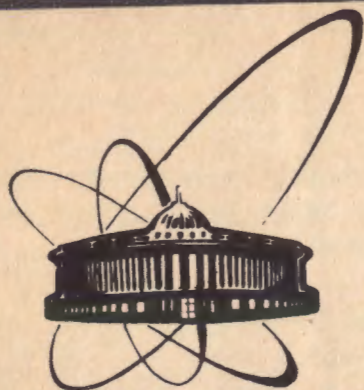


91-478



объединенный  
институт  
ядерных  
исследований  
дубна

P14-91-478

А.В.Горбунов\*, Т.Л.Онищенко\*, С.Ф.Гундорина,  
М.В.Фронтасьева

## ВОЗДЕЙСТВИЕ ПРОИЗВОДСТВА ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ОКРУЖАЮЩУЮ СРЕДУ

Направлено на IV Всесоюзное совещание  
по применению ядерно-физических методов в охране  
окружающей среды (26-29 ноября 1991 г., Алма-Ата)

---

\*Институт геологии АН СССР, Москва

1991

1  
комплексом элементов-примесей присутствуют и редкоземельные элементы. Вторым источником поступления РЗЭ в окружающую среду - локальным по воздействию, но более интенсивным по техногенной нагрузке - являются предприятия по добыче, обогащению и переработке апатитового и фосфоритового сырья, вокруг которых происходит образование геохимических аномалий в атмосферном воздухе, почвенном и растительном покрове; в водных системах и даже в живых организмах.

Наиболее чёткие и контрастные аномалии образуются элементами-примесями фосфатного сырья, в том числе и редкоземельными элементами.

Всё вышесказанное представляется нам достаточно важным для проведения исследований по всей цепи техногенной миграции редкоземельных элементов и выявления особенностей их поведения в основных компонентах окружающей среды.

#### МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Исследования проводились по всей цепи распределения РЗЭ, начиная от предприятий по переработке фосфатного сырья (как апатитового, так и фосфоритового) и кончая опытными агрохимическими станциями, изучающими нормы внесения фосфорных удобрений и других фосфорсодержащих продуктов.

В районах деятельности горно-обогатительных предприятий, производящих апатитовый и фосфоритовый концентрат, основным источником загрязнения являются отходы флотации, объём которых значительно превышает количество обогащённых концентратов.

Наши исследования проводились на участках складирования отходов флотации апатитового концентрата, где уже 15 лет назад проведены рекультивационные работы. Мощность почвенного покрова, образовавшегося за это время, составила 5 - 30 см. Отобраны пробы новообразованной почвы и произрастающей на ней растительности (мох, хвощи, грибы, листья берёзы) с дальнейшим анализом элементного состава. При

оценке воздействия предприятий, выпускающих фосфорные удобрения из апатитового сырья, были изучены пылевые выбросы в атмосферу, а также почвенный и снеговой покров, депонирующие эти выбросы.

Было изучено воздействие выбросов на состав дикорастущей и сельскохозяйственной растительности, распределение РЗЭ в вертикальном разрезе дерново-подзолистой почвы. Заключительный этап распространения и распределения РЗЭ обусловлен повсеместным применением фосфорных удобрений и попытками использования в сельском хозяйстве различных отходов, в том числе и фосфорных (фосфогипс).

Методические исследования проводились на агрохимических станциях с применением различных доз фосфогипса. В пересчёте на РЗЭ дозы внесения составили от 0,2 кг/га до 180 кг/га в дерново-подзолистых и солонцовых почвах, используемых под сельскохозяйственные культуры (картофель, кукуруза, салат, редис).

Изучение химического состава почв, растительности, пылевых выбросов и фосфоросодержащих отходов проводилось инструментальным нейтронно-активационным и рентгено-флуоресцентным методами анализа [6]. Для анализа с площадок 100 x 100 м собиралось по 5 - 7 образцов почв с глубины 20 см. Снег анализировался в виде сухого остатка, образцы пыли собирались с крыш зданий, прилегающих к территории завода.

#### ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

В таблице 1 приведено содержание РЗЭ в апатитовом концентрате, продуктах его переработки - фосфорных удобрениях и отходах производства. Среднее содержание РЗЭ превышает кларковые в фосфорных удобрениях в 6-10 раз, а в фосфогипсе - в 30-40 раз.

Следовательно, при внесении больших доз самих фосфорных удобрений и фосфогипса возможно накопление РЗЭ в почве и сельскохозяйственной растительности.

