Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«САНКТ-ПЕТЕРБУРГСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ АГРАРНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Ефремова Марина Анатольевна

РОЛЬ КАЛИЙНЫХ УДОБРЕНИЙ В РАСПРЕДЕЛЕНИИ РАДИОЦЕЗИЯ И ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СИСТЕМЕ ТОРФЯНАЯ НИЗИННАЯ ПОЧВА – ЗЛАКОВЫЕ КУЛЬТУРЫ

Специальность 4.1.3 Агрохимия, агропочвоведение, защита
и карантин растений

ДИССЕРТАЦИЯ
на соискание ученой степени доктора
биологических наук

Научный консультант:
доктор технических наук, профессор
В.М. Буре

Санкт-Петербург 2026

ОГЛАВЛЕНИЕ

	ВВЕДЕНИЕ	5
Глава 1	Влияние поглотительной способности торфяной почвы на поведение радиоцезия и тяжелых металлов в системе почва-растение (обзор литературы)	17
1.1	Поглотительная способность торфяной почвы	18
1.2	Поведение металлов в торфяной почве	44
1.2.1	Калий	44
1.2.2	Радиоцезий	52
1.2.3	Тяжелые металлы (Zn, Cd, Cu, Ni)	61
1.3	Накопление металлов растениями из почвы	85
Глава 2	Объекты и методы исследований	102
2.1	Накопление ^{137}Cs костром безостым из торфяной низинной почвы при возрастающих дозах калийных и азотных удобрений	103
2.2	Накопление ^{134}Cs тимофеевкой луговой из торфяных низинных почв с разными физико-химическими характеристиками	108
2.3	Динамика актуальной кислотности торфяной низинной почвы при изменении дозы калийного удобрения	110
2.4	Влияние Ca/K отношения в торфяной низинной почве на накопление ^{134}Cs тимофеевкой луговой в онтогенезе	110
2.5	Изменение физико-химических свойств торфяной низинной почвы, распределения в ней ^{137}Cs и Cd и накопления их пшеницей при увеличении содержания калия в почве	112
2.6	Влияние доли органического вещества в почвенном субстрате на накопление ^{137}Cs и Cd растениями	114
2.7	Влияние калия на накопление тяжелых металлов злаковыми культурами из торфяной низинной почвы	116
2.7.1	Влияние калия на накопление тяжелых металлов овсом из низкозольной торфяной почвы	116
2.7.2	Взаимодействие калия и тяжелых металлов в системе торфяная низинная почва – овес при изменении зольности и химического состава почв	117
2.8	Динамика накопления макроэлементов питания растений и Cd злаковыми культурами из почв разного генезиса	119
2.9	Моделирование накопления химических элементов растениями из почвы	124
2.9.1	Сорбционная модель взаимодействия химических элементов в системе почва-растение	124
2.9.2	Динамическая модель накопления химических элементов растениями из почвы	131

Глава 3 Влияние калийных удобрений на поведение радиоактивных изотопов цезия в системе почва-растение (результаты исследований) 133
3.1 Влияние калийных и азотных удобрений на накопление ^{137}Cs костром безостым (*Bromus inermis* L.) в условиях полевого опыта 135
3.1.1 Урожайность растений в полевом опыте 135
3.1.2 Распределение ^{137}Cs в торфяной низинной почве 143
3.1.3 Накопление ^{137}Cs костром безостым 148
3.1.4 Математическая обработка данных эксперимента в рамках равновесной модели 156
3.2 Накопление ^{134}Cs тимофеевкой луговой в зависимости от физико-химических свойств торфяной низинной почвы при увеличении дозы калийного удобрения 169
3.3 Динамика актуальной кислотности торфяной низинной почвы в условиях применения калийного удобрения 175
3.4 Влияние Ca/K отношения в торфяной низинной почве на накопление ^{134}Cs тимофеевкой луговой 182
3.4.1 Изменение содержания подвижного калия и обменного кальция в торфяной низинной почве в период роста растений 182
3.4.2 Накопление ^{134}Cs тимофеевкой из торфяной низинной почвы 204
3.5 Изменение физико-химических свойств торфяной низинной почвы и распределения в ней ^{137}Cs и Cd при увеличении содержания калия в почве 208
3.5.1 Радиоцезий в почве 208
3.5.2 Радиоцезий в растениях 219
3.5.3 Кадмий в системах почва-лизиметрические воды и почва-растения 228
3.5.4 Время нахождения ^{137}Cs и Cd в торфяной низинной почве 230
3.5.5 Влияние доли органического вещества в почвенном субстрате на накопление ^{137}Cs и Cd растениями 233
Заключение к главе 3 240
Глава 4 Взаимодействие калия и тяжелых металлов в системе торфяная почва-растение (результаты исследований) 249
4.1 Влияние калия на накопление тяжелых металлов овсом из низкозольной торфяной низинной почвы 250
4.2 Взаимодействие калия и тяжелых металлов в торфяных низинных торфяных почвах с разными физико-химическими свойствами 264
Заключение к главе 4 282
Глава 5 Динамика накопления химических элементов сельскохозяйственными культурами семейства Злаковые (*Gramineae*)

	из почвы при внесении калийных удобрений (результаты исследований)	285
5.1	Накопление ^{134}Cs тимофеевкой луговой в период онтогенеза	286
5.2	Динамика накопления Cd и макроэлементов питания растений (K, N, P) пшеницей из почв разных типов	290
5.3	Взаимодействие калия и кадмия при накоплении пшеницей из почв разных типов в течение вегетационного периода	300
5.4	Показатели динамики роста злаковых культур и выноса растениями Cd из техногенного минерального почвогрунта	306
	Заключение к главе 5	310
	ЗАКЛЮЧЕНИЕ	312
	ВЫВОДЫ	315
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ	319
	ПРИЛОЖЕНИЯ	381

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность темы исследования. Радиоактивные изотопы и тяжелые металлы являются приоритетными загрязнителями окружающей среды. Повышенное содержание этих токсикантов в почве обусловливает увеличение их концентрации в растениях и в пищевой цепи в целом. Для производства безопасной сельскохозяйственной продукции, кормов для животных и продуктов питания человека, в условиях техногенного загрязнения территорий необходимо выявлять факторы, определяющие поведение тяжелых металлов и радионуклидов в системе почва-растение. Накопление экотоксикантов растениями в большой степени зависит от типа почвы [23, 43, 218, 310, 345, 511].

Значительную долю территории Российской Федерации, занимают оторфованные земли – 21,6%, или 3,69 млн км^2 [66]. На болотные почвы с мощностью торфа более 30 см приходится 1,39 млн км^2, или 8,1%. Наибольшая их часть располагается в Западно-Сибирском, Северо-Западном и Дальневосточном экономических районах, где процесс заболачивания прогрессирует [162, 165].

В производстве сельскохозяйственной продукции широко используются осушенные и освоенные торфяные низинные почвы, профиль которых на 80-90% сложен органическим веществом различной степени гумификации, при этом содержание общего углерода в этих почвах составляет 44-56% [126], что резко отличает их от минеральных почв. В настоящее время площадь этих почв по разным оценкам в Российской Федерации составляет 1,5 млн га [358].

В полевых условиях результаты осушения торфяных низинных почв, с одной стороны, выражаются в росте эффективного плодородия за счет улучшения физических-и водно-физических свойств аэрируемого слоя почвы, повышения её биохимической активности в условиях усиления микробиологической деятельности, увеличения содержания подвижных форм основных элементов питания растений; с другой стороны, – в снижении запасов

органического вещества в почве, уменьшении мощности торфяной залежи, «срабатывании» торфяников [40, 255, 316].

Как показали исследования, проведенные сотрудниками кафедры почвоведения и агрохимии СПбГАУ на мелиорированных старопахотных торфяных низинных почвах Кировской лугово-болотной станции, в северо-восточной части европейской территории России, органогенные агроэкосистемы хорошо сохраняются при использовании научно обоснованных севооборотов. Так, при значительной площади посевов многолетних трав, около 80% в севообороте, в почвах формируется мощная дернина и замедляются процессы минерализации торфа [341, 359, 360]. Остальная площадь отводится под возделывание зерновых и пропашных культур.

Важнейшим недостатком торфяной низинной почвы, с точки зрения минерального питания растений, является низкое содержание в ней фосфора и очень низкое – калия (0,03-0,2%). Поэтому без применения фосфорных и особенно калийных удобрений невозможно получать сколько-нибудь значимые урожаи сельскохозяйственных культур. Азотные удобрения на торфяных низинных освоенных почвах применяют с учетом почвенно-климатической зоны [358].

При применении минеральных удобрений и мелиорантов на торфяной низинной почве изменение концентрации макроэлементов в почве тесно связано с перераспределением тяжелых металлов и искусственных радионуклидов в системе почва-растение [44, 84, 128, 134, 428]. На загрязненных радиоактивным цезием торфяных почвах недостаток калия не только ограничивает рост и развитие растений, но и создает обстановку для миграции радионуклида по пищевым цепям [134, 312, 434]. Даже через десятки лет после аварии на Чернобыльской АЭС на торфяных почвах с опасным уровнем загрязнения ^{137}Cs (более 185 кБк/м^2) нельзя было гарантированно получать растительные корма для животных, удовлетворяющие гигиеническим требованиям [275, 308].

Степень изученности темы. В связи с опасностью радиоактивного загрязнения сельскохозяйственной продукции проблема взаимодействия калия и радиоцезия в системе почва-растение широко изучалась, были выработаны практические рекомендации по применению калийных удобрений, являющиеся важной составной частью мероприятий по ликвидации последствий радиационных аварий на сельскохозяйственных территориях [11, 13, 45, 196, 287, 310]. Однако использование калийных удобрений на торфяных почвах не дает однозначных результатов по уменьшению биологической доступности ^{137}Cs, известны примеры увеличения накопления радиоцезия растениями из этих почв при внесении калия [312]. В литературе отмечается наличие разных механизмов закрепления радиоактивного цезия в органогенных и минеральных почвах, причем на минеральных почвах они изучены детально [23, 186, 312, 390, 516], а на торфяных почвах нет полного понимания процессов, протекающих в системе: твердая фаза почвы – почвенный раствор – корень растения.

Переход тяжелых металлов из торфяной почвы в растения чаще всего имеет положительную корреляцию между дозой калийных удобрений и содержанием металлов в растениях [86, 136, 138, 323].

Взаимодействие между калием, с одной стороны, и радиоцезием или тяжелыми металлами, с другой стороны, в системе почва-растение может быть описано математически, с применением интерпретируемых моделей [32, 59, 347, 403, 514]. Стационарная (сорбционная) и динамическая модели, представленные в работах В.Ф. Дричко [99, 102, 103, 107, 108], позволяют трактовать причинно-следственные связи, определяющие поведение радионуклидов и тяжелых металлов в системе почва-растение при изменении концентрации макроэлементов.

Цель работы – определить механизмы взаимодействия калия с радиоактивным цезием и тяжелыми металлами (кадмий, цинк, медь, никель) в системе мелиорированная торфяная низинная почва-злаковые культуры для регулирования накопления неорганических токсикантов растениями.

