

Оригинальная статья

УДК 431.41

<https://doi.org/10.35885/1684-7318-2022-3-350-360>

ВЛИЯНИЕ ГЛАУКОНИТСОДЕРЖАЩИХ ХВОСТОВ ОБОГАЩЕНИЯ ФОСФОРИТОВ НА ПОДВИЖНОСТЬ СВИНЦА В ПОЧВАХ

Н. В. Сырчина^{1✉}, Л. В. Пилип², Т. Я. Ашихмина^{1,3}, Г. Я. Кантор^{1,3}

¹ Вятский государственный университет

Россия, 610000, г. Киров, ул. Московская, д. 36

² Вятский государственный агротехнологический университет

Россия, 610017, г. Киров, Октябрьский просп., д. 133

³ Институт биологии Коми научного центра Уральского отделения РАН

Россия, 167982, Республика Коми, г. Сыктывкар, ул. Коммунистическая, д. 28

Поступила в редакцию 15.06.2022 г., после доработки 14.07.2022 г., принята 29.07.2022 г.

Аннотация. Свинец (Pb) входит в число токсичных элементов, относящихся к первому классу опасности. Глобальное загрязнение почв Pb приводит к тяжелым последствиям для окружающей среды и здоровья человека. Особую экологическую опасность представляют подвижные формы этого элемента. Для иммобилизации Pb в почвах используют различные материалы (мелиоранты), способные переводить его в малорастворимую в воде и слабых кислотах форму. Поиск безопасных натуральных материалов, пригодных для реабилитации загрязненных почв, имеет большое практическое значение. К перспективным мелиорирующим материалам можно отнести глауконитсодержащие хвосты обогащения фосфоритов (ХОФ). Основной компонент ХОФ – глауконит – относится к природным сорбентам, способным связывать широкий спектр тяжелых металлов. Помимо глауконита в состав ХОФ входят фосфориты мелких фракций, глинистые и известковые компоненты, кварц. Влияние ХОФ на подвижность Pb в почве изучали в лабораторных условиях. Для проведения исследований использовали четыре варианта различной по химическому составу суглинистой почвы. Содержание Pb в разных образцах почвы статистически значимо не отличалось друг от друга. Влияние ХОФ на подвижность Pb оценивали в сравнении с известняком. Мелиоранты вносили в дозировке 1 г/кг. В результате исследований установлено, что ХОФ приводят к активной иммобилизации Pb в кислых, бедных органическим веществом почвах, а известь – в нейтральных высокогумусированных почвах. Математическая обработка результатов эксперимента дает основание предположить, что ведущим механизмом связывания Pb в почве при внесении извести является образование малоподвижных комплексов с органическим веществом, а при внесении ХОФ – адсорбция свинца глауконитом. Внесение ХОФ способствует не только снижению подвижности Pb, но и обогащению почвы фосфором, калием, серой, кальцием и комплексом микроэлементов, входящими в состав этого мелиоранта, что имеет существенное значение для восстановления плодородия деградированных земель.

Ключевые слова: почвы, свинец, хвосты обогащения фосфоритов, глауконит, известняк

✉ Для корреспонденции. Лаборатория биомониторинга Института биологии Коми НЦ УрО РАН и Вятского государственного университета.

ORCID и e-mail адреса: Сырчина Надежда Викторовна: <https://orcid.org/0000-0001-9695-7146>, nvms1956@mail.ru; Пилип Лариса Валентиновна: <https://orcid.org/0000-0001-8049-6760>, pilip_larisa@mail.ru; Ашихмина Тамара Яковлевна: <https://orcid.org/0000-0003-4919-0047>, ecolab2@gmail.com; Кантор Григорий Яковлевич: <https://orcid.org/0000-0002-6462-6702>, grigory_kantor@mail.ru.

Для цитирования. Сырчина Н. В., Пилип Л. В., Ашихмина Т. Я., Кантор Г. Я. Влияние глауконитсодержащих хвостов обогащения фосфоритов на подвижность свинца в почвах // Поволжский экологический журнал. 2022. № 3. С. 350 – 360. <https://doi.org/10.35885/1684-7318-2022-3-350-360>

