

УДК 631.82:631.445.4]:550.379(470.620)

UDC 631.82:631.445.4]:550.379(470.620)

4.1.3. Агрохимия, агропочвоведение, защита и карантин растений (сельскохозяйственные науки)

4.1.3 – Агрохимия, агропочвоведение, защита и карантин растений (Agricultural sciences)

**АНАЛИЗ СОДЕРЖАНИЯ УРАНА, ТОРИЯ И ВИСМУТА В ЧЕРНОЗЕМЕ ВЫЩЕЛОЧЕННОМ ЗАПАДНОГО ПРЕДКАВКАЗЬЯ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ПРИМЕНЕНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ**

**ANALYSIS OF THE CONTENT OF URANIUM, THORIUM AND BISMUTH IN LEACHED CHERNOZEM OF THE WESTERN CAUCASUS WITH PROLONGED USE OF MINERAL FERTILIZERS**

Дроздова Виктория Викторовна  
к. биол. н., профессор  
РИНЦ SPIN-код 2495-2856  
drozdova2012.d@yandex.ru

Drozdova Victoria Viktorovna  
Cand. Biol. Sci., professor  
RSCI SPIN-code 2495-2856  
drozdova2012.d@yandex.ru

Косянок Нина Евгеньевна  
К.. фарм. н., доцент  
РИНЦ SPIN-код 4699-9865  
labnin@yandex.ru

Kosyanok Nina Evgenievna  
Cand.Pharm.Sci., associate professor  
RSCI SPIN-code 4699-9865  
labnin@yandex.ru

Кайгородова Елена Алексеевна,  
д. хим. н, профессор  
РИНЦ SPIN-код 2178 - 2519  
[e\\_kaigorodova@mail.ru](mailto:e_kaigorodova@mail.ru)  
*Кубанский государственный аграрный университет, Россия, 350044, Краснодар, Калинин, 13*

Kaigorodova Elena Alekseevna  
Dr.Sci.Chem., professor  
RSCI SPIN-code 2178 - 2519  
[e\\_kaigorodova@mail.ru](mailto:e_kaigorodova@mail.ru)  
*Kuban State Agrarian University, Krasnodar, Russia 350044, Kalinina, 13*

Целью исследования явилось определение содержания элементов; урана, тория и висмута в условиях полевого стационара, при длительном внесении минеральных удобрений. Почвенные образцы отбирались с делянок, на которые вносили односторонние и 1, 2, 3-кратные нормы минеральных удобрений. Определение урана, висмута, тория проводили в кислотных почвенных вытяжках методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. Незначительное превышение естественного уровня тория, висмута и урана в удобряемых почвах вызвано внесением минеральных удобрений, с которыми вышеперечисленные элементы и попадают в возделываемую почву

The aim of the study was to determine the content of the following elements: uranium, thorium and bismuth in a prolonged field experiment, with long-term application of mineral fertilizers. Soil samples were taken from field plots with one-sided and 1, 2, 3-fold norms of mineral fertilizers. The determination of uranium, bismuth, and thorium was carried out in acidic soil extracts using inductively coupled plasma mass spectrometry. A slight increase over the natural levels of thorium, bismuth and uranium in fertilized soils is caused by the introduction of mineral fertilizers, with which the aforementioned elements entered the cultivated soil

Ключевые слова: ЧЕРНОЗЕМ ВЫЩЕЛОЧЕННЫЙ, МИНЕРАЛЬНЫЕ УДОБРЕНИЯ, УРАН, ТОРИЙ, ВИСМУТ

Keywords: LEACHED CHERNOZEM, MINERAL FERTILIZERS, URANIUM, THORIUM, BISMUTH

<http://dx.doi.org/10.21515/1990-4665-207-029>

**Введение.** Устойчивое производство безопасных продуктов сельского хозяйства было и остается гарантом продовольственной независимости и безопасности нашей страны, условием ее экономической и политической стабильности. Получение высоких урожаев экологически безопасной про-

дукции напрямую связано с повышением интенсификации сельского хозяйства. Известно, что для получения высоких урожаев растениеводческой продукции требуется применение минеральных удобрений. Они – высокоэффективные и быстродействующие средства повышения плодородия почв в Черноземных зонах России, а также роста урожайности. Так до пятидесяти процентов прироста урожайности может формироваться за счет применения удобрений [1-3].

