

УДК 57.044

ГЕОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ЧЕРНОЗЕМОВ В РАЙОНЕ ЗАВОДА ПО ПРОИЗВОДСТВУ АЗОТНЫХ УДОБРЕНИЙ, ТУЛЬСКАЯ ОБЛАСТЬ

© 2016 И.Ю. Кудреватых^{1,2}, Л. С. Пильгуй²¹ Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН² Пушкинский государственный естественно-научный институт

Статья поступила в редакцию 23.05.2016

В промышленном районе около предприятия ОАО «НАК «Азот»» г. Новомосковск и в фоновых лугах Тульской области в августе отбирали образцы черноземов (0–20 см). В почве измеряли содержание минерального азота ($N_{\text{мин}}$), включающего его аммонийную (NH_4^+) и нитратную ($N-NO_3^-$) формы, общий органический углерод и общий азот ($C_{\text{общ}}$ и $N_{\text{общ}}$), элементы (P, Al, Ca, Mn, Fe, S, K), pH и гранулометрический состав. Содержание $N_{\text{мин}}$, NH_4^+ , $C_{\text{общ}}$, $N_{\text{общ}}$, Mn, Fe, S, K и соотношение $C_{\text{общ}}/N_{\text{общ}}$ в почве около предприятия значимо не отличалось от такового фона. Значимые отличия почв около завода по сравнению с фоновыми были отмечены для $N_{\text{мин}}$, NO_3^- , P, Al и Ca (выше в 4, 1, 2, 2 и 2, 5 раза соответственно), а так же соотношения $N_{\text{общ}}/P$ (ниже в 2 раза). Обнаружена значимая положительная корреляция (r) между $N-NO_3^-$ и Ca (r=0,78), $N-NO_3^-$ и Al (r=0,75), $N_{\text{мин}}$ и Ca (r=0,70), $N_{\text{мин}}$ и Al (r=0,81). В почвах промышленного района выявлена тенденция увеличения $N_{\text{мин}}$, NO_3^- , P, Al и Ca, а также уменьшения соотношения $N_{\text{общ}}/P$, что свидетельствует об их подкислении и меньшей обеспеченности почв фосфором для питания и роста растений.

Ключевые слова: завод азотных удобрений, почва, геохимические свойства, луг, нитраты

Геохимическое воздействие на природные экосистемы в результате антропогенной деятельности является одной из актуальных проблем современности. Выбросы промышленных предприятий определяют геохимическое загрязнение всех природных сред, в том числе и почвы. Выполненные в последние годы многочисленные исследования процессов геохимической деградации почв в результате антропогенного воздействия, как правило, ограничивались изучением воздействия тяжелых металлов и сильных интоксикантов (нефтепродуктов, полихлорированных бифенилов и т.п.) [1–3]. Однако почвенных исследований по влиянию антропогенного загрязнения на изменение геохимических свойств почвы с точки зрения основных питательных элементов (азота, фосфора, кальция и т.п.), которые определяют их плодородие, практически не проводятся.

В топ-100 городов России по неблагоприятной экологической ситуации входит г. Новомосковск, расположенный на западе Тульской области. Самым крупным предприятием – загрязнителем в городе является завод по производству азотных удобрений ОАО «НАК «Азот»», выбросы которого в 2013 г. составили в среднем 9,987 тыс. тонн. Основные загрязняющие вещества предприятия – это нитрат-анион (1803,7 тыс. т. в год), нитрит-анион (14,1 тыс. т. в год) и сульфат – анион (4100 тыс. тонн в год), также в выбросах присутствуют железо (3,6 тыс. т в год), нефть и нефтепродукты (3,09 тыс. т) [4].

Известно, что увеличение атмосферных выпадений соединений азота и серы могут вызывать изменения химических и биологических свойств почвы [5–8]. Отмечено, что увеличение поступления в почву данных поллютантов способствует росту первичной продукции фитоценозов [9, 10] и преобладанию эвтрофных и нитрофильных растительных видов в напочвенном покрове [8, 11]. К тому же увеличение продукции растений приводит к снижению в почве содержания питательных элементов и, особенно, фосфора [12, 13].

Так, увеличение растительного опада в природных экосистемах ускоряет минерализацию органического вещества почвы и, тем самым, способствует повышению в ней содержания минерального азота [14, 15]. Кроме того показано, что продолжительные атмосферные выпадения азота могут «сдвигать» pH почвы из-за увеличения в ней нитратов [16] и, тем самым, оказывать влияние на выветривание минералов [12, 17, 18].

