

УДК 631.416.8:631.862.1

## ВЛИЯНИЕ ПРИМЕНЕНИЯ НАВОЗА И ИЗВЕСТКОВАНИЯ НА МИГРАЦИЮ И ПОГЛОЩЕНИЕ ЦИНКА И КАДМИЯ В СУПЕСЧАНОЙ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ

А. В. РАСКАТОВ, С. А. СОКОЛОВА, И. М. ЯШИН<sup>1</sup>

(Кафедра экологии)

Приведены результаты исследований биотической и абиотической миграции ионов<sup>2</sup>  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  в дерново-подзолистой супесчаной почве, специально загрязненной солями  $Zn$  (300 мг/кг) и  $Cd$  (3 мг/кг), при выращивании овса с использованием методов сорбционных лизиметров, изотопных индикаторов и гель-хроматографии. Изучено влияние известки и навоза на накопление  $Zn$  и  $Cd$  в растениях, а также на трансформацию и миграцию некоторых их соединений в почве.

В современный период масштабы и разнообразие антропогенных нагрузок на агроландшафты Земли (и нативные экосистемы) весьма значительны, слабо контролируются и стремительно нарастают. Поэтому приоритетными являются почвенно-экологические задачи, связанные с изучением процессов трансформации разных техногенных продуктов и миграции мобильных форм токсикантов в конкретных условиях геохимического ландшафта.

В этой связи важное место занимают исследования биогеохимической растворимости техногенных соединений металлов, скорости трансформации, а также механизмов их миграции и закрепления почвой. Практический и теоретический интерес представляет изучение сорбции как уникального природного процесса, который определяет перераспределение катионов металлов между жидкой и твердой фазами генетических горизонтов почв.

---

<sup>1</sup> В работе принимали участие В. В. Демин и К. Ш. Ибрагимов, научные сотрудники кафедры применения изотопов и радиации в сельском хозяйстве ТСХА. Авторы признательны зав. кафедрой применения изотопов и радиации в сельском хозяйстве ТСХА проф. А. Д. Фокину за предоставленную возможность работать с радиоактивными изотопами.

<sup>2</sup> Символы химических элементов: при рассмотрении ионообменной сорбции, форм элементов, поглощения – выделения элементов растениями, мобилизации и т. д. использовали обозначения  $Cd^{2+}$ ,  $Pb^{2+}$ ; при общей характеристике явлений — обычные химические символы  $Cd$ ,  $Pb$ .

Данная информация интересна еще и потому, что миграция макро- и микроэлементов в пределах почвенного профиля конкретной экосистемы представляет собой сложный сорбционно-десорбционный процесс, в результате которого образуются различные формы (и агрегатные состояния) элементов в почвенных растворах, что и обуславливает их неоднозначную миграционную активность в почвах и элементарных геохимических ландшафтах [ЭГЛ, 21, 23,30].

Ведущая роль в миграции биогенных и биофильных элементов принадлежит биогеохимическому круговороту веществ в пределах конкретной экосистемы и геохимического ландшафта. Абиогенная миграция элементов (без участия живых организмов) в гумидных регионах Земли является непререкаемым звеном в биогеохимических циклах, а ее интенсивность и масштаб проявления зависят от химических свойств элементов, гранулометрического и гумусового состава почв, формы миграции веществ, положения экосистемы в ландшафте.

При натурной диагностике абиогенных потоков проводят: 1) расчет величины масштаба миграции (и градиента почвенных геохимических барьеров), 2) оценку средней линейной скорости миграции, 3) обоснование «абиогенного поля» миграции элемента, 4) диагностику коэффициентов мобилизации ( $K_{\text{моб}}$ ) и миграции ( $K_{\text{ми}}$ ) в геохимическом ландшафте [28].

По мнению И. М. Яшина [30], наиболее полная информация об абиогенных потоках может быть

получена на трех уровнях оценки функционирования и организации веществ: почвенном (профильном) — парцеллярном (экосистемном) — ландшафтном (в ЭГЛ).

Несмотря на имеющиеся данные о масштабе и формах миграции многообразных веществ в различных типах почв отмеченные выше положения экспериментально обоснованы недостаточно. Наряду с этим теоретические разработки отстают от современных почвенно-ландшафтных явлений, свидетельствующих об их стремительном и масштабном загрязнении экотоксикантами из различных источников. Фундаментальные положения, например теории динамики сорбции и хроматографии, разработанные для чистых сорбентов (и без конкуренции коллоидов, микроорганизмов...) не могут объяснить в полной мере природную специфику миграции веществ и дать обоснованный прогноз дальнего действия реальных мигрантов.

При моделировании миграционных процессов не всегда учитываются внешние (ландшафтно-геохимические) и внутренние (почвенные) факторы, которые и обуславливают весь спектр взаимодействий и механизмы элементарных реакций в миграционной среде (почвах и почвенном покрове).

Напомним, что внешние факторы миграции характеризуют реальную геохимическую обстановку ландшафта: своеобразные гидротермические условия местности и интенсивность водообмена, особенности функционирования экосистем и их развитие

(сукцессии) и другие. Именно эти факторы и определяют движущие силы трансформации и миграции веществ, которые опосредуются через внутренние факторы: своеобразие и скорость почвенных процессов (макро-, мезо- и микропроцессы), гумусовое состояние почв, гранулометрический состав, сложение почв и специфику их порового пространства. Например, в ландшафтах тайги, как это вытекает из экспериментальных исследований [9, 10, 24, 30], важнейшей движущей силой трансформационных превращений различных веществ выступают потоки водорастворимых органических веществ (ВОВ), которым присущи следующие особенности.