Таблица 1

Содержание РЗЭ в компонентах производства фосфорных минеральных удобрений, мкг/г

Объект Элемент	Сырье Апатитовый концентрат П = 5	Г о т о в а я п р о д у к ц и я				Отходы производства	
		Аммофос П = 5	Нитро-аммофос П = 5	Супер-фосфат П = 5	Фосфогипс П = 20	Твердый остаток сточных вод предприятия П = 5	
Скандий	0.14 0.1-0.18	0.35 0.3-0.38	0.35 0.31-0.38	3.4 3.0-3.7	1.3 1.1-1.5	2.3 1.4-3.0	
Иттрий	235 220-250	180 140-200	285 250-310	295 250-315	190 87-250	22 15-33	
Лантан	1890 1800-1950	112 92-140	197 154-215	341 310-375	1050 780-1160	142 23-51	
Церий	2920 2600-3100	205 185-250	337 298-365	570 520-600	1600 950-2150	64 46-82	
Самарий	170 150-185	24 18-33	43 29-61	65 53-	76 52-91	7.9 5.0-9.9	
Европий	59.6 54-65	9.5 6.3-12.5	15.6 10-20	23 19-27	30 19-50	2.3 1.3-2.9	
Тербий	9.1 8.0-10.1	2.6 1.6-3.2	4.3 3.2-5.6	4.4 4.0-4.9	5.1 3.6-7.1	0.4 0.2-0.6	
Иттербий	11.6 10.5-12.7	3.2 2.3-4.3	3.8 2.8-4.5	10.1 9.0-12	3.9 2.9-5.5	0.9 0.5-1.1	
Лютеций	1.0 0.8-1.2	0.8 0.6-1.0	1.0 0.6-1.3	1.4 1.1-1.6	0.3 0.1-0.4	0.2 0.1-0.4	

В таблице 2 даны среднефоновые и максимальные значения концентрации РЗЭ в атмосферном воздухе, снежном покрове и пылевых смётах.

Анализ этих данных свидетельствует о высокой контрастности аномалий РЗЭ в депонирующих средах по сравнению с транспортируемыми. Так, в снежном покрове значения коэффициента концентрации  $K_c$  ( $K_c = C_i/C_f$ , где  $C_i$  - содержание в  $i$ -й пробе;  $C_f$  - содержание в фоновой пробе) составляют 3-11 по отдельным редкоземельным элементам; в смётах пыли - 3-6, а в воздухе - 2-3.

Для всех сред, представленных в таблице 2, характерно преимущественное накопление группы "легких" РЗЭ.

По результатам исследований пространственного распределения РЗЭ в снежном покрове нами было отмечено изменение соотношения содержаний в ряду элементов редкоземельной группы [5]. Особенно это заметно при сравнении содержаний крайних элементов группы редких земель - лантана и лютеция.

Это наглядно иллюстрируется графиками отношений церия, самария и лютеция к лантану в сопоставлении с гистограммой суммарного загрязнения редкоземельными элементами снежного покрова (рис. 1), поскольку именно в снеговом покрове

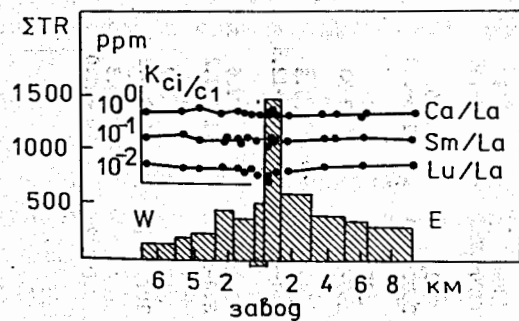


Рис. 1. Распределение суммы РЗЭ и соотношение между ними в снежном покрове в зоне влияния выбросов производства фосфорных удобрений.  
 $\Sigma TR$  - сумма РЗЭ в отн. ед.  
 $C_i/C_1$  - отношение  $i$ -го члена ряда РЗЭ к первому (La).

наиболее контрастно проявляются характерные особенности внешнего воздействия, которые в почвенном покрове обычно нивелируются и теряют контрастность. Изучение состава

Таблица 2

Содержание РЗЭ в объектах окружающей среды, мкг/г

Объект Элемент	Воздух, нг/м <sup>3</sup> $\eta = 61$		Снег (сухой остаток) $\eta = 66$		Смёты пыли $\eta = 24$	
	$C_{фон}$	$C_{max}$	$C_{фон}$	$C_{max}$	$C_{фон}$	$C_{max}$
Скандий	0.29	0.5	7.4	31.4	3.7	8.4
Иттрий	0.18-0.46	-	4.0-8.9	110	1.6-4.2	50
Лантан	2.6	8.0	25.5	454	14	104
Церий	1.6-4.2	10.2	10-36	660	10-20	140
Самарий	3.6	0.6	43.6	44	17.9	11.7
Европий	2.3-5.7	0.3	36-57	15	10.4-27.3	2.0
Тербий	0.4	0.2	60	5.6	2.6	1.5
Иттербий	0.12-0.32	0.3	4.5-8.5	1.8	1.5-3.2	3.0
Лютеций	0.13	0.05	1.6	5.0	0.8	0.8
	0.1-0.3	0.05	1.3-3.4	1.0	0.6-1.4	0.8
	-	0.2	0.85	1.0	-	0.8
	-	0.3	0.4-1.1	1.0	-	0.8
	-	0.3	1.8	1.0	1.4	0.8
	-	0.05	1.0-2.8	1.0	1.0-1.9	0.8
	-	0.05	0.3	1.0	0.27	0.8
	-	0.05	0.2-0.5	1.0	0.2-0.4	0.8

Примечание: х - содержание ниже предела обнаружения аналитического метода (см. /8/).