Почва вокруг предприятия ОАО «НАК «Азот»» активно используется в сельском хозяйстве региона, а также на приусадебных участках. В этой связи существует необходимость идентификации геохимических изменений, определяющихся близостью завода с целью повышения их плодородия.

Цель работы: оценка воздействия завода по производству азотных удобрений на геохимические свойства черноземов Новомосковского района, Тульская область.

Материалы и методы.

Локализация. Изучен чернозем выщелоченный, который отбирали в промышленном районе около предприятия ОАО «НАК «Азот»» г. Новомосковск (всего 6) и в фоновых лугах (всего 4) Тульской области (расстояние от предприятия 10–20 м и 15–20 км, соответственно). Гранулометрический состав изученных почв легко- и среднесуглинистый. Растительность исследованных локализаций была представлена разнотравно-луговыми ассоциациями. Травянистый ярус промышленного района составляли *Poa pratensis*, *Cirsium arvense*, *Sonchus arvensis*, *Equisetum arvense*, *Elytrigia repens*, *Artemisia vulgaris*, а фоновых лугов – *Festuca pratensis*, *Phleum pratense*, *Medicago falcata*, *Tanacetum vulgare*, *Trifolium pratense*. Климат региона умеренно-континентальный, относительно мягкий и умеренно влажный. Основное направление ветра – западное, южное и юго-западное (в этой связи район исследований фоновых лугов был на севере и северо-востоке от предприятия). Среднегодовая температура +5 °С, годовое количество осадков 500–700 мм.

Методы. На ключевых участках около промышленного предприятия и фона в августе (конец периода вегетации) отбирали образцы почвы (метод

Кудреватых Ирина Юрьевна, кандидат биологических наук, доцент, научный сотрудник лаборатории геохимии и минералогии почв. E-mail: averkieva.irina@yandex.ru
Пильгуй Лидия Сергеевна, магистрант

«конверта») из слоя 0-20 см (наиболее задействованный в сельском хозяйстве), которые высушивали до воздушно-сухого состояния и хранили до использования в экспериментах. В полученных образцах почвы с использованием фенолятипохлоритной реакции в модификации Кудеярова определяли содержание минерального азота ($N_{\text{мин}}$), который состоит из аммония ($N-NH_4^+$) и нитратов ($N-NO_3^-$); органический углерод ($C_{\text{орг}}$) и общий азот ($N_{\text{общ}}$) – методом сухого сжигания в токе кислорода на элементном анализаторе Elementar Vario EL III; содержание Al, Ca, P, Mn, Fe, S, K – по методике измерения массовой доли элемента в порошковых пробах методом рентген-флуорисцентного анализа на приборе Спектроскан-Макс GV. Рассчитывали соотношения элементов, которые характеризуют некоторые геохимические процессы в почве: $C_{\text{орг}}/N_{\text{общ}}$ – скорость процессов минерализации органического вещества в почве, $N_{\text{общ}}/P$ – степень обеспеченности почв фосфором для питания и роста растений.

Статистика. Химические измерения выполнены в 5-ти повторностях, расчеты – на вес сухой почвы (105°C, 8 ч) и выражены как среднее (mean) $\pm$ стандартное отклонение (sd). Рассчитывали коэффициент вариации ($CV = \text{mean}/sd \times 100\%$). Статистическая оценка взаимосвязи между почвенными геохимическими

параметрами (NH_4^+ , NO_3^- , $N_{\text{общ}}$, $C_{\text{общ}}$, P, Al, Ca, K, S, Mn) около завода и фоновых лугов оценена корреляционным анализом (коэффициент Спирмена). Статистическая обработка экспериментальных данных и их визуализация выполнена в программе R 2.14.1 и Excel.

Результаты. Чернозем выщелоченный (0-20 см) изученных локализаций характеризуется суглинистым гранулометрическим составом (от легкого до среднего) и кислым значение pH (5,8-6,4) (табл. 1). Содержание $C_{\text{общ}}$ и $N_{\text{общ}}$ в изученных почвах промышленного района и фоновых лугов не показало значимых различий и составило в среднем 3,5-4,6% и 0,31-0,37% соответственно. Однако $N_{\text{мин}}$ почвы лугов промышленного района было в среднем в 3,2 раза больше по сравнению с фоном. Это объясняется тем, что содержание $N-NO_3^-$ в почве промышленного района в среднем в 4 раза выше, чем в черноземах фонового луга (41,8 и 10,6 мг N kg^{-1} соответственно). Содержание же $N-NH_4^+$ в изученных почвах не показало таких сильных вариаций и составило в среднем 3,4 и 4,5 мг N kg^{-1} в промышленной зоне и фоне соответственно. Соотношение C/N в почвах около завода было в интервале от 11 до 13, а в фоновых лугах составило 11–12 (CV 4 и 2%, соответственно), что свидетельствует об отсутствии процессов долгосрочной иммобилизации азота в изученных почвах.