1. ВОВ выступают как непреходящая форма стадийной трансформации растительных остатков и почвенного гумуса.

2. ВОВ являются типичным продуктом функционирования групп живых организмов таежных экосистем и трансформации их органических остатков в условиях гумидного климата и крайнего дефицита в почвах (и породах) Са, Р, N и других элементов (избытка протонов) и неперемнным важнейшим показателем гидрохимической характеристики природных вод таежных ландшафтов.

3. ВОВ характеризуются большим разнообразием компонентного состава и многообразием свойств (кислотными, комплексобразующими, сорбционными, окислительно-восстановительными и др.). С одной стороны, это определяется наличием в составе ВОВ компонентов индивидуальной (фотосинтетической) и специ-

фической природы (фульвокислот), содержащих различные полярные функциональные группы, а с другой — их гетерогенным молекулярно-массовым составом (вследствие наличия как кислот, так и различных солей, в том числе и металлоорганических комплексов), уникальными коллоидно-химическими и комплексобразующими свойствами, в частности, дифильностью молекул.

4. Отмеченные особенности генезиса и природы ВОВ способствуют их активному участию в различных физико-химических реакциях взаимодействия с гидрофобными и гидрофильными соединениями почв, пород, кор выветривания, донных осадков и др. Причем продуктами подобного взаимодействия могут быть и биологически активные, а также миграционноспособные химические соединения типа устойчивых металлоорганических комплексов, влияющих на функции почв и живых организмов [5].

5. Своеобразие выявленных свойств и анализ экологических функций ВОВ позволяет констатировать, что с помощью данной группы веществ в экосистемах осуществляется устойчивая передача и обновление информации в цепи: фотосинтез — гумусообразование.

Среди экологических функций ВОВ наиболее полно изучены в интегрированном виде следующие: педогенные (например, активное участие компонентов ВОВ в гумусообразовании, аллелопатических взаимодействиях между группами живых организмов);

биогеохимические (обуславливающие специфику превращения и миграции химических элементов в таежных ландшафтах) и гидрохимические. Биогеохимические функции ВОВ отражают особенности многообразных трансформационных механизмов и, в частности, формирование водорастворимых соединений, играющих важную роль в миграции ТМ (в том числе и включение их в трофические цепи живых организмов). Данная функция включает экспериментальную диагностику коэффициента мобилизации ( $K_{\text{моб}}$ ) конкретного химического элемента в раствор из труднорастворимого химического соединения с целью более точного определения массы мигранта в конкретных почвах ландшафта<sup>3</sup> [4]. Мигрант вначале мобилизуется в раствор в реальной почвенной обстановке, а затем мигрирует с гравитационной влагой. Сведения о мобильных массах элементов (в частности, при использовании удобрений, мелиорантов, пестицидов) позволяют точнее понять их прямое участие в почвенных реакциях и процессах. Наряду с этим механизм мобилизации отражает особенности функционирования групп живых организмов: их аллелопатические и биохимические реакции адаптации к условиям среды.

Одним из эффективных и сравнительно простых приемов натурального изучения абиогенных потоков мигрантов является лизимет-

рический метод, в частности, его модифицированный вариант — метод сорбционных лизиметров [МСЛ, 16]. Разработанный почти 40 лет тому назад МСЛ совершенствуется и широко используется при решении генетических вопросов почвоведения в различных географических зонах и ландшафтах Земли [28].

Модификация МСЛ стала применяться сравнительно недавно [14] для оценки продуктов трансформации удобрений, мелиорантов и разных органогенных субстратов. С помощью данного метода А. Ю. Кудеяровой [17], например, изучено влияние полифосфатов на мобилизацию и перенос в почве ряда металлов и органического углерода. При этом охарактеризована роль органических лигандов в формировании мобильных металлоорганических комплексов различного состава.

Известно, что подобную группу химических соединений в различных типах почв изучали многие исследователи [2, 11, 14, 15, 25, 32, 36]. Так, по данным И. С. Кауричева с соавторами [16], в формировании и миграции в профиле почв железоорганических соединений активное участие принимают различные классы органических веществ: индивидуальные компоненты (полифенолы, органические кислоты, амино- и уреновые кислоты) и специфические группы гумусовых веществ — фульвокислоты, которые образуются

---

<sup>3</sup>  $K_{\text{моб}}$  — безразмерный параметр. Отражает соотношение масс любого химического элемента в жидкой и твердой фазах.  $K_{\text{моб}}$  удобен при простых расчетах массовой доли вещества: при  $K_{\text{моб}} = 0,003$  мобилизация составляет 300 мг, например ионов  $\text{Ca}^{2+}$ , из 100 г мелиоранта.

в нативных таежных экосистемах при внутрпочвенной нисходящей миграции ВОВ.

В условиях воздействия антропогенных геохимических факторов основной формой миграции микроэлементов, в частности  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Zn}$ , в бурых горно-лесных почвах является истинно-растворимая (80—99%), что связано с различными формами поступления микроэлементов в почвы и лизиметрические растворы. Причем 63—90% общего содержания металлов связано в органоминеральные комплексы; основанная роль в комплексообразовании принадлежит компонентам ВОВ с низкими молекулярными массами — от 500 до 1000 [1].

Анионы органических кислот, присутствующие в почвенном растворе, могут не только уменьшать растворимость тяжелых металлов, образуя с ними новые (вторичные) осадки, но и увеличивать ее, связывая часть их массы в растворимые комплексы [18]. Роль неорганических лигандов в комплексообразовании с тяжелыми металлами заметно проявляется только при высоких значениях  $\text{pH}$  (что имеет место в солонцах и засоленных почвах), когда начинают преобладать реакции образования достаточно прочных гидроксо- и иных комплексов тяжелых металлов [4].