Однако в состав минеральных удобрений могут входить, помимо необходимых растениям элементов питания, тяжелые металлы в виде балласта. По токсичности тяжелые металлы занимают второе место после пестицидов [4], поскольку именно эти металлы имеют тенденцию закрепляться в отдельных звеньях биологического круговорота, в биомассе микроорганизмов и растений и в дальнейшем попадать в организм животных и человека, что приводит к тяжелым заболеваниям. Поэтому мониторинг содержания тяжелых металлов в агроценозах является важной задачей и обязательной процедурой исследований [4,5].

Ряд металлов, таких как Mn, Fe, Cu, Zn, Mo, и, возможно, Ni, являются необходимыми для развития растений микроэлементами [6]. В то же время Cd, Hg, а также Cu и Ni в высоких концентрациях обладают высокой фитотоксичностью, превышающей таковую у Pb и Zn [5]. Ранее продемонстрировано, что помимо вышеуказанных элементов, существует серьезный риск загрязнения сельскохозяйственных почв Pb, As [5]. Влияние прочих элементов на процессы, происходящие в агроценозах, рассмотрены в работах [4-6].

Особую группу загрязнителей почвы представляют радионуклиды уран и торий [7,8]. В тканях растений, животных и человека уран обнаруживается в микроколичествах ( $10^{-5}$ - $10^{-8}\%$ ). В организм животных и человека уран поступает с пищей, воздухом, а также через кожные покровы и слизистые оболочки. Все изотопы и составы урана являются ядовитыми, терато-

генными и радиоактивными [7,8]. Растения поглощают уран из почвы, на которой они произрастают. В большей мере доступны для растений радионуклиды, находящиеся в почве в растворенном виде. Количество урана, поступающее в организм человека с растительной пищей, обычно меньше 1-2 мкг/день. Растения могут извлекать радионуклиды из твердой фазы почвы. Кислые корневые выделения растений способны растворять относительно подвижные формы радионуклидов, связанные в минерально-обломочной фракции почв и растворимые в слабых кислотах (обменные, сорбционные). Сорбция на гумусовом веществе с последующим переходом в необменные формы делает радионуклиды слабо доступными для растений [9].

Значительная доля техногенного урана заключена в фосфорных удобрениях, что связано с обогащением металлом залежей фосфатов [7]. Широкое внесение фосфорных удобрений привело к обогащению ураном пахотных почв в США, где его содержание удвоилось по сравнению с природными почвами [10].

Наличие у урана переменных степеней окисления (+4, +6) определяет его чувствительность к окислительно-восстановительному потенциалу. В восстановительной среде катион  $U^{+4}$  превращается в стабильный уранинит  $UO_2$ . В условиях окисления уранил  $UO_2^{2+}$  превращается в высокоподвижные соединения. Свойства урана сходны со свойствами хрома и молибдена, элементами с переменными степенями окисления, тонко реагирующими на изменение потенциала среды.

Уран, внесенный в почву с удобрениями склонен к выщелачиванию, вследствие высокой подвижности ураниловых комплексов, особенно при определенных значениях pH и Eh.

В работе [11] показано, что применение фосфорных удобрений в Новой Зеландии в течение 40 лет привело к увеличению содержания урана в почве в 1,5-2 раза. Аналогичные данные получены для почв в Японии [11].

Торий, также как и уран, является радиоактивным элементом. Кроме того, торий является продуктом радиоактивного распада урана, поэтому эти элементы сопутствуют друг другу. Встречается торий в оксидах, силикатах, титанотанталониобатах, фосфатах, карбонатах. Показано, что повышение содержания тория связано с применением фосфорных удобрений [9].

В организме человека содержится 30 мкг Th. Суточное потребление с пищей – 3 мкг. Период полувыведения – 14 лет. Концентрируется в костях. Торий способен проникать в тело человека при ингаляции, приёме пищи, контакте с кожей, однако по всем этим путям только незначительное количество тория проникает в кровь. Основное количество поглощенного тория извергается естественным путём. Торий, поступивший в кровь, обычно отлагается на поверхности костей [8].

Поглощение тория почвами снижается благодаря транспорту его в составе коллоидно-взвешенной фазы с грунтовыми водами, особенно при высокой жесткости, минерализации, низких значениях pH [14].

К ультрамикрорезультатам относится металл висмут. Поступление Bi в почвенный горизонт возможно за счет циркуляции грунтовых вод при pH = 7,2 [10]. Физиологические функции Bi в растениях до сих пор не выяснены. Самородный висмут крайне редок. Чаще он встречается как примесь в различных рудах, в том числе, и в фосфорных.

Цель нашего исследования заключалась в определении содержания в почве урана, тория и висмута при длительном внесении минеральных удобрений в полевом стационаре.