Задачи исследований:

1) исследовать влияние поверхностного внесения калийных и азотных удобрений на параметры накопления ^{137}Cs многолетними злаковыми травами из торфяной низинной почвы: содержание радионуклида в растениях, коэффициенты накопления и вынос травами;

2) изучить влияние возрастающих доз калийного удобрения на распределение радиоактивного цезия в системе торфяная низинная почва-злаковые культуры с учетом зольности, кислотности почвы и содержания в ней подвижного калия;

3) определить влияние калийных удобрений на изменение концентрации ионов водорода в почвенном растворе, содержание обменного кальция, подвижного калия, Ca/K–отношение в торфяной низинной почве;

4) оценить влияние Ca/K–отношения в почве на накопление радиоактивного цезия в злаковых культурах;

5) изучить изменение водоудерживающей способности торфяной почвы и состава фильтрующихся вод при увеличении дозы калийного удобрения;

6) сравнить экологические периоды полунахождения ^{137}Cs и Cd в корнеобитаемом слое торфяной низинной почвы, определить эффективный период полунахождения ^{137}Cs, учитывающий радиоактивный распад изотопа;

7) определить взаимосвязь между дозой калийного удобрения, коэффициентами распределения Cd, Zn, Cu, Ni в торфяной низинной почве и коэффициентами их накопления в злаковой культуре;

8) сравнить показатели динамики выноса калия, радиоцезия и кадмия злаковыми культурами из торфяной низинной почвы, дерново-подзолистой почвы и минерального техногенного почвогрунта с контрастными физико-химическими свойствами;

9) определить периоды роста и развития пшеницы, в течение которых взаимодействие между калием и кадмием в системе почва-растение проявляется максимально.

Научная новизна работы. Впервые установлено, что эффективность конкурентного взаимодействия калия и радиоцезия при их накоплении злаковыми культурами из торфяной низинной почвы изменяется на двух диапазонах доз калийных удобрений. Так, при поверхностном внесении калийного удобрения под костер безостый (*Bromus inermis* L.) в дозах более180 кг K_2O /га выявлено в 6-76 раз более эффективное снижение коэффициентов накопления ^{137}Cs в растениях под действием макроэлемента. При равномерном перемешивании удобрений в корнеобитаемом слое почвы эффективность конкурентного взаимодействия в паре калий-радиоцезий возрастает в 4 раза на торфяной почве с нормальной зольностью, в 21 раз – на высокозольной почве при повышении содержания подвижного калия в почве свыше 4–18 ммоль(экв)K^+/кг (в зависимости от физико-химических свойств почвы).

Показана возможность достоверного снижения содержания ^{137}Cs в костре безостом при поверхностном внесении аммиачной селитры в торфяную низинную почву в дозах более 240 кг д.в./га.

Впервые установлена экспоненциальная зависимость между коэффициентом накопления ^{134}Cs в растениях и отношением концентраций обменного кальция и подвижного калия в торфяной почве. При увеличении Ca/K–отношения на 1,6 единицы коэффициент накопления радионуклида возрастает в 2 раза.

Установлены достоверные изменения водоудерживающей способности торфяной низинной почвы, общего количества вынесенных из почвы фильтрующейся водой органических и минеральных веществ, концентрации этих веществ в лизиметрических водах, выноса ^{137}Cs и Cd лизиметрическими водами из почвы, активности ионов H^+ в почвенном растворе, содержания подвижного калия, обменного кальция, коэффициентов распределения калия и тяжелых металлов в почве при увеличении обеспеченности почвы калием.

Определены экологический период полунахождения Cd в корнеобитаемом слое торфяной низинной почвы и эффективный период полунахождения ^{137}Cs, продолжительность которых составила 24-27 лет.

Проведена сравнительная оценка коэффициентов распределения тяжелых металлов в торфяной низинной почве. Коэффициенты распределения металлов увеличивались в ряду: Cd<Zn<Ni<Cu, изменяясь в диапазоне от 0,60±0,27 (Cd) до 5,59±1,96 (Cu).

Установлено, что увеличение дозы калийного удобрения не влияет на величину удельной скорости выноса Cd и ^{137}Cs злаковыми культурами из торфяной низинной почвы. Средняя удельная скорость выноса радиоцезия тимофеевкой луговой из торфяной почвы составила 0,069±0,032 сутки$^{-1}$. Аналогичный показатель выноса кадмия пшеницей яровой равен 0,084±0,015 сутки$^{-1}$, что ниже, чем из дерново-подзолистой почвы и минерального тяжелосуглинистого техногенного почвогрунта со щелочной реакцией среды в 3,1 и 1,6 раза соответственно.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в установлении основных закономерностей взаимодействия калия, радиоцезия и тяжелых металлов (Cd, Zn, Cu, Ni) в системе торфяная низинная почва – растения при увеличении дозы калийного удобрения и связанных с ним процессов изменения физико-химического состояния органогенной почвы. Выявлено наличие двух диапазонов концентрации калия в торфяной низинной почве, соответствующих разной эффективности взаимодействия калия и радиоцезия в системе почва-растение. При поверхностном внесении минеральных удобрений в торфяную почву установлены дозы калийного удобрения, при которых эффективность снижения накопления радиоактивного цезия в многолетних травах из торфяной низинной почвы под действием этого макроэлемента значительно возрастает. Доказана возможность снижения содержания ^{137}Cs в костре безостом при повышении дозы аммиачной селитры на фоне улучшенного фосфорно-калийного питания растений. Выявлена необходимость контроля

отношения содержания обменного кальция и подвижного калия в торфяной низинной почве, загрязненной радиоактивным цезием, в связи с увеличением накопления радионуклида злаковыми культурами при возрастании Ca/K-отношения в почве. Доказано увеличение коэффициентов накопления тяжелых металлов (кадмия, цинка, меди, никеля) злаковыми культурами из торфяной почвы при увеличении содержания калия в почве. Выявлены периоды роста и развития растений семейства Злаковые (пшеница, тимофеевка), в течение которых влияние калия на накопление радиоцезия и кадмия злаковой культурой проявляется достоверно. Оценена возможность применения показателя удельной скорости роста злаковых культур в качестве критерия их адаптивности к эдафическим условиям.

Положения, выносимые на защиту:

1. Параметры накопления ^{137}Cs многолетними злаковыми травами из торфяной низинной почвы при поверхностном внесении возрастающих доз калийного и азотного удобрений: содержание радионуклида в растениях, коэффициенты накопления и вынос.

2. Распределение радиоактивного цезия в системе торфяная низинная почва – злаковые культуры при возрастании дозы калийного удобрения с учетом изменения зольности, кислотности почвы, содержания в ней подвижного калия.

3. Изменение концентрации ионов водорода в почвенном растворе, содержания обменного кальция, подвижного калия, Ca/K-отношения в торфяной низинной почве при увеличении дозы калийного удобрения.

4. Зависимость накопления радиоактивного цезия злаковыми культурами из торфяной низинной почвы от Ca/K–отношения.

5. Изменение водоудерживающей способности торфяной низинной почвы, состава фильтрующихся вод при увеличении дозы калийного удобрения.

6. Экологические периоды полунахождения ^{137}Cs и Cd в корнеобитаемом слое торфяной низинной почвы и эффективный период полунахождения ^{137}Cs в почве, учитывающий радиоактивный распад изотопа.

7. Взаимосвязь между содержанием калия в торфяной низинной почве, коэффициентами распределения Cd, Zn, Cu, Ni в почве и коэффициентами их накопления в злаковой культуре.

8. Динамика выноса калия, радиоцезия и кадмия злаковыми культурами в процессе их роста из торфяной низинной почвы, дерново-подзолистой почвы и минерального техногенного почвогрунта с контрастными физико-химическими свойствами.

9. Периоды роста и развития пшеницы, в течение которых взаимодействие между калием и кадмием проявляется максимально.

Методология и методика исследований. Методология исследований заключалась в использовании комплексного подхода к решению поставленных задач. Закономерности взаимодействия калия, радиоцезия и тяжелых металлов (Cd, Zn, Cu, Ni) при их накоплении злаковыми культурами из торфяной низинной почвы определены на основе полевых, вегетационных и лизиметрических опытов, проведенных в период с 1994 по 2023 гг. на научно-экспериментальной площадке ФГБОУ ВО СПбГАУ совместно с аспирантами кафедры почвоведения и агрохимии. Для получения сопоставимых научных данных применен широкий ряд физико-химических исследований почвы и растений, радиометрические и радиохимические анализы объектов агроценоза. Важной частью комплексного подхода к изучению механизмов взаимодействия калия и радиоцезия, а также калия и тяжелых металлов в исследуемых агроэкосистемах явилось использование приемов математического моделирования.

Системный подход к оценке формирования параметров накопления радиоцезия и тяжелых металлов растениями семейства Злаковые (Мятликовые) из торфяной низинной почвы при внесении калийных удобрений заключается

в оценке взаимосвязей между возрастающими дозами удобрений, изменением агрохимических, физико-химических свойств почвы, параметрами распределения металлов в почве и накопления экотоксикантов растениями.

Для оценки распределения химических элементов во взаимосвязанных объектах агроценоза, почве и растениях, были использованы интегральные показатели, комплексно учитывающие физико-химические свойства элементов, эдафические и другие факторы абиотической среды, физиологические особенности растений: коэффициент распределения элементов в почве, коэффициент селективности поглощения элементов почвой, коэффициент накопления элементов в растениях. Значительная часть экспериментальных результатов получена в процессе роста растений для оценки специфики взаимодействия калия и неорганических токсикантов на разных этапах онтогенеза злаковых культур.

Методика исследований заключалась в постановке опытов на искусственно загрязненных радиоактивным цезием и тяжелыми металлами торфяных низинных почвах, различающимися по агрохимическим свойствам и химическому составу зольной части, а также на минеральных почвах с целью сравнения параметров распределения химических элементов в системе почва-растение.

Достоверность научных результатов определяется соблюдением методики агрохимических исследований, достаточным объемом полученных экспериментальных данных, длительным сроком исследований, математической обработкой результатов экспериментов, аналитических и радиометрических исследований. Физико-химический анализ почв и растений проводили с использованием действующих ГОСТов, а также общепринятых в агрохимии и радиобиологии методов на поверенном оборудовании в аккредитованных химических лабораториях и радиобиологической лаборатории кафедры почвоведения и агрохимии имени Л.Н. Александровой.