ВОВ почв таежных ландшафтов (индивидуальные органические вещества), а также мобильные группы специфических ГК и ФК также увеличивают растворимость осадков тяжелых металлов вследствие комплексообразования и реакций протонирования

[3]. Причем большинство низкомолекулярных органических лигандов образует с тяжелыми металлами более прочные связи, чем неорганические анионы. ВОВ могут не только повышать мобильность металлов в почвах, но и понижать ее, что зависит от соотношения в комплексах ТМ:ВОВ и их молекулярных масс. Так, при взаимодействии катионов  $\text{Fe}^{3+}$  с отдельными фракциями фульвокислот (ММ = 330 – 740) растворимые комплексы  $\text{Fe}$ -ФК образуются при молярном соотношении  $\text{Fe}^{3+} : \langle \text{C} \rangle \text{ФК} = 0,9 - 1,5$  [25]. Более широкие отношения с тяжелыми металлами  $\text{Fe}^{3+} : \langle \text{C} \rangle \text{ФК}$  приводят к частичной коагуляции ФК (фракционированию группы ФК по ММ) и их совместному осаждению с ионами железа. Аналогичная картина наблюдалась при образовании комплексов  $\text{Cu}$  и  $\text{Pb}$  с гидрозолями почвенных гуминовых кислот (ТМ:ГК = 2:1) [36].

Особенности взаимодействия ФК природных вод с ионами металлов приведены в работах исследователей ГЕОХИ им. В. И. Вернадского [2]. В соответствии с характером взаимодействия этими авторами выделены 3 группы ионов металлов: 1 — негидролизующиеся ионы ( $\text{Ca}$ ,  $\text{Mg}$ ,  $\text{Na}$  и др.), образующие с ФК растворимые комплексные соединения в широком диапазоне  $\text{pH}$ ; 2 — легкогидролизующиеся ионы ( $\text{Al}$ ,  $\text{Cu}$ ,  $\text{Pb}$ ,  $\text{Fe}$  и др.), благодаря их комплексообразованию с ФК растворимость этих элементов, а следовательно, и миграционная способность возрастают на 2—3 порядка; растворимые комплексы

металлов образуются в результате реакции с ассоциированными формами ФК; 3 — ионы редкоземельных элементов образуют с ФК нерастворимые и растворимые комплексные соединения в зависимости от условий их образования. Взаимодействие ионов металлов с ФК сопровождается образованием ряда растворимых катионных, анионных и нейтральных комплексных соединений, а также нерастворимых форм. Характер образующихся соединений определяется прежде всего природой иона металла, степенью дисперсности ФК в растворе, значением рН раствора и рядом других факторов.

Известно, что с повышением рН устойчивость комплексов тяжелых металлов с гумусовыми кислотами увеличивается и, кроме того, с повышением щелочности среды уменьшается концентрация тяжелых металлов в растворе [36]. Последнее обстоятельство благоприятствует образованию растворимых моноядерных комплексов, так как сужается соотношение ГМ:углерод ВОВ<sup>4</sup>. При более низких значениях рН, когда концентрации тяжелых металлов в растворе возрастают на 2—4 порядка, не исключено осаждение их и наиболее неустойчивых высокомолекулярных масс органических веществ в виде малорастворимых полиядерных комплексов. Аналогичные эффекты наблюдались при изучении взаимодействия оксидов Zn и Pb с водным экстрактом из компостируемой люцерны: большая часть темноокрашенно-

го органического вещества сорбировалась на ZnO, оксид свинца в форме порошка (осадка) тоже способствовал уменьшению концентрации органического вещества, но в меньшей степени [32]. Подобные эффекты для ВОВ и ФК отмечены И. М. Яшиным [30] при изучении их сорбции порошком CaCO<sub>3</sub>.

Трансформация разных соединений тяжелых металлов, внесенных в инкубируемые почвы в виде водорастворимых солей, приводит к быстрому уменьшению их водорастворимых форм, количества которых затем остаются практически на некотором постоянном уровне в связи с установившемся равновесием. Cd сорбируется почвами преимущественно в обменной форме, небольшие его количества связаны с оксидами железа; Pb диагностируется в составе органического вещества, а Zn — с оксидами (гидрооксидами) железа [26].

Для комплексов, образованных гумусовыми кислотами почв подзолистого типа, экспериментально показано, что состав и свойства металлугумусовых соединений отличаются разнообразием и определяются природой гумусовых веществ, например, степенью конденсированности ядра, числом периферических цепочек, несущих функциональные группы, составом и реакционной способностью этих групп и т. д. [27]. Состав органоминеральных соединений определяет их свойства, растворимость, молекулярные массы, доступность биоте, формы

---

<sup>4</sup> ВОВ — термин более корректный, чем РОВ, так как прямо указывает на растворитель — H<sub>2</sub>O. Растворимые органические вещества (РОВ) могут быть и кислотные, и щелочные.

существования металлов в почвах и природных водах и многие другие их свойства.

Познание экосистем как сложных и динамичных объектов исследования, наличие большого количества почвенно-экологических процессов, различающихся по своей природе, направленности, уровню и скорости, ограничивают возможности их всестороннего изучения при невысоком технологическом уровне изысканий.

Таким образом, в специальной литературе (отечественной и зарубежной) имеется определенная информация о формах ТМ, движущих силах и специфике миграции в различных типах почв. Вместе с тем особенности трансформации продуктов техногенеза, содержащих подобные металлы, а также их биогеохимической миграции в агроландшафтах изучены недостаточно полно. Поэтому мы попытались оценить названные потоки в интегрированной форме, используя для этого сопряженные методы — радиоактивных индикаторов и сорбционных лизиметров.