атмосферного воздуха на различном удалении от источника загрязнения показало, что в зоне максимума атмосферной аномалии отношение церия и самария к лантану уменьшается в 1,5-3 раза.

Достоверных данных о величине отношения лютеция к лантану получить не удалось вследствие малой надежности определения низких концентраций лютеция в воздухе.

Результаты изучения состава различных типов почв приведены в таблице 3. Почва является сложным биогеохимическим объектом, в котором проявляются как депонирующие, так и буферные свойства, вследствие чего техногенные геохимические аномалии в почве менее контрастны. С учётом этого нами было использовано при изучении пространственного распределения РЗЭ значение суммарного показателя загрязнения  $Z_c$  ( $Z_c = \sum_{i=1}^n K_{c_i} - (n-1)$ ). На рисунке 2 демонстрируется сравнение значений суммарного показателя

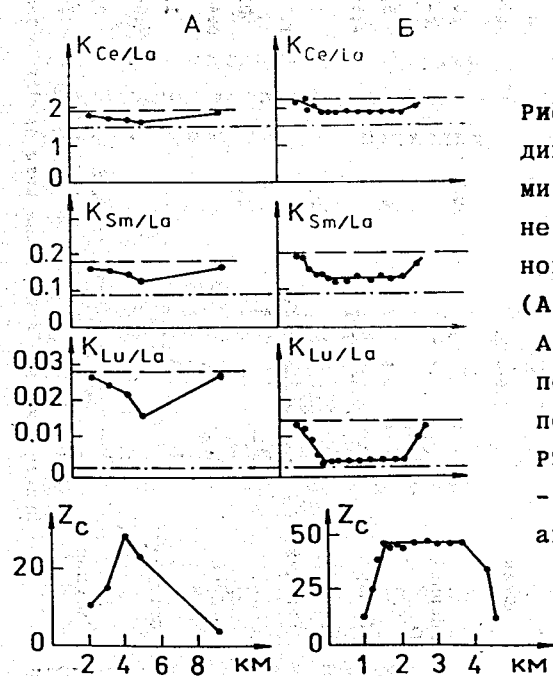


Рис. 2. Распределение РЗЭ и динамика отношений между ними в почвенном покрове в зоне воздействия обогатительного (Б) и перерабатывающего (А) предприятий.

А - дерново - подзолистая почва; Б - горно-тундровая почва; ----- - отношение РЗЭ в фоновых почвах; - - - - - - - отношение РЗЭ в апатитовом концентрате.

загрязнения в почвах с изменением отношений церия, самария и лютеция к лантану для дерново-подзолистых и горно-тундровых почв.

Профиль протяженностью 7 км от источника загрязнения - фосфорпроизводящего завода - состоял из пяти площадок, с каждой из которых отбиралось 5 - 7 проб из гумусового горизонта дерново-подзолистой почвы. Профиль на горно-тундровых почвах имел протяженность около 4 км и, захватывая отвалы обогащения горно-обогатительного комбината, выходил на фоновые участки. В обоих случаях изменение отношений отдельных редкоземельных элементов на аномальных участках проявляется достаточно ясно. Изменение церий-лантанового отношения составляет 1,3-1,5 раза, самарий-лантанового 1,5-1,6 раза, а лютеций-лантанового - 2-5 раз. Следует отметить, что границами этих изменений является отношение РЗЭ, характерных для местных фоновых почв - верхний предел, а нижний предел - отношение отдельных РЗЭ, характеризующих апатитовый концентрат.

Сравнение графиков  $Z_c$  и отношений отдельных элементов группы редких земель позволяет говорить о пороговом характере этого явления: изменение отношений отдельных элементов редкоземельной группы становится заметным при значении  $Z_c$ , равном 15-20. В тех случаях, когда  $Z_c$  меньше 10, изменений соотношения отдельных элементов группы редких земель не наблюдается, как это, например, происходит в почвах солонцового комплекса (солонцы, светло-каштановые почвы), в которых значение  $Z_c$  может увеличиваться вследствие агрохимической мелиорации при внесении фосфогипса.

Повторяемость этого явления в почвах различного типа и разных климатических зон подтверждает его закономерный характер. Если в дерново-подзолистых почвах мы изучали влияние аэрогенных выбросов (выпадения через атмосферу), то в горно-тундровых загрязнение происходило при почвообразовании на отвалах "хвостов" флотации.