Таблица 1. Среднее содержание элементов в изученных почвах промышленного района г. Новомосковск и фоновых земель, Тульская область

Расстояние от завода	N _{общ}	C _{общ}	N-NH ₄ ⁺	N-NO ₃ ⁻	N _{min}	P	S	Fe	K	Al	Ca
	%		мг/кг						%		
почва промышленного района											
1 10 м	0.3	3.5	4.3	21.3	25.6	393	589	1.7	0.95	2.9	1.2
2 10 м	0.34	4.4	1.5	25.	26.6	380	547	1.5	0.89	3	1.2
1 15м	0.32	4.0	3.9	11.3	15.2	396	555	1.6	0.93	2.9	1.1
2 15 м	0.32	4.0	6.1	68.9	75.1	396	531	1.6	0.89	3.1	1.1
1 20м	0.37	4.6	4.4	21.2	25.6	392	563	1.5	0.92	3.1	0.9
2 20м	0.3	3.7	7.1	102.9	109.9	394	497	1.5	0.98	2.9	2.1
фоновая почва											
1 15 км	0.33	3.8	3.1	10.5	13.6	299	556	1.6	0.9	0.7	0.6
2 15 км	0.34	4.1	3.5	9.8	13.3	340	573	1.5	0.95	1.5	0.9
1 20 км	0.3	3.5	3.5	13.4	16.9	146	546	1.5	1	1.7	0.9
2 20 км	0.31	3.6	3.6	8.9	12.5	599	485	1.5	0.92	0.9	0.7

В почве лугов промышленного района и фона содержание серы (в среднем 540 и 547 мг S kg^{-1} соответственно), железа (1,5 и 1,6 % Fe-Fe₂O₃ соответственно) и калия (0,93 и 0,94 % K-K₂O соответственно) значимо не различалось. Однако содержание фосфора в почве промышленного района было в среднем в 1,2 раза выше (694 мг kg^{-1} P-P₂O₅) по сравнению с фоновыми почвами (391 мг kg^{-1} P-P₂O₅). Соотношение $N_{\text{общ}}/P$ в почвах около завода составило 8-9, что в среднем было в 1,5 раза ниже, чем таковое в фоновых лугах (5-21). Содержание кальция в изученных черноземах показало более значительные вариации (разница в 2 раза) и составило 0,94-2,1 и 0,63-1,1 Ca-CaO% для промышленного района и фона соответственно. Содержание алюминия в почве промышленной зоны составило в среднем 2,9%, что в 2,5 раза выше по сравнению с фоном (1,2%).

Показано, что пул минерального азота ($N-NH_4^+$ + $N-NO_3^-$) определяется $N-NO_3^-$ с коэффициентом корреляции 0,98. Значимая положительная взаимосвязь выявлена между содержанием в почве $N-NO_3^-$ и Ca ($r=0,78$), а так же Al ($r=0,75$) (рис. 1). Общий $N_{\text{мин}}$ почв значимо положительно коррелировал с Ca и Al ($r=0,70$ и 0,81 соответственно). Таким образом, содержание $C_{\text{общ}}$, $N_{\text{общ}}$, $N-NH_4^+$, S, Fe, K и соотношение $C_{\text{орг}}/N_{\text{общ}}$ в почве

промышленного района значимо не отличались от таковых фона. Содержание $N_{\text{мин}}$, $N-NO_3^-$, P, Ca и Al в почвах около завода было значительно выше фонового, а соотношение $N_{\text{общ}}/P$ – ниже, что, несомненно, указывает на влияние выбросов от промышленного предприятия. Взаимосвязь между содержанием элементов в изученных черноземах Тульской области была слабой (низкие коэффициенты корреляции). Однако высокое содержание $N_{\text{мин}}$ и $N-NO_3^-$ в почве приводило к повышению содержания в ней Al и Ca.