### Объекты и методы

В модельно-полевом двухгодичном эксперименте изучали влияние органических веществ полуперепревшего навоза крупного рогатого скота и известкования на отдельные параметры (масштаб, интенсивность формы) абиотической (вынос с нисходящим потоком влаги) и биотической

(вынос с надземной фитомассой растений) миграции изотопно-меченых цинка и кадмия в почве с фоновым и повышенным (1-й уровень ПДК) содержанием этих элементов. Сделана попытка обобщенной оценки влияния этих процессов на баланс Zn и Cd в модельной агроэкосистеме, что важно для прогноза поведения токсикантов. При проведении исследований нами был использован метод сорбционных лизиметров (МСЛ), в частности, его модифицированный вариант [14].

В микрополево (2-годичном) опыте изучали влияние органических лигандов полуперепревшего навоза и традиционных приемов известкования на процессы абиотической и биогенной миграции ионов  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$ , меченных радиоактивными изотопами  $^{65}Zn$  и  $^{109}Cd$ , в дерново-подзолистой супесчаной почве Подмоскovie, отобранной в районе стационара ТСХА «Вербилки».

Некоторые химические параметры пахотного горизонта дерново-подзолистой супесчаной почвы следующие:

$pH_{H_2O}$  — 5,0;  $pH_{KCl}$  — 4,8; степень насыщенности основаниями — 30%; «С» — 0,8%;  $C_{1к}/C_{фк}$  — 0,71; емкость поглощения — 6 мг · экв/100 г;  $ZnO^5$  — 40 мг/кг;  $Zn^{2+}_{обм}$  — 10 мг/кг;  $CdO$  — 0,5 мг/кг;  $Cd^{2+}_{обм}$  — 0,05.

Использовали навоз подстилочный, полуперепревший: W — 75%,  $pH$  — 7,8,  $Zn^{2+}$  — 45 мг/кг,  $Cd^{2+}$  — 0,8 мг/кг.

<sup>5</sup> Атомно-абсорбционный метод определения цинка и кадмия: валовые формы в вытяжке с азотной кислотой (1:1), обменные формы в вытяжке с ацетатно-аммонийным буфером (pH 4,8) [19], используя стандартные растворы.

Опыт проводили в открытых вегетационных домиках на базе ЦОС ВИУА «Барыбино» (юго-запад Подмосковья). Повторность опыта 3-кратная. Семена овса высевали в почву, расположенную в верхней части СЛ (7 см). Затем в колонках шли влажные слои отмытого кварцевого песка (2 см), сорбента (активированного угля «БАУ», 4 см), вновь слой песка (2 см) и сорбента ( $Al_2O_3$ , 4 см) и, наконец, дренаж (слой чистого битого стекла (1,5 см) и слой кварцевого песка (3 см)) (рис. 1). В днищах жестких пластмассовых колонок имелись отверстия для свободной инфильтрации гравитационных вод. Сорбенты, используемые в опытах, как известно, широко применяются в СЛ при изучении масштаба и состава мигрируемых ВОВ и других веществ [12, 13, 23].

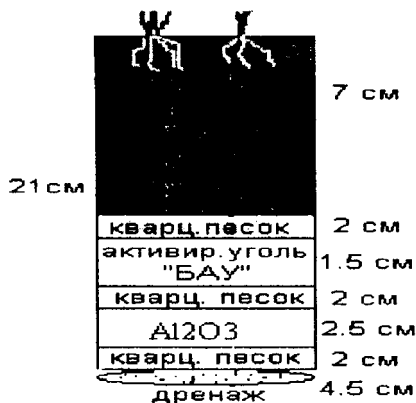


Рис. 1. Схема компоновки модифицированного сорбционного лизиметра с почвой и растениями овса в микрополевоом опыте.

Исходя из задач исследования, были заложены следующие варианты стационарного опыта.

**Серия А:** фоновое содержание ионов  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  — 1а — контроль (почва без удобрений и без мелиоранта); 2а — почва + навоз (из расчета 80 т/га); 3а — почва + + порошок извести ( $CaCO_3$ , из расчета 3 т/га); 4а — почва + навоз + порошок извести.

**Серия В:** почва с содержанием  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  на 1-м уровне ПДК ( $Zn^{2+}$  — 300 мг/кг, а  $Cd^{2+}$  — 3 мг/кг почвы) — 1в — почва без удобрения и без мелиоранта; 2в — почва + навоз; 3в — почва + порошок извести; 4в — почва + навоз + порошок извести.

Изотопно-меченые цинк и кадмий в почву вносили путем добавления водных растворов серно-кислого цинка и уксуснокислого кадмия в почву. Полученная почвенная суспензия хорошо перемешивалась и высушивалась. Затем почву компостировали при влажности 60—70% от ППВ в течение 3 нед. В случае исследования поведения  $Zn$  и  $Cd$  в почве с их фоновым содержанием в почву вносили индикаторные количества меченых элементов, которые не могли изменить исходное равновесное распределение различных почвенных форм цинка и кадмия. Для вариантов опыта с повышенным содержанием в почве тяжелых металлов (ТМ) изотопы  $^{65}Zn$  и  $^{109}Cd$  вносили с дополнительной массой носителя в виде легко растворимых солей (хлоридов цинка и кадмия) из расчета 300 мг  $Zn^{2+}$  и 3 мг  $Cd^{2+}$  на 1 кг почвы СЛ. Использование двойной метки позволило существенно сократить объем выполняемых работ и увеличить выход информации с каждой аналитической операции.



