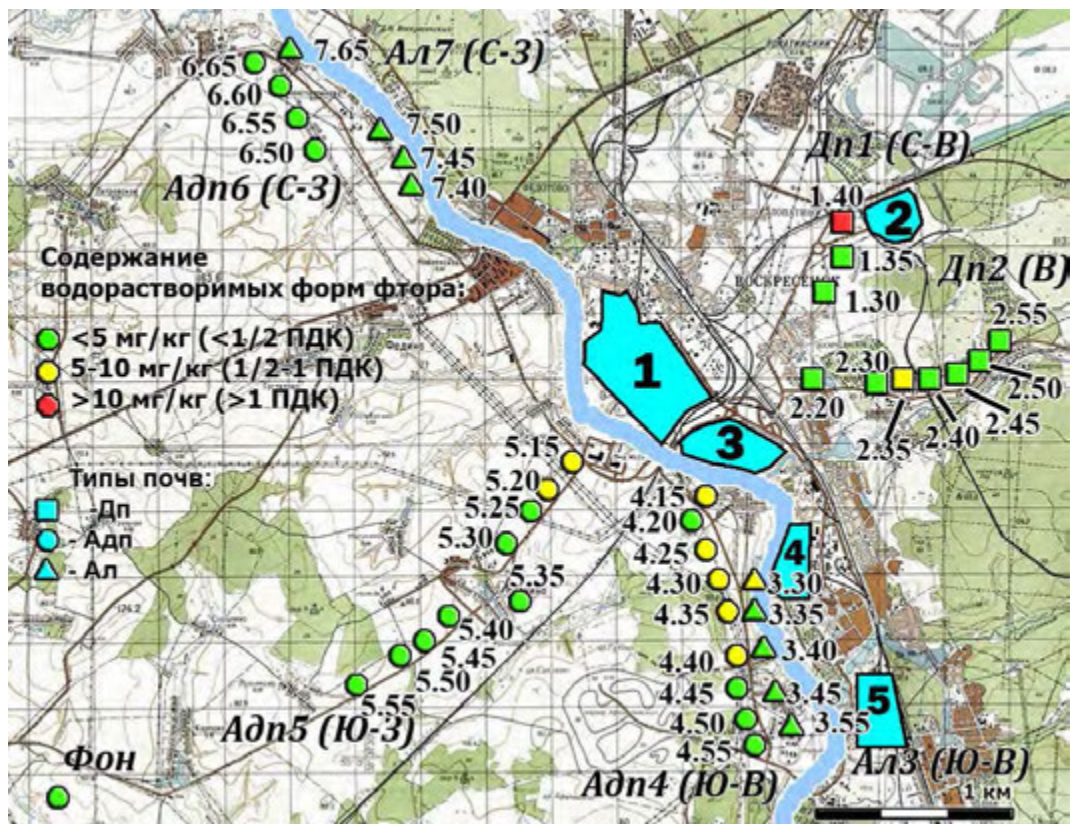
Прил. 12, рис. 6. Содержание подвижных форм серы



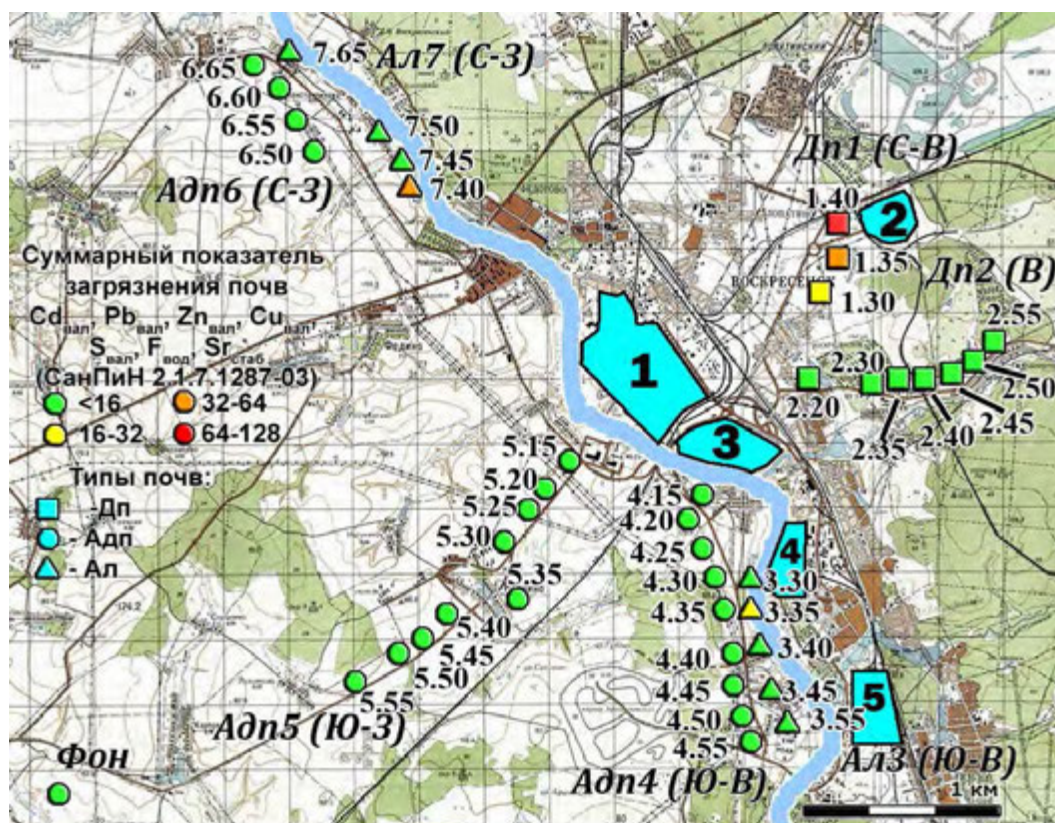
Прил. 12, рис. 7. Содержание общего фтора



Прил. 12, рис. 8. Содержание водорастворимого фтора



Прил. 12, рис. 9. Суммарный показатель загрязнения.



13. Результаты химического и биологического анализа почв

ПП	P ₂ O ₅ под мг/кг	NO ₃ ⁻ вод мг/кг	Mg подв мг/кг	Ca подв г/кг
1.30	239	2,50	138,80	3,14
1.35	242	2,40	289,60	4,62
1.40	153	2,10	191,30	4,53
2.20	150	2,20	156,20	2,36
2.30	542	2,30	282,70	9,31
2.35	271	2,50	298,30	7,61
2.40	216	2,70	273,10	5,36
2.45	572	3,00	443,70	4,80
2.50	219	2,90	154,30	2,34
2.55	281	3,10	303,10	2,78
3.30	147	15,00	260,00	10,96
3.35	164	11,10	253,70	7,85
3.40	211	7,00	200,20	7,55
3.45	170	4,00	377,50	8,09
3.55	297	4,00	390,50	8,20
4.15	150	6,80	164,50	4,12
4.20	118	6,00	215,80	7,53
4.25	92	5,50	180,50	6,13
4.30	124	5,70	204,50	6,40
4.35	157	5,30	209,20	6,08
4.40	52	5,00	216,90	6,59
4.45	131	3,70	286,50	5,80
4.50	170	3,90	311,80	12,93
4.55	268	3,50	320,00	13,10
5.15	170	3,90	249,50	2,56
5.20	68	3,80	377,50	6,10
5.25	65	3,60	173,70	3,20
5.30	55	3,00	382,60	4,02
5.35	72	2,90	456,80	3,83
5.40	177	2,80	533,00	4,66
5.45	34	2,70	392,40	3,11
5.50	75	3,00	236,10	2,42
5.55	95	3,00	237,60	2,59
6.50	162	19,20	420,30	4,22
6.55	118	17,00	283,90	3,09
6.60	128	16,00	119,20	1,25
6.65	132	16,50	65,94	0,93
7.40	196	4,20	423,40	3,90
7.45	83	4,00	222,00	1,96
7.50	51	4,00	190,10	2,08
7.65	152	3,90	249,90	2,95
ФОН	150	18,00	431,50	0,30