Обсуждение. Содержание $N-NO_3^-$ в почвах промышленного района около предприятия ОАО «НАК «Азот» г. Новомосковск составили 11,3-102,9 мг N kg^{-1} , что было в среднем 4 раза выше фонового значения (8,9-10,5 мг N kg^{-1}). Выявлено, что в пуле $N_{\text{мин}}$ изученных почв $N-NO_3^-$ составлял более 60%, однако традиционно считается, что аммоний является преобладающим в минеральном пуле черноземов (более 70%) [1-3]. Высокое содержание минерального азота и нитратов в изученных почвах, несомненно, является результатом выбросов от промышленного предприятия. Такую закономерность отмечали и другие авторы. Так было показано, что поступление $N_{\text{мин}}$ (как в виде $N-NO_3^-$, так и в $N-NH_4^+$) из атмосферы в естественные экосистемы за счет антропогенной эмиссии вызывает рост

первичной биологической продукции фитоценозов [19, 20]. Рост биомассы определяет увеличение растительного опада, что ускоряет процесс минерализации органического вещества почвы и в ней повышается содержание $N-NH_4^+$ [21, 22]. Растения поглощают $N-NH_4^+$ из почвы до своего физиологического максимума и в дальнейшем свободный аммоний в почве переходит в $N-NO_3^-$ [23, 24].

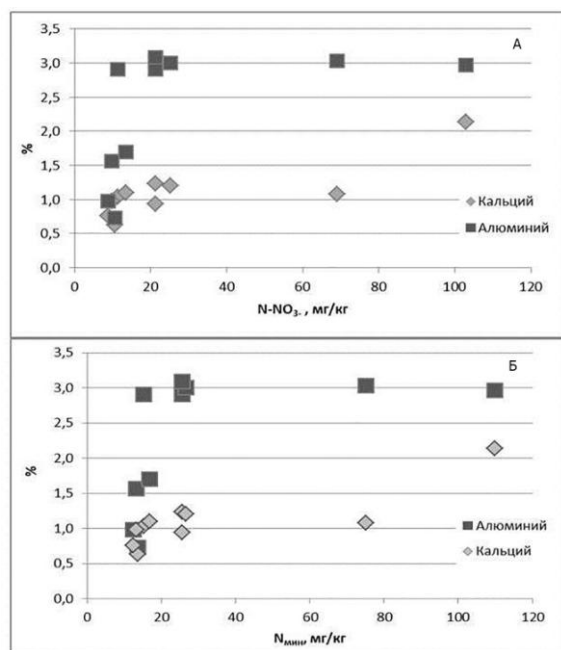


Рис. 1. Отношение содержания в изученных почвах кальция и алюминия к нитратам (А) и минеральному азоту (Б)

Показано, что содержание Р в изученных черноземах было выше в 1,2 раза в промышленном районе по сравнению с фоном. В то же время соотношение $N_{общ}/P$ в почвах около завода было в 2 раза ниже таковое в фоновых лугах. Другие авторы отмечают, что в результате роста биологической продуктивности биоценозов при азотном загрязнении происходит интенсивное поглощение фосфора из почвы, что приводит к его дефициту [25]. На наш взгляд, снижение соотношения $N_{общ}/P$ в районе завода объясняется сильным поглощением фосфора растительностью, обусловленное высоким содержанием в почве нитратов.

Содержание Са–СаО в изученных черноземах около фабрики было в 2 раза выше, чем в фоновых почвах. Нами выявлена, прямая положительная корреляционная взаимосвязь кальция с $N-NO_3^-$ ($r=0,78$) и $N_{мин}$ ($r=0,70$) в изученных черноземах. Воздействие подкисления почвы на выветривание почвенных силикатных минералов широко исследованы. Так показано, что подкисление почв (в нашем случае нитратами) определяет увеличение химического выветривания почвенных минералов и приводит к выщелачиванию основных катионов [26, 27].

Содержание Al в почве промышленной зоны было в 2,5 раза выше по сравнению с фоном. Положительную корреляционную взаимосвязь алюминий показал с содержанием $N-NO_3^-$ ($r=0,75$) и $N_{мин}$ ($r=0,81$) в почве. Наличие химически активного Al в почве явно связано с ее pH, которое определяется за счет повышения в почве промышленного района $N-NO_3^-$. Это согласуется с известными экспериментами по

растворимости алюминия, которые показали его сильное вымывание из почвенных минералов при реакции с нитратами [12, 15, 28].