В обоих случаях произошло техногенное внесение РЗЭ с измененным соотношением отдельных элементов относительно местного природного фона в геохимическую систему, что и привело к изменению первоначального состояния в зонах интенсивного загрязнения, характеризующихся значением  $Z_{\Sigma} \geq 20$ . Это явление может служить индикатором при оценке воздействия на окружающую среду предприятий, в выбросах которых присутствуют редкоземельные элементы.

Для почв щелочного комплекса характерны более высокие фоновые уровни содержания РЗЭ, особенно цериевой группы, что прекрасно подтверждается данными таблицы 3. Эта особенность распределения РЗЭ в почвах хорошо видна на графиках отношений концентрации РЗЭ в почвах, нормированных на содержание их в хондритах [7] (рис. 3А) ( $K_H = C_i / C_H$ , где  $C_i$  - содержание элемента в пробе;  $C_H$  - содержание элемента в хондритах). Более высокие концентрации РЗЭ в солонцовых почвах подтверждаются опубликованными данными о концентрировании группы тяжелых химических элементов в засоленных почвах [8].

На рис. 3Б приведены графики распределения РЗЭ в почвах на загрязненных участках, где также видна значительная

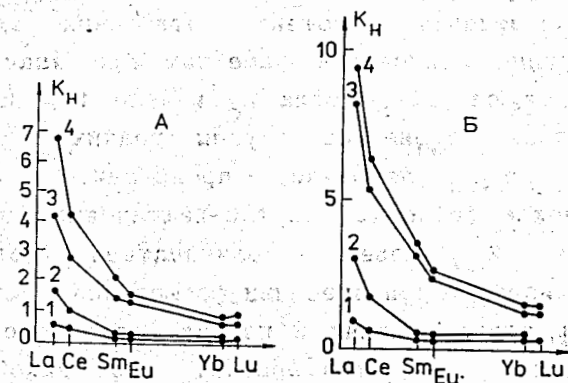


Рис. 3. Распределение РЗЭ в различных типах почв: А - фоновые почвы; Б - аномальные почвы; 1 - дерново-подзолистые почвы; 2 - горно-тундровые почвы; 3 - светло-каштановые почвы; 4 - солонцовые почвы.

Таблица 3

Содержание РЗЭ в почвах, мкг/г

Объект	Дерново-подзолистая $\eta=71$		Горно-тундровая $\eta=40$		Солонец $\eta=30$		Светло-каштановая $\eta=30$	
	С <sub>фон</sub>	С	С <sub>фон</sub>	С	С <sub>фон</sub>	С	С <sub>фон</sub>	С
Скандий	2,97	12,8	8,6	14,6	19,3	23,8	17,3	23,7
Иттрий	2,0-3,8		5,4-12,9		16,5-22,6		13,3-20,8	
	11	40	8	50	26	43	27	51
Лантан	10-20		7-11		21-29		23-30	
	10,9	62,5	13,9	13,9	37,6	56	29,6	41
Церий	5,4-17,7		7,0-26,3		28,3-48,6		21,0-31,9	
	19,5	100	31,8	348	83	123	65	92
Самарий	13-41		20-45		62-107		53-70	
	1,8	6,8	2,9	23,7	7,9	12	6,1	8,5
Европий	0,9-2,6		1,8-4,6		5,9-10,2		5,1-6,7	
	0,36	1,8	0,82	6,7	6,7	2,8	1,4	2,0
Тербий	0,13-0,69		0,51-1,2		1,4-2,4		1,2-1,6	
	*(0,4)	(1,2)	(0,7)	(2,1)	(0,5)	(0,6)	(0,4)	(0,6)
Иттербий	1,26	3,5	1,05	2,4	2,4	1,9	1,9	2,6
	1,0-1,9		0,7-1,9	3,3	1,8-3,1	3,6	1,6-2,1	
Лютеций	0,3	1,0	0,2	0,54	0,3	0,4	0,3	0,4
	0,2-0,5		0,1-0,3		0,2-0,35		0,2-0,35	

Примечание: \* - единичные данные.

вариация содержаний "легких" РЗЭ и выравнивание концентраций "тяжелых" РЗЭ. Из солонцового комплекса на рисунке представлен только солонец, светло-каштановая почва имеет аналогичный характер распределения РЗЭ. Очевидно, что вид графиков определяется степенью загрязнения каждого компонента окружающей среды. Чем интенсивнее загрязнение, тем больше характер распределения РЗЭ в почвах приближается к распределению их в загрязненном веществе или среде, транспортирующей загрязнение. Чем ниже интенсивность загрязнения, тем ближе распределение РЗЭ в почве к таковому в фоновых условиях.