Апробация работы была проведена на более, чем 25 российских и международных конференциях, в том числе международной конференции «Радиоэкология торфяных почв» (СПбГАУ, ВНИИСХРАЭ, Санкт-Петербург, 1994); «Научные основы ведения агропромышленного производства в условиях крупных радиационных аварий» (ВНИИСХАЭ, Обнинск, 1996); «Применение средств химизации – основа повышения продуктивности сельскохозяйственных культур и сохранения плодородия почв» (ВНИИА им. Д.Н. Прянишникова, Москва, 2004); международной научно - практической конференции, посвященной 75-летию Института мелиорации и луговодства НАН Беларуси и 95-летию со дня рождения академика С. Г. Скоропанова. (Институт мелиорации и луговодства НАН Беларуси, Минск, 2005), международном агропромышленном конгрессе «Устойчивое развитие сельских территорий страны и формирование трудового потенциала АПК в XXI веке» (ОАО «Ленэкспо», Санкт-Петербург, 2008); международном конгрессе «Крупный и малый бизнес в АПК: роль, механизмы взаимодействия, перспективы» (ОАО «Ленэкспо», Санкт-Петербург, 2009); всероссийской конференции с международным участием, посвященной памяти академика РАСХН Ермакова Е.И. «Продукционный процесс растений: теория и практика эффективного и ресурсосберегающего управления» (Агрофизический научно-исследовательский институт, Санкт-Петербург, 2009); международном агропромышленном конгрессе «Инновации – основа развития агропромышленного комплекса» (ОАО «Ленэкспо», Санкт-Петербург, 2010); научно-практической конференции «Проблемы радиологии и агроэкологии», посвященной 40-летию создания ГНУ ВНИИСХРАЭ Россельхозакадемии. (Обнинск, 2011), ежегодных международных научно-практических конференциях профессорско-преподавательского состава ФГБОУ ВО СПбГАУ (Санкт-Петербург, 1994-2024).

Публикации. По теме диссертации опубликовано 48 работ. В рецензируемых научных журналах, входящих в перечень ВАК Минобрнауки РФ по специальности 4.1.3 «Агрохимия, агропочвоведение, защита и карантин

растений» (биологические науки) представлено 14 статей, из них – 3 статьи в журналах, индексируемых в международных базах научного цитирования (Scopus).

Организация исследований и личный вклад соискателя. В период 1994-2024 гг. научные работы по теме диссертации проводили в ФГБОУ ВО СПбГАУ в соответствии с планами научных исследований кафедры почвоведения и агрохимии им. Л.Н. Александровой в радиобиологической лаборатории, в 1997-1999гг. по гранту Российского фонда фундаментальных исследований №97-04-49990 «Теоретическое и экспериментальное моделирование взаимосвязей в системе почва – растение элементов, содержащихся в почве в ультрамикро- (радионуклиды), микро- (тяжелые металлы) и макроконцентрациях». Закладкой полевых опытов на загрязненной радиоактивным цезием территории Брянской области руководил профессор В.Ф. Дричко. Частично результаты, полученные в этих опытах, были представлены в кандидатской диссертации автора данной работы. Все экспериментальные исследования проведены при личном участии автора диссертации и аспирантов кафедры, А.Н. Губина, Н.А. Сладковой, В.В. Митрофанова, под его руководством.

Личный вклад автора в объеме исследований составляет не менее 85%. Автором лично разработаны цели и задачи исследований, составлены планы экспериментальных работ, обобщены и проанализированы полученные результаты и литературные данные по теме исследования, разработаны оригинальные подходы теоретической обработки полученных результатов, сформулированы выводы. Автором проведена апробация полученных данных, подготовлены публикации по теме исследований.

Структура и объем диссертации. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав и заключения, включает 71 таблицу, 78 рисунков и 25 приложений. Общий объем работы – 407 страниц печатного текста. Список литературы содержит 516 источников, из них 135 на иностранных языках.

Благодарности. Автор глубоко признателен покойному В.Ф. Дричко за теоретическую базу и методологическую основу работы, поддержку в проведении исследований. Автор выражает искреннюю благодарность своему научному консультанту, профессору В.М. Буре за помощь и поддержку при выполнении теоретического анализа результатов исследований, академику РАН А.А. Завалину за ценные советы и консультирование при подготовке диссертации к защите.

Автор также выражает искреннюю благодарность своим коллегам, сотрудникам и аспирантам кафедры почвоведения и агрохимии им. Л.Н. Александровой Санкт-Петербургского государственного аграрного университета, за помощь и содействие в проведении исследований.

Глава 1. Влияние поглотительной способности торфяной почвы на поведение радиоцезия и тяжелых металлов в системе почва-растение (обзор литературы)

Согласно В.И. Вернадскому [43], почва – биокосная система, которая, благодаря своему строению, удерживает в своем составе большинство химических элементов, являясь началом любой трофической цепи. В торфяной почве, как в любой другой, реализуются пять видов поглотительной способности, выделенных К.К. Гедройцем, по отношению к металлам [76, 379]. Однако состав и строение твердой фазы этой почвы кардинально отличается от минеральной, что играет существенную роль в распределении химических элементов в системе почва-растение. Серьезные отличия наблюдаются в степени удержания химических элементов в твердой фазе минеральной и органогенной почв и показателях их доступности для растений.

Культурные растения на торфяных почвах испытывают недостаток минерального питания, в большой мере обусловленного дефицитом микроэлементов. При этом валовое содержание микроэлементов в торфяной низинной почве может достигать значительных величин, даже в сравнении с минеральными почвами, однако доступность микроэлементов для растений весьма ограничена.

Поведение радиоактивного цезия в системе торфяная почва-растение также заметно отличается от других почвенных систем. Техногенный радионуклид, обладая высокой подвижностью в органогенной почве и интенсивно накапливающийся в произрастающих на ней растениях, в течение продолжительного времени остается в составе верхней части почвенного профиля, представляя угрозу для компонентов трофической цепи в течение многих десятилетий.

Причины этих явлений кроются в генезисе и свойствах торфяных почв. В свою очередь, свойства органогенных почв изменяются в процессе сельскохозяйственного использования.

1.1 Поглотительная способность торфяной почвы

На территории нашей страны широкое распространение получили болотные почвы, разнообразные по условиям происхождения и развития, составу и свойствам. Таежно-лесные области Российской Федерации включают до 80% всего торфяного фонда [126].

Болотные почвы подразделяют на 2 типа: верховые и низинные [176]. Кислые верховые почвы формируются в условиях атмосферного типа водного питания, низинные болотные почвы – в условиях питания минерализованными грунтовыми водами (>200 мг/л) с нейтральной или щелочной реакцией (pH 6-8) [336]. Промежуточное положение между верховыми и низинными торфами занимают переходные торфяные почвы по составу и свойствам, их определяют либо как подтип верховых болотных почв, либо как отдельный тип торфяных почв [1, 126]. Торфяные почвы кардинально различаются по агрохимическим характеристикам, их использование в сельском хозяйстве различно. Низинные почвы очень плодородны и часто используются под пашню, сенокосы и пастбища.

Следует отметить, что эта классификация торфяных почв более всего обобщает их свойства. В связи с тем, что состав и свойства торфа изменяются в широких пределах, в Западной Сибири выявлено 85 основных видов торфов по ботанической классификации. Причем, число комбинаций видов может увеличиться до 3500 при дополнительном учете двух показателей, которые влияют на качество торфа – зольность и степень разложения [164].

Соотношение твердой, жидкой и газообразной фаз в торфяных и минеральных почвах разное. В торфяной почве преобладает жидкая фаза, её содержание в единице объема неосушенной торфяной почвы составляет 88-94% [126].

Мобильность состава жидкой фазы почвы, почвенного раствора, связана с низкой долей растворимых форм химических элементов. По мнению В.И.

Вернадского [54], именно её состав определяет питание растений и микроорганизмов, биохимический круговорот химических элементов.

Количество сорбированного твердой фазой минерального вещества превалирует, так как органогенная почва имеет большую поверхность соприкосновения с почвенным раствором, значительную емкость поглощения, превышающую сорбционную емкость минеральных почв в среднем в 10 раз. Твердая фаза почвы депонирует химические элементы, выводя их из растворимого состояния и, тем самым, препятствуя их накоплению растениями.

Подвижность и степень закрепления металлов в торфяной почве, формы их распределения в почве обусловлены спецификой состава её твердой фазы, основная часть которой представлена остатками растений и других живых организмов, трансформированных вследствие химических и биохимических процессов, протекающих во времени с разной скоростью под действием биотических и абиотических факторов окружающей среды. Конечными продуктами этих процессов являются целлюлоза, гемицеллюлоза, гуминовые вещества и некоторые другие высокомолекулярные соединения, структура и свойства которых неоднозначны.

Гумификация органических веществ, некогда оставляющих биологические ткани, приводит к формированию веществ, устойчивых в кинетическом отношении, к которым относят гуминовые и фульвокислоты, а также гумин (негидролизуемый остаток) и прогуминовые вещества [9, 184, 266, 292].

В твердой фазе торфяной низинной почвы минеральная часть составляет иногда 25-30%, но чаще 10-12%, что считают нормальной [124]. Зольность торфов низинных болот зависит от нескольких факторов: геологического состава горных пород, на которых сформировалась почва, а также геологического строения окружающего ландшафта, химического состава растений-торфообразователей. Минеральные частицы могут попадать в торфяную почву с атмосферной пылью, что более характерно для верховых торфяников, в составе ила, приносимого паводковыми речными водами [38, 126]. Зольность

органогенной почвы может увеличиваться при близком расположении подстилающей минеральной породы.

Генезис торфяных почв подчинен болотообразовательному процессу. Однако мелиорация этих почв, направленная на формирование сельскохозяйственных угодий, изменяет водный и воздушный режим почв, создавая среду, благоприятную для выращивания культурных растений. Считается, что сформированные на основе торфяной почвы агроэкосистемы менее устойчивы, чем агроэкосистемы на минеральных почвах [34]. В системе севооборота и при бессменных посевах многолетних трав снижается влагоемкость торфа, увеличиваются его зольность, объемная масса и минерализация органического вещества [40]. Со временем торф срабатывается, органогенный слой смешивается с подстилающими породами, искусственная экосистема приобретает новые свойства. К настоящему времени в Белорусском Полесье деградированные сильноминерализованные торфяные почвы (с содержанием органического вещества менее 50%) занимают 55% сельскохозяйственных земель [230, 231].

Количество гуминовых кислот в твердой фазе торфяной почвы зависит от вида торфа по ботаническому составу. Древесные торфа характеризуются превышением доли гуминовых кислот над фульвокислотами, в отличие, например, от моховых торфов, где это отношение меньше единицы. При этом показатель отношения углерода гумусовых кислот к углероду фульвокислот сильно изменяется в болотных почвах, например, значения коэффициента варьирования этого показателя в подзолисто-болотных почвах составляет 63,4% [295].

Содержание гуминовых кислот в твердой фазе низинных торфов с естественным водным режимом может составлять до 56-58% от массы органических веществ, содержание фульвокислот – 10-13% [164, 167, 201]. Исследования, проведенные на склонах Кузнецкого Алатау, показали гуматно-

фульватный состав гумуса в верхней части профиля эутрофных почв, и фульватно-гуматный – в нижней части их профиля [147].

После глубокого осушения почвы и длительного использования в полевом севообороте содержание гумусовых веществ возрастает на общем низком уровне отношения содержания углерода гуминовых кислот к содержанию углерода фульвокислот, в пределах диапазона 0,3-0,6 [368]. Содержание гумусовых кислот в целом может превышать 85% от массы органических веществ [125].