Выводы: почвы (чернозем выщелоченный) промышленного района ОАО «НАК «Азот» г. Новомосковск, Тульская область имеют более высокое по сравнению с фоном содержание $N_{мин}$, $N-NO_3^-$, Са и Al, но низкое соотношение $N_{общ}/P$. Это характеризует процесс ее подкисления и более низкую обеспеченность растений фосфором, что необходимо учитывать при планировании сельскохозяйственных мероприятий в регионе.

Работа выполнена при поддержке совместного гранта РФФИ и правительства Тульской области № 15-44-03220.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ:

1. Колесников, С.И. Влияние загрязнения тяжелыми металлами на биологические свойства горных черноземов юга России / С.И. Колесников, М.В. Ярославцев, Н.А. Спивакова и др. // Юг России: экология, развитие. 2012. №2. С. 103-109.
2. Воеводина, Т.С. Влияние нефти на химические свойства чернозема обыкновенного Южного Предуралья / Т.С. Воеводина, А.М. Русанов, А.В. Васильченко // Вестник Оренбургского гос. ун-та. 2015. № 10. С. 185-189.
3. Васильева, Г.К. Биоремедиация почв и седиментов, загрязненных полихлорированными бифенилами / Г.К. Васильева, Е.Р. Стрижакова // Микробиология. 2007. Т. 76. № 6. С. 725-741.
4. Доклад об экологической ситуации в Тульской области за 2012 // Министерство природных ресурсов и экологии Тульской области. – Тула, 2013. 126 с.
5. Cape, J.N. Organic nitrogen in the atmosphere where does it come from? A review of sources and methods / J.N. Cape, S.E. Cornell, T.D. Jickells, E. Nemitz // Atmospheric Research. 2011. V. 102. P. 30-48.
6. De Vries, W. Use of dynamic soil-vegetation models to assess impacts of nitrogen deposition on plant species composition: an overview / W. de Vries, G.W.W. Wamelink, H. van Dobben et al. // Ecological Applications. 2010. V. 20 (1). P. 60-79.
7. Stevens, C.J. The impact of nitrogen deposition on acid grasslands in the Atlantic region of Europe / C.J. Stevens, C. Duprè, E. Dorland et al. // Environmental Pollution. 2011. V. 159. P. 2243-2250.
8. Sutton, M.A. Nitrogen Deposition, Critical Loads and Biodiversity / M.A. Sutton, K.E. Mason, L.J. Sheppard et al. – Springer, 2014. 535 p.
9. Bobbink, R. Global assessment of nitrogen deposition effects on terrestrial plant diversity: A synthesis / R. Bobbink, K. Hicks, J. Galloway et al. // Ecological Applications. 2010. V. 20. P. 30-59.
10. LeBauer, D.S. Nitrogen limitation of net primary productivity in terrestrial ecosystems is globally distributed / D.S. LeBauer, K.K. Treseder // Ecology. 2008. V. 89. P. 371-380.
11. Erisman, J.W. Nitrogen deposition and effects on European forests / J.W. Erisman, W. de Vries // Environmental Reviews. 2000. V. 8. № 2. P. 65-93.
12. MacDonald, J.A. Nitrogen input together with ecosystem nitrogen enrichment predict nitrate leaching from European forests / J.A. MacDonald, N.B. Dise, E. Matzner et al. // Global Change Biology. 2002. V. 8. P. 1028-1033.
13. Tyler, G. Concentrations of 60 elements in the soil solution as related to soil acidity / G. Tyler, T. Olsson // European Journal of Soil Science. 2001. V. 52. P. 151-165.
14. Hungate, B.A. Nitrogen and climate change / B.A. Hungate, J.S. Dukes, M.R. Shaw et al. // Science. 2003. V. 302. P. 1512-1515.
15. Neuvonen, S. The effect of simulated acid rain on pine needle and birch leaf litter decomposition / S. Neuvonen, J. Suomela // Journal of Applied Ecology. 1990. V. 27. P. 857-872.
16. Gundersen, P. Leaching of nitrate from temperate forests – effects of air pollution and forest management / P. Gundersen, I.K. Schmidt, K. Raulund-Rasmussen // Environmental Reviews. 2006. V. 14. P. 1-57.

