

Санкт-Петербургский государственный университет

КУЗЬМИНА Дарья Сергеевна

Выпускная квалификационная работа

*Экологическое состояние почв в зоне воздействия предприятия по производству
фосфорных удобрений*

Уровень образования: *Магистратура*
Направление *05.04.06 «Экология и природопользование»*
Основная образовательная программа *ВМ.5797 «Геоэкология: мониторинг,
природопользование и экологическая безопасность»*

Научный руководитель:
Институт наук о Земле,
кафедра геоэкологии,
к.г.н, доцент,
Елсукова Екатерина Юрьевна

Рецензент:
младший научный сотрудник,
ФБУ «Санкт-Петербургский
научно-исследовательский
институт лесного хозяйства»,
Недбаев Иван Сергеевич

Санкт-Петербург
2023

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
ГЛАВА 1. Физико-географическая характеристика территории	5
1.1. Климат.....	5
1.2. Гидрография	6
1.3. Рельеф	7
1.4. Почвенный покров.....	8
1.5. Растительный покров.....	10
ГЛАВА 2. Воздействие ООО «Промышленная группа «ФОСФОРИТ» на состояние окружающей среды	12
2.1. Характеристика объекта исследования	12
2.2. Воздействие на почвенный покров	15
2.3. Воздействие на воздушный и водный бассейны	18
2.4. Возможности использования фосфогипса	21
ГЛАВА 3. Методики исследований.....	24
3.1. Методика полевых исследований и лабораторная обработка результатов.....	24
3.2. Статистическая обработка данных.....	26
ГЛАВА 4. Оценка экологического состояния почв	30
4.1. Расположение мест отбора проб	30
4.2. Кислотность почв.....	31
4.3. Содержание подвижных форм химических элементов	32
4.4. Валовое содержание химических элементов	39
4.5. Корреляционный анализ	46
4.6. Факторный анализ	49
4.7. Результаты биотестирования	51
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	56
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	59

ВВЕДЕНИЕ

В современном мире в условиях активной антропогенной деятельности все меньше остаётся ненарушенных природных ландшафтов. Почва выступает средой, аккумулирующей в себе загрязнения от антропогенной деятельности. В связи с этим изучение состояния нарушенных земель представляется важной задачей экологической деятельности.

Одним из источников загрязнения почв является деятельность по производству фосфорных удобрений. При работе комплекса по производству фосфорных удобрений происходит воздействие на почву, воздушный и водный бассейны, образуются различные отходы. Одним из таких побочных продуктов производства является фосфогипс. Он может быть источником накопления тяжелых металлов, фосфора, серы, хлора, нитратов, аммония, некоторых радиоактивных элементов и их последующего распространения на прилегающие территории. Опасность попадания тяжелых металлов в почву заключается в том, что из почвы тяжелые металлы усваиваются растениями, которые затем попадают в пищу животных и человека.

Понимание того, как отходы производства фосфорных удобрений влияют на состояние почв, может помочь в разработке безопасных технологий хранения и переработки отходов производства агропромышленного комплекса.

Целью данной работы являлось изучение влияния переработки фосфоритов и хранения отходов производства (фосфогипса) на экологическое состояние почвенного покрова.

Для достижения данной цели решались следующие задачи:

- 1) Дать физико-географическую характеристику территории исследования;
- 2) Проанализировать деятельность ООО «ПГ «Фосфорит»» и её воздействие на почвы;
- 3) Выбрать показатели, которые отражают экологическое состояние почв в условиях воздействия предприятия по производству фосфорных удобрений;
- 4) Провести лабораторные исследования, в том числе определить актуальную и потенциальную кислотность почв, валовое содержание и подвижные формы тяжелых металлов, токсичность почв методом биотестирования;
- 5) Дать оценку экологического состояния почв на основе полученных результатов.

В работе использованы физико-химический, биологический, картографический, статистический, аналитический методы исследования.

В качестве территории исследования выбрана промышленная площадка ООО «ПГ «Фосфорит»» и прилегающие территории, расположенные в Кингисеппском районе

Ленинградской области. Объектом исследования в данной работе являются почвы на исследуемой территории, предметом – воздействие на них отвала фосфогипса.

Исследуемая территория подвергается интенсивной техногенной нагрузке, однако исследования почв на содержание в них тяжёлых металлов ранее не проводились. В работе впервые проведено комплексное исследование почв на данной территории, оценен суммарный показатель загрязнения, проведена статистическая обработка полученных данных.

Автор выражает благодарность сотрудникам учебной лаборатории физико-химического анализа СПбГУ за помощь и предоставленное оборудование для проведения исследований, а также ресурсному центру «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ, в котором проводилось исследование подвижных форм тяжелых металлов.

ГЛАВА 1. Физико-географическая характеристика территории

1.1. Климат

Объектом исследования в работе были выбраны почвы, прилегающие к промышленной площадке ООО «ПГ «Фосфорит»». Участок исследования располагается в Кингисеппском районе Ленинградской области, северо-западнее города Кингисепп на левом берегу реки Луга. Территория исследования представлена на рисунке 1.

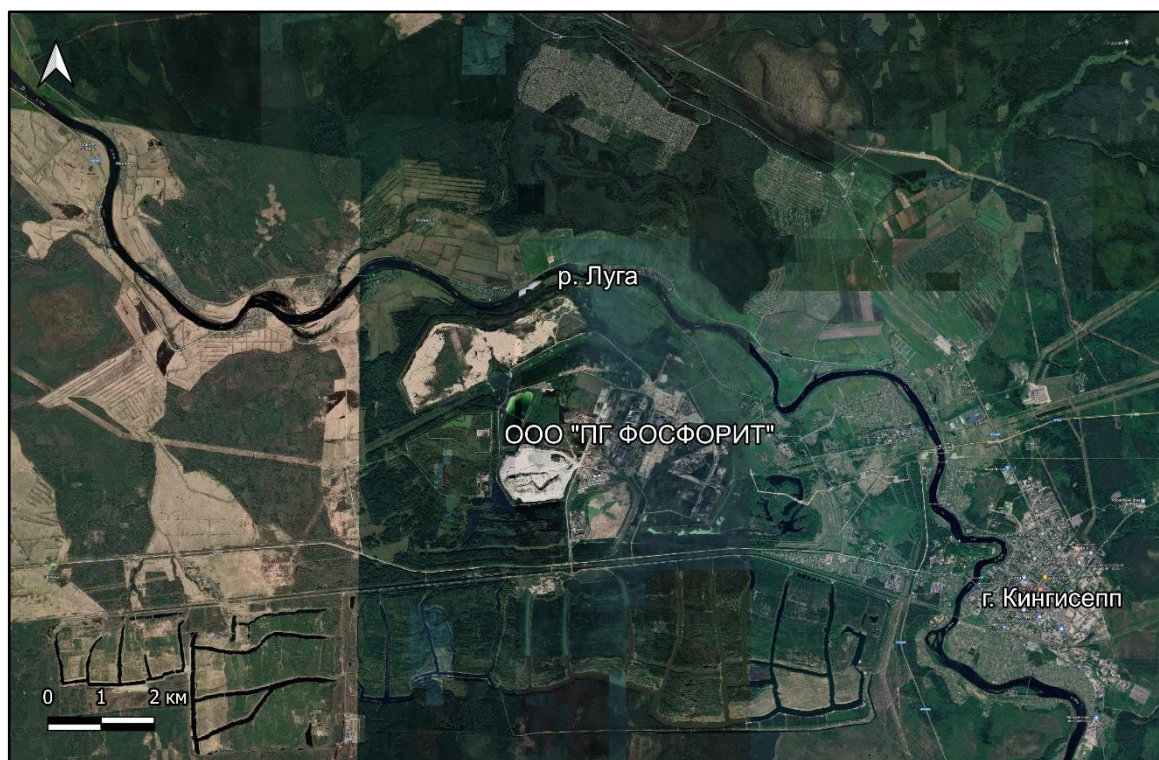


Рисунок 1 – Карта-схема исследованной территории

Исследуемая территория расположена в 15 км от Российско-Эстонской границы. Расстояние от города Кингисепп до производственной площадки ООО «Промышленная группа «Фосфорит»» около 7,5 км. Численность населения, проживающего в городе Кингисепп на 1 января 2022 года составляет 43 875 человек (Численность населения..., 2022). Расстояние от производственной площадки до ближайшего населенного пункта – деревни Первое Мая – около 5 км. Площадь промышленной площадки ООО «ПГ «Фосфорит», не считая отвала фосфогипса, составляет 6,5 км².

Климат на исследованной территории умеренный, переходный от океанического к континентальному, отличается мягкой зимой с частыми оттепелями и умеренно тёплым летом. Большое влияние на формирование климата оказывает Атлантический океан, с которого зимой приходят теплые воздушные массы. Суммарная солнечная радиация составляет 80 ккал/см² в год. Самым теплым месяцем является июль, а самым холодным – январь. Средняя температура июля около +18°C. Средняя температура января -6,3°C. Среднегодовая температура около +4,2°C. Атмосферное давление - 758 мм ртутного столба.

Сумма осадков за год составляет 500-1000 мм. В холодный период года выпадает от 150 до 200 мм осадков. Наибольшее количество осадков выпадает в декабре и январе. В теплый период года выпадает от 400 до 800 мм осадков (Климатические данные...). В целом за год наблюдается 242 дня с осадками, из них с твёрдыми осадками – 77 дней, с жидкими – 132 дня, со смешанными – 33 дня (Погода и климат...).

Сумма осадков превышает величину испарения. Испаряемость составляет 400-500 мм в год. Самая высокая относительная влажность в ноябре – 87 %, самая низкая – в мае – 67 % (Климатические данные...). Средняя влажность за год составляет 80 %.

Зима обычно снежная, умеренно холодная, с оттепелями в первой половине. Снежный покров, как правило, устанавливается в начале декабря, а тает в начале-середине апреля.

Как видно из рисунка 2, ветер преимущественно имеет южное и юго-восточное направление. Средняя скорость ветра за год 2,3 м/с, наибольшие скорости ветра наблюдаются в холодный период года с ноября по февраль (Погода и климат...).

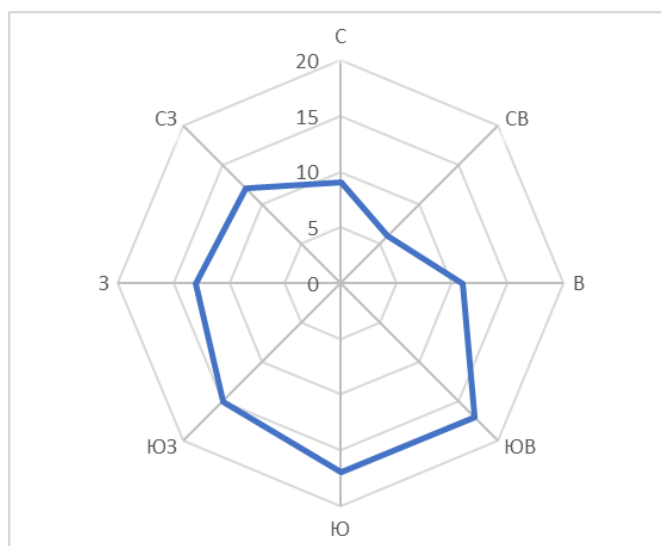


Рисунок 2 - Среднегодовая повторяемость направления ветра на территории Кингисеппского района, в % (по данным: Погода и климат...)

В городе Кингисепп достаточно высокое количество пасмурных и облачных дней. За год ясных дней насчитывается всего 27, облачных дней – 170, пасмурных – 168 (Погода и климат...).

1.2. Гидрография

Главной рекой на исследуемой территории является Луга. Она опоясывает участок исследования в северной и западной частях. На противоположном берегу реки располагается город Кингисепп. Река протекает по территории Ленинградской и Новгородской областей, впадает в Финский залив Балтийского моря. Направление течения

реки – с юга на север. Длина реки — 353 км, площадь водосборного бассейна — 13 200 км² (Схема комплексного...,2015). Ширина русла реки в районе исследования – около 150 м. В р. Луга на участке исследования впадают два правых притока – река Тарарайка и река Солка.

В целом, местность на территории исследования является заболоченной, с юга к изучаемому участку прилегает болото Пятницкий Мох, с севера – болото Большое и болото Тарарайское, на западе – болото Хавикон. Южнее болота Пятницкий Мох находится Нарвское водохранилище.

Особенностью гидрографии является наличие на территории исследования затопленных карьеров по добыче фосфатного сырья. После отработки рудников по добыче фосфоритов в рельефе остались понижения, которые со временем заполнились водой. На данный момент они представляют собой небольшие водоёмы шириной 70-140 метров. Протяженность искусственных водоёмов около 12 км. В шести карьерах сформирована ихтиофауна, представленная щукой, окунем, карасем, плотвой. Эти водоёмы имеют рыбохозяйственное значение (Технический отчет..., 2020). Основу водного питания затопленных карьеров составляют грунтовые воды, атмосферные осадки и поверхностный сток с водосборной площади (Технический отчет..., 2020).

1.3. Рельеф

Исследуемая территория располагается в северо-западной части Восточно-Европейской равнины, в Лужской низменности. Относительные высоты 5-30 м над уровнем моря. С правой стороны находится Ижорская возвышенность с относительными высотами 100-150 метров. Отличительными особенностями данного района являются повышенная сумма положительных температур, относительно равнинный рельеф и бескарбонатность почвообразующих пород (Почвы Ленинградской..., 1973). Полезным ископаемым, распространенным на данной территории, является фосфорит, который служит сырьем в химической промышленности.

Территория располагается на стыке нижних отделов ордовикской и кембрийской дочетвертичных систем (Карта дочетвертичных..., 1975). Основными отложениями четвертичного периода являются флювиогляциальные отложения, представленные гравием, галечниками, разнозернистыми песками; отложения балтийского ледникового озера нерасчленённые, представленные песками, супесями, суглинками, глинами, ленточными глинами и песками с гравием и галькой; озерные отложения песка, глин, илов, доломита, торфа и болотные отложения, представленные торфом (Карта четвертичных...,1975).

В результате добычи полезных ископаемых открытым способом в середине прошлого века, на территории исследования сформировался техногенно-нарушенный рельеф. Он представлен насыпными грунтами: песками пылеватыми, суглинками твердыми и мягкопластичными, а также дресвяными и щебенистыми отложениями с супесчаным и суглинистым заполнением, средней плотности, влажными и водонасыщенными, с включениями гравия и примесью органического вещества (Технический отчет..., 2020). Среди техногенного рельефа выделяется отвал фосфогипса – искусственная насыпная гора высотой более 60 м, состоящая из отходов производства фосфорных удобрений. Кроме того, имеются и искусственные понижения, образовавшиеся в результате заполнения водой отработанных карьеров по добыче фосфоритов.

1.4. Почвенный покров

На исследованной территории основными почвами являются дерново-подзолисто-глеевые, торфяные олиготрофные почвы и литозёмы серогумусовые. Средняя температура почвы в июле +21,8°C, в январе - -7,9°C. Глубина промерзания грунта с января по март составляет 31-35 см (Разуваев и др. Научно-прикладной...).

Для дерново-подзолисто-глеевых почв обязательно присутствие глеевого горизонта в сочетании с признаками оглеения текстурного, иногда горизонтов E_L и BE_L. Серогумусовый (дерновый) горизонт имеет серые тусклые тона окраски, его мощность достигает 20 см. Сизоватый оттенок и ржавые пятна характерны для горизонтов E_L и BE_L, первый содержит мелкие и крупные марганцево-железистые конкреции (Шишов и др., 2004).

Почвам свойственен застойно-промывной водный режим с относительно коротким и не ежегодным периодом сброса избыточной влаги. Длительное переувлажнение и обычно тяжелый гранулометрический состав объясняют слабую структурность всех горизонтов (кроме серогумусового). Магистральные трещины функционируют как каналы миграции только в исключительно сухие годы (Шишов и др., 2004).

Реакция почв слабокислая, содержание гумуса в горизонте А_У высокое и в ряде случаев может достигать 10%. Степень насыщенности основаниями низкая, но слегка возрастает к глеевому горизонту; много несиликатных форм железа (Шишов и др., 2004).

Непременными условиями развития подзолистого процесса являются промывной тип водного режима при высокой относительной влажности воздуха и бедность растительных остатков основаниями (Почвы Ленинградской..., 1973). В верхней части почвенного профиля происходит разрушение минералов коллоидной и близкой к ней фракции, вынос ила и продуктов разрушения вниз и выщелачивание органических

соединений. В результате верхняя часть профиля относительно обогащается кремнеземом, обедняется полуторными окислами и рядом элементов питания, приобретая кислую реакцию (Почвы Ленинградской..., 1973).

Аккумуляция некоторых продуктов разрушения в нижней части профиля приводит к формированию иллювиального горизонта, обогащенного полуторными окислами и вторичными минералами. Вследствие процессов разрушения и выноса формируется профиль почвы с маломощным гумусовым горизонтом, а чаще непосредственно под лесной подстилкой развивается мощный подзолистый горизонт (Почвы Ленинградской..., 1973).

Глеевый процесс возникает в условиях избыточной влажности и недостаточной аэрации. Развитие процесса сопровождается появлением подвижных форм закисного железа при одновременном обеднении почвы неподвижными формами окисного железа. При глееобразовании происходит распад микроагрегатов, увеличивается содержание коллоидов, что приводит к ухудшению структуры почвы, увеличению ее объемного веса и уменьшению пористости (Почвы Ленинградской..., 1973).

Торфяные олиготрофные почвы характеризуются наличием под очесом мхов олиготрофно-торфяного горизонта. Олиготрофно-торфяный горизонт состоит преимущественно из сфагновых мхов разной степени разложения, не превышающей 50%. Горизонт сменяется органогенной породой. Реакция таких почв сильноокислая или кислая. Формируется данный тип почв в условиях застойного увлажнения атмосферными водами (Шишов и др., 2004).

Литозёмы серогумусовые характерны для таёжных равнинных территорий. Формируются на щебнистом элюво-делювии силикатных пород. Диагностируются по наличию серогумусового горизонта, постепенно или резко переходящего в плотную породу. Реакция почв от кислой до нейтральной (Шишов и др., 2004).

На отвале фосфогипса, хвостохранилищах и рекультивированных участках выделена подгруппа техногенных поверхностных образований (ТПО) – реплантозёмы. Они входят в группу квазизёмов и представляют собой почвоподобные образования. Реплантозёмы – это целенаправленно созданные образования, отличительной чертой которых является наличие гумусированного или минерально-органического плодородного слоя на предварительно подготовленной поверхности нарушенных грунтов (Шишов и др., 2004). В нашем случае почвы созданы вследствие рекультивации отработанных карьеров по добыче фосфоритонесных песков.

1.5. Растительный покров

Кингисеппский район располагается в подзоне южной тайги, распространена темнохвойные травяно-кустарничковые южно-таёжные леса. Преобладающими породами являются ель, сосна, береза, ольха и лиственница. В южной части участка исследования распространены еловые и осиново-березовые леса и редколесья, на примыкающих к реке Луга территориях – ольха (Справка о состоянии...). Лесные участки представлены березовыми лесами с вейником (*Calamagrostis epigeios* (L.) Roth), таволгой (*Filipendula ulmaria* (L.) Maxim.), купырем (*Anthriscus sylvestris* (L.) Hoffm) и хвощем лесным (*Equisetum sylvaticum* L.) в травяно-кустарничковом ярусе (Елсукова и др., 2022). Луговые сообщества представлены вейниковым лугом. Помимо доминирующего вида - вейника наземного (*Calamagrostis epigejos* (L.) Roth) – встречаются иван-чай узколистный (*Chamaenerion angustifolium* (L.) Scop.), василек луговой (*Centaurea jacea* L.), клевер ползучий (*Trifolium repens* L.) и гибридный (*Trifolium hybridum* L.), мелкопестник канадский (*Erigeron canadensis* L.), тысячелистник обыкновенный (*Achillea millefolium* L.), одуванчик лекарственный (*Taraxacum officinale* (L.) Webb ex F.H.Wigg.), горошек мышиный (*Vicia cracca* L.) и горошек заборный (*Vicia sepium* L.), чина луговая (*Lathyrus pratensis* L), клевер луговой (*Trifolium pratense* L.) и другие (Технический отчет..., 2020).

Растительный покров сильно преобразован антропогенной деятельностью. На участках, на которых ранее велась добыча фосфоритового сырья, растительные сообщества являются вторичными и образованы на рекультивированных землях. При рекультивации земель высаживали ели, лиственницы и сосну (Кимеклис и др., 2020). В травяной ярус высаживалась чина луговая (*Lathyrus pratensis* L). На отвалах отработанной породы встречаются многолетние травы: костёр безостый (*Bromus inermis* L.), бор развесистый (*Milium effusum* L.), ожика волосистая (*Luzula pilosa* (L.) Willd) (Nedbaev et al., 2021).

