Раздел 4

ПОЧВОВЕДЕНИЕ, АГРОХИМИЯ, ЗАЩИТА И КАРАНТИН РАСТЕНИЙ

УДК 633.72:631.816:631.445.35(470.62) doi: 10.31360/2225-3068-2024-90-158-171
EDN LGBYZV

КАЛИЙНЫЕ УДОБРЕНИЯ КАК ИСТОЧНИК ПОСТУПЛЕНИЯ В ПОЧВУ РЕДКОЗЕМЕЛЬНЫХ ЭЛЕМЕНТОВ

Керимзаде В.В., Великий А.В., Козлова Н.В.

Федеральный исследовательский центр
«Субтропический научный центр Российской академии наук»
г. Сочи, Россия, e-mail: kozlovanvagro@yandex.ru

Керимзаде В.В. orcid.org/0000-0001-9288-0399
Великий А.В. orcid.org/ 0000-0001-7612-3021
Козлова Н.В. orcid.org/0000-0002-5669-9493

Исследованы бурые лесные кислые почвы влажных субтропиков РФ (Сочинское побережье Чёрного моря) под многолетними чайными насаждениями. Оценена роль традиционных минеральных удобрений (простых форм азотных, фосфорных, калийных), как возможных источников дополнительного поступления редкоземельных элементов (РЗЭ). Сравнили образцы почвы лесного массива (фон) и нескольких экспериментальных плантаций, где в течение 26 лет вносили только азотные удобрения (аммиачную селитру и мочевину, всего внесено 7,6 т N/га), а также на их фоне простой/двойной суперфосфат (всего 3,1 т P_2O_5/га) или калийную соль/реже хлорид калия (всего 2,6 т K_2O/га). Содержание РЗЭ (валовое и подвижных форм) определяли масс-спектрометрически и атомно-эмиссионно с индуктивно связанной плазмой. Применение простых азотных удобрений не привело к существенному накоплению валового количества РЗЭ (менее 10 % относительно фона); содержание подвижных форм и их процент от валового увеличились в 2,5 и 2,3 раза, что связано с повышением почвенной кислотности (на 0,7–0,8 единицы pH). Внесение на фоне азотных удобрений простого/двойного суперфосфата повысило валовое содержание РЗЭ на 15 % относительно фона, а подвижных форм в 2,8 раз. При этом относительно варианта с моноазотными удобрениями изменения незначительны (тенденция повышения). Выраженное достоверное накопление РЗЭ в почве связано с длительным применением калийной соли/хлорида калия. Валовое содержание выросло относительно фона в 1,6 раза, а относительно применения азотных удобрений – в 1,5 раза, в большей мере за счёт легких и средних РЗЭ (в первую очередь La и Ce). Количество подвижных РЗЭ и их процент от валового содержания выросли в 4,3 и 2,7 раза, более выражено для тяжёлых РЗЭ, что связано с их повышенной в сравнении с легкими РЗЭ гидролизацией при подкислении почвы.

Ключевые слова: редкоземельные элементы, бурые лесные кислые почвы, агроценозы чая, минеральные удобрения, коэффициенты концентрации.

Введение. Актуальность изучения содержания и поведения редкоземельных элементов (РЗЭ) в почвах (сельскохозяйственных угодий в особенности) определяется потенциальной токсичностью редкоземельных элементов и многочисленными данными о дополнительном поступлении РЗЭ в агроэкосистемы с материалами для известкования, органическими и минеральными удобрениями [15, 18, 22, 24]. РЗЭ в качестве примесей могут содержаться в агрохимикатах в большом количестве, по некоторым данным в 10–20 раз выше кларковой величины [16, 21]. Так оценка известняка, гипса и фосфорных удобрений в Бразилии показала, что удобрения магматического происхождения имеют наибольшие включения РЗЭ, а их среднегодовой вклад в почвы страны может составлять > 4 000 т/год [25]. Загрязнение почв обусловливает повышенные уровни содержания РЗЭ в сопредельных средах и повышенное поглощение их растениями [15, 17, 28, 29, 31] с последующим переносом в пищевой цепи и рисками для здоровья человека и экосистем [19, 20].

Вместе с тем, редкоземельные элементы в составе специальных удобрений нашли применение в сельском хозяйстве, поскольку было доказано, что они способствуют увеличению прорастания семян, росту корней, повышению содержания хлорофилла, устойчивости растений, тем самым повышают урожайность и качество целого ряда сельскохозяйственных культур [15, 17, 22, 27]. Так, в Китае микроудобрения с РЗЭ широко используются, начиная с 1980-х гг., а с 1990-х годов – для повышения объёмов производства и качества чая [22, 30]. При этом, следует отметить, что в Китае, на долю которого приходится 45 % мирового производства чая, проводятся широкомасштабные исследования, касающиеся накопления редкоземельных элементов в чае с учётом спектра категорий и сортов [23, 30], а также возможного риска для здоровья людей разных возрастно-половых групп [13, 14]. Также изучается возможность использования РЗЭ для определения географического происхождения чая, для чего выявляется связь их содержания в почве и выращенном на ней чайном сырье, с учётом влияния климатических условий места произрастания, сезона сбора урожая, сорта [32].