Гумусовые вещества проявляют значительную устойчивость к разложению, установлено, что гуминовые кислоты могут формировать водонерастворимые ассоциаты [495]. Фульвокислоты составляют наиболее активную фракцию гумусовых кислот, так как они хорошо растворимы, в том числе в воде, кроме того, само их существование в настоящее время оспаривается в ряде научных работ, рассматривающих этот вид соединений в качестве промежуточного продукта химического анализа почвенного органического вещества. [292]. В современных работах все чаще утверждается, что органическое вещество состоит из гуминовых веществ, индивидуальных органических соединений и продуктов их взаимодействия [293]. Согласно литературным данным, водонерастворимые ассоциаты формируются по причине взаимодействия гуминовых веществ с другими труднорастворимыми органическими молекулами, в том числе с молекулами лигнина и белка. Другая причина появления прочных нерастворимых соединений – ассоциация гуминовых веществ с минеральными компонентами почвы, такими как глинистые минералы и полуторные гидроксиды железа и алюминия. Формирование водонерастворимых ассоциатов связано с объединением всех компонентов в единые структуры посредством формирования комплексных соединений с образованием катионных мостиков между молекулами, полярных взаимодействий, водородных связей или ван-дер-ваальсовых [316]. Эти связи способствуют скручиванию молекул гуминовых веществ в двух-, трех-, шестиспиральные образования,

которые затем сворачиваются в кольца, образуя устойчивые супрамолекулярные комплексы, агрегаты большого размера [91, 294, 375, 483].

Бесспорными фактами в отношении строения гуминовых веществ в настоящее время считаются следующие [73, 211, 215, 292, 475, 502, 507]: 1) молекулы гуминовых веществ – это полимеры арилгликопротеидной природы (рис. 1.1); 2) выделенные из разных почв гуминовые вещества имеют общий принцип молекулярного строения и обладают сходными свойствами; 3) гуминовые вещества характеризуются трехмерным пространственным строением.

Специфическое строение твердой фазы торфяной почвы предполагает иное акцентирование участия разных видов поглотительной способности почвы в удержании химических веществ на ее поверхности, чем в минеральных почвах.

Механическая поглотительная способность, как свойство почвы задерживать частицы из фильтрующейся через нее воды, принимает опосредованное участие в закреплении металлов. Этому виду поглощения придается большое значение, в том случае, если химические элементы входят в состав нерастворимых почвенных агрегатов, размер которых больше, чем размер почвенных пор [350]. Диаметр пор в почвах сильно колеблется, капиллярные поры соответствуют пустотам с диаметром менее 8 мм, некапиллярные поры, имеющие важную роль в аэрации почвы, более широкие. Агрегаты минеральных удобрений (частицы, крупинки, гранулы) имеют значительно больший размер. Самая высокая тонина помола удобрений известна для фосфоритной муки, это удобрение в процессе производства проходит через сито с ячейками 0,18 мм. Следовательно, в капиллярные поры химические элементы могут попадать только после растворения минеральных удобрений, с другой стороны, есть вероятность удерживания частиц удобрений в некапиллярных порах.

В зависимости от зольности и степени разложения торфа его объемная масса колеблется от 0,1 до 0,7 г/см^3. В неосушенных болотных системах объемная масса торфа с глубиной залежи увеличивается, а пористость почвы

уменьшается. Мелиорация торфяных земель приводит к увеличению плотности и снижению общей пористости верхних слоев почвенного профиля [205]. Так, отмечая последствия мелиорации, авторы указывают на снижение общей пористости и водопроницаемости торфяных почв в 5-7 раз в течение 40 лет. Однако на осушенных низинных торфяных почвах в отличие от неосушенных массивов наблюдается снижение плотности сухого органического вещества по глубине залежи до нижней границы зоны аэрации.

Физическая поглотительная способность почвы связана с процессами физической молекулярной адсорбции веществ, не требующей специфических центров на поверхности раздела фаз и протекающей за счет сил Ван-дер-Ваальса и водородных связей (неспецифическая сорбция). Природа физической сорбции такова, что чем большее число атомов имеет молекула адсорбата, тем с большей энергией она будет притягиваться к адсорбенту [355]. Следовательно, процесс физической адсорбции металлов твердой фазой почвы наиболее вероятен в том случае, если они входят в состав молекул с большой массой, например, молекул органических веществ, сорбирующихся на поверхности минералов.

В литературе обсуждаются вопросы важности соотношения гидрофильных и гидрофобных компонентов органического вещества почвы с точки зрения стабильности почвенного органического вещества, а также микро- и макроагрегатной структуры минеральной почвы в целом [228, 401, 410]. Согласно экспериментальным данным при внесении удобрений возрастает гидрофобность твердой фазы минеральной почвы (на примере, чернозема) при одновременном увеличении количества гидрофильных компонентов органического вещества. Утверждается, что даже небольшое изменение в строении гумусовых веществ, например, расстояния между функциональными группами гуминовых кислот может изменить стабильность почвенного органического вещества и иметь последствия для макроагрегатного состояния почвы.

На неосушенном торфяном низинном болоте, а также через 19 лет после его осушения отмечено снижение потенциала почвенной влаги или капиллярно-сорбционного потенциала при увеличении влажности почвы. При этом одинаковое значение потенциала достигалось при разной влажности этих почв. Так, абсолютная величина потенциала почв, равная 1,0 Дж/кг, наблюдалась на неосушенных торфяных почвах при влажности 700-1300% от массы почвы, на осушенных – 220-450% [205]. Это различие может быть связано с накоплением гидрофобных органических соединений в верхних горизонтах почвы по сравнению с гидрофильными, что способствует увеличению инфильтрации воды вниз по почвенному профилю [228]. Физическая сорбция водорастворимого органического вещества твердой фазой в этих условиях, по-видимому, может возрастать.

Физико-химическая поглотительная способность основана на ионообменных свойствах почвенно-поглощающего комплекса (ППК), который представляет собой совокупность минеральных, органических и органо-минеральных компонентов твердой фазы почвы [268]. Металлы в основном сорбируются на ППК в виде катионов.

Наибольшей способностью к поглощению и обмену катионов обладают гранулометрические фракции с эффективным диаметром менее 2 мкм. В их состав входят слоистые алюмосиликаты (монтмориллонит, каолинит, гидрослюды и др.), оксиды и гидроксиды Si, Al, Fe, гуминовые и другие органические вещества, органоминеральные соединения, в ряде случаев также карбонат кальция и гипс. Прочие компоненты содержатся в малых количествах и не влияют существенно на ионный обмен.

Ионообменная сорбция из раствора наблюдается на поверхностях с достаточно выраженным двойным электрическим слоем, который формируется совокупностью потенциалопределяющих ионов и обоих слоев противоионов мицеллы.

Двойной электрический слой (ДЭС) может быть образован за счет поверхностной диссоциации веществ твердой фазы, в частности, за счет частичной диссоциации силанольной группы на поверхности алюмосиликатов по кислотному типу [268, 355]:

$$[SiO_2]_m nOH^- /(n-x)H^+ \; \dot{x}H^+$$

В пределах решетки алюмосиликатов ДЭС возникает по причине изоморфных замещений её компонентов, ионов Si^{4+}, Al^{3+}, Mg^{2+}, на ионы примерно такого же радиуса, но меньшего заряда. Это приводит к образованию несбалансированных отрицательных зарядов на поверхности глинистых минералов [328]. Плотность поверхностного заряда, равная отношению общего числа электростатических зарядов на частицах твердой фазы к общей площади поверхности частиц, изменяется в 2-3 раза; так, для монтмориллонита и вермикулита она составляет 1,2-1,6 м-экв/м^2, для иллитов – 2,5-3,2 м-экв/м^2.

К почвенным коллоидам кроме глинистых минералов относят также органические вещества. Наибольшей поглотительной способностью обладают гуминовые вещества, доля которых в органическом веществе минеральных почв составляет 80–90% [9, 184, 266, 487], в торфах — до 50% [126].

Гуминовые вещества – биогеополимеры нерегулярной структуры [292], содержащие сходные составляющие их части: ароматические углеводы, остатки молекул белков и сахаров (рис. 1.1). Сформированные из них ассоциаты приобретают сложную структуру, причем, исследователи отмечают третичную и четвертичную структуру гуминовых веществ, предполагая формирование мицелл и глобул [402, 502].

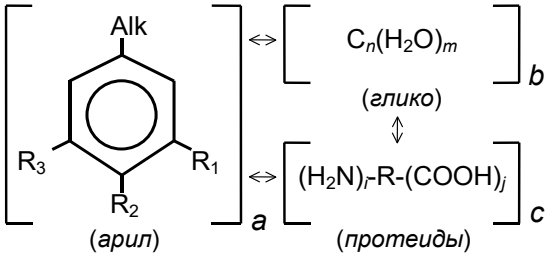


Рисунок 1.1 – Строение гуминового вещества [291]:
Alk — алкилы, R_1, R_2, R_3 — заместители; a, b, c — коэффициенты пропорции гетерогенных мономеров

Коллоидные свойства гуминовых веществ обусловлены ионогенными группами, кислотными (–COOH и –OH) и основными ($–NH_2$, >NH, >N–), которые встречаются в ароматической и алифатической частях молекул гуминовых веществ [495]. В естественных условиях среды в ионообменных процессах в основном задействованы кислотные группы, что обеспечивает гуминовым макромолекулам свойства ацидоидов [63, 212], сорбирующих катионы.

Если общее количество кислородосодержащих групп, принимающих участие в физико-химической сорбции катионов в фульвокислотах, принять за 100%, то доля карбоксильных групп в фульвокислотах составит 35-54%, доля гидроксильных групп, включая фенольные и спиртовые, – 30-48%. В гуминовых кислотах места между функциональными группами распределены иначе. В этом случае доли карбоксильных и гидроксильных групп почти одинаковы, 25-36 и 25-50% соответственно, с некоторым преобладанием гидроксилов. Интересно, что среди функциональных групп этих кислот относительное содержание кетонных и хинонных групп (>C=O) в гуминовых кислотах, 7-47%, может превышать долю карбоксильных групп. Согласно данным Т.А. Кухаренко, гуминовые кислоты верхового, низинного и переходного торфов содержат примерно одинаковое количество карбоксильных (240-390 мг-экв/100 г) и фенольных групп (330-380 мг/экв/100 г) [201].

Между молекулами при сближении действуют силы Ван-дер-Ваальса, их энергия растет при сближении молекул. Полярные группы соседних макромолекул органических веществ могут взаимодействовать друг с другом посредством образования водородных связей, формируя пространственные сетчатые структуры, в ячейках которых может удерживаться большое количество жидкости.

Диаметр коллоидов гуминовых веществ составляет 10^2–10^3 нм, по другим данным от 6-10 до 20 нм [183, 214, 477]. Ядро этих коллоидов является гидрофобным органическим радикалом, сформированным молекулами фенольных соединений, удерживаемыми силами Ван-дер-Ваальса [211].

Согласно строению коллоидных частиц, ядро окружено потенциалопределяющими ионами, обусловленными наличием ионнизированных кислотных групп в составе органического вещества, определяющих отрицательный заряд гранулы [81, 292, 399]. Катионы водорода и металлов, окруженных сольватными оболочками, составляют двойной электрический слой противоионов (рис. 1.2).