На территориях, подвергшихся антропогенному воздействию, в травянисто-кустарничковом ярусе произрастают рудеральные виды, например, мать-и-мачеха (*Tussilago farfara* L.) (Аканова, 2013).

Таким образом, территория Кингисеппского района Ленинградской области с расположенной на нём промышленной площадкой завода «Фосфорит» располагается на равнинной территории на левом берегу реки Луга. На территории наблюдается избыточное увлажнение, особенно в теплый период года. В гидрологическом плане выделяются сформированные после отработки Южного рудника водоёмы вытянутой формы. На данной территории почвы представлены дерново-подзолисто-глеевыми почвами и реплантозёмами на вскрышных породах, хвостохранилищах и склонах отвала фосфогипса. Исследуемый участок располагается в подзоне южной тайги, преобладающие виды – ель, сосна, береза и

ольха, на нарушенных техногенной деятельностью территориях в травянисто-кустарничковом ярусе распространены рудеральные виды растений.

ГЛАВА 2. Воздействие ООО «Промышленная группа «ФОСФОРИТ» на состояние окружающей среды

2.1. Характеристика объекта исследования

Территория, занимаемая промышленным комплексом ООО «Промышленная группа «Фосфорит» с сопредельными площадями, представляет собой сложный природно-техногенный ландшафт (Бродская и др., 2015). Территория размещения промышленного комплекса находится в Кингисеппском районе Ленинградской области, образуя собой промзону «Фосфорит». Вокруг данной промышленной площадки организована санитарно-защитная зона радиусом 3 км (Гусева, 2004). Расстояние от города Кингисепп до промышленной зоны – около 6,5 км. Строительство завода началось в 1960-е годы на основании разведанных в 1948 году залежей фосфоритонесных песков и песчаников. Геологические и горнотехнические условия месторождения способствовали добыче руды открытым способом, что привело к созданию Северного, а затем и Южного рудника.

В 1963 году начал свою работу горно-обогатительный комбинат и Северный рудник, в этом же году была получена первая продукция - фосфоритная мука. Фосфоритная мука – это сыромолотые тонко измельченные фосфориты (Лыгач и др., 2018). Это дешёвый плохо растворимый продукт, который использовался для внесения в качестве удобрения в кислые почвы. Добываемые на месторождении фосфоритовые руды были достаточно бедны, из них производилась фосфоритная мука с содержанием фосфора до 27 %. Однако, властям продукция пришлась по душе и в 1965 году была построена вторая очередь горно-обогатительного комбината (Кингисеппское ордена Трудового...). В 1968 году было принято решение о строительстве химического комплекса по производству минеральных удобрений. Строить предприятие решили на отработанных землях Северного рудника. В 1972 году было закончено строительство первой очереди сернокислотного цеха. После этого в течение семи лет были введены в эксплуатацию цех Аммофос, цех по производству экстракционной фосфорной кислоты и вторая очередь сернокислотного цеха (Промышленная группа "Фосфорит"...).

В 1974 году был введён в эксплуатацию Южный рудник. В сентябре 1977 года был построен ещё один цех – реактивной серной кислоты. С 2001 года компания входит в АО «Минерально-химическая компания «ЕвроХим». До 2006 года в состав предприятия входил рудник и обогатительная фабрика, но на данный момент они ликвидированы (Петров, Кузовлёва, 2017). До 2010 года происходила рекультивация бывшего рудника и передача земель в лесной фонд (Петров, Данилов, 2020). После рекультивации на территории бывшего рудника образовались водоёмы вытянутой формы шириной 70-100 метров (Петров, Данилов, 2020).

В 2019 году в эксплуатацию был введен завод по производству аммиака (ЕвроХим-Северо-Запад...). Сейчас на производстве постоянно модернизируются и реконструируются старые цеха и внедряются новые технологии. На данный момент предприятие обеспечивает рабочими местами чуть более тысячи человек (Инвестиционный паспорт...).

Сегодня основной сферой деятельности ООО «ПГ «Фосфорит»» по ОКВЭД является производство прочих основных неорганических химических веществ. ООО «ПГ «Фосфорит»» ранее занимался добычей скелетных форм морских организмов с высоким содержанием соединений фосфора, из которых в дальнейшем производились фосфорные удобрения (Елсукова и др., 2020).

Основная продукция на данный момент – это фосфорные удобрения (аммофос, сульфоаммофос, обогащенный суперфосфат), кормовые фосфаты, фосфоритная мука, серная и фосфорные кислоты для нужд собственного производства, особо чистая серная кислота для электронной промышленности (Фосфорит, ПГ, ООО, 2009). На предприятии были разработаны технологии аммофоски-универсал и дефторированного фосфата, которые на данный момент признаны во всем мире (ООО «ПГ «Фосфорит»...). Продукция ООО «ПГ «Фосфорит»» экспортируется в страны Западной Европы, Балтии и Латинской Америки. Доля в российском производстве фосфорных удобрений составляет 10%. Объем товарной продукции на данный момент составляет около 1 млн тонн в год (Инвестиционный портал...).

На рисунке 3 представлена схема исследуемой территории ООО «ПГ «Фосфорит» и сопредельных территорий. Северная часть территории, именуемая Промплощадкой, размещается на рекультивированных землях бывшего карьера Северного рудника. На ней находятся цеха химического комплекса, обогатительной фабрики, гидротехнические сооружения, отвалы горной породы, очистные сооружения (Бродская и др., 2015). За пределами горного отвала рекультивированные земли частично заняты цехами других предприятий — ремонтно-механическим, стекольным, ликероводочным заводами, но большей частью — водоемами, образовавшимися на этом участке после завершения горных работ (Бродская и др., 2015).

Южная часть территории, именуемая Южным рудником, представляет собой нарушенные горными работами земли, частично рекультивированные. Между Промплощадкой и Южным рудником имеется узкая полоска земли, отведенная под авто- и железнодорожные коммуникации, которую называют целиком (Бродская и др., 2015).

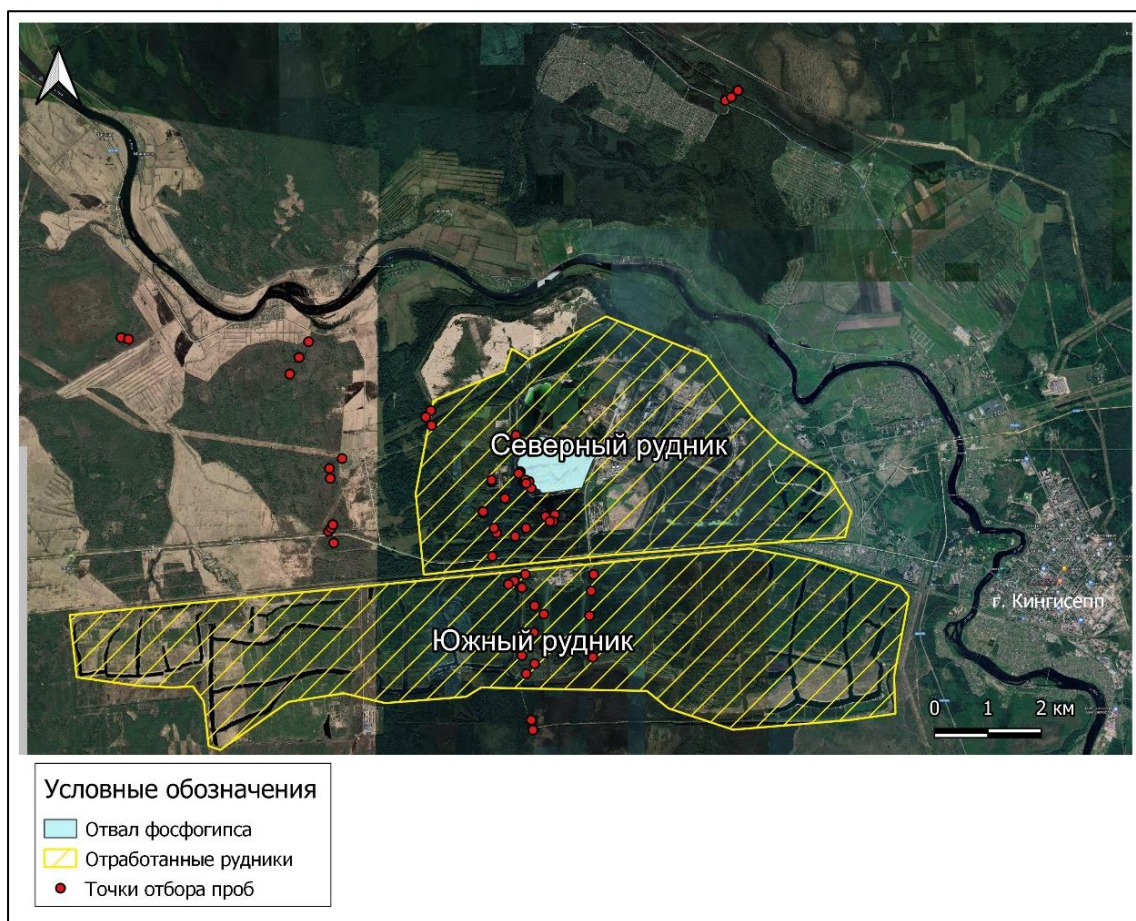


Рисунок 3 - Карта-схема исследуемой территории

Целик делит месторождение фосфоритов на две части — северную и южную и, на фоне измененных отработкой геолого-гидрогеологических условий, представляет собой самостоятельное геологическое тело, зажатое с обеих сторон техногенными образованиями (Бродская и др., 2015).

На территории промзоны находятся отвалы фосфогипса, который образуется как побочный продукт при производстве химических удобрений из фосфоритов. Фосфогипс — это полидисперсный материал серо-белого цвета, представленный агрегатами частиц, комками с межагрегатными пустотами. Он содержит примеси неорганических и органических соединений, водно-растворимых и водно-нерастворимых, адсорбированных на поверхности кристаллов и встроенных в кристаллическую решетку (Кочетков и др., 2019).

На ООО «ПГ «Фосфорит» производят диаммонийфосфат, моноаммонийфосфат (аммофос), серную кислоту и экстракционную фосфорную кислоту. Основными факторами воздействия на окружающую среду при производстве являются: выбросы в атмосферу, сбросы сточных вод и большие объёмы побочных продуктов, таких как фосфогипс (ИТС 2-2019. Производство..., 2019).

На начало 2021 года на территории Кингисеппского месторождения ракушечных фосфоритов зафиксированы запасы категорий А+В+С₁ – 215 858 тыс. т (14 309 тыс. т Р₂О₅). Это 10% (6,6% Р₂О₅) от общероссийских запасов. Запасы категории С₂ составляют 27 749 тыс. т (2 084 тыс. т Р₂О₅), забалансовые запасы – 29 627 тыс. т (2 114 тыс. т Р₂О₅). Кроме того, в целиках учитываются балансовые запасы категорий А+В+С₁ – 101 061 тыс. т (6 484 тыс. т Р₂О₅) (Справка о состоянии и перспективах..., 2021).

2.2. Воздействие на почвенный покров

На территории промышленной площадки ООО «ПГ «Фосфорит»» находится несколько источников антропогенного воздействия. Первый – это отвал фосфогипса; второй – хвостохранилища — это устройства для приёма и хранения отходов обогащения полезных ископаемых — отвальных хвостов (Большая советская..., 1978); третий – рекультивированные отвалы вскрышной породы. Общая площадь отвала фосфогипса на территории ООО «ПГ «Фосфорит»» составляет 2,3 га (Елсукова и др., 2020).

Заводы, производящие сложные фосфорсодержащие удобрения, могут быть источниками загрязнения почв специфическими поллютантами, такими как кадмий, свинец, цинк, медь и другие тяжелые металлы. Возможно загрязнение почв радиоактивными изотопами стронция (Жукова, 2017).

Побочным продуктом при производстве экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) сернокислотным способом является дигидрат либо полугидрат сульфата кальция, которые из-за наличия примесных соединений фосфора называют фосфогипсом (ИТС 2-2019. Производство..., 2019). Фосфогипс способен выступать в качестве источника загрязняющих веществ. Из 1 т фосфогипса в почву в доступной для растений форме может поступать 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 (Жукова, 2017). Среди тяжелых металлов, загрязняющих почву фосфогипсовых отвалов, наиболее опасными являются свинец и кадмий (первый класс опасности). Обычно в почвах, занятых в агрокультуре, валовое содержание кадмия не превышает 1 мг/кг, в то время как на загрязненных территориях его концентрация намного выше, до 3 мг/кг почвы. Валовое содержание свинца достигает 20 мг/кг почвы при максимально допустимой концентрации до 130 мг/кг (Chernysh et al., 2018).

Содержащиеся в фосфатном сырье примеси распределяются между ЭФК, фосфогипсом и отходящими газами. Содержание в фосфогипсе примесных соединений, представленных в малорастворимой форме, зависит от технологии ЭФК и состава фосфатного сырья (ИТС 2-2019. Производство..., 2019).

На данный момент наиболее частым способом утилизации образующегося отхода производства фосфорных удобрений является складирование фосфогипса в отвалах. В Федеральном классификационном каталоге отходов фосфогипс отнесён к веществам 5 класса опасности – практически неопасные отходы. Но это не означает, что они не оказывают воздействия на окружающую среду.

Негативным итогом создания отвалов фосфогипса является не только отчуждение земель, но и внесение изменений в химический состав почвы прилегающих территорий. Основным способом попадания веществ с отвалов фосфогипса в почвы является вынос их атмосферными осадками, проникновение в почву с грунтовыми водами и дефляция в результате пыления отвала. Частицы фосфогипса при переносе их ветром могут разлетаться на расстояние до 10 км и оседать на поверхностном слое почвы (Шершнёв, 2016). Отвалы фосфогипса оказывают воздействие на прилегающие почвы, например, изменяя их кислотность. Кроме того, установлено, что отвалы фосфогипса могут быть источниками загрязнения почв прилегающих территорий тяжелыми металлами. В исследовании (Chernysh et al., 2018) были установлены более высокие содержания свинца в гумусовом и иллювиальном генетических горизонтах на прилегающих к отвалу территориях, в сравнении с фоновыми участками. В верхнем горизонте также наблюдалось накопление кадмия, количество которого уменьшается к иллювиальному горизонту вниз по профилю. На той же территории концентрация свинца и кадмия в почвах не превышает ПДК, что связано с возможностью поглощения этих катионов почвенным комплексом серых лесных почв, богатых глинистыми минералами и гумусом, в результате чего почва выполняет буферную функцию (Аканова, 2013).

Рассмотрим распределение тяжелых металлов в почвенном профиле. Накопление основной части загрязняющих веществ наблюдается преимущественно в гумусово-аккумулятивном почвенном горизонте, где они связываются алюмосиликатами, несиликатными минералами, органическими веществами за счет различных реакций взаимодействия. Часть тяжелых металлов прочно удерживается в верхней части профиля и не только не участвует в миграции по почвенному профилю, но и не представляет опасности для живых организмов. Отрицательные экологические последствия загрязнения почв в основном связаны с подвижными соединениями металлов (Джувеликян и др., 2009).

При получении 1 т фосфорной кислоты образуется 3,6 — 6,2 т фосфогипса в пересчете на сухое вещество или от 7,5 до 8,4 т влажного фосфогипса (Семенова, 2009). Основой фосфогипса является соль CaSO_4 , содержание которой в отходе достигает 94%. В качестве примесей в фосфогипсе присутствуют неразложившийся фосфат, остатки фосфорной кислоты, оксид серы SO_3 , соединения стронция, микропримеси редкоземельных

элементов (Семенова, 2009). Основными примесями в фосфогипсе являются соединения фтора и оксид фосфора P_2O_5 – токсичное вещество (Семенова, 2009).

Низкая растворимость фторсодержащих минералов препятствует выносу фтора из почв, повышению его содержания в водоемах, а также усвояемости растительными организмами. По действию на растительный мир фтористые соединения являются вредными промышленными загрязнениями. Так, фосфатные концентраты фосфоритов Кингисеппа содержат около 2,7 % фтора (Шарипов, 2014).

Основными отходами в производстве серной кислоты являются серный кек-отход процесса фильтрации серы и отработанный ванадиевый катализатор. Как правило, отработанный катализатор передаётся на переработку для извлечения пентаоксида ванадия. А количество кек-отхода зависит от качества исходной серы (ИТС 2-2019. Производство..., 2019).

Также на предприятии производится экстракционная фосфорная кислота (ЭФК). Метод производства заключается в вытеснении фосфорной кислоты из апатитов и фосфатов при помощи сильных кислот. Процесс разложения фосфатного сырья протекает согласно уравнению: $Ca_{10}(PO_4)_6F_2 + 10H_2SO_4 + 20H_2O \rightarrow 6H_3PO_4 + 10CaSO_4 \cdot 2H_2O + 2HF$ (Жукова, 2017).

Основные стадии производства экстракционной фосфорной кислоты:

- 1) приём и хранение фосфатного сырья и серной кислоты;
- 2) экстракция — разложение фосфатного сырья серной кислотой с кристаллизацией сульфата кальция в форме дигидрата либо полугидрата;
- 3) фильтрация — разделение реакционной пульпы на вакуум-фильтрах с многократной противоточной промывкой осадка;
- 4) концентрирование ЭФК;
- 5) хранение ЭФК и кремнефтористоводородной кислоты;
- 6) хранение фосфогипса;
- 7) абсорбционная очистка образующихся в процессе производства и хранения ЭФК фторсодержащих газов перед выбросом в атмосферу с получением кремнефтористоводородной кислоты.

В качестве побочных продуктов при производстве ЭФК образуются фосфогипс и кремнефтористоводородная кислота (ИТС 2-2019. Производство..., 2019).

По результатам исследований (Гусев и др., 2004, Шершнёв, 2016), на территории отвалов фосфогипса наиболее часто встречаются высокие содержания SO_4 . Зафиксировано превышение ПДК по аммонии, фтору, алюминию, фосфору.

По данным доклада «Об экологической ситуации в Ленинградской области в 2020 году», на территории Кингисеппского района не выявлено тяжелых металлов в почве, содержание которых превышало бы ПДК. Выявлено превышение фонового содержания по мышьяку As. Загрязнения нефтепродуктами, фенолами, бенз(а)пиреном, бензолом в почвах не выявлены (Доклад «Об экологической ситуации...», 2021).

Изменений радиационного фона по результатам наблюдений (Доклад «Об экологической ситуации...», 2021) зафиксировано не было. Мощность дозы гамма-излучения не превышает гигиенический норматив (0,6 мкЗв/ч). В почвах содержание радионуклидов не превышает норму (Технический отчет, 2020).

2.3. Воздействие на воздушный и водный бассейны

ООО «ПГ «Фосфорит»» является основным источником, вносящим загрязнение в воздушный бассейн города Кингисепп. По данным на 2011 год, предприятие вносит 95% от общего загрязнения воздуха города летучими органическими соединениями, 99% загрязнения диоксидом серы и аммиаком, 100% загрязнения серной кислотой (Доклад «Об экологической ситуации...», 2012). Основную часть в загрязнение вносят выбросы загрязняющих веществ в воздух и пыление отвалов.

На ПГ «Фосфорит» выбросы загрязняющих веществ происходят в три выхлопные трубы, от четырех стадий технологического процесса:

- 1) нейтрализация фосфорной кислоты аммиаком (аммиак, HF);
- 2) гранулирование и сушка (аммиак, HF, NO₂, CO, пыль);
- 3) охлаждение (пыль);
- 4) транспортировка (пыль).

На первой стадии предприятие выбрасывает 4,75 тонн аммиака в год, 0,48 тонн HF в год. На второй стадии - 2,22 тонны аммиака в год, 0,41 тонну HF в год, 0,63 тонны пыли в год, 3,17 тонны NO₂ в год и 1,9 т CO в год. На третьей стадии - 0,95 тонн пыли в год. На четвертой стадии - 0,63 тонны пыли в год.

Большая часть загрязнения воздушного бассейна происходит при производстве серной кислоты. В процессе производства в газовую фазу в основном выделяются SO₂, туман и брызги H₂SO₄, а также неабсорбированный SO₃. Выброс производится через выхлопные трубы (ИТС 2-2019. Производство..., 2019). В зависимости от температуры в процессе производства, начальной концентрации SO₂, эффективности катализатора и абсорбционного оборудования, изменяется количество выбросов, поступающих в атмосферу. Выбросы производятся при разогреве сернокислотной системы перед пуском и

отдувке катализатора от адсорбированного SO₃ перед остановкой сернокислотной системы (ИТС 2-2019. Производство..., 2019).