ВВЕДЕНИЕ

Обеспечение высокого плодородия и экологической безопасности земель сельскохозяйственного назначения входит в число важнейших задач устойчивого развития агропромышленного комплекса (Каверин и др., 2021). Активная эксплуатация земельных ресурсов приводит к физической, химической и биологической деградации почвенного покрова. Одной из причин деградации является загрязнение корнеобитаемого горизонта токсичными соединениями, в частности, соединениями тяжёлых металлов (ТМ), к числу которых относится опасный экотоксикант свинец (Pb). Накопление Pb в пашне отрицательно воздействует на развитие и продуктивность растений, угнетает почвенные микроорганизмы, снижает качество получаемого урожая (Новосёлова и др., 2021). Основными источниками загрязнения почв Pb являются минеральные и органические удобрения, известковые материалы, поливные воды, пестициды, а также выбросы металлургических предприятий и выхлопные газы автотранспорта (Снакин и др., 1997). Доля ТМ, попадающих в почву с органическими удобрениями, может достигать 20 – 26% от их общего потока. В результате агрозёмы, расположенные вблизи животноводческих комплексов, использующих навоз в качестве органического удобрения, попадают в зону экологического риска (Витковская, 2013; Пилип, Сырчина, 2019).

В пашне Pb аккумулируется преимущественно в верхнем горизонте почвенного профиля на глубине <60 см (Fernandez et al., 2008). Наибольший вклад в иммобилизацию соответствующего элемента вносят гумус и глинистые минералы (Маркина и др., 2016; Медведев, Деревягин, 2017). Подвижность и, соответственно, биодоступность Pb зависят от типа и механического состава почвы, pH, катионо-обменной способности, содержания органического вещества, вносимых в почву агрохимикатов (Бутовский, 2005; Пилип и др., 2020).

Для снижения подвижности Pb может быть использован широкий спектр мелиорантов, в число которых входят известковые материалы, натуральные и синтетические сорбенты, гуминовые препараты, фосфаты (Сырчина, Григорьев, 2017; Сырчина и др., 2019, 2020). Влияние соответствующих мелиорантов на подвижность Pb существенно зависит от особенностей почв, в которые они вносятся. Для выбора оптимального варианта необходима сравнительная информация, позволяющая оценить эффективность разных материалов в различных по составу и свойствам почвах.

Цель настоящей работы состояла в сравнительном изучении влияния внесённых в почву глауконитсодержащих хвостов обогащения фосфоритов (ХОФ) Вятско-Камского месторождения и природного известняка на содержание подвижных соединений свинца в агрозёмах.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Выбор объектов исследования обусловлен натуральным составом, доступностью и низкой стоимостью ХОФ и известняка. Образцы ХОФ для проведения экс-

периментальных исследований отбирали на территории хвостохранилища Верхнекамского фосфоритного рудника. Массовая доля (%) P_2O_5 в отобранных образцах составляла 6.2 ± 0.3 ; K_2O – 3.0 ± 0.2 ; S – 1.1 ± 0.1 ; CaO – 9.6 ± 0.6 ; содержание Cd – 0.18 мг/кг, Pb – 14.2 мг/кг. ХОФ вносили в почву без дополнительного измельчения. Известняк вносили в почву в виде известняковой муки (ГОСТ 26826-86). Содержание Pb составляло не более 18 мг/кг.

Для изучения влияния ХОФ на содержание в почве подвижного свинца ($Pb_{\text{подв}}$) использовали различные по химическим характеристикам, но одинаковые по механическому составу почвы. Образцы почвы отбирали с глубины $5 - 25$ см на двух пахотных полях (опыт 1, опыт 2), в которые ежегодно в течение 6 лет в качестве удобрений вносили не менее 200 т/га обезвреженных навозных стоков (НС) из прудов-накопителей и на участках, расположенных на расстоянии $400 - 450$ м от границ пахотных полей (контроль 1, контроль 2). Первое поле (опыт 1) удобряли НС крупного рогатого скота, второе (опыт 2) – НС свиноводческого предприятия. Образцы почвы загружали в пластиковые контейнеры, вносили добавки ХОФ и $CaCO_3$, увлажняли деионизированной водой до влажности 60% , накрывали микроперфорированной полипропиленовой плёнкой и выдерживали при температуре $22 \pm 2^\circ C$ в условиях естественного освещения. Масса добавок составляла 1 г/кг (примерно $3.5 - 4.0$ т/га). Анализ почвы на содержание $Pb_{\text{подв}}$ проводили через 14 дней после внесения добавок. Все исследования выполняли в лабораторных условиях в 3 повторностях.

Полученные результаты статистически обрабатывали в программе MS Excel 2010 (Microsoft Corp., USA).