ПП	Cd вал мг/кг	Pb вал мг/кг	Zn вал мг/кг	Cu вал мг/кг	Cd подв мг/кг	Pb подв мг/кг	Zn подв мг/кг	Cu подв мг/кг	Sr вал мг/кг	Ca/Sr	Zc
1.30	0,58	26,89	53,18	32,77	0,06	1,47	4,66	0,30	30,30	120,06	20
1.35	2,69	99,43	38,38	19,16	0,08	0,97	2,93	0,31	66,97	79,04	50
1.40	4,04	77,97	41,77	13,58	0,16	1,80	7,11	0,99	195,8 8	27,78	65
2.20	0,20	6,58	10,92	8,00	0,10	0,93	3,79	0,44	31,17	118,19	3
2.30	0,36	15,39	22,47	16,92	0,19	0,16	9,21	0,81	37,02	210,61	11
2.35	0,25	8,90	14,00	16,33	0,13	0,54	5,44	1,29	38,68	170,60	9
2.40	0,36	2,31	12,38	11,05	0,19	0,33	4,11	0,50	212,0 8	93,10	12
2.45	0,14	4,65	9,69	4,54	0,07	0,11	4,15	0,16	25,19	135,49	2
2.50	0,15	10,44	5,89	4,09	0,08	0,36	2,26	0,23	50,89	85,46	4
2.55	0,20	2,58	12,17	3,55	0,10	0,38	3,83	0,22	60,00	78,33	3
3.30	0,28	10,27	10,70	8,02	0,02	0,13	4,46	0,62	73,93	160,98	8
3.35	0,68	30,38	47,64	30,80	0,04	0,39	18,02	2,03	22,53	367,02	20
3.40	0,51	4,68	14,30	10,57	0,02	0,07	7,30	1,81	54,43	145,21	7
3.45	0,14	6,04	9,92	8,23	0,01	0,07	1,89	0,27	65,60	142,29	4
3.55	0,10	4,04	8,09	3,46	0,01	0,09	4,68	0,36	65,60	142,29	2
4.15	0,37	11,97	16,55	15,16	0,15	1,93	3,98	0,92	66,80	88,04	10
4.20	0,30	12,51	14,50	12,15	0,12	1,47	3,08	0,64	44,30	97,70	8
4.25	0,23	7,24	11,97	9,31	0,11	0,43	2,67	0,54	66,16	118,02	7
4.30	0,31	7,83	12,03	8,89	0,13	0,57	2,27	0,43	46,89	139,41	6
4.35	0,23	7,84	11,71	7,09	0,09	1,08	2,70	0,37	60,34	119,80	6
4.40	0,22	7,33	10,66	8,21	0,11	0,92	1,91	0,45	37,28	176,06	4
4.45	0,17	8,98	8,80	7,23	0,09	1,42	1,64	0,38	55,36	121,85	4
4.50	0,23	10,15	16,20	8,92	0,12	1,36	4,30	0,35	43,95	141,95	5
4.55	0,22	10,08	15,05	9,11	0,11	2,27	4,10	0,44	30,75	464,28	5