Известь добавляли из расчета 3 т/га в виде химически чистого порошка  $\text{CaCO}_3$ , хорошо перемешивая с почвой, полуперепревший навоз КРС — из расчета 80 т/га (при влажности 75%) на всю массу почвы.

Зеленую массу овса (5 растений на сосуд) выращивали до стадии цветения — молочной спелости. После этого надземную биомассу срезали, высушивали и определяли общую и удельную радиоактивность.

Радиометрические измерения проводили на гамма-счетчике LKB 1282 «Compu Gamma» кафедры применения изотопов и радиации в сельском хозяйстве. Радиометрические данные о миграции  $\text{Cd}^{2+}$  пересчитывали с учетом эффекта самопоглощения излучения  $^{109}\text{Cd}$  в образцах сорбентов [22].

После одно- и двухгодичных сроков наблюдений СЛ демонтировали, сорбенты высушивали при температуре 35° С. Экстракцию ВОВ и иных продуктов сорбентов осуществляли 1М  $\text{NH}_4\text{OH}$ . Аликвоты экстрактов после упаривания (1 мл) в последующем фракционировали на системе гелей Sephadex G-10 и G-50. Колонка с G-10-1,6 · 20 см, элюент — вода, детектор — UVICORD, длина волны сканирования — 280 нм, линейная скорость потока — 25 мл · час<sup>-1</sup> · см<sup>-1</sup>. Колонка с G-50 — 1,6 · 40 см, остальные параметры те же. Диагностику молекулярных масс (ММ) ВОВ и определение в них металлов проводили исходя из рекомендаций [7, 8].

Показано, что одновременное присутствие в супесчаной почве ионов ТМ на 1-м уровне ПДК ( $\text{Zn}$  — 300 мг/кг) не оказывает негативного фитотоксичного влияния на развитие растений овса. Напротив, в варианте 2в (с одним навозом) отмечалось увеличение урожайности (в 1,5 — 1,8 раза) в сравнении с контролем.

Важным показателем при контроле экотоксикологического состояния агроэкосистемы (при ее мониторинге) является концентрация поллютанта в растениеводческой продукции. На рис. 2 отражен масштаб вовлечения  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  в биогенный поток<sup>6</sup>. Анализ полученных результатов показывает, что известкование почвы значительно уменьшило накопление мобильных форм ТМ в вегетативной и генеративной частях растений. При этом органические вещества навоза стимулировали мобилизацию ионов  $\text{Zn}^{2+}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  в раствор и их поглощение растениями овса, в частности в 1-й год опыта. Источником дополнительного поступления металлов в растения также могут быть соединения цинка и кадмия, связанные с органическим веществом удобрения и необменные труднодоступные почвенные формы металлов.

В работе А. Ю. Кудеяровой [17], например, установлен интересный факт, что под влиянием значительных масс внесенных полифосфатов в почве образуется

<sup>6</sup> Подобные исследования по микроэлементам проведены Б. А. Ягодиным [29] в вегетационных опытах, но он не изучал баланс тяжелых металлов, особенности трансформационных процессов и формы миграции ТМ.

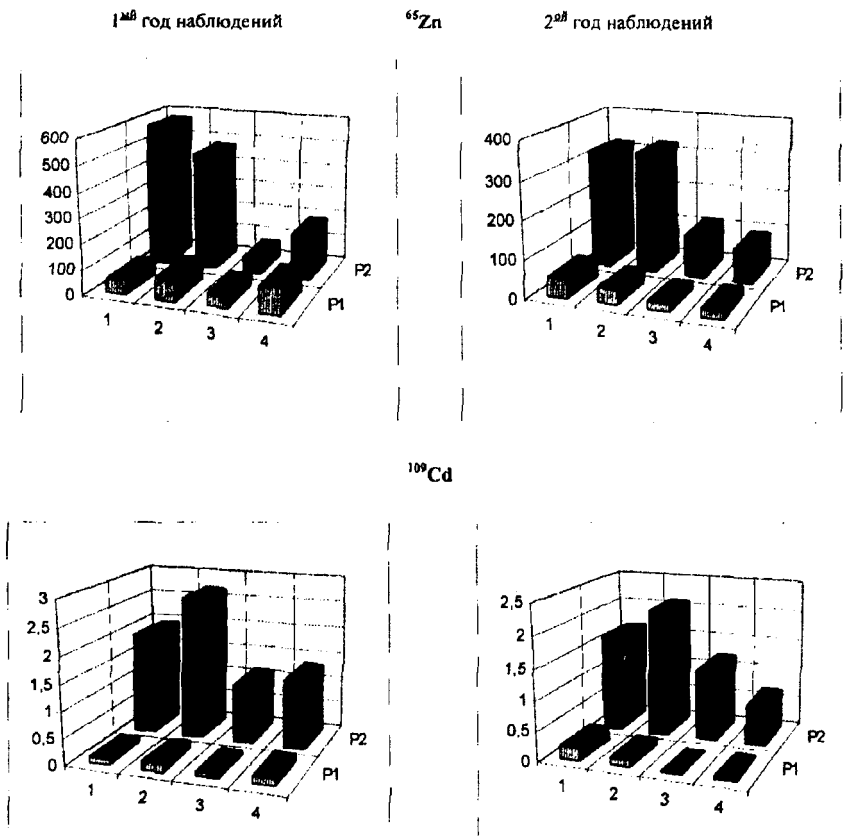


Рис. 2. Масштаб включения  $^{65}\text{Zn}$  и  $\text{Cd}^{2+}$  в биогенный поток растений овса, мг/кг воздушно-сухой фитомассы. P1 — фон; P2 — ПДК.