Выбросы в атмосферу происходят и в процессе производства экстракционной фосфорной кислоты. При производстве в газовую фазу выделяются соединения фтора. Основным веществом, оказывающим влияние на атмосферу при производстве ЭФК, являются фторсодержащие газы. Для очистки газов используются абсорбционные системы. Во время пуска и в переходных после остановки режимах выбрасывается незначительное количество загрязняющих веществ (около 0,5% от суммарного годового выброса) (ИТС 2-2019. Производство..., 2019).

Содержание взвешенных веществ в воздухе г. Кингисепп в 2020 году не превышало ПДК, загрязнение воздуха пылью оценивалось как низкое с января по ноябрь. Концентрация диоксида серы не превышала норму, концентрация оксида углерода была повышена в августе, в январе – июле и в сентябре-ноябре была низкой. Загрязнение воздуха диоксидом азота в 2020 году было повышенным в октябре-ноябре, с января по сентябрь – низким. Концентрация бенз(а)пирена в воздухе низкая. Концентрация фосфорного ангидрида как среднегодовая, так и максимальная, значительно ниже установленных санитарных норм. В целом загрязнение воздуха в 2020 году с января по июль и в сентябре было низким, а в августе, октябре и ноябре – повышенным (Справка о состоянии...).

Не обходится и без воздействия на поверхностные и подземные воды. На промплощадке сформировано устойчивое загрязнение грунтовых вод специфическими компонентами с превышением ПДК в сотни раз (Бродская и др., 2015).

На ООО «ПГ «Фосфорит» сточные воды образуются после удаления лишней влаги с пульпы и после стадии нейтрализации фосфорной кислоты аммиаком.

При производстве серной кислоты в отрасли минеральных удобрений сточных вод не образуется. Исключением является сбросы продувок оборотных циклов и котловой воды, которые производятся для избежание накопления в воде солей. Основной объем этих сточных вод повторно используется на производстве, остальное сбрасывается в ливневую канализацию. Сточные воды могут появиться в результате аварийных протечек. Аварийные сточные воды собираются в специальном хранилище. Затем они постепенно сбрасываются в технологии либо нейтрализуются и поступают в производство (ИТС 2-2019. Производство..., 2019).

При производстве экстракционной фосфорной кислоты сточных вод не образуется. Растворы, содержащие фтор и P₂O₅ перерабатываются в цикле производства ЭФК или нейтрализуются известковым молоком. После нейтрализации и отделения осадка

очищенные сточные воды используются в производстве (ИТС 2-2019. Производство..., 2019).

Воды в реке Луга по данным на 2020 год характеризуются как очень загрязненные (Доклад «Об экологической ситуации..., 2021). Отмечаются превышения в разных створах у города Кингисепп по ХПК (2,3 нормы), общему железу (3,8 ПДК), меди (4 ПДК), марганцу (1,4 ПДК), азоту нитритному (1,9 ПДК), цинку (1,4 ПДК) (Доклад «Об экологической ситуации..., 2021). Однако, учитывая производственную технологию предприятия, изменение показателей по азоту нитритному и железу не характерно для технологического процесса. Соответственно, превышение нормативов по данным показателям не может быть напрямую вызвано деятельностью ООО «ПГ «Фосфорит» (Петров, Кузовлёва, 2017).

На территории предприятия находятся отработанные карьеры по добыче фосфорита, которые частично затоплены загрязненными водами с территории промплощадки. Во время затопления происходил вынос и рассеивание сульфатного ареола, аммония и фосфатов. Воды из этих образовавшихся искусственных водоёмов вытекают в прилегающие ручьи, в которых по результатам исследования (Петров, Данилов, 2020) обнаружены превышения рыбохозяйственных нормативов по нитритам, превышения ПДК по фторид-ионам, сульфат-ионам, железу и магнию.

Обобщая сказанное, территория ООО «Промышленная группа «Фосфорит» с сопредельными площадями, представляет собой сложный природно-техногенный ландшафт. Строительство завода началось в 1960-е годы. На территории предприятия раньше располагалось 2 рудника – Северный и Южный, на данный момент они ликвидированы, а земли подверглись рекультивации. Основная продукция предприятия – это фосфорные удобрения, кормовые фосфаты, фосфоритная мука, серная и фосфорные кислоты. «ООО ПГ «Фосфорит»» оказывает влияние на воздушный, водный бассейны и на почвы. Вследствие воздействия происходит изменения рН почв, наблюдаются превышение ПДК по фтору и сере, высокие концентрации аммония, алюминия и фосфора. В водах прилегающей к территории промплощадки р. Луга выявлены превышения ПДК по общему железу, меди, марганцу, азоту нитритному, цинку. Превышение ПДК по железу и магнию связано с впадением в реку вод, выносимых из затопленных шахт рудника. В образовавшихся после отработки шахт рудника водоёмах также выявлены превышения показателей по сульфат-иону и фторид-иону. В воздушную среду поступают вещества при пылении отвалов фосфогипса и при работе предприятия посредством выбросов загрязняющих веществ. В газовую фазу в основном выделяются SO_2 , туман и брызги H_2SO_4 , а также неабсорбированный SO_3 . Изменений радиационного фона на прилегающих территориях не выявлено. Накопленный в отвалах фосфогипс возможно использовать при

строительстве автодорог, в сельском хозяйстве в качестве удобрения для улучшения свойств почв.

2.4. Возможности использования фосфогипса

Исследования показывают, что фосфогипс – основной побочный продукт, который образуется при производстве экстракционной фосфорной кислоты (ЭФК) – возможно использовать в различных сферах деятельности, а не складировать в отвалах.

Уже довольно давно предлагается использовать фосфогипс при дорожном строительстве, и даже разработаны соответствующие нормативные документы: «Методические рекомендации по устройству оснований дорожных одежд с использованием свежего фосфополугидрата сульфата кальция» в 1987 году, «Фосфогипс для строительства автомобильных дорог ТУ 5744–144–05015182–2010» в 2010 году, «Рекомендации по устройству расчетных слоев дорожных одежд из фосфогипса дорожного» в 2016 году. В них указываются преимущества использования фосфогипса, такие как высокая прочность, быстрое затвердевание фосфогипса, возможность укладки основания из фосфогипса на любую почву, и, конечно, низкая стоимость сырья. Однако, не учитывается его высокая растворимость, при которой из фосфогипсового сырья выносятся сульфаты. Поэтому при использовании фосфогипса в дорожном строительстве имеется ряд ограничений, указанных в «Методических рекомендациях...» 1987 года. А именно – производство вяжущих веществ, получаемых путем переработки фосфодигидрата сульфата кальция или содержащие его в своем составе, и обработки ими грунтов и каменных материалов в основаниях дорожных одежд (Солдаткин, Хохлов, 2019). При этом возможно использование как свежего фосфогипса, полученного при производстве, так и обезвоженного фосфогипса и фосфогипса из отвалов. При строительстве оснований дорожного покрытия из материалов на основе фосфогипса принимать меры по их защите их от действия грунтовых и стоячих вод (Солдаткин, Хохлов, 2019). В исследовании (Ковалёв и др., 2021) предлагается использование фосфогипс-дигидрат в качестве компонента дорожного асфальтобетона – минерального порошка, без перевода его в вяжущее вещество.

Перспективным направлением является использование фосфогипса в строительстве, например, при производстве кирпичей. Кирпичи, произведённые из фосфогипса, могут выдерживать высокую нагрузку и использоваться при строительстве несущих стен. Для увеличения прочности таких кирпичей их предварительно обрабатывают паром. Фосфогипс также возможно использовать при производстве цементных смесей и гипсовых штукатурок (Недбаев и др., 2022).

Фосфогипс возможно использовать для извлечения из него полезных компонентов, таких, как редкоземельные элементы, кальций и стронций. Кальций в виде карбоната кальция применяется в бумажной промышленности, а в виде оксида кальция – в нефтехимической и сахарной промышленности (Даминев, Курбангалеева, 2021). Стронций находит применение для изготовления ферритов, необходимых в электротехнике и автомобильной промышленности, и огнеупоров.

Редкоземельные элементы, выделяемые из фосфогипса, содержат тербий, иттербий, эрбий и диспрозий, которые невозможно добыть из лопаритового концентрата, который используется для получения редкоземельных элементов. К тому же, данный концентрат содержит радиоактивные элементы, что удорожает извлечение редкоземельных элементов в связи с необходимостью соблюдать меры радиологической безопасности (Даминев, Курбангалеева, 2021). В настоящий момент Россия закупает редкоземельную продукцию в Китае и Казахстане. Использование фосфогипса для извлечения такого рода продукции может помочь России удовлетворить свои потребности в редкоземельных элементах и снизить их закупку у сторонних государств. К сожалению, у такого способа использования фосфогипса есть некоторые сложности, так как извлекать редкоземельные элементы необходимо на этапе производства фосфорной кислоты (Binnemans et al., 2015). То есть использовать уже существующие отвалы фосфогипса для извлечения редкоземельных элементов не получится.

Полученный из фосфогипса полупродукт, после извлечения из него редкоземельных элементов, авторами исследования (Даминев, Курбангалеева, 2021) предлагается отправлять для дальнейшей переработки на предприятия страны. Традиционно нераздельные смеси редкоземельных элементов используются в металлургии при производстве высокопрочного чугуна и низколегированных сталей, нефтехимии в качестве катализатора при крекинге нефти и при производстве специального стекла и керамики. Интересно, что после извлечения редкоземельных элементов из фосфогипса возможно его дальнейшее использование в строительстве, как было описано выше.

Ещё одной отраслью, в которой фосфогипс находит своё применение, является сельское хозяйство. Фосфогипс в основном используется для улучшения мелиоративных свойств солонцовых почв. Его применяют для вытеснения из почвенного поглощающего комплекса обменного натрия, который обуславливает повышенную пептизируемость илистой и почвенной массы, твердость почвенной корки, высокую плотность почвы и низкую фильтрационную способность (Окорков, 2013). Замена обменного натрия на кальций обеспечивает улучшение названных свойств солонцов и повышает их плодородие. Результаты химической мелиорации фосфогипсом сохраняются на протяжении 7-10 лет

(Аканова, 2013). На оподзоленных и выщелоченных чернозёмах рекомендуется применять фосфогипс в сочетании с фосфоритной мукой, на дерново-подзолистых почвах и чернозёмах эффективно применение фосфогипса совместно с известковыми материалами (Аканова, 2013). Исследования эффективности использования фосфогипса проводились в севооборотах с картофелем и рисом (Косодуров и др., 2018, Шеуджен и др., 2016). В обоих исследованиях внесение фосфогипса имело положительный результат, выраженный в увеличении количества урожая риса, ячменя, картофеля и зеленой массы люцерны.

Несомненно, перед использованием фосфогипса в сельском хозяйстве, необходимо удаление из него нежелательных примесей. Так, в работе (Al-Hwaiti et al., 2019) предлагается использование полимеров полиэтиленгликоля (ПЭГ) и поливинилового спирта (ПВС) для удаления из фосфогипса тяжелых металлов. Максимальный процент удаления с помощью ПЭГ Cd, Cr, Cu, Pb, Zn и Mo соответствовал порядку: Cu (96%) > Cr (94%) = Mo (94%) > Zn (74%) > Cd (70%) > Pb (11%), в то время как удаление Cd, Cr, Cu, Mo, Pb и Zn адсорбентами ПВС соответствовало порядку: Cu (95%) > Mo (93%) > Cr (91%) > Cd (84%) > Zn (78%) > Pb > (10%).

ГЛАВА 3. Методики исследований

3.1. Методика полевых исследований и лабораторная обработка результатов

Для анализа были отобраны 84 почвенные пробы в Кингисеппском районе Ленинградской области. Пробы отбирались в полевой сезон в период с 2019 по 2021 годы. В 2019 году было отобрано 9 проб, в 2020 – 37, в 2021 – 38 проб. Для отбора проб была заложена 51 эталонная площадь. Для того чтобы отследить миграцию химических веществ при закладке геоэкологических профилей и эталонных площадей, учитывались положение в рельефе и роза ветров. На выбранных эталонных площадях выполнены описания природно-территориальных комплексов, заложены и описаны почвенные разрезы.

Отбор почвенных проб производился в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-2017. При наличии в почве двух и более горизонтов, пробы отбирались из двух разных горизонтов — поверхностного (0–5 см) и срединного (5–20 см). Если на пробной площади почва была со слабо развитым профилем (литоземы, петроземы), то пробы отбирались из поверхностного горизонта из пяти точек методом конверта (Елсукова и др., 2022). Для проведения дальнейших исследований все отобранные образцы были измельчены до состояния 0,5 и 0,25 мм при помощи фарфоровой и агатовой ступки с пестиком и сит с различным диаметром отверстий.

Подвижность химических элементов в почве зависит от различных факторов, таких как гранулометрический состав, кислотность и содержание органических веществ (Медведев, Деревягин, 2017). Гумусовые кислоты, обладая высокой емкостью катионного обмена, активно связывают практически все тяжелые металлы. С повышением pH устойчивость гуматов тяжелых металлов растет. Аккумуляции и детоксикации тяжелых металлов в почвах способствуют тонкодисперсные частицы. В условиях нейтральной и слабощелочной реакции почв резко снижается концентрация в почвенных растворах большинства тяжелых металлов (Байкенова, 2014). В кислой среде наибольшей подвижностью среди тяжелых металлов обладают ванадий, цинк, медь, кобальт, никель. В нейтральной среде очень высокой подвижностью обладает ванадий (Химия окружающей среды, 1982). Именно поэтому для всех образцов почв была определена актуальная и потенциальная кислотность.

Кислотность почв подразделяется на актуальную и потенциальную. Актуальная кислотность обусловлена ионами H^+ или Al^{3+} , находящимися в почвенном растворе. Потенциальная кислотность определяется поглощенными катионами H^+ и Al^{3+} и проявляется при взаимодействии почв с растворами солей. При определении pH в водной вытяжке или суспензии находят активную кислотность почвы. При определении pH в солевой вытяжке или суспензии характеризуют потенциальную кислотность почвы

(Опекунова и др., 2015). В работе было проанализировано 82 образца почвы для определения её активной и обменной кислотности.

Для определения кислотности брались навески почвы по 8 г на технических весах в два стаканчика. В один стаканчик приливалось 20 мл дистиллированной воды, в другой – 20 мл 1Н КС1. Соотношение почва: жидкость – 1:2,5. Далее образцы были перемешаны и оставлены на сутки. Показания снимались на потенциометре, предварительно погрузив электроды прибора в испытуемую суспензию.

Следующим этапом работы стало определение валового содержания 14 тяжелых металлов в почве. Это Ba, Cd, Co, Mn, Ni, Pb, Cr, Cu, Fe, V, Zn, Sr, Sb, Sc.

Валовое содержание химических элементов определялось в химико-аналитической лаборатории ВСЕГЕИ по методике МП ВСЕГЕИ N 10/2010 «Определение макро- и микроэлементов (в том числе редкоземельных) методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой в горных породах, почвах и рыхлых отложениях» III категории точности. Данная методика позволяет определить содержание Ba в диапазоне от 0,0003 до 1, Cd – от 0,000005 до 0,1, Co и Pb – от 0,00001 до 1, Mn – от 0,001 до 10, Ni, Sr, Zn – от 0,0001 до 1, Cr – от 0,00005 до 1, Cu – от 0,00005 до 1, Fe – от 0,001 до 30, Sb – от 0,00002 до 1, Sc – от 0,00002 до 0,1 % масс (Всероссийский научно-исследовательский...).

Валовое количество тяжелого металла характеризует общую загрязненность почвы, но не отражает степени доступности элементов для растения. Поэтому помимо валового содержания были определены подвижные формы тяжелых металлов в почве. Они характеризуют наиболее мобильную часть запасов ТМ в почве. Опасность накопления в почвах тяжелых металлов связана с тем, что они могут мигрировать в растения, а затем по цепям питания через животных доходить до человека, оказывая токсичное воздействие.

Было определено содержание подвижных форм 11 тяжелых металлов: Ba, Cd, Cu, Mn, Ni, Pb, Fe, V, Zn, Sr, Sb.

Пробоподготовка для измерения подвижных форм тяжелых металлов проводилась автором работы при помощи ацетатно-аммонийного буфера (рН 4,8). Для этого бралась навеска почв весом 2,5 г, помещалась в колбу ёмкостью 50 мл. К данной навеске приливалось 25 мл буферного раствора (рН 4,8). Далее полученная суспензия отстаивалась в течение суток. По прошествии суток, пробы фильтровались через фильтр «белая лента» дважды. Первые порции фильтрата отбрасывались, а последующие использовались для анализа (Опекунова и др., 2014).

Анализ концентрации подвижных форм химических элементов был проведен в соответствии с методикой «М-МВИ-80-2008 Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-

эмиссионной и атомно-абсорбционной спектрометрии». Использовался метод атомно-эмиссионной спектрометрии с использованием индуктивно-связанной плазмы (АЭС-ИСП). Исследование проводилось в Ресурсном центре «Методы анализа состава вещества» Научного парка СПбГУ с помощью оптического эмиссионного спектрометра ICPE-9000 (Елсукова и др., 2022). Метод АЭС-ИСП основан на измерении интенсивности излучения атомов определяемых элементов, возникающего при распылении раствора анализируемой пробы в аргоновую плазму, индуктивно возбуждаемую радиочастотным электромагнитным полем (М-МВИ-80-2008, 2008). Предел чувствительности метода определения для Sc, V, Cr, Co, Ni, Cu, Zn, Sr, Cd, Ba, Mn, Fe составляет 0,001 мг/кг, для Sb и Pb – в диапазоне от 0,001 – 0,01.

После определения содержания тяжелых металлов в почвах, было проведено биотестирование при помощи дафний *Daphnia magna Straus* для определения токсичности почвенных образцов. Всего было проанализировано 60 образцов почвы.

В подготовленную водную вытяжку было помещено по 10 *Daphnia magna Straus*. Водные вытяжки с дафниями помещались в устройства для экспонирования рачков УЭР-03, установленные в Климатостате. Пробы с тест-культурами получали одинаковые условия по световому облучению, температуре и аэрации, которые создавались непрерывным вращением кассеты устройства для экспонирования рачков. Время экспозиции составляло 48 часов. Критерием токсичности выступает гибель более 50% тест-объектов (ФР.1.39.2007.03222. Биологические методы, 2017). Полученные результаты были прокоррелированы с содержанием тяжелых металлов в почве при помощи Microsoft Excel 2019.

3.2. Статистическая обработка данных

Следующим этапом работы являлась статистическая обработка данных. После получения численных значений содержания химических элементов в почве, было произведено сравнение их с ПДК/ОДК и фоновыми значениями. Далее производился расчет коэффициентов концентрации химических элементов и суммарного показателя загрязнения.

Коэффициент концентрации химического вещества (K_c) определяется отношением фактического содержания определяемого вещества в почве (C_i) в мг/кг почвы к региональному фоновому (C_{fi}):

$$K_c = \frac{C_i}{C_{fi}}, \quad (1)$$

Суммарный показатель загрязнения (Z_c) рассчитывается по формуле (2):

$$Z_c = \left(\sum_{i=1}^n \frac{C_i}{C_{fi}} \right) - (n-1), \quad (2)$$

Где C_f – фактическое содержание загрязняющего вещества в почве, C_{fi} – фоновое содержание загрязняющего вещества в почве или его предельно-допустимая концентрация, n – число загрязняющих веществ (Методические указания..., 1999).

Таким образом, формулу для вычисления суммарного показателя загрязнения можно преобразовать следующим образом (3):

$$Z_c = \sum_{i=1}^n K_c - (n - 1) \quad (3).$$

Таблица 1

Ориентировочная оценочная шкала опасности загрязнения почв по суммарному показателю загрязнения (Z_c) (По: Методические указания..., 1999)

Категории загрязнения почв	Величина Z_c
Допустимая	Менее 16
Умеренно опасная	16-32
Опасная	32-128
Чрезвычайно опасная	Более 128

Следующим этапом работы стала статистическая обработка данных в программах Microsoft Excel 2019 и IBM SPSS Statistics 26. В программе Microsoft Excel 2019 проводился корреляционный анализ, рассчитывались описательные статистические параметры, такие как медиана, среднее значение, максимальное и минимальное значение и др. и строились столбчатые диаграммы. Программа SPSS Statistics 26 использовалась для проведения факторного анализа.

Средние значения рассчитывались с помощью стандартных функций Microsoft Excel, таких как СРЗНАЧ – для вычисления среднего значения для каждой территории; МЕДИАНА – для определения значения медианы; СЧЁТЗ – для вычисления количества проб для каждой территории; МИН и МАКС – для нахождения минимального и максимального значения содержания элемента в пробах.

Была установлена корреляционная зависимость для вычисления тесноты связей между различными видами тяжелых металлов. Связь отдельно устанавливалась для валового содержания тяжелых металлов и подвижной формы тяжелых металлов. Рассматривались как прямые, так и обратные зависимости. Анализ проводился в программе Microsoft Excel 2019 с помощью функции КОРРЕЛ.