**Методика и объекты исследований.** Объектом исследований являлась почва чернозем выщелоченный, образцы которой отбирались в стационарном полевом опыте, заложенном в 1981 году в учхозе «Кубань» Кубанского ГАУ после третьей ротации. Опыт проводился в зернотравяно-пропашном севообороте. Вносимые минеральные удобрения были следу-

ющие:  $\text{CO}(\text{NH}_2)_2$  (46 % N),  $\text{NH}_4\text{NO}_3$  (34% N),  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  (43%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ),  $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$  (12 % N, 50%  $\text{P}_2\text{O}_5$ ) и  $\text{KCl}$  (60 %  $\text{K}_2\text{O}$ ). Суммарное количество минеральных удобрений в действующем веществе, внесенных за три ротации полевого севооборота составило при одностороннем применении:  $\text{N}_{1740}$ ,  $\text{P}_{1740}$ ,  $\text{K}_{1160}$ , 1, 2, 3 -кратные нормы:  $\text{N}_{870}\text{P}_{870}\text{K}_{580}$ ,  $\text{N}_{1740}\text{P}_{1740}\text{K}_{1160}$ ,  $\text{N}_{2610}\text{P}_{2610}\text{K}_{1740}$ .

Исследовали почву с делянок, на которые вносили азотные, фосфорные, калийные и 1, 2, 3-кратные нормы минеральных удобрений. Глубина профотбора 0-20 см. Лабораторную пробу получали путем сокращения полевой пробы методом квартования.

Метод анализа. Уран, висмут и торий определяли в кислотных вытяжках почв методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой (ИСП-МС). В работе использованы:

- квадрупольный масс-спектрометр с индуктивно связанной плазмой Thermo Xseries 2 («Thermo Fisher Scientific», США);
- дозаторы механические «Biohit» 10-100 мкл, 1 мл допустимая систематическая погрешность не более 1,5 %, среднеквадратичное отклонение-2 % («Sartorius», Финляндия);
- пробирки полипропиленовые с крышкой типа «Фалькон» SCT-15-50 ml-500 («Axygen scientific», США);
- вода бидистиллированная, ТУ-6-09-25-2-77;
- азотная кислота квалификации осч («ВЕКТОН», Россия);
- стандартный образец состава раствора ионов урана, повышенной чистоты 99,5%–99,9999%, 1000 мг/л («High-purity standards», США);
- стандартный образец состава раствора ионов тория, повышенной чистоты 99,5%–99,9999%, 1000 мг/л («High-purity standards», США);
- стандартный образец состава раствора ионов висмута, повышенной чистоты 99,5%–99,9999%, 1000 мг/л («High-purity standards», США).

Таблица 1 – Параметры работы ИСП-МС

| Параметр                           | Значение            |
|------------------------------------|---------------------|
| Мощность генератора плазмы, Вт     | 1200                |
| Поток пробоподающего газа, л/мин   | 0,9                 |
| Поток плазмообразующего газа л/мин | 13,6                |
| Поток вспомогательного газа, л/мин | 1,0                 |
| Режим сканирования                 | По выделенным пикам |
| Время сканирования, мс             | 10                  |
| Число параллельных измерений       | 3                   |
| Внутренний стандарт                | Bi, Th, U           |
| Измеряемые m/z                     | 173, 232, 238       |

**Результаты и обсуждение.** Полученные данные показали, что содержание исследуемых элементов изменяется на удобренных вариантах опыта, по сравнению с контрольным. Результаты анализа исследованных почв приведены в таблице 2. Так, содержание тория в вариантах с внесением только азотных удобрений выше неудобренного контроля в два раза. При одностороннем внесении фосфорных удобрений и двойной нормы полного удобрения содержание этого элемента возросло на 18 мг/кг почвы и составило 35 мг/кг. Внесение калийных удобрений и полного удобрения в тройной норме также повысило количество тория в почве на 14 мг/кг почвы. Похожие данные получены по содержанию висмута в почве под действием применяемых минеральных удобрений. Максимальное содержание висмута зафиксировано в варианте с односторонним внесением фосфорных удобрений и составило 0,31 мг/кг почвы, что превысило контроль на 0,07 мг/кг. Также достаточно высокое количество висмута получено во всех удобренных вариантах. Исключение составляет вариант с единичной нормой полного удобрения по всем показателям.