1 — контроль, 2 — почва + навоз, 3 — почва + известь, 4 — почва + навоз + известь

заметно больше миграционно способных металлоорганических комплексов. При этом отмечается интенсивная мобилизация в раствор подвижных групп гумусовых веществ, которые имеют почвенное происхождение. Отмечено также, что вымыванию в основном подвергался углерод мобильного гумуса, связанный с кальцием, магнием и цинком.

На загрязненных ТМ неизвесткованных почвах вклад цинка и кадмия, содержащихся в навозе, в общий фонд доступных форм экотоксичных металлов незначителен и составляет 5—6%. Накопление металлов в растениях в этом случае будет зависеть от трансформации их малоподвижных соединений в почвах тайги с участием процессов глее-, подзоло- и гумусообразования,

а также от биохимических реакций, протекающих в самом растении (цикл Кребса, пентозофосфатный цикл).

Применение навоза на специально загрязненной тяжелыми металлами почве значительно увеличило биогенное накопление кадмия в надземной фитомассе. Напротив, для цинка наблюдалась обратная корреляция. Вероятно, это явление связано с более высокой подвижностью и специфической биогенной аккумуляцией кадмия при активной мобилизации его в почвенный раствор органическими веществами навоза и в некоторой степени с проявлением антагонизма изучаемых металлов при поступлении в растения овса.

Совместное внесение известия и навоза (вариант 4б) снизило опасные концентрации ТМ в растениях в 2—4 раза в сравнении с контролем (серия В), хотя для  $Cd^{2+}$  они остались все же на уровне ПДК. В отношении  $Zn^{2+}$  зеленая масса овса оказалась экологически безопасной и пригодной для скармливания животным.

В специальных лабораторных модельных экспериментах с дерново-подзолистой супесчаной почвой, содержащей  $Zn^{2+}$  в пределах 1-го уровня ПДК, установлена активная мобилизация ионов цинка органическими лигандами, находящимися в водной вытяжке из аналогичной почвы. Она составила порядка 6% ( $K_{mob}$ , см. сноску 3) от исходной радиоактивности  $^{65}Zn$ , внесенного в почву. ВОВ перепревшего навоза были менее эффективными экстрагентами в отношении  $Zn^{2+}$ ; в то же время ионы  $Cd^{2+}$  в подобных опытах мобилизовались в раствор более интенсивно. Однако при действии нерастворимой (коллоидно-дисперсной) фракции навоза концентрация кадмия (после контакта с ней) значительно снижалась, что наглядно показывают коэффициенты распределения  $^{109}Cd$  и  $^{65}Zn$  в системах почва — раствор, органическое удобрение — раствор, показанных на рис. 3<sup>7</sup>.

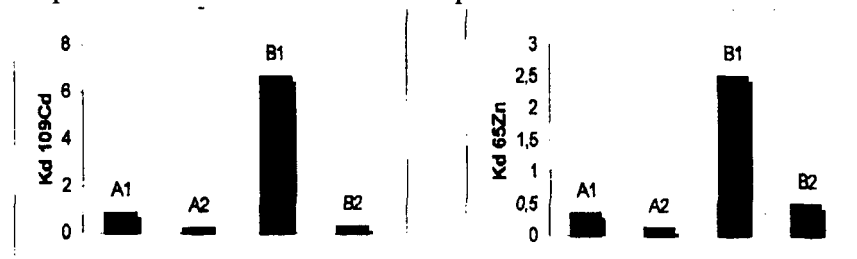


Рис. 3. Коэффициенты распределения  $^{109}Cd$  и  $^{65}Zn$  в системах почва — раствор, органическое удобрение — раствор. А — водный экстракт из почвы, меченный  $^{109}Cd$  и  $^{65}Zn$ , В — водный экстракт из органического удобрения, меченный  $^{109}Cd$  и  $^{65}Zn$ .

1 — дерново-подзолистая супесчаная почва, 2 — органическое удобрение (навоз).

<sup>7</sup>  $K_{расп}$  (Kd) — это отношение удельных активностей  $^{65}Zn$  и  $^{109}Cd$  раствора (почва, органическое удобрение) и сорбента.

Следовательно, наблюдается двойственное влияние органических веществ навоза на поведение в почве цинка и кадмия. С одной стороны, обогащение почвенного раствора органическими компонентами навоза увеличивает подвижность металлов, а с другой — наличие нерастворимой фракции навоза может приводить к некоторому временному закреплению тяжелых металлов, в частности, кадмия в твердой матрице почвы (пока данные осадки не будут разрушены микрофлорой).

Низкомолекулярные органические вещества навоза влияют не только на поступление ионов  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  в растения, но и на характер их абιοгенной миграции в почве. Эти процессы изучались нами комплексно: с помощью МСЛ и гель-хроматографии. Установлено, что миграционные формы ВОВ и мобильные фракции гумусовых веществ слабо поглощаются супесчаной почвой. Однако они количественно сорбируются целевыми поглотителями — активированным углем и  $Al_2O_3$  в СЛ.