Статистическую значимость различий средних величин оценивали по t -критерию Стьюдента (использовали гетероскедастический двусторонний тест ТТЕСТ из статистического пакета Microsoft Excel). Уровень значимости линейной корреляции рассчитывали как значение интегральной функции двустороннего распре-

ления Стьюдента от статистики
$$\frac{|r|}{\sqrt{1-r^2}} \quad (r - \text{коэффициент корреляции Пирсона, } n - \text{объём выборки}).$$

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Влияние известкования на подвижность ТМ в почвах достаточно хорошо изучено. В ряде исследований показано, что иммобилизация ТМ при внесении этого известняка обусловлена снижением кислотности, изменением состава почвенного поглощающего комплекса, возрастанием катионообменной способности, улучшением физико-химических свойств почвы, повышением устойчивости комплексов ТМ с гумусовыми веществами, увеличением биологической активности почвы (Ефремова, 2012; Tlustoš, 2006). В отличие от известняка, мелиорирующие свойства ХОФ изучены недостаточно полно, что ограничивает возможность использования этого ценного материала в практическом земледелии.

ХОФ образуются в процессе выделения из фосфоритной руды богатого фосфором концентрата. Для обогащения используют методы промывки добываемой

руды водой и грохочения, что исключает загрязнение отходов (ХОФ) химическими реагентами. В состав ХОФ входят глаукониты (до 70% масс.), фосфориты мелких фракций, известковые и глинистые материалы. Все эти компоненты могут внести определенный вклад в связывание катионов ТМ. Глауконит и глина снижают подвижность ТМ за счет процессов адсорбции и ионного обмена, фосфориты способствуют образованию малорастворимых фосфатов, известковые материалы повышают pH почвенного раствора, что приводит к иммобилизации ТМ в форме карбонатов или комплексов с гуминовыми кислотами. Благодаря ценному химическому составу и низкому содержанию экотоксичных элементов ХОФ представляют большой интерес не только в качестве мелиорантов для детоксикации загрязнённых ТМ почв, но и в качестве натуральных удобрений (Сырчина и др., 2020).

Длительное внесение НС (табл. 1) привело к существенному накоплению органического вещества, подвижного фосфора и калия в пашне по сравнению с контрольными участками. Содержание $Pb_{\text{подв}}$ в пашне статистически значимо не отличалось от контрольных участков. Математическая обработка приведённых данных не позволила выявить корреляционные связи между содержанием $Pb_{\text{подв}}$ и такими характеристиками почвы, как содержание подвижных форм фосфора, органического вещества и $pH_{\text{КС}}$. Между содержанием органического вещества и обменной кислотностью также не отмечено значимой корреляции ($r = 0.82$, $p = 0.18$). Коэффициент корреляции между содержанием органического вещества и подвижных форм фосфора в отобранных образцах почвы достигал 0.99 ($p = 0.01$). В почвах, удобряемых НС, подвижность фосфора увеличилась примерно в 3 раза по сравнению с контрольными вариантами, при этом подвижность Pb практически не изменилась. Известно, что навоз служит как источником соединений фосфора, так и активным мобилизующим агентом по отношению к минеральным фосфатам (Von Wandruszka, 2006). Чрезмерное повышение подвижности фосфора в пашне под влиянием НС свидетельствует о нарушении естественных процессов миграции химических элементов в агроэкосистемах.

Таблица 1. Свойства образцов почвы (погрешности приведены в соответствии с методикой выполнения измерений)

Table 1. Properties of the soil samples (errors are given in accordance with the measurement procedures)

Показатель / Index	Значения / Indicator value				Метод анализа / Method of analysis
	Опыт 1 / Experiment 1	Контроль 1 / Control 1	Опыт 2 / Experiment 2	Контроль 2 / Control 2	
1	2	3	4	5	6
$pH_{\text{КС}}$, ед. pH / $pH_{\text{КС}}$, unit pH	6.7±0.1	5.3±0.1	4.8±0.1	4.2±0.1	Ионометрический по методу ЦИНАО (ГОСТ 26483-85) / Ionometric method by TSINAO in accordance with GOST 26483-85
Органическое вещество, % / Organic matter, %	6.6±0.7	2.5±0.5	4.5±0.7	2.3±0.5	Метод Тюрина в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26213-91) / Tyurin's method in the modification of TSINAO (GOST 26213-91)