В адсорбционный слой противоионов входят плотносорбированные неподвижные ионы, которые могут быть представлены в почвах ионами водорода, щелочными и щелочноземельными металлами. Второй слой противоионов, диффузный, образован более свободными катионами, менее связанными кулоновскими силами со слоем потенциалопределяющих ионов. Согласно литературным данным [72, 74], толщина диффузного слоя такой частицы зависит от степени набухания ионита в воде, его плотности и диэлектрической проницаемости, и в разных условиях может составлять $n \cdot 10^{-9} - n \cdot 10^{-4}$ метра [354].

Гуминовые вещества относятся к природным высокомолекулярным соединениям. Эти вещества полидисперсны, т.к. их молекулярная масса изменяется в широких пределах от 5000 до 100000 а.е.м. [216]. Растворы гуминовых веществ содержат компоненты, длина которых намного превышает их размеры в двух других направлениях. Такая форма компонентов способствует образованию системы с рыхлой структурой (студень).

Диффузный слой мицеллы во многих случаях характеризуется дефицитом катионов, поэтому гуминовые кислоты являются слабокислотными ионитами [74, 75].

В составе биокосных тел (почв, сапропелей, торфов и др.) макромолекулы органических веществ составляют каркас (пространственную сетку), в котором расположение молекул друг относительно друга неупорядочено. Радиус пор ГК колеблется в пределах 1,0-7,0 нм с преобладанием пор малых размеров 1,0-1,5 нм, что соизмеримо с линейными размерами «первичного» фрагмента структуры гуминовых кислот [215].

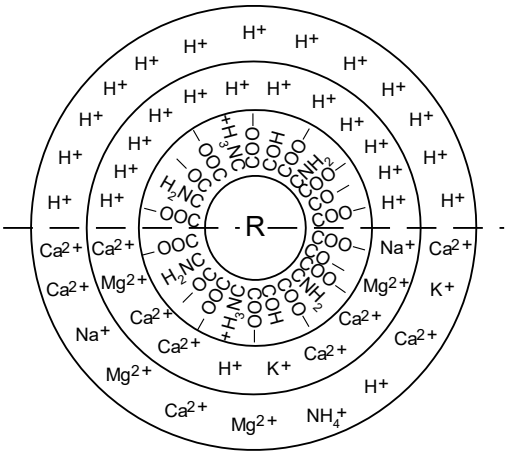


Рисунок 1.2 – Мицелла гуминового вещества: R – гидрофобная часть гуминовых веществ [212]

В связи с неоднородным характером химического строения молекул гуминовых веществ, в частности с наличием в них участков с различной степенью активности по отношению к дисперсной фазе, многие авторы считают возможным представлять их почвенные агрегаты в виде структурированной (ассоциированной) коллоидной мицеллы [292, 294, 495], которая самопроизвольно образуется за счет сил наведенной индукции дифильных молекул гуминовых веществ (рис. 1.3). Ядро мицеллы представлено гидрофобными частями молекул, хинонными кольцами. Гидрофильные участки молекул органического вещества с множественными ионогенными группами расположены по периферии ядра, хотя и в ядерной части находятся способные к диссоциации функциональные группы. Таким образом, мицелла имеет ароматическое ядро и алифатическую «периферическую часть», где участки органических молекул могут быть связаны между собой металлическими мостиками. Наибольшую прочность такой структуре придают поливалентные металлы, формирующие комплексные соединения.

Таким образом, в алифатической части мицеллы формируется каркас из молекул органического вещества, в ячейках каркаса остается жидкость дисперсионной среды, которая может удерживаться и молекулярными силами, и чисто механически.

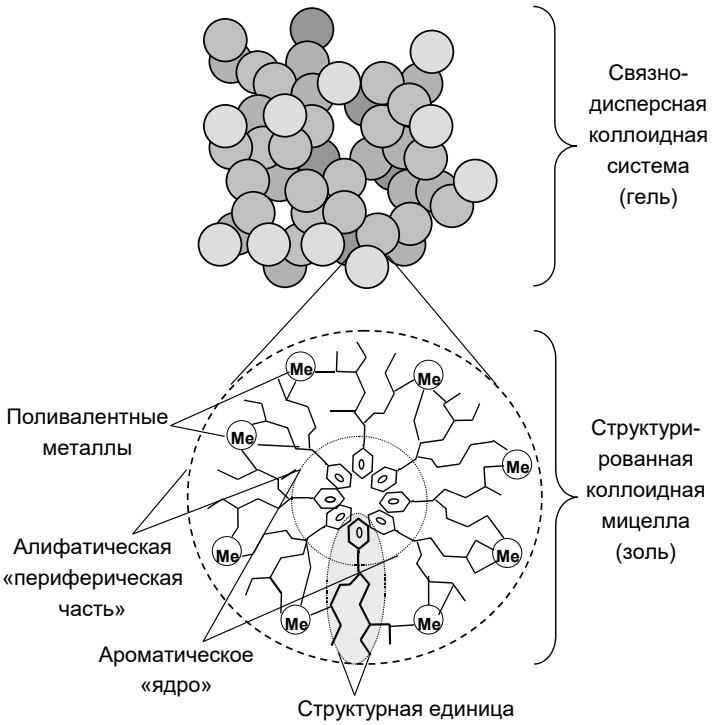


Рисунок 1.3 – Строение структурированной мицеллы гуминовых веществ [292]

Структурированные мицеллы гуминовых веществ фиксируются на небольших расстояниях друг от друга, по-видимому, образуя флокулы, рыхлые скопления, разделенные прослойками дисперсионной среды, или *коагуляционные тиксотропные структуры*, отличающиеся подвижностью частиц относительно друг друга под воздействием сравнительно небольших нагрузок [355]. С течением времени в агрегатах увеличивается количество водородных и комплексных связей между молекулами органического вещества, в результате образуются жесткие объемные связнодисперсные системы твердых тел (гели или студни) (рис. 1.4). Важную роль в образовании структуры торфяной почвы, по-видимому, играет именно неоднородность поверхности гуминовых веществ, т.е. наличие участков с различными свойствами. При этом дисперсная фаза не отделяется полностью от дисперсной среды, основная часть жидкости удерживается в ячейках каркаса образовавшегося ионита механически. В искусственных ионитах эту жидкость называют фазой полимерного раствора, в его сторону ориентированы полярные группы ионообменника [4]. В исследованиях, проведенных на сшитых гелевых ионообменниках со слоистой

структурой, показана возможность объединения гидратных оболочек полярных групп полимерного геля в общий объем.

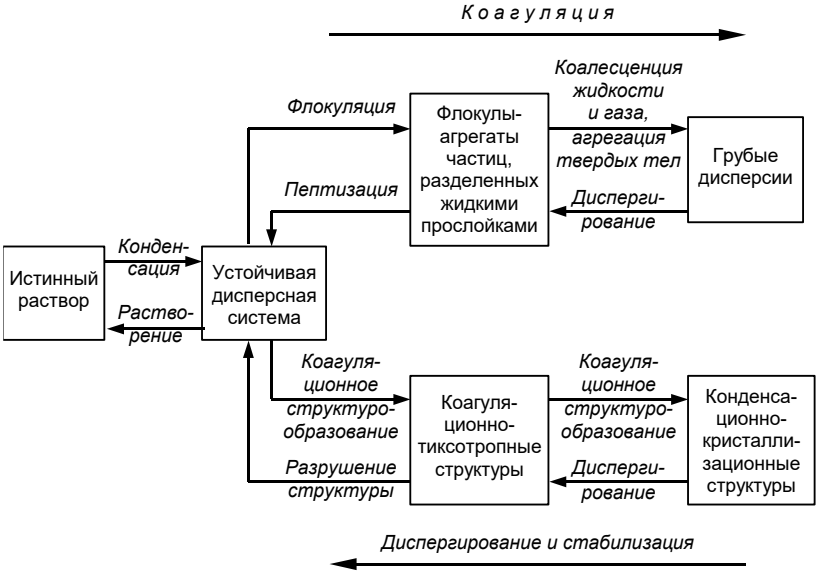
Возможность формирования пространственного структурного каркаса гуминовых веществ зависит от их концентрации в растворе. По данным [215], образование гелей у гуматов алюминия регистрируется, если их содержание в растворе составляет 11%, у гуматов кальция – 7,5%, у гуминовых кислот в H^+-форме – 5,5%.

Согласно эмпирическому правилу Шульце-Гарди, порог коагуляции коллоидной системы определяется в основном валентностью противоионов: отношение порогов коагуляции одно-, двух- и трехвалентных противоионов приближенно равно 1:0,016:0,0013 (соответственно коагулирующая способность двухвалентных катионов в 60 раз больше, чем одновалентных, а трехвалентных – в 700 раз) [355]. В соответствии с этим формированию жесткого каркаса связнодисперсной системы гумусовых веществ способствует возрастание ионной силы раствора и повышение валентности простых электролитов [171, 435, 450, 475, 502, 507, 513]. Показано, что при увеличении концентрации раствора соли-электролита в 10 раз электрокинетический потенциал гуматов снижался в 2-3 раза по сравнению с соответствующим показателем гуминовой кислоты в Н-форме (47 мВ) [216]. Однако его значение не оказалось равно нулю ни в одном из опытов, также не наблюдалось изменения знака заряда частицы на противоположный (так называемой перезарядки). Заряд частиц был отрицательным даже в случае, когда содержание поливалентных катиона в гумате превышало содержание карбоксильных групп. Отрицательный заряд гуматов поливалентных металлов свидетельствует о дополнительном формировании связей химического типа связи между гумусовыми кислотами и катионами раствора соли-электролита.

Следует, однако, отметить, что емкость катионного обмена комплексных соединений гуминовой кислоты с катионами железа (алюминия) в 1,5-2 раза ниже, чем чистой гуминовой кислоты.

Экспериментальным путем показано, что на величину электрокинетического потенциала (ξ) гуматов поливалентных металлов оказывает влияние характер кислотного остатка соли, которую применяли для получения гумата. Так, для гуматов меди, полученных путем равновесного обмена гуминовых кислот с раствором хлорида меди, ξ=39,4 мВ, а с раствором сернокислой меди ξ=38,5 мВ. Наименьшее значение ξ=36,9 мВ соответствует гуматам меди, полученным при обмене гуминовых кислот с раствором ацетата меди. Предполагают, что влияние анионов на ξ-потенциал гуматов можно объяснить тем, что в процессе ионного обмена на ГК часть катионов поливалентного металла погашают одну свою валентность на связь с ионообменной группой, а вторую на связь с подвижными анионами или гидроксильной группой. Способность такой соли к диссоциации, а следовательно, и ее ξ-потенциал зависят от подвижности аниона. Кроме того, наличие в составе анионов кислородных атомов дает им возможность образовывать водородные связи со свободными ионогенными группами гуминовых кислот.

По некоторым данным [223], при внесении хлорсодержащих калийных удобрений в торфяную почву ионы Cl^- довольно прочно сорбировались твердой фазой почвы, что может быть связано с нейтрализацией заряда положительно заряженных коллоидов, присутствующих в твердой фазе органогенной



почвы.