Результаты изучения распределения РЗЭ в почвенном разрезе дерново - подзолистых почв показаны на рисунке 4.

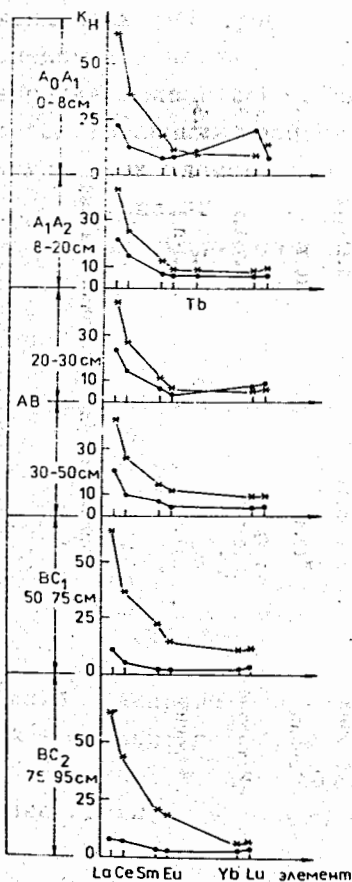


Рис. 4. Распределение РЗЭ в почвенном разрезе. (Нормировано на содержание в хондритах по Хэскину, 1968).

o - фоновый участок;  
\* - аномальный участок.

Обращает внимание своеобразное поведение РЗЭ в почвенном разрезе фоновых участков: в гумусово - аккумулятивном горизонте  $A_0A_1$  наблюдается максимальное накопление лантана и иттербия.

Возможно, что присутствие РЗЭ в поверхностных водах, характеризующихся v-образным распределением, - так называемые смежные "лантано - иттриевые" воды [9], наследуется почвами.

Следующей особенностью распределения РЗЭ по генетическим горизонтам является тенденция к постепенному и равномерному снижению уровней содержаний вплоть до горизонта  $BC_2$ . Отсутствует максимум накопления в иллювиальных горизонтах ( $BC_1$  и  $BC_2$ ), который характерен практически для всех химических элементов, что свидетельствует, по-видимому, о том, что РЗЭ в данном типе почв не имеют достаточного количества присущих им минеральных форм, а находятся преимущественно в коллоидной форме, которая слабо задерживается в иллювиальном горизонте. Распределение редкоземельных элементов в вертикальном разрезе загрязненных почв не отличается какими-либо особенностями и определяется максимальной концентрацией "легких" РЗЭ в гумусово-аккумулятивном горизонте ( $A_0A_1$ ), снижением концентраций в эллювиальном горизонте АВ и вторичным ростом концентраций, особенно лантана и церия в иллювиальных горизонтах ( $BC_1$  и  $BC_2$ ).

Характерное распределение РЗЭ в загрязненных почвах свидетельствует о том, что выпадение редкоземельных элементов на почвенный покров происходит в определенных и достаточно устойчивых минеральных формах, обладающих способностью накапливаться в нижних горизонтах почвенного разреза.

В таблицах 4 и 5 приведены значения среднефоновых и максимальных содержаний редкоземельных элементов в некоторых видах природной и сельскохозяйственной растительности.

При анализе этих данных обращает на себя внимание широкий диапазон фоновых концентраций отдельных редкоземельных элементов, составляющий три-четыре порядка.

Содержание редкоземельных элементов в растительности определяется различными факторами: типом почвы, ее составом, природно-климатическими условиями, видами растительности, фазой ее развития. Минимальное содержание РЗЭ и скандия, как следует из таблиц 4 и 5, отмечено для клубней картофеля, далее в порядке увеличения концентраций следуют свекла, листья кукурузы, березы, хвоя сосны, грибы, укроп, листья редиса и салат.

Содержание РЗЭ в природной растительности  
мкг/г (сухой вес)