Окончание табл. 1
Table 1. Continuation

1	2	3	4	5	6
Фосфор подвижный (P_2O_5), мг/кг / Mobile phosphorus (P_2O_5), mg/kg	656±130	210±42	490±98	195±39	Фотометрический по ГОСТ Р 54650-2011 / Photometric (GOST R 54650-2011)
Калий подвижный (K_2O), мг/кг / Mobile potassium (K_2O), mg/kg	333±50	122±18	450±69	132±20	
Свинец (Pb) подвижный, мг/кг / Mobile plumbum (Pb), mg/kg	0.91±0.11	1.13±0.14	1.11±0.28	0.66±0.16	Атомно-абсорбционный (ГОСТ 26880.1-86) / Atomic absorption method (GOST 26880.1-86)
Механический состав почвы / Mechanical structure of the soil	Суглинистые / Clay loam				Мокрый метод (метод скатывания) по Н. А. Качинскому / Wet method (method of rolling) according to N. A. Kachinsky

Внесение $CaCO_3$ (табл. 2) привело к незначительному, но статистически значимому повышению pH_{KCl} во всех вариантах, кроме варианта «Опыт 1». Почва соответствующего варианта характеризовалась самым высоким содержанием органического вещества, благодаря которому обеспечивалось выраженное буферное действие, препятствующее изменению pH при известковании (Curtin, Trolove, 2013). Внесение ХОФ в различные образцы почвы к статистически достоверному увеличению pH_{KCl} не привело.

Таблица 2. Влияние мелиорирующих добавок на обменную кислотность почвы
Table 2. Effect of the reclamation additives on the soil exchange acidity

Вариант эксперимента / / Experimental option	pH_{KCl} , ед. pH / pH_{KCl} , unit pH		
	Без добавок / Without additive	Добавка ХОФ / Additive of TEP	Добавка $CaCO_3$ / Additive of $CaCO_3$
Опыт 1 / Experiment 1	6.7±0.1	6.8±0.1 ($p = 0.078$)	6.9±0.1 ($p = 0.058$)
Контроль 1 / Control 1	5.3±0.1	5.5±0.2 ($p = 0.27$)	5.6±0.1 ($p = 0.037$)
Опыт 2 / Experiment 2	4.8±0.1	4.9±0.1 ($p = 0.077$)	5.2±0.1 ($p = 0.032$)
Контроль 2 / Control 2	4.2±0.1	4.4±0.2 ($p = 0.35$)	4.9±0.2 ($p = 0.018$)

Примечание. Жирным шрифтом выделены варианты с добавками, достоверно ($P > 0.95$) отличающиеся от вариантов без добавок.

Note. Bold font shows options with additives, reliably ($P > 0.95$) different from those without additives.

Во всех образцах почвы с добавкой ХОФ по сравнению с образцами без добавок выявлена тенденция (табл. 3) к снижению подвижности Pb. Наиболее существенное и достоверное снижение $Pb_{подв}$ (в 2.2 раза) наблюдалось в кислой, бедной органическим веществом почве (контроль 2).

Внесение $CaCO_3$ привело к менее однозначному эффекту. Максимальное достоверное снижение $Pb_{подв}$ (в 1.6 раза) под влиянием $CaCO_3$ установлено для нейтральной сильногумусированной почвы. Внесение известняка в кислую почву не оказало существенного влияние на подвижность элемента. Полученные данные согласуются с результатами других исследований, в которых показано, что известкование кислых почв не всегда позволяет снизить подвижность Pb и даже может

привести к переходу этого элемента в более растворимую форму (Hale et al., 2012; Vondráčková et al., 2013).

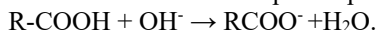
Таблица 3. Влияние мелиорирующих добавок на содержание подвижного свинца в почве
Table 3. Effect of the reclamation additives on the mobile lead content in the soil

Вариант эксперимента / Experimental option	Содержание подвижного свинца, мг/кг / Mobile lead content, mg/kg		
	Без добавок / Without additive	Добавка ХОФ / Additive of TEP	Добавка CaCO ₃ / Additive CaCO ₃
Опыт 1 / Experiment 1	1.13±0.14	1.08±0.27 ($p = 0.79$)	0.68±0.17 ($p = 0.024$)
Контроль 1 / Control 1	0.91±0.11	0.73±0.18 ($p = 0.21$)	1.11±0.28 ($p = 0.34$)
Опыт 2 / Experiment 2	0.66±0.16	0.56±0.14 ($p = 0.45$)	0.43±0.11 ($p = 0.12$)
Контроль 2 / Control 2	1.11±0.28	0.50±0.13 ($p = 0.046$)	0.83±0.22 ($p = 0.24$)

Примечание. Жирным шрифтом выделены варианты с добавками, достоверно ($P > 0.95$) отличающиеся от вариантов без добавок.