При этом четких и достоверных различий по составу мобильных фракций ВОВ между вариантами опыта не выявлено. Наиболее существенные различия молекулярно-массового состава ВОВ наблюдались между 1-м и 2-м сроками десорбции ВОВ с активированного угля. По-видимому, заметное возрастание величин ММ фракций ВОВ во 2-й срок опыта связано с сорбционно-каталитическим эффектом при участии мобилизованных в раствор ионов металлов [9]. В частности, показано, что ионы металлов (на-

пример,  $Fe^{3+}$ ) могут мобилизоваться из твердой фазы почвы, гидрогеля гидроксида железа, высокозольного угля и в слабощелочном интервале рН способствовать увеличению ММ фракций ВОВ. Не исключено, что подобный эффект наблюдался и в нашем опыте при использовании высокозольного активированного угля «БАУ». Таким образом, новообразование во 2-й срок опыта гетерогенных фракций ВОВ с более высокими ММ 6500, 7800 и 9200 в сравнении с 1-м годом связано, очевидно, не с их миграцией в слое почвы, а с формированием в зоне сорбции — на высокозольном активированном угле за счет комплексообразования. Данный факт заслуживает внимания и требует дальнейшего изучения.

С помощью системной гель-хроматографии изучены миграционные формы ТМ-ионов  $^{65}Zn^{2+}$  и  $^{109}Cd^{2+}$ , которые регистрировали в колонках с гелем G-10 и G-50 радиометрически. Установлено, что данные ионы мигрируют в супесчаной почве в различных формах, в том числе и в виде устойчивых водорастворимых металлоорганических комплексов, на долю которых (по вариантам опыта) приходится: для  $^{65}Zn^{2+}$  — 28—53% и  $^{109}Cd^{2+}$  — 37—77% исходной радиоактивности проб. При фракционировании ВОВ и их производных на геле сефадекса G-10 ионы  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  выходят из хроматографической колонки со свободным объемом ( $V_0$ ) — пиком углерода фракций ВОВ, которые затем хроматографировали на геле G-50.

## Выводы

1. Одновременное присутствие в супесчаной почве ионов ТМ на 1-м уровне ПДК ( $Zn$  — 300 мг/кг и  $Cd$  — 3 мг/кг) не оказывает негативного фитотоксичного влияния на развитие растений овса.

2. Известкование почвы значительно уменьшает биогенное накопление мобильных форм ТМ в вегетативной и генеративной частях растений.

3. Органические вещества навоза крупного рогатого скота увеличивали масштаб мобилизации ионов  $Zn^{2+}$  и  $Cd^{2+}$  в раствор и их поглощение растениями овса, в частности в 1-й год опыта. Применение навоза на кислой и специально загрязненной тяжелыми металлами почве заметно увеличило биогенное накопление кадмия в надземной фитомассе. Для цинка наблюдалась обратная корреляция. Вероятно, это явление связано, в известной мере, с проявлением антагонизма изучаемых металлов при поступлении в растения овса.

4. При совместном внесении известки и навоза (вариант 4в) снизились опасные концентрации ТМ в растениях в 2—4 раза в сравнении с контролем (серия В), хотя для  $Cd^{2+}$  они остались все же на уровне ПДК. В отношении  $Zn^{2+}$  зеленая масса овса оказалась экологически безопасной и пригодной для скармливания животным.

5. Под влиянием водорастворимых органических веществ навоза увеличивается переход кадмия в раствор в почвах с содержанием металла на уровне фона и на 1-м уровне ПДК. Присутствие коллоидной фракции навоза

временно снижает содержание мобильных форм кадмия в растворе.

6. Под влиянием растворимых органических веществ навоза уменьшается переход цинка в раствор в почвах с содержанием металла на уровне фона. Присутствие коллоидно-дисперсной фракции навоза еще больше снижает содержание металла в растворе. В почве с содержанием цинка на 1-м уровне ПДК органические вещества навоза не оказывали влияния на переход металла в раствор.

7. Изучение выделенных из сорбента органоминеральных форм ТМ, мигрировавших в модельной массе почвы, показало, что основная часть их представлена веществами с ММ менее 10000. Отмечено, что если в 1-й год с гравитационной влагой мигрировали главным образом органические соединения с ММ менее 3000, то во 2-й год наблюдений были диагностированы компоненты в составе ВОВ с ММ около 10000. Возможно, это связано с сорбционно-каталитическим эффектом при участии мобилизованных в раствор ионов металлов и перегруппировкой исходных структурных фрагментов ВОВ в новые более термодинамически устойчивые формы органических веществ — металлоорганические соединения — прототипы нативных ФК и гуминоподобных соединений.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Аржанова В.С., Елпатьевский П.В. Миграция микроэлементов в бурых горно-лесных почвах. — Почвоведение, 1979, № 11,

с. 51—60. — 2. *Варшал Г. М., Кошечева И. Я., Сироткина И. С. и др.* Изучение органических веществ в поверхностных водах и их взаимодействие с ионами металлов. — *Геохимия*, 1979, № 9, с. 598—607. — 3. *Воробьева Л. А., Рудакова Т. А.* Об уровне концентраций некоторых химических элементов в природных водных растворах. — *Почвоведение*, 1980, № 3, с. 50—58. — 4. *Горбатов В. С.* Устойчивость и трансформация оксидов тяжелых металлов (Zn, Pb, Cd) в почвах. — *Почвоведение*, 1988, № 1, с. 35—43. — 5. *Добровольский Г. В., Никитин Е. Д.* Экологические функции почвы. М.: Изд-во МГУ, 1986. — 6. *Еременко В. Д.* Формы нахождения тяжелых металлов в некоторых природных водах. — *Гидрохимические материалы*, т. 34, 1964. — 7. *Карпунин А. И.* Применение гелевой хроматографии в почвенных исследованиях. М., ТСХА, 1984. — 8. *Карпунин А. И.* Комплексные соединения органического вещества почв с ионами металлов. Докт. дис. — М., 1986. — 9. *Карпунин А. И., Яшин И. М., Черников В. А.* Формирование и миграция комплексов водорастворимых органических веществ с ионами тяжелых металлов. — *Изв. ТСХА*, 1993, вып. 2, с. 107—126. — 10. *Кауричев И. С., Ганжара Г. Ф., Комарцева Л. Г.* Роль водорастворимых органических веществ в формировании гумусового горизонта дерново-подзолистых почв. Сб.: *Современные почвенные процессы*. М.: Наука, 1974, с. 74—85. — 11. *Кауричев И. С., Ноздрунова Е. М.* Учет миграции некоторых соединений в почве с помощью лизиметрических