Исследования почв влажно-субтропического региона России на предмет содержания в них РЗЭ начались относительно недавно [2, 3], а для почв агроценозов в связи с технологиями возделывания сельхозкультур такие данные практически отсутствуют. Промышленное производство чая в регионе, начатое в 1950-х годах, сопровождалось регулярным применением минеральных NPK-удобрений в достаточно

высоких дозах [8], что могло способствовать существенному накоплению РЗЭ в почвах под многолетними чайными насаждениями.

В связи с этим, ***целью работы являлась*** оценка содержания и соотношения редкоземельных элементов в типичных чайных почвах в связи с длительным применением традиционных минеральных удобрений (простых форм азотных, фосфорных, калийных), как возможных источников РЗЭ.

Объекты и методы исследования. Исследовали содержание редкоземельных элементов в бурых лесных кислых почвах (согласно [4]) как наиболее распространённых в почвенном покрове Сочинского Черноморского побережья Западного Кавказа. Они используются в субтропическом растениеводстве, в том числе при возделывании чая – основной промышленно значимой культуры региона. Для понимания вклада разных видов и форм минеральных удобрений в загрязнение почвы редкоземельными элементами выбрали несколько вариантов длительного (26 лет) полевого опыта с NPK-удобрениями на чайной плантации (Лазаревский р-н, п. Уч-Дере). Остановились на вариантах с внесением только простых форм удобрений (код варианта – количество одинарных доз NPK):

200 – двойная доза азота (140–400 кг N/га в год преимущественно в форме аммиачной селитры и мочевины – 60 и 40 % годовой нормы, соответственно; всего внесено 7,6 т N/га);

220 – двойная доза азота и фосфора (азотные удобрения аналогично варианту 200 + 120 кг P_2O_5/га в год в форме простого/двойного суперфосфата; всего внесено 3,1 т P_2O_5/га);

202 – двойная доза азота и калия (азотные удобрения аналогично варианту 200 + 100 кг K_2O/га в год, преимущественно в форме калийной соли, реже хлористого калия; всего внесено 2,6 т K_2O/га). Содержание РЗЭ в почве естественного лесного ценоза, соседствующего с опытной чайной плантацией, принято в качестве местного геохимического фона.

Анализировали образцы наиболее подверженного изменениям верхнего слоя почвы (0–20 см), отобранные по вариантам опыта и в лесу в 6-кратной повторности. Для проведения анализа в каждом случае составили по 3 репрезентативные пробы, попарно смешав одинаковые объёмы почвы из 6 образцов.

Содержания редкоземельных элементов (валовое и подвижных форм) определяли в специализированной лаборатории количественными ICP-MS и ICP-AES методами по аттестованным методикам НСАМ № 499-АЭС/МС и НСАМ № 500-МС [9, 10]. Разложение проб почвы для анализа валового содержания РЗЭ проводили с участием четырёх

кислот HF, HNO_3, HCl, $HClO_4$; контроль стадии разложения – с высокообогащёнными стабильными изотопами ^{145}Nd, ^{161}Dy, ^{174}Yb. Содержание подвижных форм РЗЭ определяли в ацетатно-аммонийной вытяжке из почв (pH = 4,8 при соотношении почва : раствор = 1 : 10). Использовали приборы (пр-во "Perkin Elmer", США): масс-спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Elan-6100; атомно-эмиссионный спектрометр с индуктивно-связанной плазмой Optima-4300 DV.

Коэффициенты концентрации элементов (валового содержания и подвижных форм) по вариантам опыта на чайной плантации относительно местного геохимического фона (почва леса) рассчитывали по формуле (согласно [12]): Кс = Сч/Сф, где Сч – содержание элемента (мг/кг) в почве под чаем, Сф – фоновое содержание элемента (мг/кг).

Обработку и визуализацию экспериментальных данных выполняли с использованием программы Microsoft Excel (при P = 0,95). В таблицах и графиках представлены усреднённые (из 3) показатели фактического содержание РЗЭ (при вариабельности 10–15 % для элементов в пределах варианта) и средние коэффициенты их концентрации относительно фона.

Результаты и их обсуждение. Фактические валовые содержания редкоземельных элементов в исследованных почвах леса и экспериментальных чайных плантаций с разбивкой на основные группы РЗЭ (лёгкие, средние, тяжёлые) и соотношения между ними представлены в таблице 1. Сравнение элементного состава почвы вариантов с азотными удобрениями, фосфорными или калийными удобрениями (на фоне азотных) между собой и с естественной лесной почвой (фоном) позволило оценить вклад каждого из видов удобрений в дополнительное поступление РЗЭ в почву. Характер накопления РЗЭ на фоне удобрений показывают коэффициенты концентрации по группам элементов относительно фона и изменение соотношения между группами (ЛРЗЭ/СРЗЭ, ЛРЗЭ/ТРЗЭ) относительно их фонового соотношения (табл. 1).

Для проведения сравнительной оценки почв по содержанию подвижных форм РЗЭ важно то обстоятельство, что одинаковая (двойная) доза азотных удобрений в выбранных вариантах опыта (200, 220, 202) обеспечила одинаковый уровень агрогенного подкисления почв (на 0,7–0,8 единиц pH [5, 6]), а следовательно – сопоставимое повышение подвижности элементов. Известно, что pH почвенного раствора является одним из основных факторов, влияющих на мобилизационные процессы РЗЭ в почвах [11, 26]. Доля/процент подвижных форм РЗЭ относительно их валового содержания говорит о степени подвижности элементов. Коэффициенты концентрации относительно фона подвижных РЗЭ разных групп (лёгкие, средние, тяжёлые; соотношения между ними), изменение их доли в валовом содержании в результате применения удобрений представлены в таблице 2.