Note. Bold font shows options with additives, reliably ($P > 0.95$) different from those without additives.

Анализ корреляционных зависимостей в почве с добавкой CaCO₃ показал отсутствие значимой корреляции между содержанием Pb_{подв} и органического вещества (см. табл. 1, 3) ($r = -0.59$, $p = 0.41$). Корреляции между Pb_{подв} и pH_{KCl} также не выявлены. Можно предположить, что основную роль в иммобилизации Pb играет органическое вещество почвы. Гидроксид-ионы, образующиеся в процессе гидролиза карбонатов, способствуют ионизации карбоксильных и других кислотных групп гумусовых веществ, в результате чего количество отрицательно заряженных центров адсорбции катионов Pb²⁺ из почвенного раствора увеличивается:



При внесении в почву ХОФ характер корреляционных зависимостей существенно изменяется. Наиболее выраженная прямая корреляция устанавливается между Pb_{подв} и pH_{KCl} ($r = 0.99$, $p = 0.006$), слабо выраженная – между Pb_{подв} и содержанием органического вещества ($r = 0.77$, $p = 0.23$). Очевидно, ведущими механизмами снижения Pb_{подв} в почве под влиянием ХОФ являются адсорбция и ионный обмен, обеспечиваемые глауконитом. Известно, что для поверхности алюмосиликатов, к которым относится глауконит, характерен отрицательный заряд, обусловленный изоморфным замещением Si⁴⁺ на Al³⁺ в кристаллической структуре (Осипов и др., 1989; Wang, Peng, 2010). В кислых почвах отрицательный заряд нейтрализуется катионами H⁺, и адсорбционная ёмкость глауконита по отношению к катионам ТМ уменьшается. Снижение кислотности способствует ионизации поверхности сорбента и повышению его адсорбционной ёмкости.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате выполненных лабораторных исследований установлено, что внесение ХОФ приводит к снижению содержания подвижного свинца в различных по химическому составу почвах. Наиболее выраженный мелиорирующий эффект наблюдается при внесении ХОФ в кислые, бедные органическим веществом почвы.

В отличие от ХОФ наилучший мелиорирующий эффект при внесении известняка обеспечивается в нейтральных почвах с высоким содержанием гумуса. Известкование кислых почв может привести как к иммобилизации Рb, так и к обратному результату – повышению подвижности этого элемента и, соответственно, увеличению его миграционной способности.

Внесение ХОФ способствует не только снижению подвижности Рb, но и обогащению почвы фосфором, калием, серой, кальцием и комплексом микроэлементов, входящими в состав этого мелиоранта, что имеет существенное значение для восстановления плодородия деградированных земель.

Внедрение технологии реабилитации загрязненных почв с использованием хвостов обогащения фосфоритов имеет большое экологическое и экономическое значение, поскольку позволяет предотвратить химическую деградацию почвенных ресурсов и перейти к зелёным технологиям добычи и переработки отечественных фосфоритов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

Бутовский Р. О. Тяжелые металлы как техногенные загрязнители и их токсичность для почвенных беспозвоночных животных // *Агрохимия*. 2005. № 4. С. 73 – 79.

Витковская С. Е. Оценка риска загрязнения агроэкосистем тяжелыми металлами // *Агрохимия*. 2013. № 11. С. 78 – 85.

Ефремова С. Ю. Приемы детоксикации химически загрязненных почв // *Известия Пензенского государственного педагогического университета им. В. Г. Белинского*. 2012. № 29. С. 379 – 382.

Каверин А. В., Кирюшин А. В., Массеров Д. А. Экологизация сельскохозяйственной науки и производства – сельскохозяйственная экология – сельскохозяйственная эконология (в свете научного наследия Н. Ф. Реймерса) // *Теоретическая и прикладная экология*. 2021. № 2. С. 102 – 106. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2021-2-102-106>

Маркина Е. О., Григорьев В. В., Сырчина Н. В. Влияние различных добавок на подвижность тяжелых металлов в почвах // *Экология родного края : проблемы и пути решения : материалы Всероссийской научно-практической конференции с международным участием*. Киров : Изд-во Радуга-ПРЕСС, 2016. С. 87 – 90.