5.15	0,32	5,58	7,89	7,47	0,14	1,34	2,31	0,99	48,08	77,73	5
5.20	0,25	5,59	11,88	9,09	0,13	0,93	2,82	0,60	46,84	88,81	5
5.25	0,21	14,56	15,69	5,88	0,09	1,39	3,46	0,45	42,33	180,88	9
5.30	0,14	5,59	7,70	5,63	0,06	0,76	2,23	0,53	44,30	97,70	3
5.35	0,17	6,84	8,22	6,97	0,07	1,03	2,09	0,49	59,00	83,45	4
5.40	0,17	5,96	9,79	5,49	0,08	0,63	2,12	0,46	71,55	96,24	4
5.45	0,19	5,48	8,16	6,36	0,10	0,29	1,81	0,53	38,78	93,32	3
5.50	0,20	6,97	7,97	8,61	0,11	1,35	2,37	0,70	48,58	69,28	4
5.55	0,17	5,21	8,24	4,42	0,08	0,43	1,99	0,27	43,25	91,30	3
6.50	0,36	14,74	22,14	13,94	0,01	0,03	1,45	0,28	62,80	81,15	11
6.55	0,23	8,67	16,02	5,06	0,06	0,38	2,95	0,32	22,98	159,45	3
6.60	0,44	8,11	12,26	8,88	0,03	0,69	2,44	0,30	22,51	93,24	6
6.65	0,30	4,22	13,87	11,90	0,01	0,19	2,07	0,18	23,70	101,25	4
7.40	0,96	36,06	87,42	38,18	0,46	0,14	32,67	2,28	72,43	71,00	33
7.45	0,21	9,90	25,34	7,77	0,01	0,03	8,39	0,42	33,82	108,87	5
7.50	0,16	7,16	11,94	5,90	0,01	0,03	3,19	0,37	22,50	125,71	3
7.65	0,27	7,83	10,51	5,08	0,01	0,03	2,35	0,19	30,58	1036,71	4
ФОН	0,13	4,72	8,30	5,27	0,02	0,47	2,42	0,25	30,00	161,16	1

ПП	рН вод	рН сол	S вал мг/кг	S под мг/кг	F общ, мг/кг	F вод, мг/кг	Cl вод, мг/кг
1.30	6,34	5,44	236,3	20,37	27,49	2,2	8,5
1.35	6,04	5,43	347,2	19,78	19,13	4,2	17,0
1.40	6,60	5,34	345,5	28,19	43,17	15,2	19,9
2.20	6,64	5,79	209,7	97,87	26,37	2,4	22,7
2.30	6,97	5,39	329,5	90,10	45,23	3,4	17,0
2.35	6,85	5,68	409,6	83,74	21,69	5,4	19,9
2.40	6,80	5,10	479,6	72,02	25,29	3,2	19,9
2.45	6,51	5,52	207,7	24,67	27,16	4,3	31,2
2.50	6,38	5,59	256,4	21,93	26,37	3,5	19,9
2.55	6,21	5,14	279,5	22,72	26,24	1,9	22,7