Таблица 1. Валовое содержание РЗЭ в исследованных почвах (слой 0–20 см) и коэффициенты концентрации относительно геохимического фона (почва леса)

Table 1. Gross REE content in the studied soils (layer 0–20 cm) and concentration coefficients relative to the geochemical background (forest soil)

Элементы		**Лес** (фон)	Чайная плантация, варианты МФУ-опыта		
			200	**220**	**202**
Фактическое валовое содержание, *мг/кг*					
Лантан	La	19,2	20,9	22,4	36,7
Церий	Ce	46,2	50,9	53,4	72,0
Празеодим	Pr	3,70	4,10	4,38	5,88
Неодим	Nd	16,4	17,5	19,2	25,7
Итого ЛРЗЭ (лёгкие)		**85,50**	**93,40**	**99,38**	**140,28**
Самарий	Sm	2,83	2,98	3,31	4,40
Европий	Eu	0,58	0,63	0,72	0,93
Гадолиний	Gd	2,15	2,30	2,76	3,54
Тербий	Tb	0,34	0,37	0,44	0,55
Диспрозий	Dy	2,29	2,47	2,77	3,36
Итого СРЗЭ (средние)		**8,19**	**8,75**	**10,00**	**12,78**
Гольмий	Ho	0,40	0,43	0,46	0,54
Эрбий	Er	1,37	1,38	1,46	1,78
Тулий	Tm	0,21	0,20	0,21	0,26
Иттербий	Yb	1,62	1,61	1,72	1,97
Лютеций	Lu	0,20	0,22	0,21	0,25
Иттрий	Y	9,74	10,2	11,3	13,8
Итого ТРЗЭ (тяжёлые)		**13,54**	**14,04**	**15,36**	**18,60**
Сумма всех РЗЭ		**107,23**	**116,19**	**124,74**	**171,66**
ЛРЗЭ/СРЗЭ [1]		10,4 [1]	10,7 [1]	9,9 [1]	11,0 [1]
ЛРЗЭ/ТРЗЭ [1]		6,3 [1]	6,7 [1]	6,5 [1]	7,5 [1]
Коэффициенты концентрации относительно фона					
Сумма РЗЭ			1,08	1,16	1,60
ЛРЗЭ			1,09	1,16	1,64
СРЗЭ			1,07	1,22	1,56
ТРЗЭ			1,04	1,13	1,37
ЛРЗЭ/СРЗЭ*			*1,02**	*0,95**	*1,05**
ЛРЗЭ/ТРЗЭ*			1,05*	1,02*	*1,19**

Примечание: [1] – относительная безразмерная величина;
* – кратность изменения относительно фона

Таблица 2. Содержание подвижных форм РЗЭ в исследованных почвах (слой 0–20 см) и коэффициенты концентрации относительно геохимического фона (почва леса)

Table 2. The content of mobile forms of REE in the studied soils (layer 0–20 cm) and concentration coefficients relative to the geochemical background (forest soil)

Элементы	**Лес** (фон), *мг/кг/%* от валового	Чайная плантация, варианты МФУ-опыта					
		200	**220**	**202**	**200**	**220**	**202**
		Фактическое содержание, *мг/кг*			% от валового		
La	0,72/3,8	2,19	2,19	3,79	10,5	9,8	10,3
Ce	2,39/5,2	5,49	5,89	8,19	10,8	11,0	11,4
Pr	0,12/3,2	0,36	0,43	0,71	8,7	9,8	12,0
Nd	0,46/2,8	1,29	1,59	2,89	7,4	8,3	11,2
Итого ЛРЗЭ	**3,69/4,3**	**9,33**	**10,10**	**15,58**	**10,0**	**10,2**	**11,1**
Sm	0,08/2,8	0,24	0,27	0,39	8,0	8,1	8,8
Eu	0,02/4,2	0,06	0,07	0,10	9,0	9,9	10,7
Gd	0,11/5,0	0,26	0,35	0,47	11,2	12,6	13,2
Tb	0,01/4,0	0,03	0,04	0,06	8,3	9,0	10,3
Dy	0,05/2,4	0,13	0,17	0,23	5,2	6,0	6,8
Итого СРЗЭ	**0,28/3,4**	**0,71**	**0,89**	**1,24**	**8,1**	**9,0**	**9,7**
Ho	0,01/2,7	0,02	0,03	0,04	5,8	7,3	8,1
Er	0,02/1,6	0,05	0,07	0,10	3,9	5,1	5,5
Tm	0,01/1,1	0,01	0,01	0,01	3,1	4,2	4,6
Yb	0,01/0,8	0,03	0,05	0,06	2,0	2,6	3,0
Lu	0,01/0,9	0,00	0,01	0,01	2,0	2,9	3,5
Y	0,31/3,2	0,77	1,09	1,39	7,6	9,7	10,1
Итого ТРЗЭ	**0,36/2,7**	**0,89**	**1,26**	**1,61**	**6,4**	**8,2**	**8,8**
Сумма РЗЭ	**4,33/4,0**	**10,93**	**12,25**	**18,43**	**9,4**	**9,8**	**10,7**
ЛРЗЭ/СРЗЭ [1]	13,2[1]/1,3[1]	13,1 [1]	11,3 [1]	12,6 [1]	1,2 [1]	1,1 [1]	1,1 [1]
ЛРЗЭ/ТРЗЭ [1]	10,2[1]/1,6[1]	10,5 [1]	8,0 [1]	9,7 [1]	1,6 [1]	1,2 [1]	1,3 [1]
Коэффициенты концентрации относительно фона					Кратность к фону*		
Сумма РЗЭ		2,53	2,83	4,26	2,3*	2,4*	2,7*
ЛРЗЭ		2,53	2,74	4,23	2,3*	2,4*	2,6*
СРЗЭ		2,54	3,20	4,43	2,4*	2,6*	2,8*
ТРЗЭ		2,47	3,49	4,47	2,4*	3,1*	3,3*
ЛРЗЭ/СРЗЭ*		1,00*	0,86*	0,95*	0,97*	0,90*	0,91*
*ЛРЗЭ/ТРЗЭ**		1,03*	0,79*	0,95*	0,97*	0,77*	*0,79**