Объект Элемент	Хвощи п=21		Мох п=9		Грибы п=10		Б е р е з а п=22				С о с н а п=13			
							Лист		Семена		Хвоя		Пыльца	
	С <sub>фон</sub>	С <sub>мах</sub>	С <sub>фон</sub>	С <sub>мах</sub>	С <sub>фон</sub>	С <sub>мах</sub>	С <sub>фон</sub>	С <sub>мах</sub>	С <sub>фон</sub>	С <sub>мах</sub>	С <sub>фон</sub>	С <sub>мах</sub>	С <sub>фон</sub>	С <sub>мах</sub>
Скандий	0.02 0.01-0.04	0.2	0.53 0.2-0.9	1.2	-	0.07	0.03 0.02-0.04	0.12	0.02 0.01-0.03	0.04	0.04 0.02-0.07	0.1 0.008-0.013	0.2	
Лантан	1.2 0.66-1.4	9.4	7.6 5-8.5	43	0.62 0.4-0.7	2.3	0.32 0.15-0.6	1.8	0.19 0.09-0.3	1.1	0.46 0.2-0.6	1.7 0.04-0.07	0.4	
Церий	1.6 1-1.8	17.7	12.6 5.5-18	57	0.91 0.45-1.0	4.5	0.7 0.5-0.8	2.8	0.42 0.3-0.5	2.0	0.73 0.4-0.9	2.1 -	0.71	
Самарий	0.06 0.05-0.08	0.7	0.75 0.45-1.2	2.3	0.05 0.3-0.6	0.25	0.04 0.02-0.08	0.3	0.02 0.01-0.05	0.1	0.03 0.02-0.08	0.3 0.01-0.03	0.07	
Европий	0.02 0.01-0.05	0.44	0.19 0.1-0.25	0.6	0.01 0.01-0.03	0.07	0.025 0.02-0.04	0.06	0.01 0.01-0.02	0.05	0.02 0.01-0.03	0.05 0.01-0.03	0.04	
Тербий	*	0.18	0.2 0.09-0.3	0.4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Иттербий	(0.04)	(0.4)	0.3 0.1-0.4	1	-	-	-	(0.13)	-	-	ж (0.05)	(0.1) (0.06)	(0.11)	
Лютеций	-	-	0.02 0.01-0.04	0.1	-	-	-	0.01	-	-	-	0.09 0.003-0.007	0.017	

\* - содержание ниже предела обнаружения аналитического метода.

ж - единичные данные.

Таблица 5

## Содержание РЗЭ в сельскохозяйственной растительности, мкг/г (сухой вес)

Объект Элемент	Лист кукурузы п=29		Лист редиса п=18		Салат п=19		Укроп п=10		Картофель п=25		Свекла п=10	
	С <sub>фон</sub>	С <sub>мах</sub>	С <sub>фон</sub>	С <sub>мах</sub>	С <sub>фон</sub>	С <sub>мах</sub>	С <sub>фон</sub>	С <sub>мах</sub>	С <sub>фон</sub>	С <sub>мах</sub>	С <sub>фон</sub>	С <sub>мах</sub>
Скандий	0.03 0.01-0.04	0.04	0.59 0.46-0.66	0.97	0.46 0.26-0.6	1.25	0.02 0.01-0.04	0.05	0.004 0.002-0.006	0.009	0.005 0.004-0.007	0.04
Лантан	0.16 0.1-0.22	0.3	2.2 1.6-3.0	3.1	1.4 0.9-1.9	2.7	0.53 0.4-0.7	1.0	0.03 0.02-0.04	0.05	0.14 0.08-0.18	0.2
Церий	0.33 0.3-0.43	0.5	3.7 2.8-4.1	5.5	2.5 1.4-3.4	4.7	1.0 0.7-1.2	1.8	0.05 0.04-0.07	0.10	0.27 0.18-0.43	0.45
Самарий	0.03 0.02-0.04	0.05	0.38 0.25-0.41	0.6	0.27 0.1-0.42	0.6	0.03 0.01-0.07	0.08	(0.004)	(0.01)	0.02 0.01-0.03	0.04
Европий	0.013 0.01-0.03	0.03	0.09 0.05-0.12	0.17	0.09 0.06-0.12	0.16	0.01 0.01-0.03	0.03	(0.003)	(0.006)	0.01 0.01-0.03	0.03
Иттербий	(0.03)	(0.06)	0.16 0.1-0.2	0.3	0.14 0.1-0.2	0.23	(0.02)	(0.07)	-	-	(0.03)	(0.05)
Лютеций	(0.006)	(0.035)	0.03 0.02-0.035	0.04	0.02 0.01-0.03	0.04	ж-	-	-	-	(0.005)	(0.009)

\* - содержание ниже предела обнаружения аналитического метода.

ж - единичные данные.



Наиболее высокие концентрации редких земель характерны для мха, который является индикатором любого микроэлементного загрязнения.

При очевидном разнообразии фоновых содержаний РЗЭ в растительности следует отметить, что при сравнении аналогичных частей растения эта разница существенно нивелируется. Так, содержание РЗЭ и в клубнях картофеля, и свекле различается в 3-5 раз, подобная картина наблюдается и для остальных видов растений, где, например, разница между листьями березы и хвоей сосны практически отсутствует.

Более наглядно это показано на рисунке 5, где сравнивается содержание различных химических элементов в почве и некоторых видах растительности, выращенных на этих

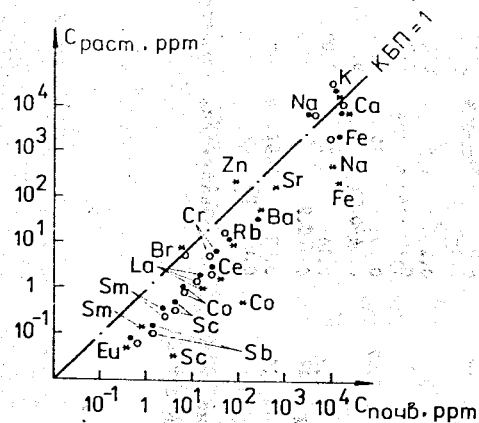


Рис. 5. Распределение химических элементов в почве и растительности:

- - лист редиса;
- - салат;
- \* - лист березы.