Корреляционный анализ решает следующие задачи:

1. установление направления и формы связи,

2. оценка тесноты связи,
3. оценка репрезентативности статистических оценок взаимосвязи,
4. определение величины детерминации (доли взаимовлияния) коррелируемых факторов (Чертко, Карпиченко, 2009).

Для вычисления корреляционной зависимости использовался коэффициент корреляции Спирмена. Данный критерий был выбран в связи с тем, что в большинстве своём анализируемые выборки не соответствовали нормальному закону распределения. Выборки на соответствие нормальному закону распределения проверялись с помощью критерия Колмогорова в программе для статистической обработки данных IBM SPSS Statistics 26. Критические значения коэффициента корреляции находились для валового содержания и подвижных форм тяжелых металлов отдельно в зависимости от размера выборки. Полученное положительное значение означает прямую зависимость между элементами и чем это значение выше, тем сильнее связь. Если же полученное значение отрицательное, то это говорит об обратной связи между элементами.

Также был проведён факторный анализ. Он представляет собой ветвь математической статистики, цель которого – разработка моделей, понятий и методов, позволяющих анализировать и интерпретировать массивы экспериментальных данных независимо от их физической природы (Чертко, Карпиченко, 2009). Используемый набор моделей и методов предназначен для уменьшения объёма информации, содержащейся в корреляционной матрице. Задача факторного анализа состоит в том, чтобы показать наблюдаемые параметры в виде линейных комбинаций факторов. Изменение фактора не всегда одинаково отражается на параметрах, поэтому среди последних могут быть выделены группы, реагирующие на каждый из факторов порознь. Параметры, входящие в одну и ту же группу, сильно коррелируют между собой; параметры, входящие в разные группы, слабо коррелируют между собой. Задача выявления факторов понимается как разбиение параметров на группы таким образом, чтобы можно было описать взаимоотношения между параметрами (Чертко, Карпиченко, 2009).

Факторный анализ проводился в системе IBM SPSS Statistics 26. После загрузки специально подготовленных в Microsoft Excel 2019 таблиц с результатами содержания тяжелых металлов в почвах, в программе IBM SPSS Statistics 26 был проведён анализ наличия аномальных значений в выборке. Аномальные значения были удалены из выборки. По данным без аномальных значений при помощи инструмента «Факторный анализ» методом главных компонент был получен результат в виде таблицы объяснённой совокупной дисперсии и матрицы компонент.

Картографический материал создавался в программе QGIS 3.20.2 - свободной межплатформенной географической информационной системе с открытым кодом. Преимуществами программы над аналогами является её понятный интерфейс, кроссплатформенность, расширение возможностей системы при помощи установки дополнительных модулей и свободное распространение программного обеспечения. За основу были взяты спутниковые снимки из программы SAS.Planet. В этой же программе нанесены координаты точек отбора проб. Затем участок спутникового снимка со слоем точек перенесен в программу QGIS Desktop, в которой проводились дальнейшие манипуляции по нанесению дополнительных сведений на карту.

ГЛАВА 4. Оценка экологического состояния почв

4.1. Расположение мест отбора проб

Места отбора почвенных проб были разделены на 3 типа в зависимости от степени антропогенного воздействия:

- 1) Условно-фоновые участки. Всего было отобрано 32 такие пробы; 5 из которых в болотных экосистемах, 2 на фермерских землях и 25 – в лесных экосистемах;
- 2) Техногенные объекты. Сюда вошли пробы, которые были взяты с отвала фосфогипса и хвостохранилищ. Общее количество проб - 14; из которых 5 взяты на хвостохранилищах и 9 – на отвале фосфогипса.
- 3) Рекультивированные рудники по добыче фосфоритовой руды. Здесь был произведён отбор 37 проб.

Выделенные типы объектов и точки отбора проб представлены на рисунке 4.

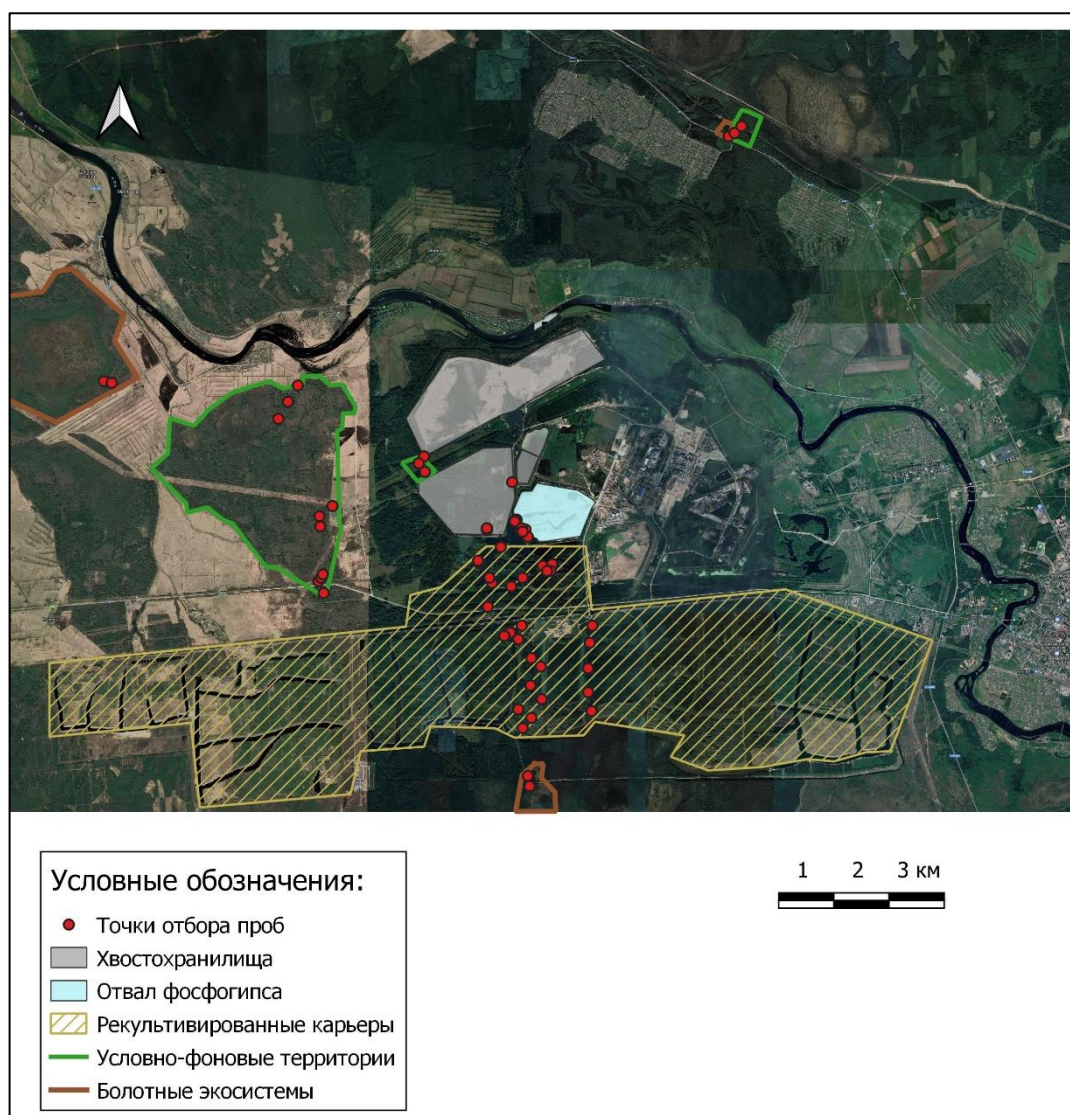


Рисунок 4 - Карта-схема исследуемой территории

4.2. Кислотность почв

Была определена активная и обменная кислотность в 82 пробах. Наименьшее значение рН выделяются в пробах под номерами 31 и 32, 60, 62. Распределение значений рН от 3,83 до 4,50, что соответствует сильнокислым почвам. Это может быть связано с тем, что пробы были отобраны рядом с болотами Хавикон и Пятницкий Мох, которые характеризуются кислой реакцией среды. Пробы под номерами 63, 77, 79, 80, 81, 82 отобраны в лесных экосистемах неподалёку от рекультивированного рудника. Здесь значения кислотности варьирует от 4,46 до 4,64, что среднекислым почвам. В лесных экосистемах значения рН находятся в диапазоне от 4 до 6,1, реакция почв от сильнокислой до слабокислой. Эти данные графически представлены на рисунке 5.

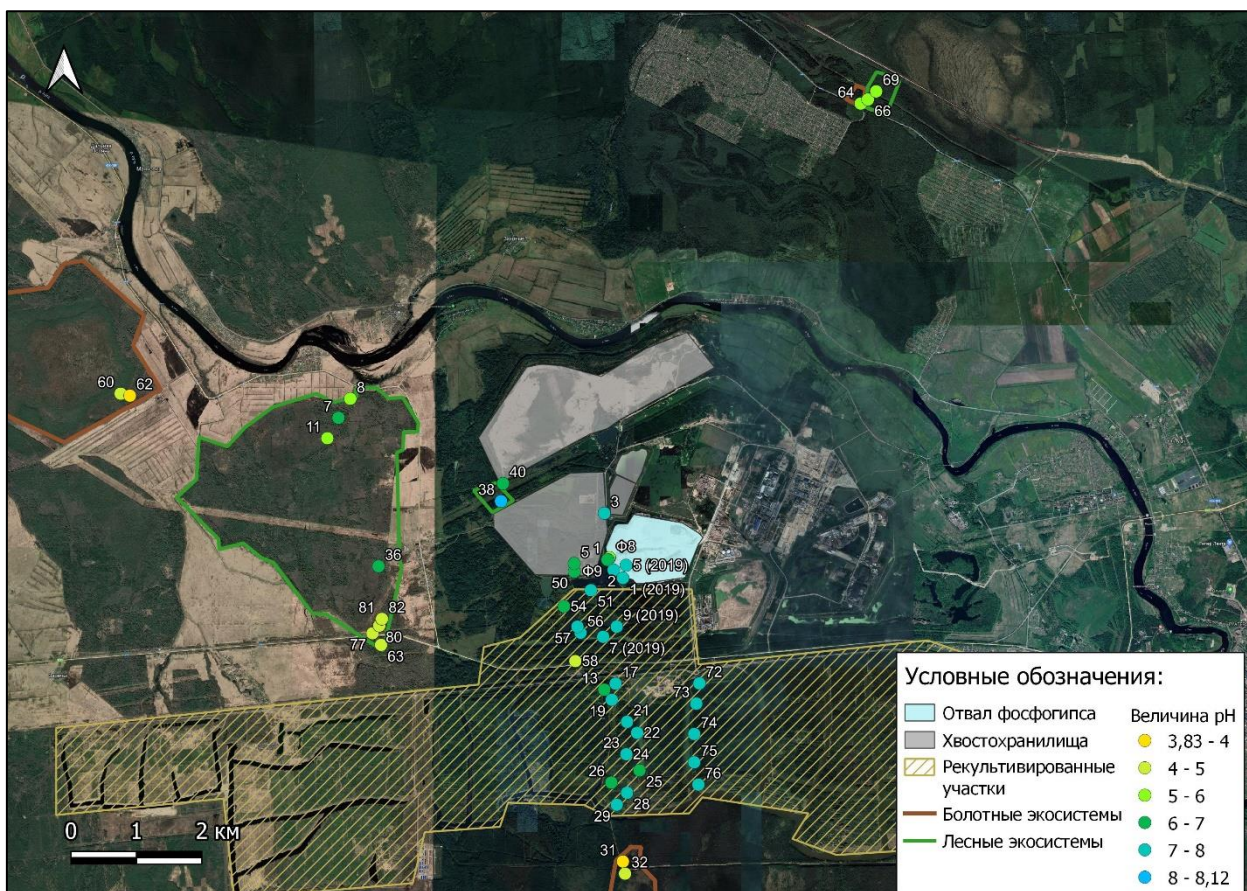


Рисунок 5 – Значения кислотности почв

Проба под номером 59 отобрана на рекультивированных территориях и имеет рН 4,41. Наибольшее значение рН - в пробе под номером 38, которая находится на условно-фоновой территории. Значение рН здесь составляет 8,12, что соответствует слабощелочной почве. В целом же на рекультивированных участках и хвостохранилищах значения рН варьируют от 6 до 8, реакция среды от слабокислой до слабощелочной. На рисунке 2 хорошо прослеживается, что реакция почв на рекультивированных участках от нейтральной до слабощелочной, в то время как в естественных экосистемах, не затронутых рекультивацией, реакция почв кислая. Вероятно, слабощелочная реакция на

рекультивированных участках связана с карбонатными подстилающими породами. Вероятно, при образовании молодых почв на месте отвалов вскрышной породы, происходит декарбонатизация почв, что приводит к подщелачиванию среды (Максимова, Абакумов, 2011). В целом же реакция почв от кислой до нейтральной (pH 5-7) на условно-фоновых участках характерна для почв Кингисеппского района Ленинградской области.

Таким образом, кислотность почв на условно-фоновых территориях обусловлена природными факторами. Пробы, которые были отобраны в болотных экосистемах, характеризуются более низкими значениями pH, и почвы здесь более кислые, чем в лесных экосистемах. На отработанных месторождениях фосфоритонесных песков определяющим фактором становится состав горных пород, где вследствие разрушения карбонатов происходит подщелачивание почв.

4.3. Содержание подвижных форм химических элементов

Результаты определения содержания подвижных форм химических элементов представлены в таблице 2. Самые высокие средние концентрации подвижных форм **бария** зафиксированы на хвостохранилищах – 68,56 мг/кг. Однако, на отвале фосфогипса концентрации подвижного бария составляют всего 15,95 мг/кг, что ниже медианы содержания подвижных форм бария в почвах южной тайги Баренцрегиона (Salminen et al., 2004), равной 34,5 мг/кг. На условно-фоновых участках среднее содержание равно 46,17 мг/кг, что также выше, чем на отвале фосфогипса. На рекультивированных участках содержание бария равно 48,74 мг/кг.

Наибольшие содержания **кадмия** обнаружены на техногенных объектах – 3,40 мг/кг. Самое высокое содержание – 31,52 мг/кг обнаружено в пробе, взятой с хвостохранилища. Чуть ниже среднее содержание на рекультивированных участках – 1,16 мг/кг. На условно-фоновых участках данное значение составляет 0,14 мг/кг.

Кобальт был зафиксирован лишь в одной пробе на хвостохранилище. Его содержание составило 2,37 мг/кг, что не превышает ПДК, составляющее 5,0 мг/кг. В остальных пробах, отобранных на рекультивированных карьерах, фоновых участках и на отвале фосфогипса содержание кобальта оказалось ниже предела чувствительности метода измерения.

Таблица 2

Содержание подвижных форм тяжелых металлов в почвах, мг/кг (в числителе — среднее значение, в знаменателе — минимальное — максимальное) (составлено по: Елсукова и др., 2022)

Элемент	Условно-фоновая территория	Рекультивированные отвалы вскрышной породы	Техногенные объекты	Среднее значение/ медиана	ПДК/ОДК	Почвы южной тайги Баренцрегиона (медиана)
Общее кол-во проб, n	30	35	14	79	-	-
Ba	$\frac{46,17}{4,94 - 300,00}$	$\frac{48,74}{0,29 - 192,60}$	$\frac{34,74}{\text{н. ч.} - 147,18}$	$\frac{45,28}{32,50}$	-	34,50
Cd	$\frac{0,14}{0,01 - 0,56}$	$\frac{1,16}{0,01 - 6,22}$	$\frac{3,40}{0,04 - 31,52}$	$\frac{1,15}{0,12}$	-	-
Co	$\frac{\text{Н. ч.}}{\text{Н. ч.} - \text{н. ч.}}$	$\frac{\text{Н. ч.}}{\text{Н. ч.} - \text{н. ч.}}$	$\frac{0,14}{\text{Н. ч.} - 2,37}$	$\frac{0,03}{0,00}$	5,0	0,25
Mn	$\frac{35,44}{5,32 - 141,50}$	$\frac{160,15}{5,79 - 432,50}$	$\frac{77,07}{1,03 - 249,0}$	$\frac{98,07}{53,90}$	pH 5.1–6.0 80 (для фоновых) pH > 6.0 100 (для антропогенно нарушенных)	315
Ni	$\frac{0,64}{\text{Н. ч.} - 4,76}$	$\frac{0,51}{0,03 - 1,48}$	$\frac{2,19}{0,03 - 19,71}$	$\frac{0,84}{0,45}$	4,00	0,6
Pb	$\frac{2,13}{0,43 - 5,37}$	$\frac{2,10}{0,44 - 11,45}$	$\frac{3,80}{0,43 - 34,95}$	$\frac{2,41}{1,34}$	6,00	-
Cr	$\frac{0,56}{\text{Н. ч.} - 2,32}$	$\frac{0,27}{\text{Н. ч.} - 4,68}$	$\frac{1,29}{\text{Н. ч.} - 11,52}$	$\frac{0,47}{0,19}$	6,00	-
Cu	$\frac{2,52}{\text{Н. ч.} - 6,59}$	$\frac{2,95}{\text{Н. ч.} - 6,33}$	$\frac{4,36}{0,46 - 12,21}$	$\frac{2,97}{3,13}$	3,00	-
Fe	$\frac{243,98}{10,8 - 2080,0}$	$\frac{66,51}{0,64 - 524,0}$	$\frac{25,55}{1,18 - 119,38}$	$\frac{162,61}{46,20}$	-	28,00
V	$\frac{0,71}{\text{Н. ч.} - 10,60}$	$\frac{0,03}{\text{Н. ч.} - 0,62}$	$\frac{1,60}{\text{Н. ч.} - 12,33}$	$\frac{0,42}{0,04}$	-	-

Zn	$\frac{5,28}{0,80 - 27,50}$	$\frac{4,87}{0,97 - 26,0}$	$\frac{11,44}{1,15 - 37,52}$	$\frac{6,13}{3,15}$	23,00	22,8
Общее кол-во проб, n	23	20	6	49	-	-
Sr	$\frac{8,51}{1,48 - 53,40}$	$\frac{9,14}{2,42 - 17,14}$	$\frac{118,41}{10,29 - 377,0}$	$\frac{22,22}{7,95}$	-	-
Sb	$\frac{0,64}{0,41 - 0,87}$	$\frac{0,04}{\text{Н. ч.} - 0,46}$	$\frac{0,34}{\text{Н. ч.} - 0,34}$	$\frac{0,05}{0,41}$	-	-

Примечание: н.ч. – значение ниже чувствительности метода измерения; показатели ПДК/ОДК взяты из (Главный государственный..., 2021); для почв южной тайги Баренцрегиона (медиана) — (Salminen et al., 2004).

Наибольшее среднее содержание **марганца** обнаружено на рекультивированных рудниках – 160,15 мг/кг, что превышает ПДК для нейтральных и слабощелочных почв, равное 100 мг/кг (Главный государственный..., 2021). Здесь же была отобрана проба почвы с наибольшим содержанием марганца – 432,5 мг/кг (рис. 6). На техногенных объектах среднее значение ниже и составляет 77,07 мг/кг. На условно-фоновых участках среднее содержание марганца составляет 35,44 мг/кг, что ниже ПДК, составляющего 80 мг/кг. Однако, в двух пробах под номерами 6 и 69, которые были отобраны на условно-фоновых территориях, зафиксировано превышение ПДК. Значения содержания подвижных форм марганца здесь составляют 90,7 мг/кг и 141,5 мг/кг.

Значительно содержание подвижных форм **никеля** в отвале фосфогипса. Там его концентрация составила 2,91 мг/кг. На условно-фоновых участках данное значение составляет 0,64 мг/кг. На рекультивированных участках содержание никеля самое низкое – 0,51 мг/кг. В целом же содержание никеля находится в пределах ПДК на всех территориях. В пробах под номерами 2 и 3 (2019) содержание никеля составляет 4,59 мг/кг и 19,71 мг/кг соответственно, что превышает ПДК, равное 4,00 мг/кг. В пробе под номером 6, взятой на условно-фоновых территориях также получены превышения ПДК. Здесь содержание подвижных форм никеля составляет 4,76 мг/кг.