Примечание: [1] – относительная безразмерная величина;
* – кратность изменения относительно фона

Для большей наглядности при сравнении разных видов и форм удобрений в качестве возможного источника редкоземельных элементов, их накопление в почве опытной чайной плантации (по вариантам) относительно фоновой лесной почвы представлено графически коэффициентами концентрации для всего спектра РЗЭ (валового содержания и подвижных форм, рис. 1А и 1Б).

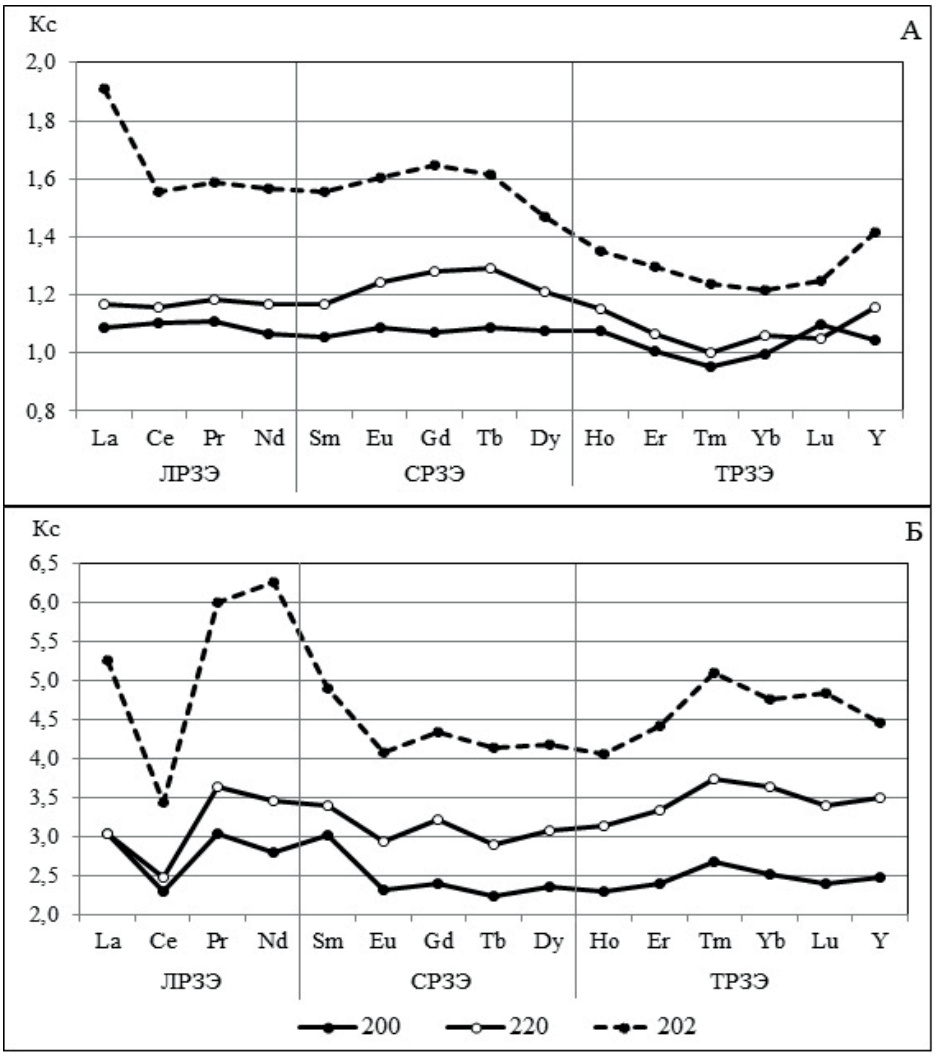

Рис. 1. Коэффициенты концентрации (Кс) редкоземельных элементов в почвах длительно удобрявшихся чайных плантаций по отношению к фону (почва леса): А – валовое содержание; Б – подвижные формы

Fig. 1. Concentration coefficients (Cc) of rare earth elements in soils of long–fertilized tea plantations in relation to the background (forest soil): A – gross content; B – mobile forms