Рисунок 1.4 – Коагуляция и диспергирование в дисперсных системах [355]

Избыточный отрицательный заряд поверхности минеральных и органических коллоидов компенсируется за счет адсорбции катионов. Подвижные ионы диффузного слоя коллоидов способны обмениваться на другие ионы того же знака, находящиеся в растворе. Адсорбционные способности катионов неодинаковы, они убывают со снижением заряда катиона:

$Al^{3+}>Ba^{2+}>Ca^{2+}>Mg^{2+}>K^{+}>NH_4^{+}>Na^{+}>Li^{+}$.

У ионов равных зарядов адсорбционные способности снижаются с уменьшением радиуса гидратированного иона. Ион H^{+} не занимает определенного места в лиотропном ряду, хотя для почв, грунтов, белковых веществ, слабокислотных карбоксильных ионитов и многих других объектов он стоит перед Al^{3+} [328].

Емкость адсорбента, т.е. количество извлекаемого вещества на единицу массы или объема адсорбента, пропорциональна удельной поверхности адсорбента, которая растет с увеличением пористости и дисперсности адсорбента [354]. По данным Н.И. Горбунова, емкость катионного обмена органической части чернозема (содержание гумуса около 9%) составляет до 70% общей емкости катионного обмена почвы [80].

Среди минералов наибольшей емкостью обладает монтмориллонит – 70-150 м-экв/100г. Наибольший вклад в величины емкости катионного обмена минералов вносят планарные поверхности; роль межпакетных промежутков неодинакова и зависит от типа кристаллической решетки. Так, монтмориллониты имеют внутреннюю поверхность порядка 500-800 $м^2/г$, а внешнюю – 50-150 $м^2/г$; каолиниты вовсе не обладают внутренней поверхностью при внешней порядка 10-20 $м^2/г$.

Емкость ионита определяется числом ионогенных групп в ионите и поэтому теоретически является постоянной величиной. Однако практически она зависит от ряда условий.

Наиболее ярко проявляется зависимость емкости некоторых ионитов от pH. Плотность заряда, обусловленная изоморфными замещениями в

кристаллической решетке глинистых минералов, не зависит от pH. Гидроксид кремния обладает ярко выраженными кислотными свойствами и поэтому в широкой области pH выше изоэлектрической точки, равной 2,0, его поверхность заряжена отрицательно. В противоположность этому у оксидов-гидроксидов Fe и Al плотность заряда и емкость катионного обмена являются функцией pH. Так, при pH 4,0 гиббсит $Al(OH)_3$ и гётит FeOOH не имеют отрицательных зарядов, а количество положительных составляет 2,5-3,6 м-экв/м^2. Но при pH 8,0 количество положительных зарядов уменьшается приблизительно в 10 раз и появляются отрицательные – около 0,2 м-экв/м^2 [267].

Большинство функциональных групп органического вещества диссоциирует с отщеплением водорода. Известно, что в кислой среде диссоциирует только одна из четырех карбоксильных групп, в нейтральной среде количество водорода, участвующего в обменных реакциях увеличивается. В щелочной среде емкость обменного поглощения катионов увеличивается за счет диссоциации фенольных групп. Так, по наблюдениям ряда авторов, величина емкости гуминовых веществ возрастает в среднем от 80 м-экв/100 г при pH 2,5 до 260 м-экв/100 г при pH 8,0 [241]. По некоторым данным, емкость катионного обмена гуминовых веществ может достигать 800 м-экв/100 г, увеличиваясь в ряду гумин – гуминовая кислота – фульвокислота [495]. Уменьшение молекулярная массы фульвокислоты сопровождается возрастанием содержания кислотных функциональных групп.

Емкость обмена торфяной почвы, как полифункционального ионита, может меняться более чем на один порядок в почвенном интервале pH (от 3 до 10,5) [181].

Емкость поглощения ППК может быть снижена при взаимодействии гумусовых веществ с минеральной частью почвы (рис. 1.5). Такие данные получены, например, при изучении поглощения цезия минералами в присутствии органического вещества [67]. Во многих работах выявлено [237, 465, 466, 508], что адсорбированные ГК не образуют сплошной пленки на

поверхности минерала, а закрепляются на незначительной доле его поверхности, на так называемых активных центрах адсорбции. Энергия взаимодействия этих центров с органическими полиэлектролитами влияет на конформацию адсорбированных органических молекул, прочность поверхностных адсорбционных соединений и, в конечном счете, определяет степень закрепления гумуса и его устойчивость к разрушению [316]. Чем больше доля оксида алюминия на поверхности минерала и карбоксильных групп в гумусовых веществах, тем больше вероятность адсорбции этих веществ на алюмосиликате [200]. При этом отмечают случаи очень прочной хемосорбции и относительно слабой молекулярной адсорбции.

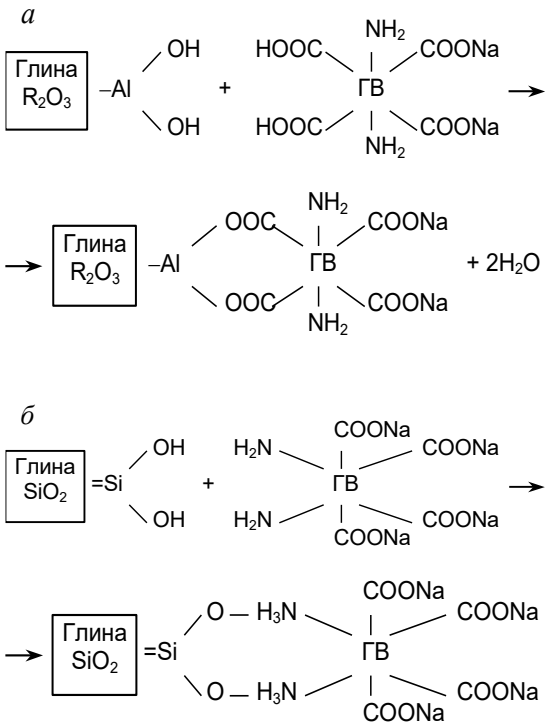


Рисунок 1.5 – Взаимодействие гуминовых веществ с минералами:
а, б– положительно/отрицательно заряженные минералы [212]

Гумусовые вещества составляют не менее 50% твердой фазы торфяной низинной почвы. Большое количество и разнообразие функциональных групп в молекулах твердой фазы торфяной почвы позволяет рассматривать торф как многокомпонентный, слабокислотный, полифункциональный, высокодисперсный природный органический сильнонабухающий ионообменник в Н-

форме [73, 74]. В торфах европейской территории определено повышенное содержание карбоксильных групп и пониженное – фенольных гидроксилов [165]. По данным [328], H^+ даже в нейтральных растворах (при pH 6,5), занимает около половины мест в обменном комплексе.

Пространственное расположение макромолекул друг относительно друга в аморфных веществах, таких как гуминовые кислоты, неупорядоченно. Установлено, что проникновение молекул воды в частицу приводит к изменению взаимного расположения макромолекул, с изменением расстояния между ними. Часть ионогенных групп в таких условиях будет доступна для молекул воды и обменивающихся катионов, а часть, вследствие стерических затруднений, не может участвовать в этом процессе [72, 348].

Гумификация остатков растений-торфообразователей приводит к возрастанию количества функциональных групп, что способствует возрастанию емкости катионного обмена. В низинных торфяных почвах гумификация торфообразователей более интенсивна, чем в верховых и переходных почвах. Емкость катионного поглощения в этой почве 130-260 ммоль(экв)/100 г торфа, что до двух раз больше, чем в верховой почве, и почти в 3 раза больше, чем в переходной [123, 125].

Для создания количественной теории обмена ионов в системе твердая фаза почвы-раствор были предложены различные эмпирические и теоретические модели, описывающие закономерности поглощения и обмена катионов, в том числе изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха [193, 207, 209, 256, 268, 420, 421, 427, 461].

Уравнение Ленгмюра – это термодинамическое уравнение, выведенное из закона действующих масс:

$$q = Q_{max}\frac{kC}{1+kC}, \qquad (1)$$

где q – количество ионов, адсорбированное единицей массы адсорбента, в данном случае почвы (мг-экв/кг); Q_{max} – максимальная адсорбция ионов на единице массы сорбента (мг-экв/кг); C – равновесная концентрация ионов в

растворе (мг-экв/кг); k –коэффициент распределения иона в системе твердая фаза почвы-раствор (кг/мг-экв).

Константы изотермы Ленгмюра обычно получают, используя уравнение в линейной форме

$$\frac{C}{q} = \frac{C}{Q_{max}} + \frac{1}{kQ_{max}} \quad (2)$$

Т.к. $K_d = {}^{q}/_{C}$, то

$$\frac{1}{K_d} = \frac{1+kC}{kQ_{max}} = \frac{1}{kQ_{max}} + \frac{C}{Q_{max}}, \quad (3)$$

где K_d – коэффициент распределения.

Также как уравнение Ленгмюра, для объяснения протекающих в почве процессов адсорбции химических веществ используется изотерма Фрейндлиха:

$$log\ q = log\ k_F + n\ log\ C, \quad (4)$$

где k_F – коэффициент Фрейндлиха (м-экв/кг), являющийся мерой адсорбционной способности ионов; n – безразмерный параметр, отражающий гетерогенность сорбирующей поверхности, C – равновесная концентрация ионов в растворе (м-экв/кг).

Изотермы сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха не позволяют выявить доли химического элемента, поглощенного почвой в процессе неспецифической сорбции и в результате других сорбционных процессов (например, поверхностного осаждения).

Несмотря на известную неопределенность, при использовании уравнений катионного обмена все же удается охарактеризовать предпочтительность сорбции почвой одних элементов перед другими с учетом селективности их поглощения, хотя диапазон величин оказывается весьма широким (табл. 1.1).

Применение моделей ионного обмена показало, что чернозем и дерново-подзолистая почва предпочтительнее связывают тяжелые металлы, чем кальций и магний.

Таблица 1.1 – Диапазон коэффициентов селективности при обмене пар катионов между ППК и почвенным раствором [193, 268]

Обменивающиеся катионы	К	Обменивающиеся катионы	К
Чернозем			
Ca^{2+} - Na^{+}	4,0-16,0	Co^{2+} - Mg^{2+}	1,2-1,4
Ca^{2+} - Mg^{2+}	1,5-3,0	Cu^{2+} - Ni^{2+}	1,9-2,1
Sr^{2+} - Na^{+}	6,5-18,0	Cu^{2+} - Ca^{2+}	12,7-21,3
K^{+} - Na^{+}	1,0-4,0	Co^{2+} - Ca^{2+}	2,5-7,0
Li^{+} - Na^{+}	0,5-1,0	Zn^{2+} - Ca^{2+}	2,3-2,4
Cu^{2+} - Co^{2+}	2,0-3,0	Cd^{2+} - Ca^{2+}	17,2-39,2
Cu^{2+} - Mg^{2+}	2,0-3,0		
Дерново-подзолистая среднесуглинистая почва			
Cu^{2+} - Ca^{2+}	6,6-15,2	Zn^{2+} - Ca^{2+}	2,2-7,4
Co^{2+} - Ca^{2+}	2,7-2,9	Cd^{2+} - Ca^{2+}	3,8-4,2

С помощью изотерм ионного обмена установлено [193], что сорбция Cu, Zn, Cd почвой осуществляется на двух различных по своим энергетическим характеристикам центрах, один из которых по селективности обмена ТМ/Ca^{2+} в 100 раз более слабый, но значительно более распространенный, чем второй. Молекулы воды мешают формировать ковалентные связи, в связи с чем наиболее прочное взаимодействие с поверхностью почвы наблюдается у тех металлов, ионы которых обладают наименьшей поверхностной плотностью заряда.