Таблица 2 – Результаты ИСП-МС определения урана висмута и тория в почвах

|              |  |
|--------------|--|
| Норма внесе- |  |
|--------------|--|

| ния удобрений (д. в.)                                 | Среднее содержание в пробе, мг/кг |      |     |
|---|-----------------------------------|------|-----|
|   | Th                                | Bi   | U   |
| Без удобрений   | 17                                | 0,24 | 0,7 |
| N <sub>1740</sub>                                     | 34                                | 0,29 | 1,1 |
| P <sub>1740</sub>                                     | 35                                | 0,31 | 1,0 |
| K <sub>1160</sub>                                     | 31                                | 0,28 | 0,8 |
| N <sub>870</sub> P <sub>870</sub> K <sub>580</sub>    | 13                                | 0,21 | 0,6 |
| N <sub>1740</sub> P <sub>1740</sub> K <sub>1160</sub> | 35                                | 0,29 | 1,0 |
| N <sub>2610</sub> P <sub>2610</sub> K <sub>1740</sub> | 31                                | 0,27 | 1,0 |

Содержание урана было наибольшим в варианте с применением только азотных удобрений и составило 1,1 мг/кг почвы, что выше контроля на 0,4 мг/кг. Так же высокие показатели были в вариантах с односторонним применением фосфорных, двойной и тройной нормы полного удобрения (1,0 мг/кг).

Применение единичной нормы азота, фосфора и калия по всем показателям содержание исследуемых элементов оказалось ниже контрольного варианта. При этом, отсутствует статистически значимое различие в содержании между двух- и трехкратной нормой, что может быть связано с саморегуляцией почвенных процессов.

Также следует учитывать возделываемую на данном поле культуру – люцерну. Особенностью этой культуры является солевыносливость, а именно способность рассаливать почвы, предупреждая их вторичное засоление. Корневые и пожнивные остатки люцерны обогащают почву органическим веществом, богатым азотом, кальцием, калием и фосфором. Она улучшает физические, физико-химические и биологические свойства почвы. Все это влияет на выведение токсинов из почвы.



Полученные нами результаты хорошо согласуются с таковыми для архивных (1955 г.) и современных на время опубликования результатов (1992 г.), представленных в работах Почвоведческой службы Новой Зеландии по накоплению урана и тория на черноземных и каштановых почвах.

### **Заключение.**

В результате выполненных исследований по анализу содержания урана, тория и висмута в кислотных вытяжках образцов почв, в которые вносили односторонние удобрения и 1, 2, 3-х кратную норму удобрений, установлено незначительное повышение содержания урана, тория и висмута в черноземе выщелоченном Западного Предкавказья на фоне применения минеральных удобрений.

Сопоставление полученных нами данных о содержании урана, тория и висмута в необрабатываемых и обрабатываемых удобрениями почвах согласуется с данными Новозеландской почвоведческой службы за длительный временной отрезок (1949-1992 гг.) свидетельствует о медленном повышении их содержания в почвах.

Регулярный мониторинг содержания урана, тория, висмута является актуальным для контроля экологической безопасности почв и выращиваемых на них продуктах растениеводства.

### **Список литературы**

1. Дроздова В. В. Продуктивность люцерны в зависимости от применения макро- и микроэлементов на черноземе выщелоченном / В. В. Дроздова, И. А. Булдыкова. // В сборнике: ИТОГИ НАУЧНО-ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКОЙ РАБОТЫ ЗА 2017 ГОД. сборник статей по материалам 73-й научно-практической конференции преподавателей. 2018. С. 41-42.

2. Дроздова В. В. Интенсивность потребления и вынос элементов минерального питания посевами люцерны на черноземе выщелоченном Западного Предкавказья / В. В. Дроздова, А.Х. Шеуджен, Х. Д. Хурум. // Труды Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 46. С. 65-72.

3. Дроздова В. В. Высота растений и накопление биомассы люцерновым агроценозом при внесении удобрений / В. В. Дроздова, А. Х. Шеуджен, А. Ю. Хуако // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. 2014. № 98. С. 828-853.



4. Шеуджен, А. Х. Поступление тяжелых металлов с минеральными удобрениями и прогноз их накопления в черноземе выщелоченном Западного Кавказа / А. Х. Шеуджен, И. А. Лебедовский, Х. Д. Хурум // Аграрный вестник Урала. – 2010. – № 4(70). – С. 81-82.

5. Лебедовский, И. А. Минеральные удобрения как фактор трансформации тяжелых металлов в системе почва - растение на примере чернозема выщелоченного Кубани / И. А. Лебедовский, Е. А. Яковлева // Политематический сетевой электронный научный журнал Кубанского государственного аграрного университета. – 2012. – № 77. – С. 536-545.