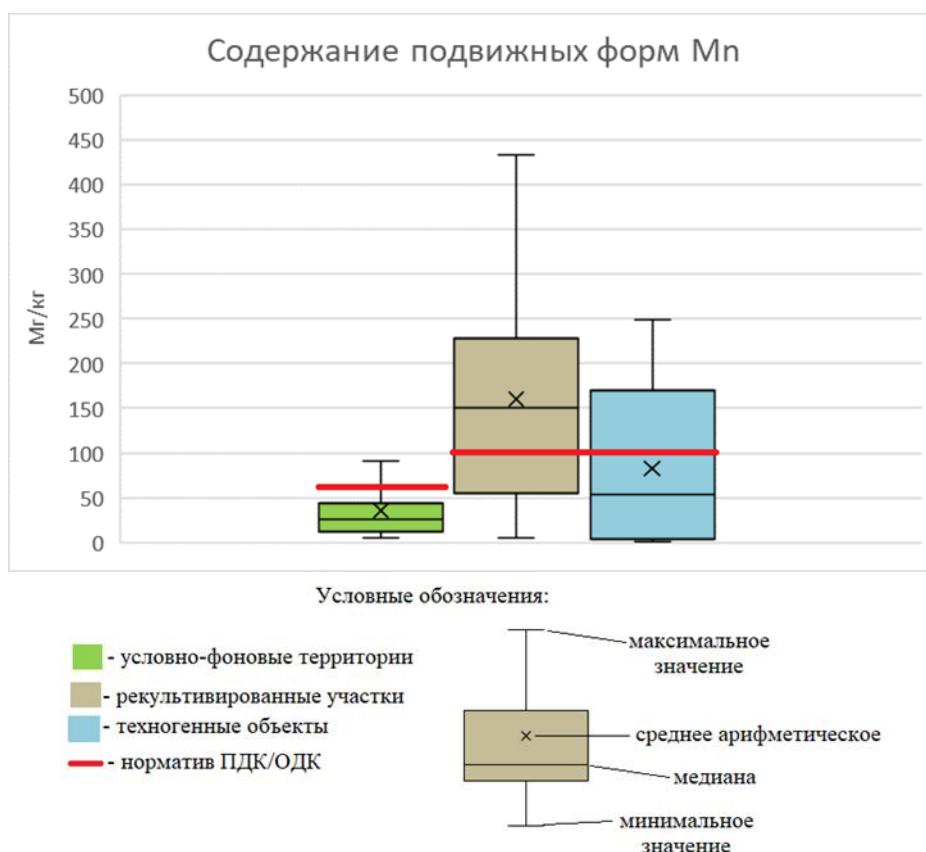


Рисунок 6 - Содержание подвижных форм марганца (мг/кг)

ПДК по **свинцу** превышены в двух пробах: проба под номером 4 (2019) была взята на рекультивированном участке - 10,38 мг/кг, а вторая – под номером 5 - на хвостохранилище. Здесь содержание свинца составляет 34,95 мг/кг при ПДК равном 6,00 мг/кг. В остальных пробах превышение ПДК не выявлено. Наибольшее среднее значения содержания подвижных форм свинца выявлено на техногенных объектах и составляет 3,80 мг/кг. На условно-фоновых территориях и на рекультивированных карьерах содержание свинца примерно равно и составляет 2,13 и 2,10 мг/кг соответственно.

Превышение ПДК по **хрому** зафиксировано в пробе под номером 41, взятой с хвостохранилища. Здесь содержание подвижных форм хрома составило 11,52 мг/кг при ПДК равном 6,00 мг/кг. На техногенных объектах также наибольшие средние содержания подвижного хрома – 1,29 мг/кг. На условно-фоновых участках это значение составляет 0,56 мг/кг. Наименьшие содержания на рекультивированных участках – 0,27 мг/кг.

По **меди** превышения ПДК зафиксированы в пробах, взятых на всех территориях – на условно-фоновых участках, рекультивированных карьерах и техногенных объектах. Наибольшее содержание – в пробе под номером 5, взятой на хвостохранилище, там концентрация подвижной меди составляет 12,21 мг/кг, что выше ПДК 3,00 мг/кг в 4 раза. Это графически представлено на рисунке 7. Превышает значения ПДК содержание меди в 7 пробах, взятых на условно-фоновых территориях. Выше ПДК и значения в 3 пробах,

которые были взяты на рекультивированных территориях. В 8 пробах, отобранных на техногенных объектах, также зафиксированы превышения ПДК. Более половины проб с техногенных объектов содержат превышения ПДК по меди, соответственно, среднее содержание меди в данных объектах также выше ПДК – 4,36 мг/кг. На рекультивированных участках содержание меди находится на границу ПДК – 2,95 мг/кг.

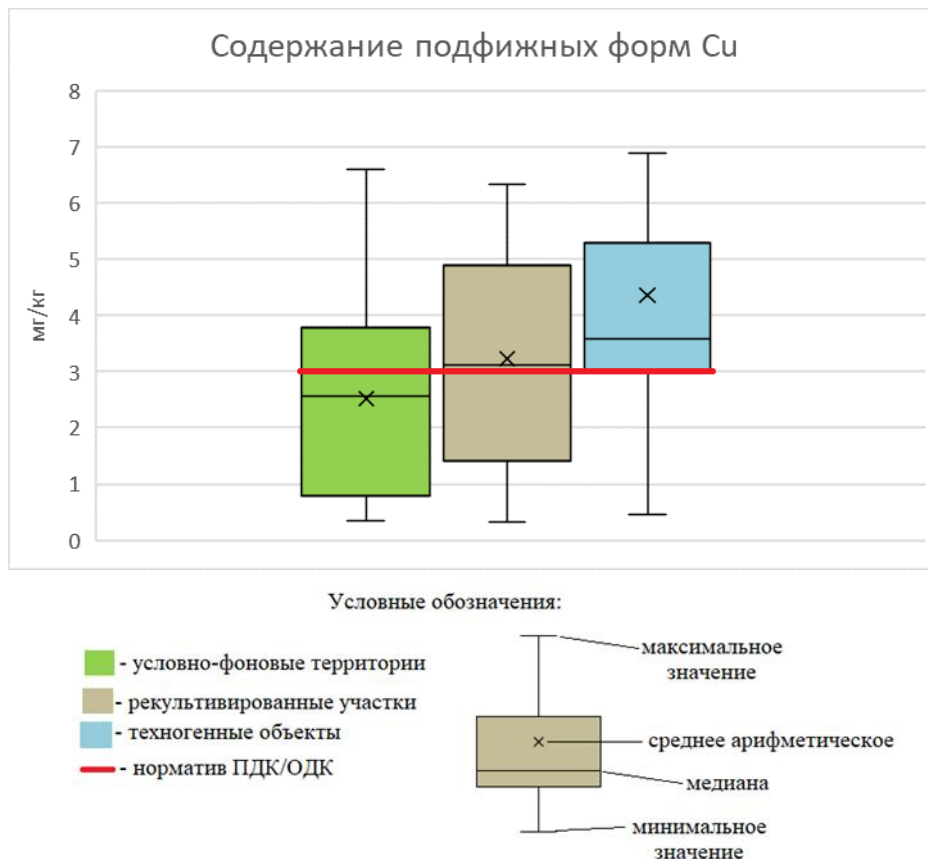


Рисунок 7 - Содержание подвижных форм меди (мг/кг)

Для почв южной тайги Баренцрегиона характерно содержание подвижных форм **железа** в пределах 28,0 мг/кг (Salminen et al., 2004). На техногенных объектах средние значения равны 25,55 мг/кг. Для условно-фоновых участков это значение оказалось равно 243,98 мг/кг, что выше фоновых значений в 9 раз. На рекультивированных участках значения ниже и составляют 66,51 мг/кг, что всё же выше, чем медианные значения для почв южной тайги Баренцрегиона. Возможная причина большого количества железа на условно-фоновых территориях – первичные минералы почвообразующих пород. В результате почвообразования железо из первичных минералов переходит в глинистые минералы, закисные и окисные соединения. Почвы на условно-фоновой территории кислые, а на рекультивированных участках – слабощелочные. Кислые почвы, как правило, характеризуются большим количеством растворимого неорганического железа, чем нейтральные и щелочные.

Наибольшее количество **ванадия** зафиксировано на техногенных объектах и составляет – 1,60 мг/кг. Это в 2 раза выше, чем на условно-фоновых участках. Для сравнения, на условно-фоновых территориях – 0,71 мг/кг. Меньше всего содержание ванадия на рекультивированных карьерах – 0,03 мг/кг.

Превышение ПДК по **цинку** выявлено в трёх пробах под номерами 1, 2 и 5, которые были взяты на техногенных объектах – 30,32 мг/кг, 37,52 мг/кг и 33,76 мг/кг соответственно при ПДК равном 23,0 мг/кг. Среднее содержание цинка в пробах с техногенных объектов составляет 11,44 мг/кг. Также превышение ПДК выявлено в пробе под номером 6, взятой на условно-фоновой территории. Там содержание цинка составляет 27,50 мг/кг. В среднем содержание цинка на условно-фоновой территории составляет 5,28 мг/кг. На рекультивированной территории содержание цинка меньше и составляет 4,87 мг/кг. Однако в пробе под номером 20 также выявлено превышение ПДК – 26,0 мг/кг (рис. 8). Цинк относится к веществам 1 класса опасности – высокоопасные вещества.

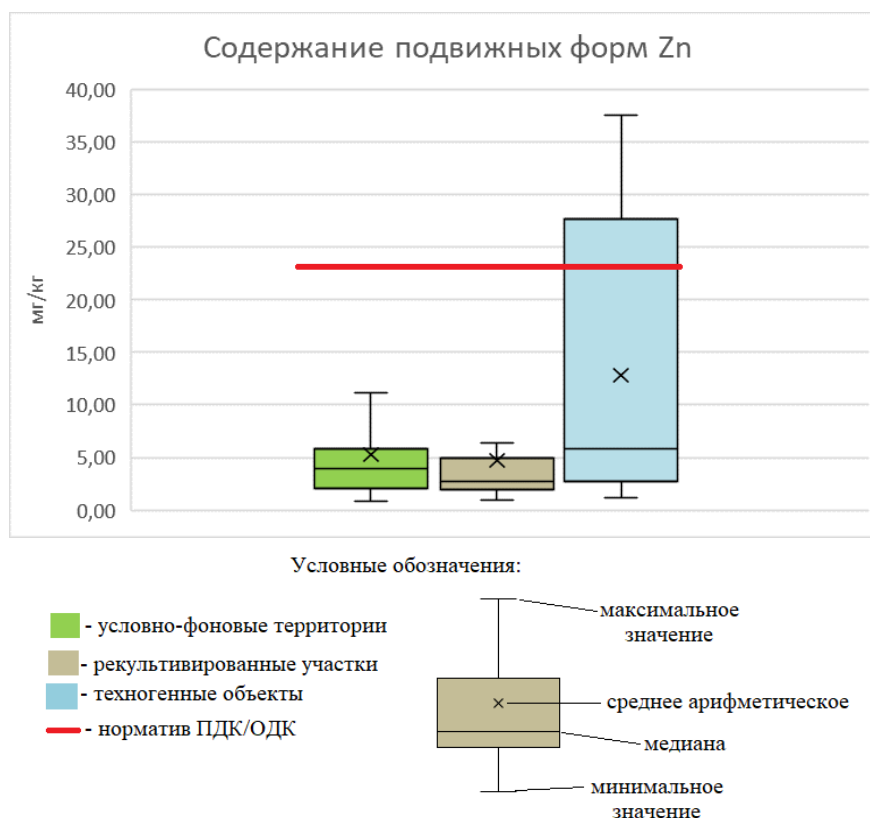


Рисунок 8 – Содержание подвижных форм цинка (мг/кг)

Из результатов исследования на содержание подвижных форм **стронция**, можно сделать вывод, что он накапливается в отвале фосфогипса. Его содержание на техногенных объектах составляет 118,41 мг/кг. На рекультивированных карьерах содержание стронция составляет 9,14 мг/кг. На условно-фоновой территории – 8,51 мг/кг. Содержание стронция в отвалах фосфогипса выше, чем на условно-фоновых территориях в 14 раз.

Наибольшее содержание подвижных форм сурьмы – на условно-фоновых территориях. Там оно составляет 0,64 мг/кг. Наименьшее – на рекультивированных территориях – 0,04 мг/кг. На техногенных объектах – 0,34 мг/кг. Возможной причиной накопления сурьмы на условно-фоновых участках может быть использование минеральных и известковых удобрений для повышения плодородия почвы.

После сравнения содержания подвижных форм элементов в почвах с ПДК/ОДК, были рассчитаны коэффициент концентрации (Кс) химических элементов и суммарный показатель загрязнения. Для Co, Mn, Ni, Cu, Pb, Cr, Zn при расчете были использованы значения ПДК/ОДК (Главный государственный..., 2021), а для – Ba, Fe – медиана содержания элемента для почв южной тайги Баренцрегиона (Salminen et al., 2004) Для подсчёта суммарного показателя загрязнения использовалась формула (3). Результаты расчета представлены в таблице 3.

Таблица 3

Суммарный показатель загрязнения почв

Тип участка	Величина Zс	Категория загрязнения почв
Условно-фоновые территории	2	Допустимая
Рекультивированные участки	27	Умеренно опасная
Хвостохранилище	13	Допустимая
Отвал фосфогипса	16	Допустимая

Примечание: столбец «категория загрязнения почв» взят из (Методические указания..., 1999)

Наибольший суммарный показатель загрязнения характерен для рекультивированных участков, наименьший – для условно-фоновых территорий. Наибольший вклад в загрязнение почв вносят марганец и медь, по этим элементам коэффициент концентрации химического вещества > 1 для 33 и 40 проб соответственно при общем количестве 79 проб. По степени опасности марганец относится к 3 классу – малоопасные вещества, медь – ко второму классу опасности, умеренно опасные вещества (в соответствии с ГОСТ 17.4.1.02-83 «Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения»).

Таким образом, кадмий, кобальт, никель, свинец, хром, медь, ванадий, цинк и стронций в наибольших количествах содержатся в техногенных объектах и могут быть источниками его попадания на прилегающие территории. На рекультивированных участках

в наибольшем количестве содержатся барий и марганец. А на условно-фоновых участках - железо и сурьма. Превышения ПДК/ОДК зафиксированы: по марганцу – в отдельных пробах на условно-фоновых территориях и техногенных объектах, и среднее значение содержания марганца на рекультивированных участках; по никелю – в отдельных пробах на условно-фоновых территориях и техногенных объектах; по свинцу - на техногенных объектах и рекультивированных участках; по хрому – на техногенных объектах; по меди и цинку – на условно-фоновых территориях, рекультивированных участках и техногенных объектах.

4.4. Валовое содержание химических элементов

Данные по валовому содержанию химических элементов представлены в таблице 4. Из таблицы 4 видно, что самые высокие валовые концентрации **бария** зафиксированы на рекультивированных карьерах и составляют 543,74 мг/кг. Ниже эти значения на условно-фоновых территориях – 485,60 мг/кг. Самое низкое содержание бария на техногенных объектах – на отвале фосфогипса и хвостохранилищах – 366,75 мг/кг. Это превышает фоновые значения, равные 500,00 мг/кг. Медиана содержания бария в почвах южной тайги Баренцрегиона равна 84,30 мг/кг (по Salminen et al., 2004). Полученная медиана для исследованной территории выше в 6,7 раза и составляет 565,00 мг/кг.

Валовые содержания **кадмия** на условно-фоновых территориях равны 0,24 мг/кг. На техногенных объектах эти значения возрастают до 0,32 мг/кг. На рекультивированных участках, напротив, содержание кадмия ниже, чем на условно-фоновых территориях и техногенных объектах, и составляет 0,16 мг/кг. Все эти значения ниже зонального фона для почв южной тайги Баренцрегиона, который составляет 0,70 мг/кг. В пробе под номером 3 (2019) содержание кадмия превышает ПДК, равное 0,5 мг/кг, и составляет 1,54 мг/кг.

Валовые содержания **кобальта** на исследованном участке варьируются в пределах от 3,62 мг/кг на техногенных объектах до 7,05 мг/кг на рекультивированных участках. На условно-фоновых участках валовое содержание кобальта равно 4,53 мг/кг. Эти значения ниже зонального фона для подзолистых почв, который составляет 8,40 мг/кг. Поскольку содержание кобальта на техногенных объектах меньше, чем на условно-фоновых участках, то нельзя говорить о его накоплении в отвале фосфогипса.

Таблица 4

Валовое содержание тяжелых металлов в почвах, мг/кг (n – общее количество проб, в числителе — среднее значение, в знаменателе — минимальное — максимальное) (составлено по: Елсукова и др., 2022)

Элемент	Условно-фоновая территория (n=18)	Рекультивированные отвалы вскрышной породы (n=27)	Техногенные объекты (n=8)	Среднее значение / Медиана (n=53)	ПДК (ОДК) Условно-фоновые территории / рекультивированные отвалы / техногенные объекты	Зональный фон (подзолистые почвы)	Почвы южной тайги Баренцрегиона (медиана)
Ba	$\frac{485,60}{82,80 - 688,0}$	$\frac{543,74}{249,0 - 837,0}$	$\frac{366,75}{108,0 - 877,0}$	$\frac{497,28}{565,0}$	-	500,00 (почвы мира)	84,30
Cd	$\frac{0,24}{0,06 - 0,64}$	$\frac{0,16}{0,08 - 0,52}$	$\frac{0,32}{0,04 - 1,54}$	$\frac{0,21}{0,14}$	1,00 / 2,00 / 0,5	0,70	0,41
Co	$\frac{4,53}{0,71 - 9,11}$	$\frac{7,05}{2,30 - 18,40}$	$\frac{3,62}{0,25 - 7,59}$	$\frac{5,68}{5,62}$	-	8,40	2,40
Cr	$\frac{27,91}{3,53 - 62,40}$	$\frac{28,15}{9,34 - 45,30}$	$\frac{34,73}{1,39 - 103,00}$	$\frac{29,06}{29,10}$	-	180,0	6,17
Cu	$\frac{11,68}{1,29 - 24,40}$	$\frac{11,42}{5,58 - 19,00}$	$\frac{19,82}{7,06 - 63,30}$	$\frac{12,63}{11,30}$	66,00 / 132,00 / 33,0	15,30	9,69

Продолжение таблицы 4

Fe	$\frac{15578,89}{4410,0 - 33810,0}$	$\frac{25677,04}{10080,0 - 49350,0}$	$\frac{18577,13}{448,00 - 32970,0}$	$\frac{21175,79}{21140,00}$	-	-	3750
Mn	$\frac{207,43}{85,21 - 457,04}$	$\frac{775,22}{240,14 - 3563,39}$	$\frac{409,21}{8,52 - 852,11}$	$\frac{527,14}{472,54}$	1500	715	524
Ni	$\frac{11,18}{1,53 - 22,80}$	$\frac{13,29}{3,58 - 23,00}$	$\frac{26,23}{0,50 - 105,00}$	$\frac{14,53}{12,50}$	40,00 / 80,00 / 20,00	23,20	6,07
Pb	$\frac{26,65}{14,70 - 47,30}$	$\frac{19,84}{11,10 - 25,50}$	$\frac{14,17}{5,06 - 25,20}$	$\frac{21,29}{22,20}$	65,00 / 130,00 / 32,00	11,50	24,20
Sb	$\frac{0,33}{0,10 - 0,65}$	$\frac{0,35}{0,13 - 0,69}$	$\frac{0,45}{0,05 - 1,86}$	$\frac{0,35}{0,28}$	4,50	0,34	0,18
Sc	$\frac{6,41}{1,26 - 12,30}$	$\frac{7,08}{2,86 - 9,53}$	$\frac{3,33}{0,42 - 7,11}$	$\frac{6,29}{6,88}$	-	7,0	-
Sr	$\frac{93,66}{36,40 - 154,00}$	$\frac{171,17}{81,70 - 434,00}$	$\frac{2948,50}{175,00 - 17000,00}$	$\frac{564,07}{132,00}$	-	238,00	22,70
V	$\frac{40,75}{7,68 - 89,10}$	$\frac{46,69}{19,40 - 82,80}$	$\frac{57,48}{1,25 - 218,00}$	$\frac{46,30}{44,20}$	-	63,50	11,30
Zn	$\frac{39,94}{8,24 - 99,60}$	$\frac{50,86}{17,80 - 173,00}$	$\frac{42,53}{3,64 - 107,00}$	$\frac{45,89}{44,80}$	110,00 / 220,00 / 55,00	41,30	51,10

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

Наибольшие содержания **хрома** в пробах, которые были взяты на техногенных объектах – 34,73 мг/кг. На рекультивированных карьерах валовое содержание хрома практически равно содержанию его на условно-фоновых участках - 28,15 мг/кг и 27,91 мг/кг соответственно. В целом же содержание хрома на всех участках не превышает зональный фон, который составляет 180,0 мг/кг (Саег и др., 1990). Однако, медианные значения валового содержания хрома составляют 29,10 мг/кг, что выше медианы для почв южной тайги Баренцрегиона, равной 6,17 мг/кг (по Salminen et al., 2004).