хроматографических колонок. — *Почвоведение*, 1960, № 12, с. 30—35. — 12. *Кауричев И. С., Яшин И. М.* Адсорбция некоторых соединений почвы различными сорбентами. — *Докл. ТСХА*, 1972, вып. 183, с. 11—15. — 13. *Кауричев И. С., Яшин И. М.* Теоретическое обоснование метода лизиметрических хроматографических колонок. — *Изв. ТСХА*, 1973, вып. 3, с. 89—98. — 14. *Кауричев И. С., Яшин И. М.* Образование водорастворимых органических веществ как стадия превращения растительных остатков. — *Изв. ТСХА*, 1989, вып. 1, с. 47—57. — 15. *Кауричев И. С., Яшин И. М., Кашианский А. Д.* Применение метода лизиметрических хроматографических колонок в почвенных исследованиях. Методы стационарного изучения почв. М.: Наука, 1977, т. 2, с. 167—198. — 16. *Кауричев И. С., Яшин И. М., Черников В. А.* Теория и практика метода сорбционных лизиметров в экологических исследованиях. М.: Изд-во МСХА, 1996. — 17. *Кудеярова А. Ю.* Использование сорбционных лизиметров для изучения влияния фосфатов на перенос в почве металлов и органического углерода. — *Тез. докл.* М.: МГУ, 1998, с. 101—104. — 18. *Лурье А. А.* Хроматографические материалы (справ.). М.: Химия, 1978. — 19. *Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных угодий и продукции растениеводства*. М.: ЦИНАО, 1992. — 20. *Орлова Л. П., Синани Т. И.* Концентрирование кадмия, меди, свинца и цинка с органическими соосадителями при анализе природных вод. —

Почвоведение, 1982, № 10, с. 142—147. — 21. *Перельман А. И.* Геохимия ландшафта. М.: Изд-во МГУ, 1975. — 22. *Рачинский В. В.* Курс основ атомной техники в сельском хозяйстве. М.: Атомиздат., 1981. — 23. *Фокин А. Д.* Динамическая характеристика гумусового профиля почвы. — Изв. ТСХА, 1975, вып. 4, с. 80—88. — 24. *Фокин А. Д.* Почва, биосфера и жизнь на Земле. М.: Наука, 1986, с. 32—56. — 25. *Фокин А. Д., Карпухин А. И.* Исследование состава комплексных соединений фульвокислот с железом. — Изв. ТСХА, 1972, вып. 1, с. 132—136. — 26. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почве. М.: Изд-во МГУ, 1985. — 27. *Черников В. А.* Диагностика гумусового состояния почв по показателям структурного состава и физико-химическим свойствам. — Докт. дисс. М., 1984. — 28. *Шишов Л. Л., Кауричев И. С., Бояшиаков В. А. и др.* Лизиметры в поч-

венных исследованиях. М.: Почв. ин-т им. В. В. Докучаева, 1998. — 29. *Ягодин Б. А.* Агрогеохимия и мониторинг состояния окружающей среды. — Изв. ТСХА, 1990, вып. 5, с. 113—118. — 30. *Яшин И. М.* Водорастворимые органические вещества почв таежной зоны и их экологические функции. Докт. дисс. ТСХА. М. 1993. — 31. *Яшин И. М., Кауричев И. С., Черников В. А.* Экологические аспекты гумусообразования. — Изв. ТСХА, 1996, вып. 110—129. — 32. *Bloomfield C., Kelso W. I., Pruden G. J.* Soil Sci. 1976, vol. 27, № 1, p. 16—31. — 33. *Buchauer M. J.* Environmental Sci. and Technol., 1973, vol. 7, № 2. — 34. *Desai M. V., Matew E., Gahguli A. K.* Mar. Biol. Assoc. India, vol. 14, № 1. РЖ География, 1975, вып. 4. — 35. *Djuric D., Novak L.* Environmental Health, 1971, vol. 23, № 4. — 36. *Stevenson F. J.* Soil Sci, 1977, vol. 123, № 1, p. 10—17.

Статья поступила 29 апреля  
1999 г.

## SUMMARY

Results of investigating biotic and abiotic migration of  $Zn^{2+}$  and  $Cd^{2+}$  ions in soddy-podzolic soil which is specially polluted with salts Zn (300 mg/kg) and Cd (3 mg/kg), where oats is grown using sorption lysimeters, isotopic indicators and gel-chromatography are presented. The effect of lime and manure on accumulation of Zn and Cd in plants, as well as on transformation and migration of some of their compounds in the soil has been studied. It has been found that lime reduces biogenic accumulation of Zn and Cd in oats, and organic substances of manure favour accumulation of Zn and decrease absorption of Cd. Combined application of lime and manure reduced 2—4 times concentration of heavy metals in plants. Under the effect of soluble organic substances in manure transition of cadmium from salts into solution increased and mobilization of zinc decreased. It has also been noted that if in the first year of the experiment organic compounds migrated mainly from molecular mass (MM) less than 3000, in the second year in water-soluble organic substances (MM about 10000) there appeared high-molecular fraction as a result of complex formation and reactions of association.