Исследования показали, что число высокоселективных центров сорбции гораздо меньше, чем центров ионообменного поглощения, их количество зависит от способности химических элементов формировать комплексные соединения и от их устойчивости. Доля Zn и Cd, сорбированных на высокоселективных центрах, составляет всего 1,5-6,5%, доля Cu значительно больше и достигает 16%.

Химическая поглотительная способность почв представляет собой образование в почвенном растворе нерастворимых или малорастворимых химических соединений, которые выпадают в осадок, пополняя твердую фазу

почвы. Важную роль в закреплении катионов почвенного раствора играет образование карбонатов, фосфатов, сульфидов, солей с малым произведением растворимости [268].

В сложной почвенной системе химические взаимодействия протекают или на поверхности раздела двух фаз, или под непосредственным влиянием этой поверхности. В химических взаимодействиях одновременно могут участвовать различные глинистые минералы, органические вещества, простые и комплексные соли [267].

Химическая поглотительная способность почв также обусловлена образованием внутрисферных комплексных соединений [325], которые основаны на образовании прочной ковалентной (координационной) связи между центральным ионом и лигандом. Образование таких комплексов часто определяется как специфическая адсорбция.

На основании электронной теории Льюиса Пирсоном был сформулирован принцип «твердых» и «мягких» кислот и оснований, соответственно акцепторов и доноров электронов [325, 491]. Согласно этой теории, калий и цезий относятся к «твердым» кислотам, которые характеризуются высокой поверхностной плотностью заряда, низкой поляризуемостью, низкой энергией граничных орбиталей (табл. 1.2). Эти металлы могут образовывать простые соли, вероятность их вхождения в состав внутрисферных комплексов крайне мала. В то же время формирование комплексных соединений тяжелых металлов (меди, цинка, никеля) с органическими веществами разной природы вполне ожидаемо, т.к. обладая достаточно высокой поляризуемостью, низкой электроотрицательностью, высокой энергией граничных орбиталей, они относятся к категории «промежуточных» кислот, способных к образованию внутрисферных комплексных соединений.

Таблица 1.2 – «Твердые», «мягкие» и промежуточные кислоты и основания по Льюису [492]

«Твердые»	«Промежуточные»	«Мягкие»
Кислоты		
H^+, Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+, Be^{2+}, Mg^{2+}, Ca^{2+}, Sr^{2+}, Mn^{2+}, Mn^{7+}, Al^{3+}, Fe^{3+}, Ga^{3+}, Cr^{3+}, Ln^{3+}, Si^{4+}, Ti^{4+}, Zr^{4+}, Th^{4+}, BF_3, $AlCl_3$, AlH_3, $C_6H_5^+$, RCO^+, CO_2	Fe^{2+}, Co^{2+}, Ni^{2+}, Cu^{2+}, Zn^{2+}, Pb^{2+}, Sn^{2+}, NO^+, R_3C^+, $C_6H_5^+$	CH_3Hg^+, Cu^+, Ag^+, Au^+, Hg^+, Pt^{2+}, Pt^{4+}, BH_3, $Ga(CH_3)_3$, R^+, RSe^+, RTe^+, RO^+, I_2, Br_2, ICN, карбены, тринитробензол, хиноны
Основания		
F^-, OH^-, H_2O, NH_3, RNH_2, ROH, RO, R_2O, CH_3COO^-, CO_3^{2-}, NO_3^-, PO_4^{3-}, SO_4^{2-}, O^{2-}, Cl^-	$C_6H_5NH_2$, C_5H_5N, N_3, NO_2^-, SO_3^{2-}, Br^-	C_2H_4, C_6H_6, R_3P, $(RO_3)P$, R_3As, RSH, $S_2O_3^{2-}$, S^{2-}, I^-, RS, SCN, R

Чем шире ионный радиус элемента, тем ниже его ионный потенциал Z/R и плотность заряда на поверхности иона. В связи с этим молекулы воды меньше притягиваются к этой поверхности, и ион имеет менее широкую гидратную оболочку. В соответствии с увеличением ионного радиуса сила связи катионов с поверхностью твердой фазы почвы возрастает в рядах:

$Li^+ < Na^+ < K^+ < Rb^+ < Cs^+$;

$Zn^{2+} < Cd^{2+} < Hg^{2+}$.

Механизм специфической сорбции химических веществ, по-видимому, связан с образованием внутрикомплексных соединений. В литературе присутствует информация о специфической сорбции в твердой фазе почвы не только тяжелых металлов, но и катионов щелочноземельных металлов, а также цезия [194, 268, 326].

Внутрисферные комплексы могут быть представлены комплексными и внутрикомплексными соединениями. Известно, что различия между комплексными и внутрикомплексными соединениями состоят в количестве связей между центральным ионом и каждым радикалом, причем во внутрикомплексных соединениях в отличие от простых комплексных соединений формируется несколько таких связей через функциональные группы лиганда, что

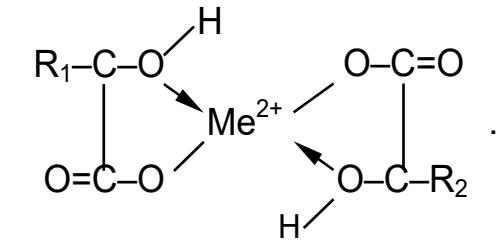
образует кольцевую связь в пределах радикала или полидентантный комплекс. [26, 83, 328, 385, 447, 488, 515]. При развитии полидентатных комплексов (хелатных соединений) прочность связи возрастает. Координированный лиганд имеет иные свойства по сравнению с теми, что он имел в свободном состоянии вследствие смещения электронной плотности вдоль всей линии координационной связи по направлению к атому металла [83, 198]. Изменяются также свойства других лигандов в координационной сфере. Взаимное влияние лигандов обусловлено взаимодействием как через центральный атом, так и непосредственно друг с другом. Оно приводит к изменению свойств комплекса (прежде всего кислотно-основных) и его поведения в химических реакциях [190].

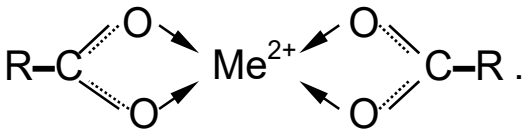
В литературе приведены примеры образования внутрисферных комплексных соединений кальция с органическими веществами [328, 413], известны комплексные соединения магния в составе хлорофилла. Также обсуждается возможность формирования комплексных соединений цезия с низкомолекулярными органическими веществами почвы и фульвокислотами, имеющих заметную подвижность в почвенном растворе [2, 3].

Следует подчеркнуть, что только очень небольшое число органических групп способно к хелатообразованию. Единственными элементами, вступающими в координационную связь с металлами и заполняющими электронную конфигурацию центрального атома, являются азот, кислород и сера [26, 363, 456].

Многими авторами показано, что гумусовые кислоты образуют комплексные и внутрикомплексные соединения с «мягкими» и «промежуточными» (по Льюису) кислотами (табл. 1.2) [110, 111, 184, 384, 429]. При этом металл входит в анионную часть молекул гумусовых кислот и на продолжительное время теряет свою подвижность в почве, становится недоступным для растений. В ходе экспериментальной работы было установлено [512], что только 1/3 активных центров гуминовых кислот (ионообменных групп)

работает по катионообменному механизму, а 2/3 – участвует в процессах комплексообразования. Все карбоновые кислоты могут вступать в реакции комплексообразования, но наиболее вероятен этот процесс при достаточном количестве электронодонорных групп (-NH_2, -OH, >C=O, -COOH, -SH, >NH) рядом с карбоксильной группой.





Количество образовавшегося комплекса зависит от исходной концентрации катиона (чем она меньше, тем интенсивнее коплексообразование), но не зависит от времени взаимодействия (реакция происходит очень быстро) [26]. При этом гуминовые кислоты образуют комплексные соединения с металлами преимущественно в кислой среде, фульвокислоты — в нейтральных и щелочных средах [268]. Например, оптимальная зона pH для связывания сернокислой меди ГК, выделенными из торфа, находится в пределах 2,5–3,5, а ФК — около 6,0 [227].

Зависимость прочности комплексных соединений от массы исходных органических веществ окончательно еще не выяснена. По одним данным [268], фракции гуминовых веществ более низкой молекулярной массы, имеющие высокую концентрацию фенольных и карбоксильных групп, наиболее эффективны при комплексообразовании ионов металлов и образуют самую прочную связь. По данным [173, 210], при возрастании молекулярных масс исходных фракций гуминовых кислот термодинамическая устойчивость органоминеральных комплексов увеличивается.

Ионы металлов, вступая в комплексные соединения с гуминовыми кислотами, образуют координационные узлы на поверхности их макромолекул. Их количество в макромолекулах зависит от химических свойств металла-комплексообразователя.

Экспериментально показано [148], что с увеличением pH и включением в процесс комплексообразования функциональных групп с пониженными кислотными свойствами устойчивость образующихся комплексов возрастает. Повышение же ионной силы раствора, вызывающее усиление кислотных свойств ГК, оказывает противоположный эффект.

Биологическая поглотительная способность почв

Жизнедеятельность микроорганизмов, растений и некоторых других представителей почвенной флоры и фауны обуславливает биологическую поглотительную способность почв по отношению к химическим элементам. Процессы биологического поглощения, изменяя концентрацию и состав почвенного раствора, существенно влияют на многочисленные сорбционные равновесия, складывающиеся в почве, и состояние сорбционного комплекса почвы.

На способности почвенной биоты поглощать вещества из почвенного раствора основаны некоторые методы биоремедиации почвы. Биомасса бактерий с успехом применялась в качестве сорбента для селективного извлечения тяжелых металлов и радионуклидов из некоторых сред [415, 416, 449, 498]. Так некоторые ризобактерии, например, *Pseudomonas fluorescens* могут аккумулировать Cd из окружающего раствора, причем концентрации, по данным [479] различались на 2 порядка. Как и в случае с органическим веществом почвы, адсорбция Cd организмами уменьшалась при снижении pH раствора, что указывает на сходство процессов связывания микроэлементов органическим веществом и микроорганизмами.

В соответствии с локализацией процесса сорбции металлов микроорганизмами, механизмы биосорбции классифицированы как [451]:

- внутриклеточное взаимодействие;

- взаимодействие на поверхности клетки;
- внеклеточное взаимодействие.

Внутриклеточное взаимодействие соответствует накоплению химических элементов внутри плазмы микроорганизмов. Например, содержание калия, входящего в состав плазмы микроорганизмов, густо населяющих почву и ризосферу в дерново-подзолистой почве, достигает 40 кг K_2O на 1 га (до 1,3 мг на 100 г), что равно средней дозе калийных удобрений. Доступным для растений этот калий становится лишь после отмирания микробов [259].