Медведев И. Ф., Деревягин С. С. Тяжелые металлы в экосистемах. Саратов : Ракурс, 2017. 178 с.

Новосёлова Е. С., Шихова Л. Н., Лисицын Е. М. Содержание тяжёлых металлов в дикорастущих растениях на выработанных торфяниках // *Теоретическая и прикладная экология*. 2021. № 1. С. 159 – 165. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2021-1-159-165>

Осипов В. И., Соколов В. Н., Румянцева Н. А. Микроструктура глинистых пород / под ред. Е. М. Сергеева. М. : Недра, 1989. 211 с.

Пилип Л. В., Козловин В. А., Сырчина Н. В., Колеватых Е. П., Ашихмина Т. Я. Влияние подкисления навозных стоков на их микробиологические характеристики // *Теоретическая и прикладная экология*. 2020. № 3. С. 161 – 167. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2020-3-161-167>

Пилип Л. В., Сырчина Н. В. Экологическая проблема отрасли свиноводства // *Аграрная наука – сельскому хозяйству : материалы XIV Международной научно-практической конференции*. Барнаул : Алтайский государственный аграрный университет, 2019. С. 193 – 196.

Снакин В. В., Рухович О. В., Флоринский И. В., Присяжная А. А., Хрисанов В. Р. Свинец в почвах России // *Тяжелые металлы в окружающей среде: материалы международного симпозиума*. Пущино : Пущинский научный центр РАН, 1997. С. 250 – 257.

Сырчина Н. В., Григорьев В. В. Влияние различных материалов на подвижность тяжелых металлов в почвенных системах // *Advanced Science*. 2017. № 3 (7). С. 53 – 61.

Сырчина Н. В., Ашихмина Т. Я., Богатырёва Н. Н., Кантор Г. Я. Оптимизация состава удобрений на основе молотых фосфоритов // *Бутлеровские сообщения*. 2019. Т. 60, № 12. С. 133 – 139.

Сырчина Н. В., Ашихмина Т. Я., Богатырёва Н. Н., Кантор Г. Я. Глаукониты Вятско-Камского фосфоритоносного бассейна // *Теоретическая и прикладная экология*. 2020. № 2. С. 117 – 122. <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2020-2-117-122>

Curtin D., Trolove S. Predicting pH buffering capacity of New Zealand soils from organic matter content and mineral characteristics // *Soil Research*. 2013. Vol. 51, iss. 6. P. 494 – 502. <https://doi.org/10.1071/SR13137>

Fernandez C., Monna F., Labanowski J., Loubet M., Oort F. van. Anthropogenic lead distribution in soils under arable land and permanent grassland estimated by Pb isotopic compositions // *Environmental Pollution*. 2008. Vol. 156, iss. 3. P. 1083 – 1091. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.04.014>

Hale B., Evans L., Lambert R. Effects of cement or lime on Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn mobility in field-contaminated and aged soils // *Journal of Hazardous Materials*. 2012. Vol. 199 – 200. P. 119 – 127. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.065>

Thustoš P., Száková J., Kořínek K., Pavlíková D., Hanc A., Balík J. The effect of liming on cadmium, lead, and zinc uptake reduction by spring wheat grown in contaminated soil // *Plant Soil and Environment*. 2006. Vol. 52, № 1. P. 16 – 24. <https://doi.org/10.17221/3341-PSE>

Von Wandruszka R. Phosphorus retention in calcareous soils and the effect of organic matter on its mobility // *Geochemical Transactions*. 2006. Vol. 7. Article number 6. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-7-6>

Vondráčková S., Hejzman M., Thustoš P., Száková J. Effect of quick lime and dolomite application on mobility of elements (Cd, Zn, Pb, As, Fe, and Mn) in contaminated soils // *Polish Journal of Environmental Studies*. 2013. Vol. 22, iss. 2. P. 577 – 589.

Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment // *Chemical Engineering Journal*. 2010. Vol. 156, iss. 1. P. 11 – 24.