3.30	7,10	6,19	238,1	19,02	38,79	6,1	17,0
3.35	7,24	6,30	112,6	17,10	39,01	2,2	22,7
3.40	6,82	5,62	160,4	9,30	40,07	4,1	19,9
3.45	7,02	6,43	213,9	13,62	18,01	3,4	19,9
3.55	7,25	6,97	213,9	13,26	22,72	3,4	20,0
4.15	6,32	5,15	226,2	8,05	40,64	6,0	19,9
4.20	6,83	5,68	180,1	8,39	30,74	4,9	17,0
4.25	7,13	6,26	220,8	7,71	29,90	6,2	19,9
4.30	6,88	5,40	134,2	6,34	22,62	6,5	17,0
4.35	7,00	6,12	155,5	6,34	26,86	5,6	19,9
4.40	7,18	5,76	129,8	6,34	29,62	5,3	22,7
4.45	6,93	5,83	114,3	7,02	12,70	3,2	19,9
4.50	6,96	6,14	196,3	6,34	32,06	2,3	25,6
4.55	6,63	5,69	282,8	6,34	27,37	2,3	14,2
5.15	5,97	4,92	267,3	17,58	30,03	5,0	22,7
5.20	6,83	5,97	264,1	20,10	29,34	4,4	17,0
5.25	6,89	6,18	428,6	17,00	23,36	7,3	17,0
5.30	6,28	4,92	180,1	16,86	11,74	4,0	19,9
5.35	6,30	4,77	264,5	16,50	17,59	3,6	19,9
5.40	6,75	5,57	283,6	13,98	27,24	3,2	17,0
5.45	6,45	5,80	232,1	20,28	15,59	3,3	17,0
5.50	5,92	5,25	243,3	19,38	10,02	3,5	17,0
5.55	5,97	4,72	247,6	18,66	18,52	3,2	19,9
6.50	6,16	5,79	267,0	22,30	28,80	4,2	48,3
6.55	6,13	5,38	118,8	21,36	24,82	3,4	25,6
6.60	5,67	4,70	349,5	13,89	10,16	2,2	22,7
6.65	5,39	4,86	141,8	12,02	60,34	2,9	54,0
7.40	6,11	5,42	391,0	19,39	30,32	2,0	17,0
7.45	5,67	4,88	142,5	14,90	32,96	1,0	17,0
7.50	5,41	4,64	215,9	11,38	22,72	3,4	17,0
7.65	6,98	6,26	322,0	23,11	41,79	1,5	22,7
ФОН	7,10	6,04	279,1	15,90	15,53	2,3	19,9

ПП	С орг (%)	БД мкг ...	СИД мкг...	С мик мкг/г...	С мик / С орг	qCO ₂ мкг...	QR
1.30	1,98	3,82	11,50	860	0,043	4,45	0,33
1.35	1,92	3,55	11,28	843	0,044	4,21	0,32
1.40	2,13	4,98	11,24	840	0,040	5,93	0,44