Медь в наибольшем количестве обнаружена на техногенных объектах – 19,82 мг/кг. В пробе под номером 3, которая была отобрана в 2019 году с отвала фосфогипса, валовая концентрация меди составила 63,30 мг/кг при ПДК равном 33,0 мг/кг. Валовое содержание меди на условно-фоновых территориях и на рекультивированных участках различаются незначительно и составляют 11,68 мг/кг и 11,42 мг/кг соответственно. Содержание меди на отвале фосфогипса и хвостохранилищах выше в 1,7 раз, чем на условно-фоновых территориях. Полученные результаты валового содержания меди ни на одном типе участка в среднем не превышают ПДК.

Медиана содержание **железа** в почвах южной тайги Баренцрегиона составляет 3 750 мг/кг (Salminen et al., 2004). На исследуемом участке медиана содержания железа составила 21 140,0 мг/кг, что выше в 5,6 раза. Валовое содержание железа на условно-фоновой территории равно 15 578,89 мг/кг. Чуть выше содержание железа на техногенных объектах – 18 577,13 мг/кг. Но самым высоким валовым содержанием железа отличается рекультивированная территория – 25 677,04 мг/кг. Это выше, чем на условно-фоновой территории в 1,6 раза.

ПДК по **марганцу** превышены в пробе 56, которая была отобрана на отвале вскрышной породы на рекультивированном руднике. В ней валовое содержание марганца оказалось равно 3 563,39 мг/кг при ПДК 1 500,00 мг/кг (Елсукова и др., 2022). В целом по территории исследования наибольшие содержания марганца – на рекультивированных участках. Здесь они составляют 775,22 мг/кг. Это выше зонального фона для подзолистых почв, который равен 715,0 мг/кг (Саег и др., 1990). На техногенных объектах валовое содержание марганца равно 409,21 мг/кг. На условно-фоновых территориях валовые содержания марганца самые низкие и составляют 207,43 мг/кг.

Самое большое количество **никеля** зарегистрировано в пробе, которая была взята на отвале фосфогипса – 105,0 мг/кг при ПДК равном 20,0 мг/кг. Среднее валовое содержание также наивысшие в пробах с техногенных объектов – 26,23 мг/кг при ПДК для песчаных и супесчаных почв 20,0 мг/кг. Значения на условно-фоновых участках – 11,18 мг/кг, не

превышает ПДК. На рекультивированных участках – 13,29 мг/кг, также не превышает ПДК. Эти данные графически представлены на рисунке 9.

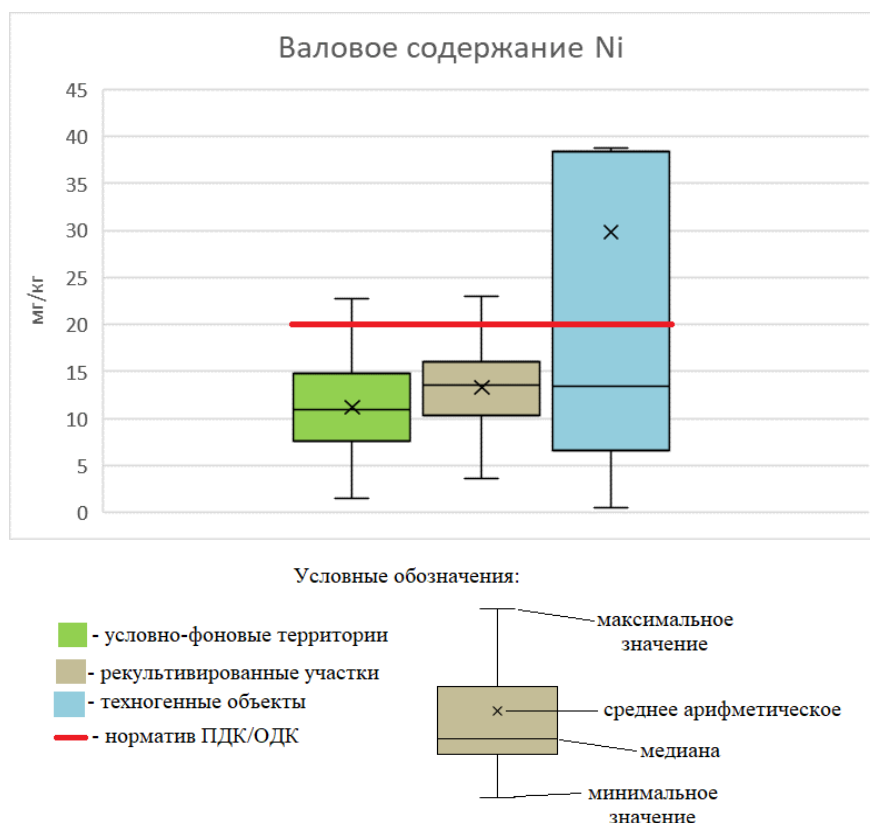


Рисунок 9 – Валовое содержание никеля (мг/кг)

Превышения ПДК по **свинцу** в пробах не выявлено. На условно-фоновых участках валовое содержание свинца равно 26,65 мг/кг, что является самым высоким значением. На рекультивированных участках валовое содержание свинца снижается и составляет 19,84 мг/кг. Самое низкое значение валового содержания свинца – на техногенных объектах. Здесь оно составляет 14,17 мг/кг. Следовательно, отвал фосфогипса и хвостохранилища не являются источниками распространения свинца. Накопление свинца в почвах условно-фоновых территорий может быть связано с его возможностью концентрации в фосфатных остатках и частицах карбоната кальция (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989).

Валовое содержание **сурьмы** больше всего на техногенных объектах – 0,45 мг/кг. Однако это значение не превышает ПДК, равное 4,50 мг/кг. Ни в одной из проб также не было выявлено превышение ПДК по сурьме. На условно-фоновых территориях валовое содержание сурьмы – 0,33 мг/кг, на рекультивированных карьерах – 0,35 мг/кг.

Валовое содержание **скандия** наибольшие на рекультивированных отвалах – 7,08 мг/кг. На условно-фоновых участках содержание скандия чуть ниже и составляет 6,41 мг/кг. Здесь же была отобрана проба с наибольшим валовым содержанием скандия – 12,30 мг/кг в пробе под номером 12. Ниже всего валовое содержание скандия на техногенных объектах

– 3,33 мг/кг. Следовательно, техногенные объекты не являются источником распространения скандия.

Во всех пробах, которые были отобраны на участке исследования, валовое содержание **стронция** превышает зональный фон для подзолистых почв, равный 238,0 мг/кг (Саэт и др., 1990). На условно-фоновых участках среднее валовое содержания стронция в почвах равно 93,66 мг/кг. На рекультивированных участках данное значение возрастает и составляет 171,17 мг/кг. Но самые высокие значения зафиксированы на техногенных объектах – 2 948,50 мг/кг. Это превышает значение, полученное на условно-фоновых участках в 31,5 раза. Проба с наибольшим валовым содержанием стронция также была взята на отвале фосфогипса – 17 000,0 мг/кг. Это свидетельствует о значительном накоплении стронция в отвалах фосфогипса и хвостохранилищах (рис. 10). Стронций относится к 3 классу опасности - малоопасные вещества (в соответствии с ГОСТ 17.4.1.02-83 «Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения»). Как известно, стронций осаждается в виде биогенных карбонатов в форме раковин беспозвоночных (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). Столь высокое содержание стронция в отвалах фосфогипса связано с естественным строением фосфоритов, которые являются сырьем для производства фосфорных удобрений.

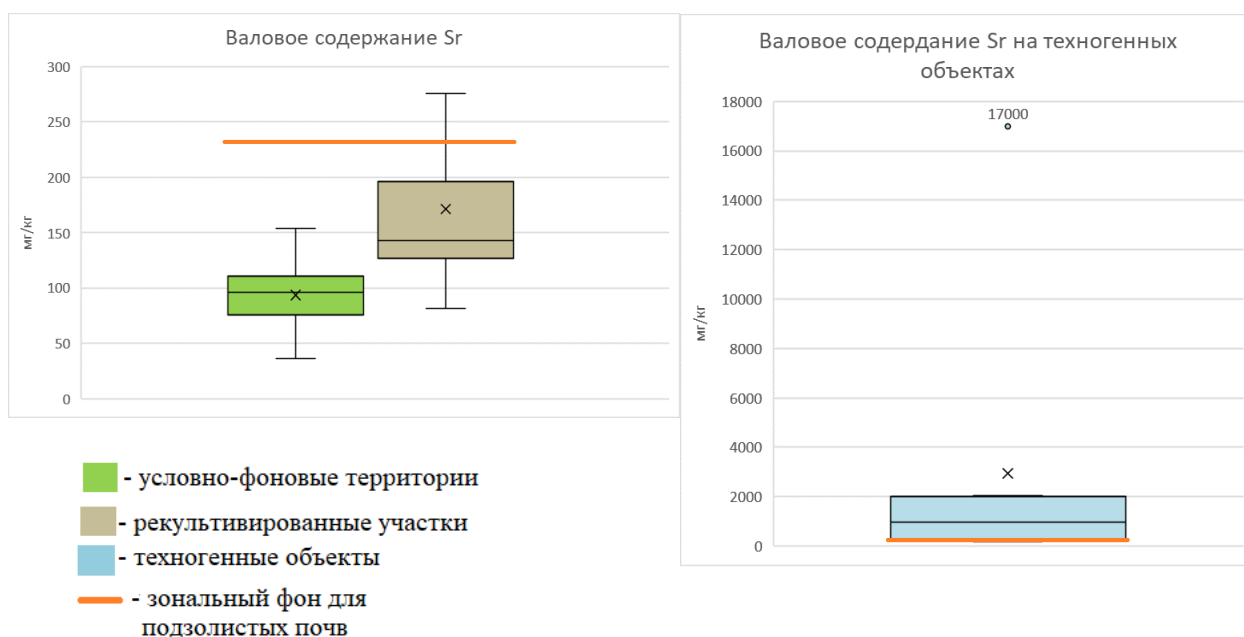


Рисунок 10 – Валовое содержание стронция (мг/кг)

Валовое содержание **цинка** в наибольшем количестве зафиксировано в пробах, отобранных на рекультивированных объектах, и составляет 50,86 мг/кг. На техногенных объектах эти значения составляют 42,53 мг/кг. При этом в двух пробах под номерами 2 и 3 (2019), отобранных на отвале фосфогипса и в пробе под номером 3, взятой с хвостохранилища, зафиксированы превышения ПДК, равное 55,0 мг/кг. В пробе под

номером 2 валовое содержание цинка составило 70,10 мг/кг, в пробе под номером 3 – 63,30 мг/кг, а под номером 3 (2019) – 107,0 мг/кг. Самые низкие значения валового содержания цинка на условно-фоновых участках и составляют 39,94 мг/кг (рис. 11).

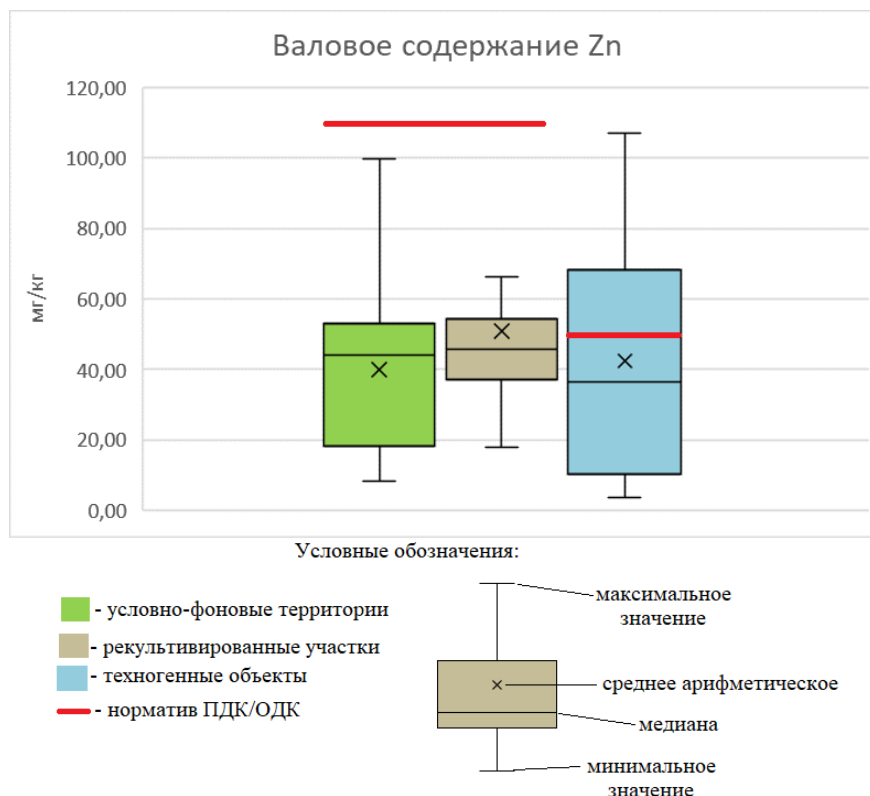


Рисунок 11 – Валовое содержание цинка

Для валового содержания показатель суммарного загрязнения рассчитывался по формуле (3). Для Ni, Cu, Zn, Cd, Pb, Mn вместо фонового содержания загрязняющего вещества в почве использовалось значение ПДК (по: Главный государственный..., 2021), для Sc, V, Cr, Co, Sr, Sb, Ba – зональный фон для подзолистых почв (по: Саэт и др., 1990), для Fe – медиана содержания элемента в почвах южной тайги Баренцрегиона (по: Salminen et al., 2004). Результаты расчета представлены в таблице 5.

Из таблицы 5 видно, что наибольший показатель суммарного загрязнения почв характерен для рекультивированных участков и составил 193,91. По ориентировочной оценочной шкале опасности загрязнения почв это значение относится к чрезвычайно опасному загрязнению. Наибольший вклад в загрязнение вносят железо и стронций.

Суммарный показатель загрязнения почв

Тип участка	Величина Z_c	Категория загрязнения почв
Условно-фоновые территории	79	Опасная
Рекультивированные участки	194	Чрезвычайно опасная
Техногенные объекты	129	Чрезвычайно опасная

Примечание: столбец «категория загрязнения почв» взят из (Методические указания..., 1999)

Таким образом, наибольшее валовое содержание на техногенных объектах зафиксировано по кадмию, хром, меди, никелю, сурьме, стронцию и ванадию. На рекультивированных участках наибольшие содержания бария, кобальта, меди, железа, марганца, скандия и цинка. На условно-фоновых участках наибольшее валовое содержание свинца. Превышения ПДК/ОДК зафиксированы по содержанию кадмия, меди, никеля и цинка – в отдельных пробах на техногенных объектах; марганца – на рекультивированных карьерах. Превышения над зональным фоном значений валового содержания марганца и бария - на рекультивированных карьерах, стронция – на техногенных объектах. Медиана содержания железа на рекультивированных карьерах, условно-фоновых территориях и техногенных объектах превышает медиану содержания железа в почвах южной тайги Баренцрегиона.

4.5. Корреляционный анализ

Для лучшего понимания взаимосвязи между различными микроэлементами, был проведен корреляционный анализ для валового содержания и подвижных форм химических элементов. Использовался коэффициент корреляции Спирмена. Всего в исследуемой выборке для подвижных форм микроэлементов было проанализировано 79 проб. Критическое значение для коэффициента корреляции Спирмена в этом случае составляет 0,29 (при $p = 0,01$). Это значит, что все полученные значения выше данного результата

обозначают наличие зависимости между показателями. Результаты ниже этого значения не являются статистически значимыми и были удалены из таблицы.

Как видно из таблицы 6 и рисунка 10, сурьма практически со всеми элементами имеет обратную связь, за исключением кадмия и железа. Наибольшее содержание сурьмы – на условно-фоновых территориях. Сурьма содержится в земной коре в небольших количествах. В верхних слоях почв содержание сурьмы приблизительно равно его содержанию в горных породах. В нашем случае содержание сурьмы на условно-фоновых территориях не выходит за пределы его нормального среднего содержания (0,05-4,0 мг/кг) (по данным: Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989). Следовательно, данный фактор можно отнести к природным особенностям территории. Похожая ситуация и с железом на данной территории. Оно в наибольшем количестве зафиксировано в пробах с условно-фоновой территории и объясняется природными условиями территории. Сурьма и железо имеют положительную корреляционную зависимость.

Таблица 6

Значения коэффициента корреляции между концентрацией подвижных форм микроэлементов в почвах (составлено автором)

	Ba	Cd	Mn	Ni	Pb	Cr	Cu	Fe	V	Zn	Sr	Sb
Ba	1											
Cd		1										
Mn	0,34		1									
Ni				1								
Pb		0,87			1							
Cr						1						
Cu		0,53			0,57		1					
Fe								1				
V				0,32		0,46			1			
Zn		0,38		0,42	0,33		0,29		0,64	1		
Sr											1	
Sb	-0,71	0,70		-0,75	-0,42		-0,59	0,49	-0,45	-0,50	-0,67	1

Кадмий имеет только положительные связи: со свинцом, сурьмой, медью и цинком.

Цинк имеет прямую связь с ванадием, никелем, кадмием, свинцом и медью, обратную – с сурьмой. Медь связана со свинцом и кадмием, невелика связь между медью и цинком - 0,29, обратная связь у меди с сурьмой. Наибольшая связь прослеживается между свинцом и кадмием – 0,87. Можно предположить, что данные микроэлементы имеют один источник распространения. Наибольшие содержания свинца и кадмия зафиксированы на отвале фосфогипса и в хвостохранилищах. Из рисунка 12 становится видно, что медь, свинец,

кадмий и цинк выделились в отдельную группу. Это вещества, которые имеют техногенный источник распространения.

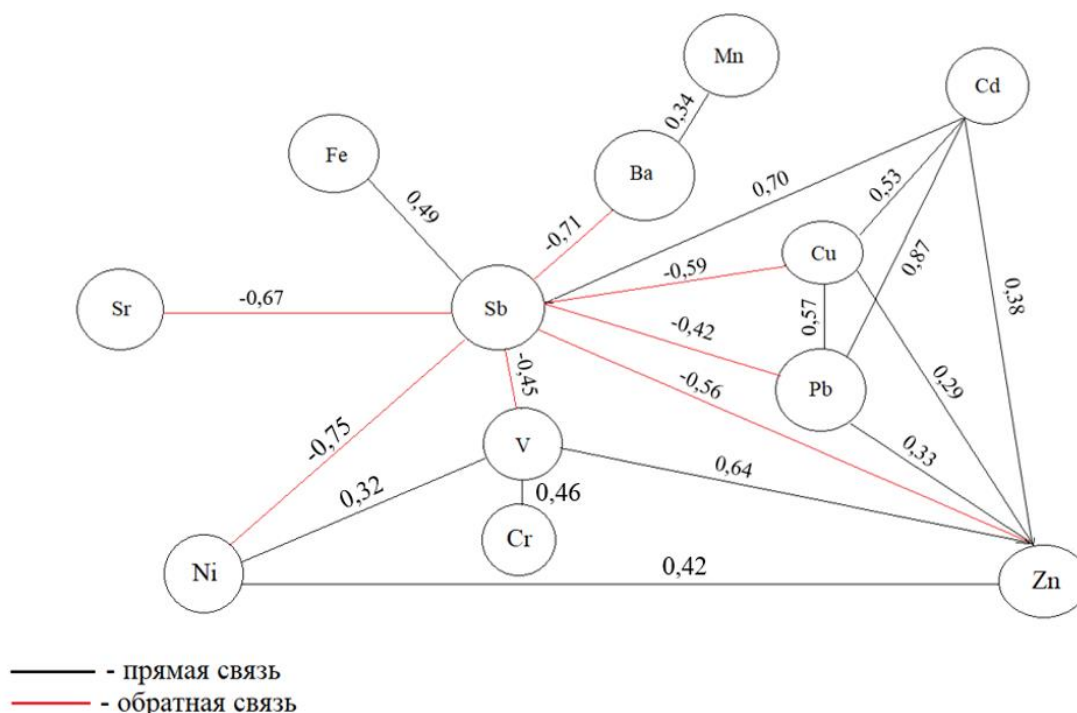


Рисунок 12 – Корреляционная плеяда для подвижных форм тяжелых металлов

В таблице 7 представлены значения корреляции между валовым содержанием различных микроэлементов. В выборке по валовому содержанию химических элементов проанализировано 53 пробы. При данном количестве критическое значение коэффициента Спирмена составляет 0,35 (при $p = 0,01$). Все значения, ниже 0,35 были удалены из таблицы, так как не являются статистически значимыми.

Из рисунка 13 и таблицы 6 становится понятно, что все элементы имеют довольно высокую взаимосвязь. Обратную связь имеет лишь сурьма – со скандием и свинцом. Самая сильная связь между никелем и медью – 0,86. Медь и никель в наибольшем количестве содержатся на техногенных объектах. В природе они могут встречаться совместно, например, в сульфидных медно-никелевых рудах. Также высокая связь между железом и кобальтом – 0,81. Из рисунка 11 видно, что все элементы имеют достаточно плотную связь между собой. Это может говорить о значительном антропогенном воздействии на исследованной территории, так как наличие большинства элементов связано с антропогенным воздействием на территорию: созданием хвостохранилищ и отвала фосфогипса.