Валовый состав редкоземельных элементов естественной бурой лесной кислой почвы под буково-грабовым лесом (фон) характеризовался преобладанием лёгких РЗЭ, которые составляли около 80 % от суммарного содержания РЗЭ, что превосходило содержание средних и тяжёлых РЗЭ более чем в 10 и 6 раз, соответственно (табл. 1). На церий (Ce) приходилась основная доля содержания лёгких РЗЭ и общей суммы РЗЭ (около 50 и 43 %, соответственно). Преобладание церия в составе РЗЭ является в целом повсеместно характерным для природных объектов (почвы, горные породы) [1, 7, 12]. В составе подвижных РЗЭ также преобладали лёгкие РЗЭ (около 85 % от суммы, из них около 65 % Ce), превышавшие содержания средних и тяжёлых РЗЭ в 13 и 10 раз, соответственно (табл. 2). Подвижные формы элементов относительно валового содержания составляли от 0,8 до 5,2 %; по сумме лёгких РЗЭ их доля была наиболее высока (4,3 %), а по сумме тяжёлых – самой низкой (2,7 %).

В результате длительного применения двойных доз азотных удобрений в форме аммиачной селитры и мочевины (вариант 200) валовое содержание РЗЭ в верхнем почвенном слое (0–20 см) повысилось несущественно. Коэффициенты концентрации (Кс) элементов колебались в диапазоне 0,95–1,11 (рис. 1А), а их суммарное накопление относительно фона не превысило 9 мг/кг (или 10 %) (табл. 1). По общему содержанию подвижных форм РЗЭ фон был превышен в 2,5 раза (Кс элементов в диапазоне 2,2–3,0), примерно в одинаковой степени для лёгких, средних, тяжёлых РЗЭ; доля подвижных форм в валовом содержании увеличилась для разных групп РЗЭ также примерно в равной степени (в 2,3–2,4 раза) (рис. 1Б, табл. 2). Это очевидно следует связать с повышением подвижности элементов на фоне более высокой кислотности почвы (под чаем pH_{KCl} = 3,2-3,4, а под лесом 4,0–4,1). Соотношения между группами лёгких и средних РЗЭ, лёгких и тяжёлых РЗЭ (по валовому содержанию, содержанию подвижных форм и их доле) близки к таковым в фоновой лесной почве (табл. 1, 2).

Внесение на фоне азотных удобрений простого/двойного суперфосфата (вариант 220) привело к более выраженному накоплению редкоземельных элементов в верхнем слое почвы. По валовому содержанию РЗЭ накопление относительно фона составило в сумме около 17,5 мг/кг (или 15 %), коэффициенты концентрации отдельных элементов колебались от 1,0 до 1,3 (табл. 1, рис. 1А). В большей мере оно проявилось для средних РЗЭ с ростом относительно фона суммарно в 1,2 раза (для Gd и Tb Кс близок к 1,3) (табл. 1, рис. 1А). Влияние фосфорных удобрений также прослеживалось по более высоким (относительно моноазотного варианта 200) коэффициентам концентрации подвижных форм РЗЭ (Кс = 2,5–3,7) (рис. 1Б, табл. 2). По сумме подвижных РЗЭ фоновый уровень был превышен в 2,8 раз, с наиболее выраженным ростом для

тяжёлых РЗЭ. Доля подвижных форм от валового содержания выросла в 2,4–3,1 раза, особенно сильно для тяжёлых РЗЭ, слабее для средних и наименее для лёгких РЗЭ; соответственно заметно снизились и соотношения ЛРЗЭ/СРЗЭ и ЛРЗЭ/ТРЗЭ (табл. 2). Тенденция роста содержания РЗЭ (как валового, так и подвижных форм) относительно варианта с азотными удобрениями говорит о некотором их привносе (однако незначительном) в виде примесей в фосфорных удобрениях.

Длительное применение калийных удобрений в форме калийной соли/реже хлористого калия на фоне азота (вариант 202) вызвало явно выраженное (достоверное) накопление редкоземельных элементов в верхнем слое почвы. Суммарное валовое содержание РЗЭ здесь превысило фоновый уровень в 1,6 раза (на 64,4 мг/кг), а в сравнении с моноазотным удобрением (вариант 200) оказалось выше почти в 1,5 раза (табл. 1). По валовому содержанию коэффициенты концентрации (Кс) элементов составили 1,2–1,9 (рис. 1А). Накопление шло преимущественно за счёт лёгких и средних РЗЭ. Наибольшая концентрация относительно фона отмечена для лантана (La, Кс = 1,9), его вклад в дополнительное накопление РЗЭ составил более 25 % (17,5 из 64,4 мг/кг). В абсолютных количествах 40 % дополнительного поступления РЗЭ (25,8 из 64,4 мг/кг) приходилось на церий, что связано с его преобладанием в калийных удобрениях – как природном сырье, получаемом из осадочной породы, образованной калиевыми/калиево-магниевыми минералами. Относительно невысокий коэффициент концентрации Ce (Кс = 1,6) связан с исходно высоким его содержанием в изучаемых почвах (50 % от суммы РЗЭ в почве леса, табл. 1). Преобладающее накопление лёгких РЗЭ увеличило соотношения ЛРЗЭ/СРЗЭ и особенно ЛРЗЭ/ТРЗЭ (в 1,2 раза) (табл. 2).