Effect of glauconite-containing wastes obtained during phosphorite enrichment on lead mobility in soils

N. V. Syrchina ^{1✉}, L. V. Pilip ², T. Ya. Ashikhmina ^{1,3}, G. Ya. Kantor ^{1,3}

¹ Vyatka State University

36 Moskovskaya St., Kirov 610000, Russia

² Vyatka State Agrotechnological University

133, Oktyabrsky Pros., Kirov 610017, Russia

³ Institute of Biology of Komi Science Centre of the Ural Branch of RAS

28 Kommunisticheskaya St., Syktyvkar, Republic of Komi 167982, Russia

Received: 15 June 2022 / revised: 14 July 2022 / accepted: 29 July 2022

Abstract. Lead (plumbum, Pb) is a toxic element of the first hazard class. Global soil pollution with Pb leads to severe consequences for the environment and human health. Mobile Pb forms represent a special environmental danger. To immobilize Pb in soils, various materials (meliorants) are used which can convert it into some form poorly soluble in water and weak acids. The search for safe natural materials for the rehabilitation of contaminated soils is of great practical importance. Glauconite-containing phosphorite tailings (PT) are promising reclamation materials. The main component of PT, glauconite, is a natural sorbent capable of binding heavy metals. The composition of PT also includes small-fraction phosphorites, clay and calcareous components, and quartz. The effect of PT on lead mobility in soil was studied in laboratory conditions. Four variants of loamy soil with various chemical structures were used. The lead content in different soil samples did not differ statistically significantly from each other. The effect of PT on lead mobility was evaluated in comparison with limestone. The meliorants were introduced in a dosage of 1 g / kg. The use of PT led to active Pb immobilization in acidic organic-depleted soils, while lime did so in neutral highly humus soils. Mathematical processing of our experimental results suggests that the formation of sedentary complexes with organic matter and adsorption of lead on glauconite serves the predominant mechanism of binding Pb in soil when using lime and PT, respectively. The introduction of PT causes a decrease in the Pb mobility, as well as the enrichment of the soil with phosphorus, potassium, sulfur, calcium and trace elements contained in this meliorant. This is important for restoring the fertility of degraded lands.

Keywords: soils, lead, phosphorite tailings, glauconite, limestone

For citation: Syrchina N. V., Pilip L. V., Ashikhmina T. Ya., Kantor G. Ya. Effect of glauconite-containing wastes obtained during phosphorite enrichment on lead mobility in soils. *Povolzhskiy Journal of Ecology*, 2022, no. 3, pp. 350–360 (in Russian). <https://doi.org/10.35885/1684-7318-2022-3-350-360>

✉ *Corresponding author.* Biomonitoring Laboratory, Institute of Biology of the Komi Science Center (Ural Branch of the Russian Academy of Sciences) and Vyatka State University, Russia.

ORCID and e-mail addresses: Nadezhda V. Syrchina: <https://orcid.org/0000-0001-9695-7146>, nvms1956@mail.ru; Larisa V. Pilip: <https://orcid.org/0000-0001-8049-6760>, pilip_larisa@mail.ru; Tamara Ya. Ashikhmina: <https://orcid.org/0000-0003-4919-0047>, ecolab2@gmail.com; Grigory Ya. Kantor: <https://orcid.org/0000-0002-6462-6702>, grigory_kantor@mail.ru