Значения коэффициента корреляции между валовым содержанием микроэлементов
(составлено автором)

	Sc	V	Cr	Co	Ni	Cu	Zn	Sr	Cd	Sb	Ba	Pb	Mn	Fe
Sc	1													
V		1												
Cr	0,44	0,69	1											
Co	0,70	0,38	0,45	1										
Ni		0,45	0,86		1									
Cu			0,69		0,86	1								
Zn	0,43	0,38	0,56	0,74	0,47	0,37	1							
Sr	-0,40							1						
Cd			0,44		0,70	0,75	0,41	0,44	1					
Sb			0,64		0,78	0,68			0,75	1				
Ba	0,64			0,53			0,40				1			
Pb								-0,36	0,40			1		
Mn				0,72			0,69				0,33		1	
Fe	0,64	0,59	0,65	0,81	0,45		0,67			0,41			0,68	1

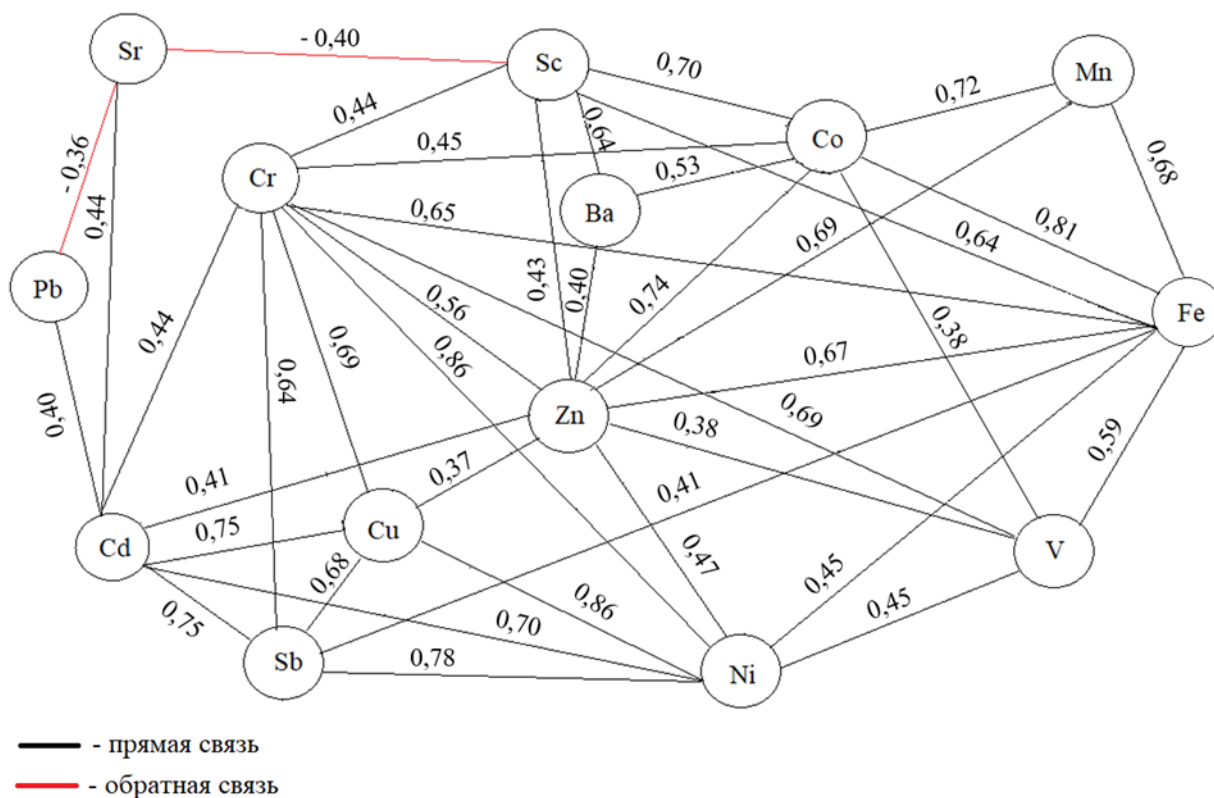


Рисунок 13 - Корреляционная плеяда валового содержания тяжелых металлов

4.6. Факторный анализ

Факторный анализ был проведен отдельно для подвижных форм тяжелых металлов и отдельно для валового содержания тяжелых металлов, серы, фосфора и фтора. Анализ проводился методом главных компонент. Для подвижных форм тяжелых металлов было проанализировано 57 проб. При данном количестве критическое значение коэффициента Спирмена составило 0,26 при уровне статистической значимости 0,05.

Для валового количества микроэлементов было проанализировано 40 проб. В данном случае критическое значение коэффициента Спирмена составило 0,31 при уровне статистической значимости 0,05. Результаты факторного анализа представлены в таблице 8.

Таблица 8

Парагенетические ассоциации элементов по результатам факторного анализа (в числителе – положительные коэффициенты факторных нагрузок, в знаменателе – отрицательные)

Фактор	Парагенетическая ассоциация	Вклад фактора, %
Содержание подвижных форм тяжелых металлов		
Состав горных пород	$\frac{Pb_{75}Cr_{45}Cu_{31}Fe_{68}V_{57}Sb_{34}}{Ba_{71}Mn_{73}}$	24
Техногенное загрязнение от ООО «ПГ ФОСФОРИТ»	$\frac{Cd_{49}Ni_{72}Cr_{30}Zn_{85}}{Sb_{41}}$	16
Техногенное загрязнение от г. Кингисепп	$\frac{Ba_{30}Mn_{27}Fe_{57}V_{56}Sb_{26}}{Cd_{42}Pb_{28}Cr_{30}Cu_{44}Sr_{32}}$	13
Валовое содержание тяжелых металлов		
Состав горных пород	$\frac{Sc_{85}V_{86}Cr_{90}Co_{87}Ni_{81}Cu_{40}Zn_{63}Sb_{38}Ba_{60}P_{35}Mn_{70}Fe_{94}}{Sr_{46}S_{30}}$	39
«Рудный» фактор	$\frac{Sr_{73}F_{87}P_{67}}{Cd_{69}Ba_{41}Pb_{87}}$	19
Техногенное загрязнение от ООО «ПГ ФОСФОРИТ»	$\frac{Cd_{63}Sb_{71}Pb_{36}P_{49}}{Sc_{33}Ba_{57}}$	12
Техногенное загрязнение от г. Кингисепп	$\frac{Ni_{36}Cu_{80}}{Mn_{48}S_{50}}$	9

По результатам анализа было выделено 3 основных фактора, влияющих на содержание подвижных форм тяжелых металлов в почвах. Первый фактор (24% $\frac{Pb_{75}Cr_{45}Cu_{31}Fe_{68}V_{57}Sb_{34}}{Ba_{71}Mn_{73}}$) обусловлен составом горных пород на данной территории. Второй

фактор ($16\% \frac{\text{Cd}_{49} \text{Ni}_{72} \text{Cr}_{30} \text{Zn}_{85}}{\text{Sb}_{41}}$) вызван техногенным загрязнением от деятельности ООО «ПГ ФОСФОРИТ». Третий фактор, вероятно, обусловлен техногенным загрязнением от г. Кингисепп ($13\% \frac{\text{Ba}_{30} \text{Mn}_{27} \text{Fe}_{57} \text{V}_{56} \text{Sb}_{26}}{\text{Cd}_{42} \text{Pb}_{28} \text{Cr}_{30} \text{Cu}_{44} \text{Sr}_{32}}$).

Для валового содержания химических элементов в почве получены следующие результаты. Всего было выделено 4 фактора. Первый фактор ($39\% \frac{\text{Sc}_{85} \text{V}_{86} \text{Cr}_{90} \text{Co}_{87} \text{Ni}_{81} \text{Cu}_{40} \text{Zn}_{63} \text{Sb}_{38} \text{Ba}_{60} \text{P}_{35} \text{Mn}_{70} \text{Fe}_{94}}{\text{Sr}_{46} \text{S}_{30}}$) связан со строением горных пород. Вероятно, второй фактор ($19\% \frac{\text{Sr}_{73} \text{F}_{87} \text{P}_{67}}{\text{Cd}_{69} \text{Ba}_{41} \text{Pb}_{87}}$) связан с наличием на территории остаточных запасов ракушечных фосфоритов. Третий фактор ($12\% \frac{\text{Cd}_{63} \text{Sb}_{71} \text{Pb}_{36} \text{P}_{49}}{\text{Sc}_{33} \text{Ba}_{57}}$) характеризует техногенное загрязнение от деятельности ООО «ПГ ФОСФОРИТ». Четвертый фактор, вероятно, обусловлен техногенным воздействием на территорию от города Кингисепп ($9\% \frac{\text{Ni}_{36} \text{Cu}_{80}}{\text{Mn}_{48} \text{S}_{50}}$).

4.7. Результаты биотестирования

Для определения токсичности почвенных образцов было проведено биотестирование при помощи дафний *Daphnia magna Straus*. Всего было проанализировано 60 образцов почвы. Результаты биотестирования графически представлены на рисунке 14.

Наибольшее количество погибших дафний зафиксированы в пробах под номерами 5 (2019) и 8. В этих образцах погибли все дафнии. Проба под номером 5 (2019) отобрана на отвале фосфогипса. В данной пробе по полученным результатам зафиксировано высокое валовое содержание стронция. Превышение над средним содержанием стронция на условно-фоновых территориях – в 31 раз, над зональным фоном для подзолистых почв (по: Сагт и др., 1990) – в 12 раз.

Проба 8 отобрана на условно-фоновой территории в лесу. В ней также погибли все дафнии. В данной пробе зафиксированы превышения фоновых показателей по подвижным формам бария и железа. Для бария данное превышение незначительно – в 1,1 раз по сравнению с условно-фоновым участком. Содержания железа в отобранной пробе выше, чем на условно-фоновой территории в 1,4 раза. Если же сравнивать содержание подвижных форм железа в данной пробе с медианой содержания подвижных форм элементов в почвах южной тайги Баренцрегиона (по: Salminen et al., 2004), то здесь значение окажется выше в 16,1 раза.

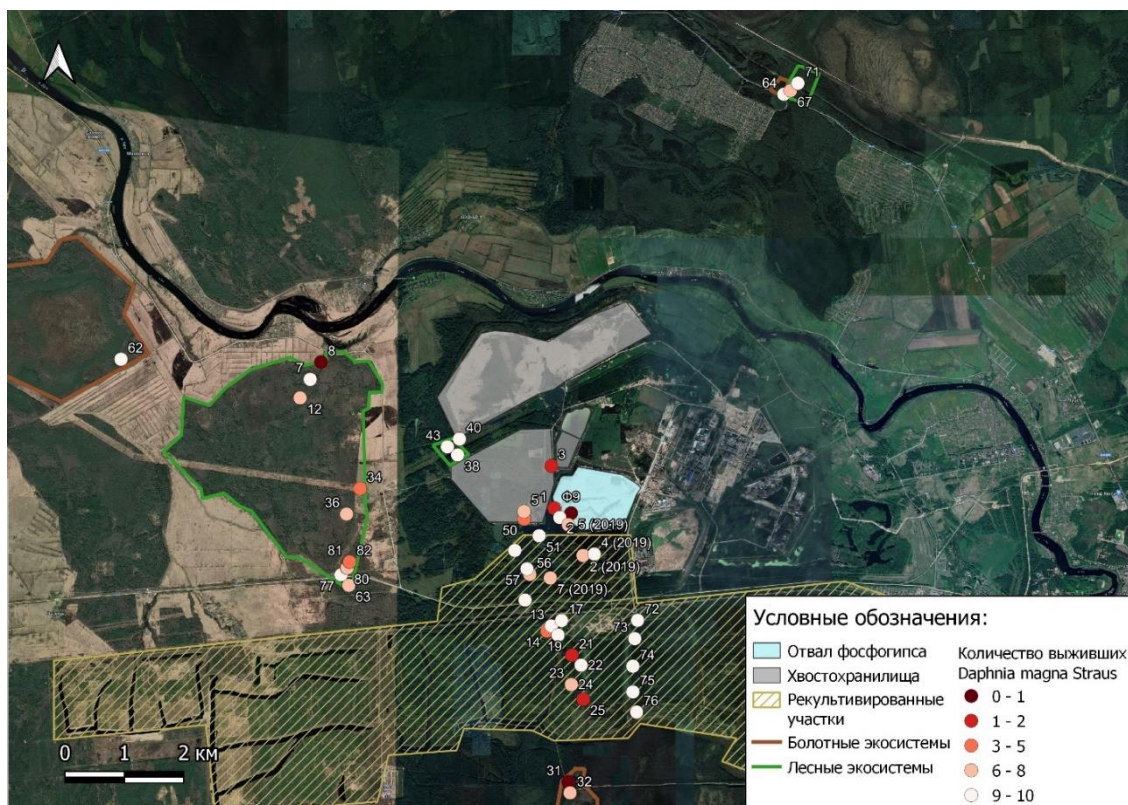


Рисунок 14 – Количество выживших *Daphnia magna Straus*

Проба 21 отобрана на территории, подвергшейся рекультивации. Здесь выжило 10% дафний. В данной пробе зафиксировано превышение ПДК по содержанию подвижных форм марганца в почвах в 2,3 раза. Также выше, чем на условно-фоновых территориях, содержание подвижных форм бария – в 1,5 раза. Содержание подвижных форм железа выше в 4,2 раза, чем медиана содержания данного элемента в почвах южной тайги Баренцрегиона.

Проба под номером 1 отобрана на отвале фосфогипса. В ней выжило 20% дафний. В данной пробе зафиксировано превышение ПДК по подвижным формам цинка в 1,3 раза, по подвижным формам меди – в 1,2 раза. Содержание подвижных форм железа выше в 2,1 раза, чем медиана содержания данного элемента в почвах южной тайги Баренцрегиона.

В пробе под номером 3 также выжило 20% дафний. Она взята с хвостохранилища. В ней обнаружены высокие концентрации подвижной формы бария – в 4,3 раза выше, чем на условно-фоновой территории, и железа – в 1,7 раз выше, чем медиана содержания железа в почвах южной тайги Баренцрегиона.

В пробе под номером 25 выжило 20% *Daphnia magna Straus*. Она была взята на рекультивированных территориях. В данной пробе выявлено превышение ПДК по содержанию подвижных форм марганца в почвах в 2,1 раза. Как и в предыдущей пробе, получено превышение фоновых значений для подвижных форм бария – в 1,3 раза, и железа – также в 1,3 раза.

Чуть выше процент выживших дафний в пробе под номером 50 – 30%. Она взята с хвостохранилища. В ней выше, чем на условно-фоновых территориях, содержание стронция – в 5,3 раза и бария – в 1, 2 раза.

По 40% выживших дафний в пробах под номерами 11, 81 и 82. Все они взяты на условно-фоновой территории, в лесных экосистемах. В них зафиксировано высокое содержание подвижных форм железа по сравнению медианой содержания железа в почвах южной тайги Баренцрегиона. В пробе 11 данное превышение – в 8 раз, в пробе под номером 81 – в 3,1 раза, в пробе под номером 82 – в 1,4 раза.

Таким образом, в 8 из 10 проб, где погибло более 50% дафний, обнаружено высокое содержание подвижных форм железа. В 5 пробах – содержание подвижного бария выше фоновых значений. В двух пробах выявлены превышения ПДК по подвижным формам марганца. По одной пробе с превышением ПДК по подвижным формам цинка и меди. В пробе, взятой с отвала фосфогипса, в которой погибли все дафнии, выявлено высокое содержание валовых форм стронция по сравнению с фоновыми значениями.

Остальные образцы почвы, проанализированные при помощи дафний *Daphnia magna Straus*, не показали гибель более 50% тест-объектов, что может говорить об их низкой токсичности. Значения pH образцов, отобранных на отвале фосфогипса, находятся в диапазоне 6,9 – 8,0.

На рисунке 15 представлен процент выживших дафний в зависимости от места отбора почвенной пробы. Наименьшее количество выживших дафний зафиксировано в пробах, взятых на отвале фосфогипса и на хвостохранилищах. В данных пробах погибло 40% от общего количества дафний, что свидетельствует о его токсичности для данного вида ракообразных. В пробах, отобранных в лесных экосистемах, погибло 27% дафний, что может быть связано с кислой реакцией водных вытяжек. Для дафний подходит среда обитания с кислотностью 7,0 – 8,5 (ФР.1.39.2007.03222. Биологические методы, 2017). Как было сказано в подпункте 4.2 главы 4, для условно-фоновых территорий характерна кислая реакция среды со значением pH от 4,0 до 7,0.

В водных вытяжках из проб, взятых на рекультивированных рудниках, погибло 17% дафний, что говорит об их низкой токсичности и подходящей кислотности для обитания данного вида ракообразных. На рекультивированных участках и хвостохранилищах значения pH варьируются от 4,7 до 7,9, реакция среды от слабокислой до слабощелочной.

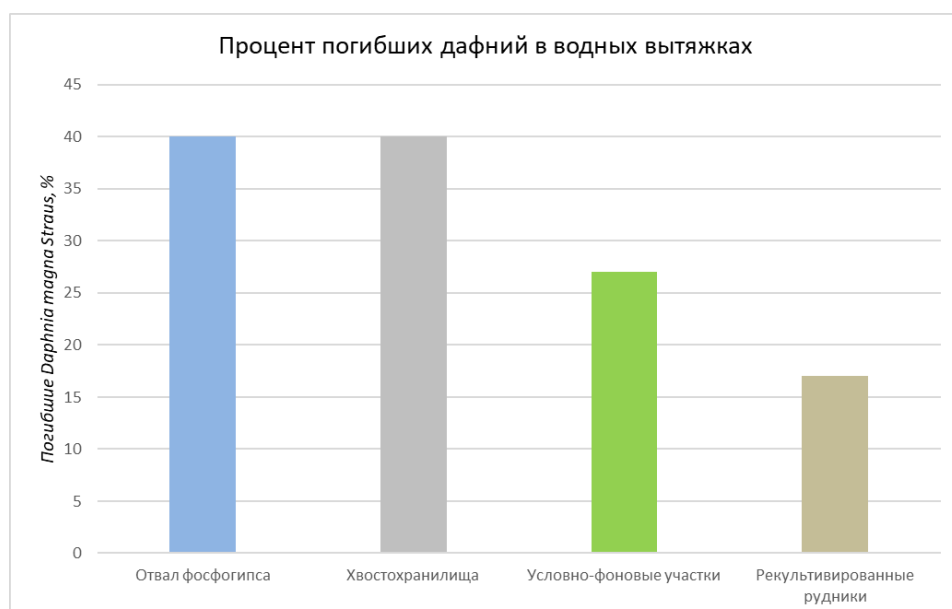


Рисунок 15 – Процент погибших дафний в водных вытяжках в зависимости от места отбора проб

Также был проведен корреляционный анализ для установления зависимости количества погибших дафний и содержанием в почве тяжелых металлов (табл. 9). При анализе результатов критическое значение коэффициента корреляции Спирмена для 60 проб составило 0,25 (при $p = 0,05$).

Таблица 9

Зависимость количества погибших *Daphnia magna Straus* от валового содержания тяжелых металлов в почве

Химический элемент	Коэффициент корреляции
Sc	0,13
V	-0,10
Cr	0,11
Co	0,10
Ni	0,14
Cu	0,28
Zn	0,04
Sr	0,37
Cd	-0,02
Sb	-0,07
Ba	0,29
Pb	-0,07
Mn	-0,02
Fe	-0,01
pH	-0,18

Примечание: зеленым цветом в таблице обозначены значения, удовлетворяющие критерию значимости корреляции Спирмена

По результатам анализа, наибольшая зависимость обнаружена между количеством погибших дафний и валовым содержанием в почве меди, стронция и бария. Это может говорить о токсичности данных микроэлементов для дафний. Данный вывод подтверждается результатами исследований, в которых установлено токсичное действие меди и стронция на *Daphnia magna Straus* (Сысолятина, Олькова, 2022, Перков и др., 2022). Так, по результатам данных исследований установлено, что гибель дафний более 50% наблюдается при концентрации меди в растворе равной 0,05 мг/л (Сысолятина, Олькова, 2022). Снижение плодовитости рачков зафиксировано в растворе с содержанием стронция 5 мг/л (Перков и др., 2022).