Содержание подвижных форм редкоземельных элементов в почве варианта с азотными и калийными удобрениями (вариант 202) суммарно превысило фон в 4,3 раза (на 14,1 мг/кг), коэффициенты концентрации (Кс) элементов достигали 3,4–6,3 (табл. 2, рис. 1Б). Повышение концентрации элементов относительно фона характерно в большей степени для тяжёлых РЗЭ (суммарно), в меньшей степени – для лёгких РЗЭ (суммарно). При этом наибольший вклад в рост абсолютного содержания подвижных форм РЗЭ (как и для валового содержания) принадлежит церию (Ce) и лантану (La) – 40 и 20 % дополнительного поступления РЗЭ (5,8 и 3,1 мг/кг из 14,1 мг/кг). Доля/процент подвижных форм РЗЭ относительно их валового содержании увеличилась по сравнению с фоном в 2,7 раза по сумме всех РЗЭ, наиболее выраженно для тяжёлых РЗЭ (в 3,3 раза), что привело к снижению соотношения ЛРЗЭ/ТРЗЭ (табл. 2). Относительное увеличение концентрации подвижных форм тяжёлых РЗЭ в сравнении с легкими РЗЭ связано с лучшей гидролизацией тяжёлых РЗЭ в результате усиления кислот-

ности почв. Известно, что у лантаноидов (другое название РЗЭ) pH гидролиза в водных растворах изменяется от щелочного диапазона для лёгких РЗЭ (8 у La) в сторону кислого – для тяжёлых РЗЭ [1]. Значительные различия по содержанию подвижных форм РЗЭ (как и по их валовому содержанию) в сравнении с вариантом применения только азотных удобрений, при одинаковом уровне подкисления почвы, однозначно свидетельствуют о дополнительном поступлении редкоземельных элементов с калийными удобрениями в виде содержащихся в них примесей.

Выводы. Таким образом, исследования, проведённые на примере длительно удобрявшихся бурых лесных кислых почв чайных плантаций Сочинского побережья Чёрного моря, убедительно показали, что из спектра простых минеральных удобрений (азотные в форме аммиачной селитры и мочевины, фосфорные в форме простого/двойного суперфосфата, калийные в форме калийной соли/хлористого калия) только калийные удобрения достоверно являлись источником дополнительного поступления редкоземельных элементов в почвы агроэкоценоза.

Так, в результате длительного (26 лет) внесения только азотных удобрений (всего внесено 7,6 т N/га) не выявлено существенного накопления РЗЭ. По валовому количеству оно составило менее 10 % относительно фона (почва леса); рост содержания подвижных форм в 2,5 раза (их доли в валовом в 2,3 раза) связан с повышением кислотности почвы (на 0,7–0,8 единицы pH относительно почвы леса).

Внесение простого/двойного суперфосфата (всего 3,1 т P_2O_5/га) совместно с азотными удобрениями повысило валовое содержание РЗЭ на 15 % относительно фона (в большей мере увеличилась концентрация средних РЗЭ), а содержание подвижных форм в 2,8 раз (более выражено для тяжёлых РЗЭ). При этом относительно варианта с моноазотными удобрениями изменения были незначительными, проявились как тенденция повышения.

Длительное применение калийной соли/хлорида калия (всего 2,6 т K_2O/га) совместно с азотными удобрениями привело к достоверному росту валового содержания РЗЭ: в 1,6 раза относительно фона; в 1,5 раза относительно варианта с применением азотных удобрений. Накопление преимущественно шло за счёт лёгких и средних РЗЭ, в первую очередь La и Ce. Содержание подвижных РЗЭ и их процент от валового увеличились в 4,3 и 2,7 раза, в большей мере для тяжёлых РЗЭ, что связано с их повышенной в сравнении с лёгкими РЗЭ гидролизацией при подкислении почвы.

Публикация подготовлена в рамках реализации государственного задания ФИЦ СНЦ РАН FGRW-2024-0001, № госрегистрации 1022040700970-8-4.1.1;4.1.4