почвах. График построен по средним значениям содержаний химических элементов в почвах и растениях. Штрихпунктирная линия на этом рисунке является границей, на которой коэффициент биологического поглощения  $КБП=1$  ( $КБП = \frac{C_{раст.}}{C_{почв.}}$ , где  $C_{раст.}$  - содержание данного элемента в растении,  $C_{почв.}$  - содержание данного элемента в почве). Выше этой линии находятся так называемые "элементы жизни" - калий, кальций, натрий, цинк, а также бром, биологическое значение которого в настоящее время еще окончательно не определено. На

этом рисунке со всей очевидностью показано, что содержания микроэлементов в различных видах растительности, но в одних и тех же частях растений (листьях), достаточно близки. Начальные элементы редкоземельной группы - лантан и церий - занимают место между кобальтом и хромом, биологическое значение которых не вызывает сомнений. Остальные РЗЭ и скандий расположены в области низких содержаний.

Конечно, подобное изображение распределения химических элементов в почве и растениях носит преимущественно статистический характер и может быть изображено графиком зависимости содержания данного элемента в растении от содержания его в почве. Подобные графики показаны на рисунках 6 и 7, где сравнивается накопление листьями кукурузы и березы таких биологически активных элементов, как кальций и железо, с накоплением лантана и церия.

Для листьев кукурузы (рис. 6) диапазон содержаний в почве невелик и составляет 2-3-кратное превышение фоновых содержаний. Это повышение концентрации в почве вызывает

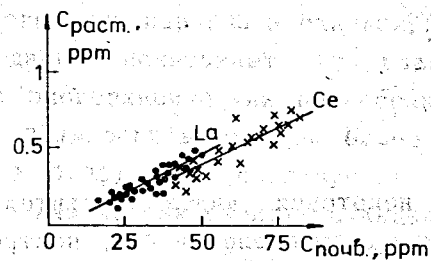
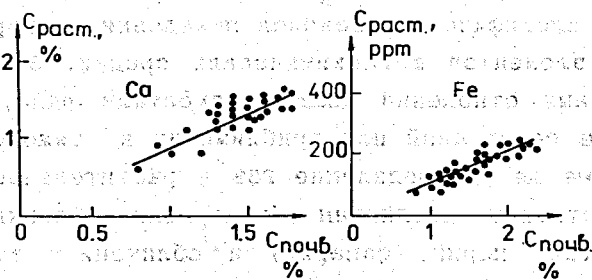


Рис. 6. Сравнительное накопление РЗЭ и биофильных элементов листьями кукурузы.



пропорциональное, примерно в 1,5 раза, увеличение содержаний интересующих нас элементов в листьях кукурузы. Некоторое исключение составляет график поглощения железа, на котором при больших содержаниях в почве намечаются тенденция к снижению биопоглощения. Для листьев березы диапазон содержаний данных элементов значительно шире; эта тенденция проявляет себя более явно (рис. 7). Накопление же лантана и церия происходит без заметного снижения его уровня до 10-кратного превышения фоновых содержаний в почве.

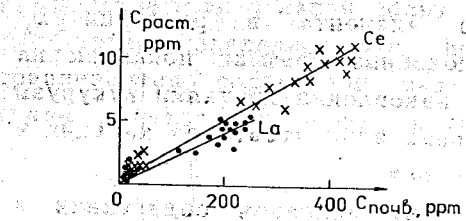
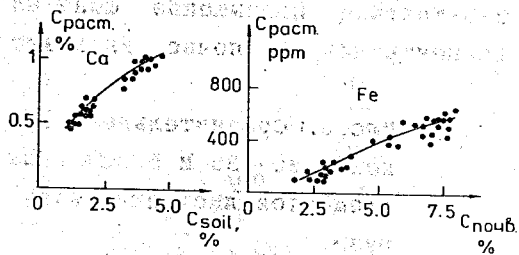


Рис. 7. Сравнительное накопление РЗЭ и биофильных элементов листьями березы.



Распределение РЗЭ в некоторых видах растительности показано на рисунке 8. Графики распределения РЗЭ, построенные по значениям хондритового отношения  $K_H$ , показывают сохранение в растительности тех специфических законов поведения, которые присущи этой группе элементов в геохимических средах. Это и сохранение определенных отношений между элементами ряда, и постепенное понижение содержаний при приближении к "тяжелым" элементам ряда. Вообще же распределение РЗЭ в растительности характеризуется существенным различием в содержаниях "легких" элементов ряда (лантан, церий, самарий) и сближением этих содержаний в "тяжелой" части ряда.