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В работе проведено исследование экологического состояния почв в зоне воздействия предприятия по производству фосфорных удобрений ООО «Промышленная группа «Фосфорит»». Территория исследования располагается в Кингисеппском районе Ленинградской области недалеко от границы России с Эстонией. Климат умеренно-континентальный, территория отличается избыточным увлажнением. Исследуемую территорию с юго-востока на северо-запад пересекает река Луга, также имеются искусственные водоёмы, образованные после рекультивации отработанных карьеров по добычи фосфогипса. На территории сформирован техногенно-нарушенный рельеф, представленный рекультивированными карьерами по добыче фосфоритов и отвалом фосфогипса. Почвы в основном дерново-подзолисто-глеевые также встречаются техногенные поверхностные образования - реплантозёмы на вскрышных породах, хвостохранилищах и склонах отвала фосфогипса. Преобладающими древесными породами являются ель, сосна, береза, ольха и лиственница. Растительный покров преобразован антропогенной деятельностью. При рекультивации отработанных карьеров проводилась высадка елей и сосен. На рекультивированных территориях в травянисто-кустарничковом ярусе произрастают рудеральные виды.

Предприятие ООО «ПГ «Фосфорит»» начало свою работу в 1960-е годы, после разведки на данной территории запасов фосфоритонесных песков. Изначально добыча велась открытым способом. После исчерпания запасов фосфоритов, на территории карьеров была проведена рекультивация. В данный момент ООО «ПГ «Фосфорит»» выпускает фосфорные удобрения из привозного сырья. На предприятии есть несколько антропогенных объектов, которые воздействуют на почвенный покров - это хвостохранилища и отвал фосфогипса. Фосфогипс может служить источником накопления тяжелых металлов, таких как стронций, железо, хром, цинк, медь, свинец, ванадий, кадмий, никель и других микроэлементов, и их последующего переноса на близлежащие территории..

В работе было исследовано содержание тяжелых металлов в почве на территории воздействия предприятия по производству фосфорных удобрений ООО «ПГ «Фосфорит»». Выделено три типа ПТК: условно-фоновые территории, техногенные объекты и рекультивированные рудники.

По результатам проведенного исследования установлено, что добыча полезных ископаемых для производства фосфорных удобрений и хранение отходов такого производства приводит к значительному изменению состояния почв. В ходе исследования было установлено, что кислотность почв на условно-фоновых территориях обусловлена

природными факторами. Пробы, которые были отобраны в болотных экосистемах, характеризуются более низкими значениями рН, чем почвы лесных экосистем. На отработанных месторождениях фосфоритонесных песков определяющим фактором становится состав горных пород, где вследствие разрушения карбонатов происходит подщелачивание почв и реакция почв сменяется с кислой на слабощелочную.

Подвижные формы кадмия, кобальта, никеля, свинца, хрома, меди, ванадия, цинка и стронция в наибольшем количестве обнаружены на техногенных объектах, таких как отвал фосфогипса и хвостохранилища. На рекультивированных участках в наибольшем количестве содержатся барий и марганец. А на условно-фоновых участках - железо и сурьма. Превышения ПДК/ОДК зафиксированы на условно-фоновых территориях по марганцу, никелю, меди и цинку, на рекультивированных карьерах – по марганцу, свинцу, меди и цинку, на отвале фосфогипса и хвостохранилищах – по марганцу, никелю, свинцу, хрому, меди и цинку.

Валовое содержание кадмия, хрома, никеля, сурьмы, стронция и ванадия наибольшие - на техногенных объектах. На рекультивированных участках наибольшие содержания бария, кобальта, меди, железа, марганца, скандия и цинка. На условно-фоновых участках наибольшее валовое содержание свинца. Превышения ПДК/ОДК на рекультивированных карьерах зафиксированы по марганцу, на техногенных объектах – по кадмию, меди, никелю и цинку. Превышения над зональным фоном значений валового содержания марганца и бария получены на рекультивированных карьерах, стронция – на техногенных объектах. Медиана содержания железа на рекультивированных карьерах, условно-фоновых территориях и техногенных объектах превышает медиану содержания железа в почвах южной тайги Баренцрегиона.

Суммарный показатель загрязнения по подвижным формам микроэлементов на условно-фоновых территориях и техногенных объектах находится на допустимом уровне, а на рекультивированных участках зафиксирована умеренно опасная категория загрязнения почв. Суммарный показатель загрязнения для валового содержания тяжелых металлов на условно-фоновых территориях относится к категории опасных, на техногенных объектах и рекультивированных участках – чрезвычайно опасных.

При проведении корреляционного анализа было установлено, что среди подвижных форм тяжелых металлов наиболее плотную группу между собой создали элементы, имеющие антропогенный источник распространения: медь, свинец, кадмий и цинк. Также отмечена группа элементов, имеющих природный источник распространения – это железо и сурьма.

Среди валового содержания тяжелых металлов при проведении корреляционного анализа установлена тесная зависимость между большинством элементов. Все они в наибольшем количестве содержатся либо на техногенных объектах, либо на рекультивированных карьерах.

Результаты о наличии техногенного загрязнения на территории были подтверждены при проведении факторного анализа. По его результатам, для подвижных форм химических элементов выделено три фактора, воздействующих на их распределение в почвах: состав подстилающих горных пород, деятельность ООО «ПГ «ФОСФОРИТ» и загрязнение от города Кингисепп. Для валового содержания микроэлементов в почвах выделено четыре фактора: это состав горных пород, наличие на территории запасов фосфоритов, техногенное загрязнение от деятельности ООО «ПГ «ФОСФОРИТ» и загрязнение от города Кингисепп.

Биотестирование показало наибольшую токсичность почв на техногенных объектах. Наибольший процент погибших дафний зафиксирован на отвале фосфогипса и хвостохранилище, наименьший – на рекультивированных карьерах. Высокая смертность дафний связана с валовым содержанием стронция и меди в почвах.

Таким образом, на территории исследования почвы в значительной степени подвержены антропогенному воздействию. В результате воздействия происходит изменение кислотности почв; в отвале фосфогипса и хвостохранилищах накапливаются токсичные элементы – тяжелые металлы; на месте почв созданы техногенные поверхностные образования.

На территории, прилегающей к производственной площадке ООО «ПГ «ФОСФОРИТ», рекомендуется проведение экологического мониторинга для отслеживания изменений в состоянии почв.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аканова Н.И. Фосфогипс нейтрализованный —перспективное агрохимическое средство интенсификации земледелия // Плодородие. 2013. № 1. С. 2-7.
2. Большая советская энциклопедия: [в 30 т.] / гл. ред. А. М. Прохоров. — 3-е изд. — М.: Советская энциклопедия, 1969—1978.
3. Бродская Н.А., Мякишева Н.В. Александрова К.В. Оценка разномасштабного взаимодействия поверхностных и подземных вод // Ученые записки Российского государственного гидрометеорологического университета. 2015. №38. С. 36-50
4. Все о горном деле // Содержание бария и стронция в почве - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://industry-portal24.ru/tyazhelye-metally/4401-soderzhanie-bariya-i-stronciya-v-pochve.html> (дата обращения: 14.04.2023)
5. Всероссийский научно-исследовательский геологический институт им. А.П. Карпинского - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://vsegei.ru/ru/activity/labanalytics/lab/lab-operations/masspec.php> (дата обращения 30.03.2023)
6. Главный государственный санитарный врач Российской Федерации. Санитарные правила и нормы СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания". Москва. 2021. 975 с.
7. ГОСТ 17.4.1.02-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. – Дата введения 01.01.1985. - М.: Стандартинформ, 2008. – 4 с.
8. Гусева Н.Г. Эколого-экономическое обоснование инновационных решений по устойчивому развитию Кингисеппского горно-промышленного комплекса // Записки Горного института. 2004. Т.159. Часть 2. С. 139-141
9. Даминев Р.Р., Курбангалеева М.Х. Извлечение редкоземельных элементов из фосфогипса // Башкирский химический журнал. 2021. Том 28. № 4. С. 90-92.
10. Джувеликян Х.А., Щеглов Д.И., Горбунова Н.С. Загрязнение почв тяжелыми металлами. Способы контроля и нормирования загрязненных почв: учебно-методическое пособие для вузов. – Изд.: Издательско-полиграфический центр Воронежского государственного университета, 2009. – 22 с.
11. Доклад «Об экологической ситуации в Ленинградской области» // Комитет по природным ресурсам Ленинградской области. СПб., 2012. — 320 с.: ил.
12. Доклад «Об экологической ситуации в Ленинградской области в 2020 году» // Комитет по природным ресурсам Ленинградской области. СПб., 2021. - 263 с.: ил.

13. ЕвроХим-Северо-Запад - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://www.eurochemgroup.com/ru/project/eurochem-northwest/> (Дата обращения: 05.12.2021)
14. Елсукова, Е.Ю., Недбаев, И.С., Кузьмина, Д.С. Загрязнение почв в зоне воздействия производства фосфорных удобрений // Вестник Санкт-Петербургского университета. Т. 67. №4. 2022.
15. Елсукова Е.Ю., Недбаев И.С., Цывкунова Н.В. Воздействие добычи фосфоритов на кислотно-основные свойства почв // Материалы конференции «Экологическая деятельность и экологическое просвещение: региональный аспект» - ЛГУ им. А.С. Пушкина. Санкт-Петербург, Российская Федерация. 2020. С. 55-59
16. Жукова А.Д. Оценка экологического состояния почв на территории импактного влияния производства фосфорсодержащих минеральных удобрений (на примере ОАО «Воскресенские минеральные удобрения»): дис. ... канд. биологических наук. – Москва, 2017. – 169 с.
17. Инвестиционный паспорт Кингисеппского муниципального района Ленинградской области - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: https://lenoblinvest.ru/wa-data/public/site/data/lenoblinvest.ru/Invest-pasporta/%D0%9A%D0%B8%D0%BD%D0%B3%D0%B8%D1%81%D0%B5%D0%BF%D0%BF%D1%81%D0%BA%D0%B8%D0%B9_%D0%98%D0%BD%D0%B2%D0%B5%D1%81%D1%82%20%D0%BF%D0%B0%D1%81%D0%BF%D0%BE%D1%80%D1%82.pdf (Дата обращения: 02.03.2023)
18. Инвестиционный портал Ленинградской области - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://lenoblinvest.ru/istorii-uspekha/pg-fosforit/> (Дата обращения: 05.12.2021)
19. ИТС 2-2019. Производство аммиака, минеральных удобрений и неорганических кислот. – Введ. 2020-03-01. – М: Бюро НДТ, 2019. – 825 с.
20. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. - М.: Мир, 1989. - 439 с.
21. Карта дочетвертичных отложений [Карты] // Государственная геологическая карта СССР. – 1: 200 000. – Министерство геологии СССР, 1975. – Лист О-35-V.
22. Карта четвертичных отложений [Карты] // Государственная геологическая карта СССР. – 1: 200 000. – Министерство геологии СССР, 1975. – Лист О-35-V.
23. Кимеклис А.К., Дмитракова Я.А., Першина Е.А., Иванова Е.А., Зверев А.О., Гладков Г.В., Кичко А.А., Андронов Е.Е., Абакумов Е.В. Микробиом почв Кингисеппского

- месторождения фосфоритов при разных типах горнотехнической и биологической рекультивации // Сельскохозяйственная биология. 2020. Т. 55, № 1. С. 137-152
24. Кингисеппское ордена Трудового Красного Знамени производственное объединение "Фосфорит" имени 60-летия Союза ССР // Архив администрации Кингисеппского района Ленинградской области. – Ф. № 112. - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://alertino.com/ru/317402> (Дата обращения: 09.04.2022)
25. Климатические данные городов по всему миру - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://ru.climate-data.org/> (Дата обращения: 01.04.2022)
26. Ковалев Я.Н., Яглов В.Н., Чистова Т.А., Гиринский В.В. Применение фосфогипса в дорожном строительстве // Наука и техника. 2021. Т. 20. №6. С. 493-498
27. Косодуров К.С., Федотова Л.С., Аканова Н.И., Князева Е.В., Тимошина Н.А. Эффективность применения фосфогипса в севообороте с картофелем // Международный сельскохозяйственный журнал. 2018. № 3 (363). С. 18-23.
28. Кочетков А.В., Щеголева Н.В., Коротковский С.А., Талалай В.В., Васильев Ю.Э., Шашков И.Г. Условия получения фосфогипса как отхода – побочного продукта производства азотно-фосфорных удобрений // Интернет-журнал «Транспортные сооружения». 2019. Т.6, № 2.
29. Лыгач А.В., Игнаткина В.А., Лыгач В.Н. Фосфориты центральных регионов России - важнейший потенциальный источник для производства простых и сложных минеральных удобрений // Горный информационно-аналитический бюллетень. 2018. № 2. С. 5–12
30. Максимова Е.Ю., Абакумов Е.В. Особенности почвообразования на карбонатных субстратах в посттехногенных экосистемах северной тайги и лесостепи // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2011. Т.13. №5. С. 42-47
31. Медведев И.Ф., Деревягин С.С. Тяжелые металлы в экосистемах. – Саратов: «Ракурс», 2017. – 178 с.
32. Методические указания МУ 2.1.7.730-99 «Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест». - Утв. Главным государственным санитарным врачом РФ. – Вед. 05.04.1999. – М.: Федеральный центр госсанэпиднадзора Минздрава России – 38 с.
33. М-МВИ-80-2008 Методика выполнения измерений массовой доли элементов в пробах почв, грунтов и донных отложениях методами атомно-эмиссионной и атомно-абсорбционной спектроскопии. – Введен 02.06.2008. – Санкт-Петербург. – 26 с.

34. Недбаев И.С., Цывкунова Н.В., Елсукова Е.Ю. Обзор российского и мирового опыта решения экологических проблем производства, хранения, переработки и использования фосфогипса // Вестник евразийской науки. 2022. Т. 14. №4. С. 1-17
35. Окорков В.В. Использование фосфогипса в земледелии // Плодородие. 2013. №1. С. 20-25
36. ООО «ПГ «Фосфорит». Рус-пром - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://northwest.prom-rus.com/firm-9003/> (Дата обращения: 05.12.2021)
37. Опекунова М.Г., Арестова И.Ю., Елсукова Е.Ю., Шейнерман Н.А. Методы физико-химического анализа почв и растений: Методические указания. – СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2014. - 70 с.
38. Перков С.А., Тригуб А.Г., Медянкина М.В., Хайрулина Т.П., Попова Е.О. Влияние содержания стронция в воде на фито- и зоопланктон // Рыбное хозяйство. 2022. Вып. 4. С. 15-19.
39. Петров Д.С., Данилов А.С. Оценка и анализ гидрохимического режима обводненных карьеров по добыче фосфоритовых руд // Вода и экология: проблемы и решения. 2020. №3. С. 63-69
40. Петров Д.С., Кузовлёва В.Г. Анализ экологического состояния водотоков в условиях посттехногенного воздействия // Международный научный журнал «Инновационная наука». 2017. №2. С. 306-309
41. Погода и климат - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.pogodaiklimat.ru/climate/26059.htm> (дата обращения: 06.03.2023)
42. Почвы Ленинградской области / Под ред. канд. с.-х. наук В. К. Пестрякова. - Ленинград: Лениздат, 1973. - 344 с.: ил.; 21 см.
43. Промышленная группа "Фосфорит", ООО (ЕвроХим) - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://www.himtrade.ru/passport-description-193-history.htm> (Дата обращения: 05.12.2021)
44. Разуваев В.Н. Булыгина О.Н., Коршунова Н.Н., Клещенко Л.К., Кузнецова В.Н., Трофименко Л.Т., Шерстюков А.Б., Швець Н.В., Давлетшин С.Г., Зверева Г.Н. Научно-прикладной справочник «Климат России» - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <http://aisori-m.meteo.ru/climsprn/> (Дата обращения: 01.12.2021)
45. Сает Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П., Смирнова Р. С., Башаркевич И. Л., Онищенко Т. Л., Павлова Л. Н., Трефилова Н. Я., Ачкасов А. И., Саркисян С. Ш. Геохимия окружающей среды. - М.: Недра. - 1990.
46. Семенова И. В. Промышленная экология: учеб, пособие для студ. высш. учеб. заведений. – Изд.: ИЦ «Академия», 2009. - 528 с.

47. Солдаткин С.И., Хохлов А.Е. Проблемы использования фосфогипса в дорожном строительстве // Недра Поволжья и Прикаспия. 2019. Вып. 97. С. 58-61.
48. Справка о состоянии и перспективах использования минерально-сырьевой базы Ленинградской области на 15.03.2021 // ФГБУ «ВСЕГЕИ» в рамках выполнения Государственного задания Федерального агентства по недропользованию от 14.01.2021 г. № 049-00016-21-0. - [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://www.rosnedra.gov.ru/data/Fast/Files/202104/1eb840b84c93a0154ece258a3f1cac9e.pdf> (Дата обращения 08.04.2022)
49. Справка о состоянии окружающей среды в Ленинградской области за 2020 год [Электронный ресурс]. - Режим доступа: <https://bit.ly/3MbzzTl> (Дата обращения: 04.12.2021)
50. Схема комплексного использования и охраны водных объектов бассейна реки Луга и рек бассейна Финского залива от северной границы бассейна реки Луги до южной границы бассейна реки Невы // Утверждена приказом Невско-Ладожского бассейнового водного управления Федерального агентства водных ресурсов от «07» октября 2015 г. № 132. – 2015.
51. Сысолятина М.А., Олькова А.С. Потенцирование токсического действия меди в присутствии лантана в биотестах на *Daphnia magna* Straus (Cladocera, Crustacea) // Поволжский экологический журнал. 2022. Вып. 4. С. 483-490.
52. Технический отчет по результатам инженерно-экологических изысканий [Текст]: Комплекс по обработке (сортировке), обезвреживанию и размещению отходов по адресу: Ленинградская область, Кингисеппский район, промзона "Фосфорит". 2020. – Ч.1
53. Фосфорит, ПГ, ООО - [Электронный ресурс]. – 2009. - Режим доступа: <https://metaprom.ru/factories/fosforit> (Дата обращения: 05.12.2021)
54. ФР.1.39.2007.03222. Биологические методы контроля. Методика определения токсичности воды и водных вытяжек из почв, осадков сточных вод, отходов по смертности и изменению плодовитости дафний. – Дата введения 17.10.2005. – М.: АКВАРОС, 2007. – 51 с.
55. Химия окружающей среды. – Пер. с англ. под ред. Цыганкова А.П. – М.: Химия, 1982. - 672с.
56. Чертко Н.К., Карпиченко А.А. Математические методы в географии : учеб.-метод. пособие. – Минск : БГУ, 2009. – 199 с.
57. Численность населения Ленинградской области в разрезе муниципальных образований по состоянию на 1 января 2022 года // Управление Федеральной службы

- государственной статистики по г. Санкт-Петербургу и Ленинградской области - [Электронный ресурс]. – Россия, 26.04.2022 г. - Режим доступа: <https://petrostat.gks.ru/folder/29437> (Дата обращения: 20.02.2023)
58. Шарипов Т. В. Переработка фосфоритов Каратау в гексафторосиликат натрия: дис. ... канд. технических наук. –Уфа, 2014. – 180 с.
59. Шершнёв О.В. Оценка воздействия на геологическую среду крупного объекта химической промышленности (Республика Беларусь) // Научные ведомости. Серия Естественные науки. 2016. № 18. Вып. 36. С.135-141
60. Шеуджен А.Х., Бондарева Т.Н., Хачмамук П.Н., Галай Н.С., Зоз О.В. Эффективность применения фосфогипса нейтрализованного в рисовом севообороте // Международный научно-исследовательский журнал. 2016. № 12 (54), Ч.1. С. 163-167.
61. Шишов Л.Л., Тонконогов В.Д., Лебедева И.И., Герасимова М.И. Классификация и диагностика почв России. – Смоленск: Ойкумена, 2004. – 324 с.
62. Binnemans K., Jones P.T., Blanpain B., Van Gerven T., Pontikes Y. Towards zero-waste valorisation of rare-earth-containing industrial process residues: A critical review // Journal of Cleaner Production. 2015. № 99. P. 17–38
63. Chernysh Ye., Plyatsuk L., Yakhnenko O., Trunova I., Kozii I. Research of migration patterns of heavy metals in the soil environment in the area of phosphogypsum storage influence // Environmental problems. 2018. Vol. 3. № 1. P. 49-52.
64. Nedbaev, I.S., Elsukova, E.Y., Kushnir, E.A., Treschevskaya, E.I. Forest recultivation of overburden dumps of the Kingisepp phosphorite field // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. 2021, 875.
65. Al-Hwaiti M., Ibrahim K. A., Harrara M. Removal of heavy metals from waste phosphogypsum materials using polyethylene glycol and polyvinyl alcohol polymers // Arabian Journal of Chemistry. 2019. Vol. 12, No 8. P. 3141-3150
66. Salminen, R., Chekushin, V., Bogatyrev, I. Elsevier Geochemical atlas of eastern Barents region. 2004, 560.