6. Шеуджен, А. Х. Микроэлементы и формы их соединений в почвах Кубани / А. Х. Шеуджен, Х. Д. Хурум, И. А. Лебедовский; А. Х. Шеуджен, Х. Д. Хурум, И. А. Лебедовский; Кубанский гос. аграрный ун-т, Кубанский гос. аграрный ун-т, Адыгейский науч.-технический центр риса. – Майкоп: Полиграфиздат "Адыгея", 2008. – 55 с.

7. Маленкина С. Ю., Савичев А. Т. Геохимия урана мезозойских фосфоритов в центральной части Восточно Европейской платформы // Геология и разведка. – 1994. – № 4. – С. 54–58.

8. Барановская Н. В. Уран и торий в органах и тканях человека / Н. В. Барановская, Т. Н. Игнатова, Л. П. Рихванов // Вестник Томского государственного университета. – № 339. – 2010. – С. 182-188.

9. Рачкова, Н. Г. Состояние в почвах естественных радионуклидов урана, радия и тория (обзор) / Н. Г. Рачкова, И. И. Шуктомова, А. И. Таскаев // Почвоведение. – 2010. – № 6. – С. 698-705.

10. Юргенсон Г. А., Горбань Д. Н. Особенности распределения висмута в почвах, техноземах и растениях Шерловогорского рудного района // Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований. – 2017. – № 7-1. – С. 111-116.

11. Hewitt A.E. New Zealand soil classification, DSIR Land Resources Scientific Report, 1992. № 19. 133 p.

### **Bibliography**

1. Drozdova V.V. Productivity of alfalfa depending on the use of macro- and microelements on leached chernozem / V.V. Drozdova, I.A. Buldykova. // In the collection: RESEARCH RESEARCH RESULTS FOR 2017. collection of articles based on the materials of the 73rd scientific and practical conference of teachers. 2018. pp. 41-42.

2. Drozdova V.V. Intensity of consumption and removal of mineral nutrition elements by alfalfa crops on leached chernozem of Western Ciscaucasia / V.V. Drozdova, A.Kh. Sheudzen, H. D. Hurum. // Proceedings of the Kuban State Agrarian University. 2014. No. 46. pp. 65-72.

3. Drozdova V.V. Plant height and accumulation of biomass by alfalfa agrocenosis when applying fertilizers / V.V. Drozdova, A.H. Sheudzhen, A.Yu. Huako // Polythematic network electronic scientific journal of the Kuban State Agrarian University. 2014. No. 98. pp. 828-853.

4. Sheudzhen, A. Kh. Receipt of heavy metals with mineral fertilizers and the forecast of their accumulation in leached chernozem of the Western Caucasus / A. Kh. Sheudzhen, I. A. Lebedovsky, Kh. D. Khurum // Agrarian Bulletin of the Urals. – 2010. – No. 4(70). – pp. 81-82.

5. Lebedovsky, I. A. Mineral fertilizers as a factor in the transformation of heavy metals in the soil-plant system using the example of leached chernozem of the Kuban / I. A. Lebedovsky, E. A. Yakovleva // Polythematic network electronic scientific journal of the Kuban State National Agrarian University. – 2012. – No. 77. – P. 536-545.

6. Sheudzhen, A. Kh. Microelements and forms of their compounds in soils of Kuban / A. Kh. Sheudzhen, Kh. D. Khurum, I. A. Lebedovsky; A. Kh. Sheudzhen, Kh. D. Khurum, I. A. Lebedovsky; Kuban State Agrarian University, Kuban State. Agrarian University, Adyghe Scientific and Technical Center for Rice. – Maykop: Polygraph Publishing House “Adygea”, 2008. – 55 p.

7. Malenkina S. Yu., Savichev A. T. Geochemistry of uranium in Mesozoic phosphorites in the central part of the East European Platform // *Geology and exploration*. – 1994. – No. 4. – P. 54–58.

8. Baranovskaya N.V. Uranium and thorium in human organs and tissues / N.V. Baranovskaya, T.N. Ignatova, L.P. Rikhvanov // *Bulletin of Tomsk State University*. – No. 339. – 2010. – P. 182-188.

9. Rachkova, N. G. State of natural radionuclides of uranium, radium and thorium in soils (review) / N. G. Rachkova, I. I. Shuktomova, A. I. Taskaev // *Soil Science*. – 2010. – No. 6. – P. 698-705.

10. Yurgenson G. A., Gorban D. N. Features of the distribution of bismuth in soils, technosols and plants of the Sherlovogorsk ore region // *International Journal of Applied and Fundamental Research*. – 2017. – No. 7-1. – pp. 111-116.

11. Hewitt A.E. New Zealand soil classification, DSIR Land Resources Sci-entific Report, 1992. № 19. 133 p.