17. Morecroft, M.D. Altitudinal and seasonal trends in soil mineralization rate in the Scottish Highlands / M.D. Morecroft, R.H. Marrs, F.I. Woodward // *Journal of Ecology*. 1992. V. 80. P. 49-56.
18. Sutton, M.A. The European Nitrogen Assessment / M.A. Sutton, C. Howard, J.W. Erisman et al. – Cambridge: Camb. Univ. Press, 2011. 612 p.
19. Agren, G.I. Nitrogen productivity of some conifers. Canadian Journal of Forest Research 13: 494-500. 1985: Theory for growth of plants derived from the nitrogen productivity concept. *Physiologia Plantarum*. 1983. V. 64. P. 17-28.
20. Tamm, C. Nitrogen in terrestrial ecosystems: questions of productivity, vegetational changes and ecosystem stability. Springer-Verlag, Heidelberg, Germany. 1991. 115 p.
21. Fog, K. The effect of added nitrogen on the rate of decomposition of organic-matter. *Biological Reviews of the Cambridge Philosophical Society*. 1988. 63. P. 433-462.
22. Аверкиева, И.Ю. Влияние антропогенной эмиссии азота на функционирование лесов Европейской части России / И.Ю. Аверкиева, К.В. Иващенко // *Известия РАН. Сер. геогр.* 2015. № 2. С. 95-103.
23. Eickhout, B. The role of nitrogen in world food production and environmental sustainability / B. Eickhout, A.F. Bouwman, H. Van Zeijl // *Agriculture, Ecosystems & Environment*. 2006. V. 116. P. 4-14.
24. Rao, L.E. Nitrogen mineralization across an atmospheric nitrogen deposition gradient in Southern California deserts / L.E. Rao, D.R. Parker, A. Bytnerowicz, E.B. Allen // *Journal of Arid Environments*. 2009. V. 73. P. 920-950.
25. Stevens, C.J. The impact of nitrogen deposition on acid grasslands in the Atlantic region of Europe / C.J. Stevens, C. Dupré, E. Dorland et al. // *Environmental Pollution*. 2011. V. 159. P. 2243-2250.
26. Nakao, A. Hydroxy-Al polymers block the frayed edge sites of illitic minerals in acid soils: Studies in southwestern Japan at various weathering stages / A. Nakao, S. Funakawa, T. Kosaki // *European Journal of Soil Science*. 2009. V. 60. P. 127-138.
27. Pierson-Wickmann, A.C. High chemical weathering rates in first-order granitic catchments induced by agricultural stress / A.S. Pierson-Wickmann, L. Aquilina, C. Martin et al. // *Chemical Geology*. 2009. V. 265. P. 369-380.
28. Ulrich, B. An ecosystem approach to soil acidification. B. Ulrich & M. E. Sumner (Eds.). *Soil acidity*. – Berlin: Springer. 1991. P. 28-79.

GEOCHEMICAL PROPERTIES OF CHERNOZEMS IN THE REGION OF NITROGEN FERTILIZER PLANT, TULA OBLAST

© 2016 I.Yu. Kudrevatykh^{1,2}, L.S. Pilguy²

¹ Institute of Physicochemical and Biological Problems of Soil Science RAS

² Pushchino State Natural Science Institute

In the industrial region around the nitrogen fertilizer plant "NAC Azot", Novomoskovsk and background meadows in Tula oblast were selected in August samples of chernozem (0-20 cm). In the soil contents of mineral nitrogen (N_{min}) including ammonium (NH_4^+) and nitrate ($N-NO_3^-$), total organic carbon and total nitrogen (C_{tot} and N_{tot}), the elements (P, Al, Ca, Mn, Fe, S, K), pH and texture were measured. NH_4^+ , C_{tot} , N_{tot} , Mn, Fe, S, K and the ratio C_{tot} / N_{tot} in the soil around the nitrogen fertilizer plant is not significantly different from that of the background. Significant differences were identified the soil content around the fertilizer plant in comparison with the background for N_{min} , NO_3^- , P, Al and Ca (above 4, 1.2, 2 and 2.5 times, respectively), as well as the ratio N_{tot} / P (below 2 times). Significant positive correlation (r) was found between the $N-NO_3^-$ and Ca ($r = 0.78$), $N-NO_3^-$ and Al ($r = 0.75$), N_{min} and Ca ($r = 0.70$), N_{min} and Al ($r = 0.81$). In soils of the industrial area was showed a trend of increasing N_{min} , NO_3^- , P, Al and Ca, as well as a decrease in the ratio N_{tot} / P , indicating their acidification and less content phosphorus for plant nutrition.

Key words: *nitrogen fertilizer plant, soil, geochemical properties, meadow, nitrates*