Список литературы/References

1. Дубинин А.В. Геохимия редкоземельных элементов в океане, Литология и полезные ископаемые. 2004; 4 : 339-349. [Dubinin A.V. Geochemistry of rare earth elements in the ocean, Lithology and Mineral Resources. 2004; 39(4) : 289-307. (In Rus)]. DOI: 10.1023/B:LIMI.0000033816.14825.a2.
2. Захарихина Л.В, Гуц А.К., Лесникова П.С. Временная трансформация фракционирования редкоземельных элементов в почвах при городской нагрузке на территории влажных субтропиков России, Вестник Камчатской региональной ассоциации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле. 2023; 3 (59) : 94-103. [Zakharikhina L.V., Guts A.K., Lesnikova P.S. Time transformation of fractionation of rare-earth elements in soils under urban load in the humid subtropics of Russia, Bulletin of Kamchatka regional association «Educational-scientific center». Earth sciences. 2023; 3 (59) : 94-103. (In Rus)]. DOI: 10.31431/1816-5524-2023-3-59-94-103.
3. Захарихина Л.В., Шарафан М.Ф. Поведение редкоземельных элементов в почвенно-растительном покрове урболандшафтов г. Сочи, Вестник Камчатской региональной ассоциации Учебно-научный центр. Серия: Науки о Земле. 2021; 2(50) : 48-58. [Zakharikhina L.V., Sharafan M.F. Behavior of rare-earth elements in the soil and vegetable cover of urban landscapes in Sochi, Bulletin of Kamchatka regional association «Educational-scientific center». Earth sciences. 2021; 2(50): 48-58. (In Rus)]. DOI: 10.31431/1816-5524-2021-2-50-48-58.
4. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1997. 224 с. [Classification and diagnostics of soils of the USSR. M.: Kolos, 1997. 224 p. (In Rus)].
5. Козлова Н.В., Керимзаде В.В. Скорость агрогенной ацидизации бурых лесных почв чайных плантаций в условиях влажных субтропиков России, Плодоводство и ягодоводство России. 2017; 51 : 259-267. [Kozlova N.V., Kerimzade V.V. The rate of agrogenic acidization of brown forest soils of tea plantations in the humid subtropics of Russia, Pomiculture and small fruits culture in Russia. 2017; 51: 259-267. (In Rus)]. ISSN: 2073-4948.
6. Козлова Н.В., Керимзаде В.В. Взаимосвязи изменений кислотно-основных свойств бурых лесных кислых почв при агрогенной ацидизации под культурой чая, Субтропическое и декоративное садоводство. 2018; 66 : 160-167. [Kozlova N.V., Kerimzade V.V. Interrelationships of changes in acid-base properties of brown forest acid soils during agrogenic acidification under tea culture, Subtropical and Ornamental Horticulture (In Rus)]. DOI: 10.31360/2225-3068-2018-66-160-167.
7. Котельникова А.Д., Рогова О.Б., Столбова В.В. Лантаноиды в почве: поступление, содержание, влияние на растения, генотоксичность (обзор), Почвоведение. 2021; 1 : 100-119. [Kotelnikova A.D., Rogova O.B., Stolbova V.V. Lanthanides in the soil: routes of entry, content, effect on plants, and genotoxicity (a review). Eurasian Soil Science. 2021; 54 (1) : 117-134. (In Rus)]. DOI: 10.1134/S1064229321010051].
8. Методические указания по технологии возделывания чая в субтропической зоне Краснодарского края. Сочи: НИИГСиЦ, 1977. 80 с. [Guidelines for the technology of tea cultivation in the subtropical zone of the Krasnodar Territory. Sochi: RRIF SC, 1977, 80 p. (In Rus)].
9. НСАМ № 499-АЭС/МС. Определение элементного состава горных пород, почв, грунтов и донных отложений атомно-эмиссионным с индуктивно связанной плазмой и масс-спектральным с индуктивно связанной плазмой методами. М.: ФНМЦ ВИМС, 2015. 57 с. [NSAM № 499-AES-MS. Determination of the elemental composition of rocks, soils, soils and bottom sediments by atomic emission with inductively coupled plasma and mass spectral with inductively coupled plasma methods.M.: FNMC VIMS, 2015. 57 p. (In Rus)].
10. НСАМ № 500-МС. Определение элементного состава азотнокислых и ацетатно-

аммонийных вытяжек из почв методом масс-спектрометрии с индуктивно связанной плазмой. М.: ФНМЦ ВИМС, 2017. 56 с. [NSAM N 500-MS. Determination of the elemental composition of nitric acid and ammonium acetate extracts from soils by inductively coupled plasma mass spectrometry. M.: FNMC VIMS, 2017. 56 p. (In Rus)].
11. Переломов Л.В. Взаимодействие редкоземельных элементов с биотическими и абиотическими компонентами почв, Агрохимия. 2007; 11 : 85-96 [Perelomov L.V. Interaction of rare earth elements with biotic and abiotic soil components, Agrochemical Chemistry. 2007; 11 : 85-96. (In Rus)].
12. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды. М.: Недра. 1990. 267 с. [Saet Yu.E., Revich B.A., Yanin E.P. et al. Geochemistry of the environment. M.: Nedra. 1990. 267 p. (In Rus)].
13. Bao H., Song Y., Zhou Y. et al. The Concentrations and Health Risk Assessment of Rare Earth Elements in Tea in China, Preprint from Research Square. 2021. DOI: 10.21203/rs.3.rs-717623/v1.
14. Guo Y., Zhang S., Lai L. et al. Rare earth elements in Oolong tea and their human health risks associated with drinking tea, Journal of Food Composition and Analysis. 2015; 44 : 122-127. DOI: 10.1016/j.jfca.2015.08.001.
15. Hu Z., Richter H., Sparovek G. et al. Physiological and biochemical effects of rare earth elements on plants and their agricultural significance: a review, J. Plant Nutrition. 2004; 27(1) : 183-220.
16. Chen M., Graedel T.E. The potential for mining trace elements from phosphate rock, Journal of Cleaner Production. 2015; 91 : 337-346.
17. Liang T., Zhang S., Wang L. et al. Environmental biogeochemical behaviors of rare earth elements in soil–plant systems, Environ. Geochemistry Health. 2005; 27(4) : 301-311.
18. Loell M., Reiher W., Felix-Henningsen P. Contents and bioavailability of rare earth elements in agricultural soils in Hesse (Germany), J. Plant Nutrition and Soil Sci. 2011; 174 (4) : 644-654. DOI: 10.1002/jpln.201000265
19. Meryem B., Ji H., Gao Y. et al. Distribution of rare earth elements in agricultural soil and human body (scalp hair and urine) near smelting and mining areas of Hezhang, China, J. Rare Earths. 2016; 34(11) : 1156-1167.
20. Naccarato A., Tassone A., Cavaliere F. et al. Agrochemical treatments as a source of heavy metals and rare earth elements in agricultural soils and bioaccumulation in ground beetles, Sci Total Environ. 2020; 749 : 141438. DOI: 10.1016/j.scitotenv.2020.141438.
21. Otero N., Vitoria L., Soler A. et al. Fertiliser characterisation: major, trace and rare earth elements, Applied Geochemistry. 2005; 20(8) : 1473-1488.
22. Pang X., Li D., Peng A. Application of rare-earth elements in the agriculture of China and its environmental behavior in soil, Environ Sci Pollut Res Int. 2002; 9(2) : 143-8.
23. Qiongqiong W., Zhihui X., Weidong L., et al. Study of Accumulation and Distribution of the Rare Earth Elements in Different Tea Cultivars, Acta Horticulturae Sinica, 2017, 44(6) : 1198-1206. DOI: 10.16420/j.issn.0513-353x.2015-0935.
24. Sadeghi M., Petrosino P., Ladenberger A. et al. Ce, La and Y concentrations in agricultural and grazing-land soils of Europe, J. Geochemical Exploration. 2013; 133 : 202-213.
25. Silva F.B.V., Nascimento C.D., Alvarez A.M. et al. Inputs of rare earth elements in Brazilian agricultural soils via P-containing fertilizers and soil correctives, Journal of Environmental Management. 2019; 232 : 90-96. DOI: 10.1016/j.jenvman.2018.11.031.
26. Soares D.G., Root R.A., Amistadi M.K. et al. Rare earth elements (REY) sorption on soils of contrasting mineralogy and texture, Environment International. 2019; 128 : 279-291. DOI: 10.1016/j.envint.2019.04.022.