2.20	0,97	2,18	4,38	328	0,034	6,64	0,32
2.30	3,81	3,32	9,70	726	0,019	4,57	0,44
2.35	2,03	4,02	12,12	906	0,045	4,44	0,36
2.40	2,09	4,06	18,49	1382	0,066	2,94	0,50
2.45	1,42	2,62	10,84	810	0,057	3,24	0,34
2.50	1,25	1,64	3,79	284	0,023	5,79	0,33
2.55	1,44	3,58	12,58	941	0,065	3,81	0,22
3.30	1,17	2,19	5,97	447	0,038	4,90	0,43
3.35	1,91	3,28	8,51	636	0,033	5,16	0,28
3.40	1,27	2,35	4,76	356	0,028	6,59	0,30
3.45	1,17	2,10	5,92	443	0,038	4,73	0,37
3.55	1,46	3,47	12,30	920	0,063	3,78	0,39
4.15	1,39	1,71	7,14	534	0,039	3,20	0,35
4.20	1,18	1,52	7,89	590	0,050	2,57	0,28
4.25	1,07	0,47	2,05	154	0,014	3,04	0,36
4.30	1,05	1,21	4,59	343	0,033	3,53	0,24
4.35	0,91	0,79	2,15	161	0,018	4,92	0,19
4.40	0,91	1,25	4,60	344	0,038	3,63	0,23
4.45	1,16	1,30	7,17	536	0,046	2,42	0,26
4.50	1,41	1,51	7,90	591	0,042	2,55	0,37
4.55	1,32	1,56	5,37	402	0,030	3,89	0,27
5.15	1,04	0,53	6,35	475	0,046	1,11	0,19
5.20	1,21	0,50	9,63	720	0,060	0,70	0,29
5.25	2,67	0,88	7,93	593	0,022	1,48	0,23
5.30	1,22	0,80	6,03	451	0,037	1,77	0,08
5.35	1,84	0,82	8,72	652	0,035	1,26	0,05
5.40	1,25	0,69	10,44	780	0,063	0,89	0,11
5.45	1,56	0,63	11,44	855	0,055	0,73	0,13
5.50	1,43	0,28	8,30	621	0,043	0,45	0,09
5.55	1,01	0,28	8,30	621	0,061	0,45	0,07
6.50	1,14	4,31	18,94	1416	0,124	3,04	0,03
6.55	1,42	3,05	11,08	828	0,058	3,68	0,03
6.60	0,93	1,00	3,54	265	0,028	3,79	0,07
6.65	0,98	3,38	16,64	1244	0,127	2,72	0,23
7.40	2,33	3,98	14,74	1102	0,047	3,61	0,28
7.45	1,20	3,34	14,72	1101	0,092	3,03	0,20
7.50	1,39	3,84	17,08	1277	0,092	3,01	0,23
7.65	2,50	3,47	22,37	1673	0,067	2,07	0,27
ФОН	1,78	2,52	12,19	911	0,051	2,76	0,22