REFERENCES

- Butovsky R. O. Heavy metals as technogenic chemical contaminants and their toxicity for soil invertebrates. *Agrohimia*, 2005, no. 4, pp. 73–91 (in Russian).
- Vitkovskaya S. E. Assessing the risk of contamination of agroecosystems with heavy metals. *Agrohimia*, 2013, no. 11, pp. 78–85 (in Russian).
- Efremova S. Y. Detoxication receptions chemically polluted soils. *News of Penza State Pedagogical University V. G. Belinsky*, 2012, no. 29, pp. 379–382 (in Russian).
- Kaverin A. V., Kiryushin A. V., Masserov D. A. Ecologization of agricultural science and production – agricultural ecology – agricultural econology (in the light of the scientific heritage of N. F. Reymers). *Theoretical and Applied Ecology*, 2021, no. 2, pp. 102–106 (in Russian). <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2021-2-102-106>
- Markina E. O., Grigoriev V. V., Syrchina N. V. The effect of various additives on the mobility of heavy metals in soils. In: *Ekologiya rodnogo kraia: problemy i puti resheniia: materialy Vse-rossiiskoi nauchno-prakticheskoi konferentsii s mezhdunarodnym uchastiem* [Ecology of the Native Land: Problems and Solutions: Materials of the All-Russian Scientific and Practical Conference with International Participation]. Kirov, Izdatel'stvo Raduga-PRESS, 2016, pp. 87–90 (in Russian).
- Medvedev I. F., Derevyagin S. S. *Tiazhelye metally v ekosistemakh* [Heavy Metals in Ecosystems]. Saratov, Rakurs Publ., 2017. 178 p. (in Russian).
- Novoselova E. S., Shikhova L. N., Lisitsyn E. M. Heavy metal content in wild plants on worked-out peatlands. *Theoretical and Applied Ecology*, 2021, no. 1, pp. 159–165 (in Russian). <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2021-1-159-165>
- Osipov V. I., Sokolov V. H., Rumyantseva N. A. *Mikrostruktura glinistykh porod. Pod red. E. M. Sergeeva* [E. M. Sergeev, ed. Microstructure of Clay Rocks]. Moscow, Nedra Publ., 1989. 211 p. (in Russian).
- Pilip L. V., Kozvonin V. A., Syrchina N. V., Kolevatykh E. P., Ashikhmina T. Ya. Effect of acidification of manure runoff on their microbiological characteristics. *Theoretical and Applied Ecology*, 2020, no. 3, pp. 161–167 (in Russian). <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2020-3-161-167>
- Pilip L. V., Syrchina N. V. Ecological problem of pig industry. In: *Agrarnaia nauka – sel'skomu khoziaistvu: materialy XIV Mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii* [Agrarian Science – Agriculture: Materials of the XIV International Scientific and Practical Conference]. Barnaul, Altai State Agrarian University Publ., 2019, pp. 193–196 (in Russian).
- Snakin V. V., Rukhovich O. V., Florinsky I. V., Prisyazhnaya A. A., Khrisanov V. R. Lead in the soils of Russia. In: *Tiazhelye metally v okruzhaiushchei srede: materialy mezhdunarodnogo simpoziuma* [Heavy Metals in the Environment: Materials of the International the Symposium]. Pushchino, Pushchino Scientific Center of the Russian Academy of Sciences Publ., 1997, pp. 250–257 (in Russian).
- Syrchina N. V., Grigoriev V. V. Influence of various materials on the mobility of heavy metals in soil systems. *Advanced Science*, 2017, no. 3 (7), pp. 53–61 (in Russian).
- Syrchina N. V., Ashikhmina T. Ya., Bogatyreva N. N., Kantor G. Ya. The optimization of the composition of fertilizers based on milled phosphorites. *Butlerov Communications*, 2019, vol. 60, no. 12, pp. 133–139 (in Russian).
- Syrchina N. V., Ashikhmina T. Ya., Bogatyreva N. N., Kantor G. Ya. Glauconites of the Vyatka–Kama phosphorite-bearing basin. *Theoretical and Applied Ecology*, 2020, no. 2, pp. 117–122 (in Russian). <https://doi.org/10.25750/1995-4301-2020-2-117-122>
- Curtin D., Trollove S. Predicting pH buffering capacity of New Zealand soils from organic matter content and mineral characteristics. *Soil Research*, 2013, vol. 51, iss. 6, pp. 494–502. <https://doi.org/10.1071/SR13137>

Fernandez C., Monna F., Labanowski J., Loubet M., Oort F. van. Anthropogenic lead distribution in soils under arable land and permanent grassland estimated by Pb isotopic compositions. *Environmental Pollution*, 2008, vol. 156, iss. 3, pp. 1083–1091. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2008.04.014>

Hale B., Evans L., Lambert R. Effects of cement or lime on Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Sb and Zn mobility in field-contaminated and aged soils. *Journal of Hazardous Materials*, 2012, vol. 199–200, pp. 119–127. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.10.065>

Tlustoš P., Száková J., Kořínek K., Pavlíková D., Hanc A., Balík J. The effect of liming on cadmium, lead, and zinc uptake reduction by spring wheat grown in contaminated soil. *Plant Soil and Environment*, 2006, vol. 52, no. 1, pp. 16–24. <https://doi.org/10.17221/3341-PSE>

Von Wandruszka R. Phosphorus retention in calcareous soils and the effect of organic matter on its mobility. *Geochemical Transactions*, 2006, vol. 7, article number 6. <https://doi.org/10.1186/1467-4866-7-6>

Vondráčková S., Hejzman M., Tlustoš P., Száková J. Effect of quick lime and dolomite application on mobility of elements (Cd, Zn, Pb, As, Fe, and Mn) in contaminated soils. *Polish Journal of Environmental Studies*, 2013, vol. 22, iss. 2, pp. 577–589.

Wang S., Peng Y. Natural zeolites as effective adsorbents in water and wastewater treatment. *Chemical Engineering Journal*, 2010, vol. 156, iss. 1, pp. 11–24.