27. Thomas P.J., Carpenter D., Boutin C. et al. Rare earth elements (REEs): effects on germination and growth of selected crop and native plant species, Chemosphere. 2014; 96 : 57-66.
28. Tucher S., Schmidhalter U. Lanthanum uptake from soil and nutrient solution and its effects on plant growth, J. Plant Nutrition and Soil Sci. 2005; 168 (4) : 574-580.
29. Wang Z., Liu D., Lu P., Wang C. Accumulation of Rare Earth Elements in Corn after Agricultural Application, Journal of Environmental Quality. 2001; 30(1) : 37-45. DOI: 10.2134/jeq2001.30137x.
30. Wang H., Chen X., Ye J. et al. Analysis of the absorption and accumulation characteristics of rare earth elements in Chinese tea, Journal of the Science of Food and Agriculture. 2020; 100(8) : 3360-3369. DOI: 10.1002/jsfa.10369.
31. Zhang S., Shan X. Speciation of Rare Earth Elements in Soil and Accumulation by Wheat With Rare Earth Fertilizer Application, Environmental Pollution. 2001; 112(3) : 395-405. DOI: 10.1016/S0269-7491(00)00143-3.
32. Zhao H., Yang Q. The suitability of rare earth elements for geographical traceability of tea leaves, Journal of the Science of Food and Agriculture. 2019. 99(14) : 6509-6514. DOI: 10.1002/jsfa.993.

POTASH FERTILIZERS AS A SOURCE OF RARE EARTH ELEMENTS ENTERING THE SOIL

Kerimzade V.V., Velikiy A.V., Kozlova N.V.

Federal Research Centre
the Subtropical Scientific Centre of the Russian Academy of Sciences,
Sochi, Russia, e-mail: kozlovanvagro@yandex.ru

The acid brown forest soils of the Russian humid subtropics (Sochi, the Black Sea coast) under perennial tea plantations were studied. The role of traditional mineral fertilizers (simple forms of nitrogen, phosphorus, potassium) as possible sources of additional rare earth elements (REE) was assessed. The soil samples of the forest area (background) and several experimental plantations, where only nitrogen fertilizers (ammonium nitrate and urea, 7.6 t N/ha in total) were applied for 26 years, as well as simple/double superphosphate (3.1 t P_2O_5/ha in total) or potassium salt/less often potassium chloride (2.6 t K_2O/ha in total), were applied against their background. The REE content (total and mobile forms) was determined by mass spectrometry and atomic emission spectroscopy with inductively coupled plasma. The use of simple nitrogen fertilizers did not result in a significant accumulation of the gross amount of REE (less than 10 % relative to the background); the content of mobile forms and their percentage of the gross increased by 2.5 and 2.3 times, which is associated with an increase in soil acidity (by 0.7–0.8 pH units). The application of simple/double superphosphate against the background of nitrogen fertilizers increased the gross content of REE by 15 % relative to the background, and mobile forms – by 2.8 times. At the same time, relative to the option with mononitrogen fertilizers, the changes are insignificant (an increasing trend). A pronounced reliable accumulation of REE in the soil is associated with the long-term use of potassium salt/potassium chloride. The gross content increased relative to the background by 1.6 times, and relative to the use of nitrogen fertilizers – by 1.5 times, largely due to

light and medium REE (primarily La and Ce). The amount of mobile REE and their percentage of the total content increased by 4.3 and 2.7 times, more pronounced for heavy REE, which is associated with their increased hydrolysis in comparison with light REE during soil acidification.

Key words: rare earth elements, acid brown forest soils, tea agrocenoses, mineral fertilizers, concentration coefficients.