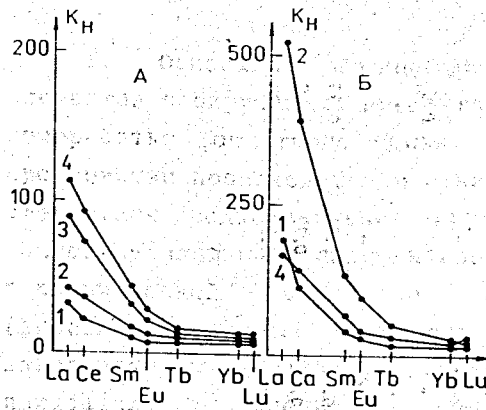


Рис. 8. Распределение РЗЭ сельскохозяйственной растительности:

- А - фоновый участок;
- В - аномальный участок;
- 1 - лист кукурузы;
- 2 - укроп;
- 3 - салат;
- 4 - лист редиса.

Внимательный анализ распределения РЗЭ в растениях показывает, что к биопоглощению редкоземельных элементов следует относиться как к групповому процессу.

Математическим критерием взаимосвязи химически элементов в любых гео- или биохимических процессах может служить коэффициент корреляции. Значения этого коэффициента для некоторых пар РЗЭ и скандия приведены в таблице 6. Анализ этих данных показывает, что взаимосвязь всех представленных РЗЭ в биогеохимических процессах весьма велика ( $r = 6,5$  -  $9,9$ ). Взаимосвязь скандия более выражена с иттербием ( $r = 0,25 \pm 0,96$ ), что согласуется с представлением о близости физико-химических свойств скандия и "тяжелых" РЗЭ.

## ВЫВОДЫ

1. Основным источником поступления редкоземельных элементов в окружающую среду являются предприятия по добыче и переработке фосфатного сырья. При воздействии выбросов этих предприятий происходит изменение соотношения между отдельными элементами редкоземельной группы в атмосфере, снеговом и почвенном покрове. Аналогичное изменение наблюдается и при агрохимической обработке сельскохозяйственных земель (внесение фосфорных удобрений, химическая мелиорация, полив загрязненными водами) и выражается значениями суммарного показателя загрязнения  $Z_c \geq 20$ .

2. При поступлении редкоземельных элементов в окружающую среду происходит загрязнение ее отдельных компонентов; в почвенном покрове загрязнение распространяется до глубины 1 м.

Особенности распределения РЗЭ в почвенных горизонтах обусловлены интенсивностью загрязнения, физико-химическими и минералогическими свойствами загрязняющего компонента и специфическими физико-химическими условиями почвенных горизонтов.

3. Широкий диапазон фоновых и аномальных концентраций редкоземельных элементов в каждом из исследованных видов растительности свидетельствует об участии их в биологическом цикле растений.

4. Постоянное присутствие семи элементов редкоземельной группы во всех видах изученной растительности и высокие значения коэффициентов корреляции позволяют считать, что распределение РЗЭ в растительности происходит с сохранением специфических законов, присущих этой группе элементов в литосфере.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Industrial Minerals, 1986, No 231, p.77.
2. Industrial Minerals, 1987, No 237, p.73.
3. А.А.Кист. Феноменология биогеохимии и бионеорганической химии Фан, Ташкент, 1987, 236 с.
4. E.I.Hamilton. "Geobiocoenosis the Chemical Elements and Relative Abundances in Biotic and Abiotic Systems" The Science of the Total Environment, 71 (1988), p.253-267.
5. A.A Voloikh, A.V.Gorbunov, S.F.Gundorina, B.A.Revich, M.V.Frontasyeva, Chen Sen Pal. Phosphorus Fertilizer Production as a Source of Rare-Earth Elements Pollution of the Environment. The Science of the Total Environment, 95 (1990) 141-148 Preprint JINR, P14-89-101, Dubna, 1989.
6. A.V.Gorbunov, S.F.Gundorina, T.L.Onischenko, M.V.Frontasyeva. "Development of a Combined Method to Carry out a Multielement Analysis for Environment Preservation", "Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, Articles", v.129, No 2 (1989), p.443-451.
7. Л.А.Хэскин и др. "Распределение редких земель в литосфере и космосе" М., 1968, 187 с.
8. Н.С.Касимов, М.И.Ковин, Ю.В.Проскураков, Н.А.Шмелькова. Геохимия почв разломов. Почвоведение 8 (1978), с. 31-40.  
Ю.А.Балашов "Геохимия редкоземельных элементов" М. Недра, 1976.

Рукопись поступила в издательский отдел

1 ноября 1991 года.