Среди многообразия представителей микробиоты почвы наибольшая масса приходится на грибы [247]. Согласно теоретическим оценкам, грибной мицелий мог бы накапливать около 30% ^{137}Cs от общего содержания в слое почвы [472]. Роль грибного мицелия неоднозначна, так как мицелий, фиксируя радиоцезий и ТМ, может являться их источником для растений, посредством микоризы [362].

При поглощении тяжелые металлы часто принимаются микроорганизмами за эссенциальные элементы, и поэтому поступают в их клетки путем активного транспорта [445]. В процессе метаболизма в плазме микроорганизмов могут осаждаться нерастворимые металлсодержащие вещества, например, фосфаты металлов или комплексные соединения [387, 415].

Микроорганизмы активно поглощают микроэлементы из комплексных соединений. По данным [26], внутрикомплексные соединения могут усваиваться почвенными микроорганизмами целиком либо, как показано на примере внутрикомплексных соединений с железом и алюминием, органическая часть этих соединений разрушается почвенными микроорганизмами с освобождением металлов, которые поступают внутрь клетки.

Механизмы, которыми металл удерживается на поверхности клетки, по мнению ряда авторов [392, 414], включают электростатическое

взаимодействие, ван-дер-ваальсовы силы, ковалентное сцепление. Поверхность клетки бактерий содержит множество функциональных групп: фосфатные, карбоксильные, гидроксильные и аминные функциональные группы. Поглощение металлов может также осуществляться через комплексообразование на клеточной стенке [513].

Некоторые бактерии могут в процессе жизнедеятельности продуцировать большое количество внеклеточных полимерных веществ, связывающих ТМ. В исследованиях [452] показано, что полимер из *Alteromonas macleodii* обладал сродством к свинцу, кадмию и цинку. Свинец поглощался избирательно, между цинком и кадмием отмечали конкуренцию за одни и те же центры связывания.

1.2 Поведение металлов в торфяной почве

1.2.1. Калий

Калий – химический элемент первой группы главной подгруппы периодической системы Д.И. Менделеева. Как и остальные щелочные металлы, калий имеет заряд иона +1, низкую электроотрицательность, низкую энергию ионизации (табл. 1.3). Эти свойства обеспечивают хорошую растворимость его соединений, значительную подвижность в растворах.

Содержание калия в торфяной почве очень низкое (0,02-0,4% K_2O) по сравнению с содержанием этого элемента в минеральных почвах (1-3% K_2O) [55, 96, 126, 268, 301, 302].

В почве калий подвергается биологической фиксации в связи с чем накапливается в верхнем корнеобитаемом слое почвы, при этом его содержание несколько возрастает даже в целинной торфяной почве. Валовые запасы калия максимальны в торфяной низинной почве. Здесь они достигают 1200-1500 кг К2О/га в метровой толще. В верховых торфяных почвах этот показатель в 6-8 раз меньше [123].

Таблица 1.3 – Физико-химические свойства щелочных и щелочноземельных элементов [49, 68, 330]

Свойства	Щелочные элементы				
	Li	Na	K	Rb	Cs
Электронная конфигурация	$[He]2S^1$	$[Ne]3S^1$	$[Ar]4S^1$	$[Kr]5S^1$	$[Xe]6S^1$
Заряд ядра	3	11	19	37	55
Радиусы:					
атома, нм	0,152	0,186	0,227	0,248	0,265
иона, нм	0,068	0,098	0,133	0,149	0,165
гидратированного иона, нм	0,379	0,339	0,285	0,248	0,225
Электронная поляризуемость иона, A^3	0,038	0,14	0,79	1,42	2,44
Ионный потенциал	1,5	1,0	0,75	0,68	0,59
Электроотрицательность (по Полингу)	0,98	0,93	0,82	0,82	0,79
Щелочноземельные элементы					
Свойства	Mg	Ca	Sr	Ba	-
Электронная конфигурация	[Ne] 3s2	[Ar] 4s2	[Kr] 5s2	[Xe] 6s2	-
Заряд ядра	12	20	38	56	-
Радиусы:					
атома, нм	0,160	0,197	0,215	0,222	
иона, нм	0,074	0,104	0,120	0,138	
гидратированного иона, нм	1,23	0,845	0,802	0,602	

Классификация форм калия, представленная Н.И. Горбуновым, актуальна как на минеральных, так и на торфяных почвах, где калий общего резерва (валовое содержание) может относиться к непосредственному, ближнему и потенциальному резервам [80, 86].

Калий почвенного раствора и обменный калий, извлекаемый из почвы общепринятыми в агрохимии вытяжками, относится к непосредственному резерву. В торфяной низинной почве эта фракция составляет до 20% от

общего резерва элемента в почве. В минеральных почвах объем непосредственного резерва макроэлемента примерно в 10 раз меньше, т.к. основная масса калия содержится в кислых плагиоклазах и полевых шпатах, т.е. в потенциальном резерве.

Величина ближнего резерва калия имеет первостепенное значение для минеральных почв, так как в этот резерв включен необменный калий, находящийся в межпакетных пространствах глинистых минералов и гидрослюд, которые составляют заметную часть твердой фазы этих почв. Считается, что присутствие калия ближнего резерва выражено в заиленных торфяных почвах [125].

Известны четыре формы калия в почве, между которыми поддерживается подвижное равновесие, обусловленное режимом влажности почв [51, 298].

1. **Калий почвенного раствора** – это содержание в нем ионов K^+. Исследования показали, что концентрация водорастворимого калия невысока и колеблется в зависимости от типа почвы в пределах 0,2-2,9 мг/100 г почвы [174]. В почвенном растворе редко находят более 0,1 ммоль K^+/л [37]. В торфяной почве содержание водорастворимого калия составляет около 0,01 ммоль/л, для сравнения концентрация Ca^{2+} в почвенном растворе в 60 раз больше и по приблизительным оценкам соответствует 0,001-0,05% калия от его валового содержания в почве [127]. По данным [167], среднее содержание суммы макроэлементов (K^++Na^+) находится в диапазоне от 3,2 до 16,9 мг/л. Содержание Ca^{2+} в почвенных растворах тех же почв значительно выше и соответственно составляет 26,9-160 мг/л. При освоении торфяных почв концентрация почвенного раствора по калию может возрастать в 51-80 раз, при изменении дозы калийного удобрения от 180 до 300 кг K_2O/га

2. **Обменный калий**, поглощенный коллоидами и находящийся на селективных позициях вторичных глинистых минералов, довольно

интенсивно усваивается растениями. К обменному калию относится также доля элемента, сорбированного на органических коллоидах. Содержание калия в гумусе невелико и составляет 2210 мг/кг гумуса черноземной почвы [159]. Считается, что у калия малое сродство к органическому веществу, т.к. элемент не образует с ним комплексных соединений. В данном случае повторяется то, что имеет место в растительных клетках, где элемент находится в форме ионов и лишь отчасти рыхло связан с компонентами протоплазмы. Долевое участие гумуса в аккумуляции калия в горизонте A_1 черноземов составляет 1-2%, для сравнения, в гумусе содержится около 60% азота и 40% фосфора.

Следует отметить, что содержание обменной формы калия в любой почве во многом зависит от его валовых запасов, свойств почвы и антропогенной нагрузки на агроценоз [298, 302, 388] В большинстве случаев оно невысокое. Доля обменного калия может составлять 4-13%. По данным [381], содержание обменного калия (по Масловой) в парующей дерново-подзолистой почве составило 4,3 мг/100 г, серой лесной – 13,0; черноземе выщелоченном – 22 мг/100 г.

Доля обменного калия в торфяной низинной почве около 11%, что составляет 14-18 мг/100 г почвы. В самом верхнем слое этой почвы (первые 10 см) довольно велико и содержание водорастворимого калия – около 7 мг/100 г. Однако надо иметь в виду, что объемная масса торфяных почв примерно в 6 раз меньше минеральных. Поэтому градации обеспеченности подвижным калием, разработанные для минеральных почв, непригодны для торфяных [125]. Так, категория «средняя обеспеченность подвижным калием» минеральных почв составляет 8-12 мг K_2O/100 г почвы [122], а для торфяных она соответствует 35-50 мг K_2O/100 г почвы [125].

3. **Необменный калий**, находящийся в структуре слюдоподобных минералов и органоминеральных смектитовых комплексов, позволяет поддерживать равновесное состояние между формами калия благодаря

переходу ионов из необменной в другие формы. Необменная форма калия лишь частично доступна растениям. Однако, согласно некоторым данным, при формировании урожая сельскохозяйственных культур в полевом севообороте доля необменного калия в выносе элемента растениями может составлять 80-99% из почв разных типов [261].

Из наиболее распространенных в почве групп глинистых минералов – монтмориллонитовой, каолинитовой и гидрослюдной – первая и третья заметно фиксируют калий интромицелярно, а вторая не обладает подобным свойством. [379]. Особенно сильно выражена фиксация калия у минерала группы гидрослюд – вермикулита.

Необменный калий, т.е. элемент, который не извлекается принятыми в агрохимии вытяжками, присутствует во всех типах торфяных почв, и его количество особенно велико в верхнем слое почвы (до 10 см). На закрепление калия в необменной форме оказывает влияние органическое вещество почвы, а также ее реакция. В высокозольных торфяных почвах калий частично связывается твердой фазой посредством блокирования поверхности минеральных частиц органическим веществом. На поверхности минералов, сорбировавших элемент, формируются пленки-гели, образуются органоминеральные комплексы [8, 258, 268, 332]. Кроме того, при подсушивании торфяной почвы, по-видимому, наблюдается процесс коагуляции ассоциатов ГВ, имеющих рыхлую (гелеобразную) структуру, вследствие чего образуются жесткие объемные агрегаты (связнодисперсные системы), которые фиксируют калий в своих ячейках [30, 55, 126]. Известно, что при переувлажнении торфяных почв калий, фиксированный в органическом веществе, переходит в почвенный раствор быстрее, чем калий межпакетных пространств глинистых минералов. По данным [202], после четырехлетнего применения высоких доз калийных удобрений на торфяной низинной почве в условиях Карелии закрепления калия в необменной форме не было обнаружено.

Калий минерального скелета, входящий в состав первичных и вторичных минералов, малоактивен и находится преимущественно в недоступном для растений состоянии. Эта форма калия отсутствует или её доля крайне мала в составе валового содержания элемента в торфяной почве и связана с минеральными частицами пыли, привнесенными на торфяник за счет атмосферного переноса с окружающих ландшафтов.

Значительное накопление общего калия и калия минерального скелета может наблюдаться при «срабатывании» торфов. Так, в мелиорированных торфяных почвах Полесья за 50-летний период использования запасы этого элемента увеличились до 5 раз [314, 315], что связывают со снижением толщины торфяной залежи и припашкой подстилающей торф минеральной породы.

Калий легко мигрирует по профилю почвы вместе с почвенной влагой. Водопроницаемость сырого торфа естественной структуры составляет 20-80 см/сутки, что в 4-12 раз меньше, чем скорость фильтрации воды в песке. После мелиорации торфяных почв их водопроницаемость снижается и в некоторых случаях сопоставима с водопроницаемостью глины. В таких условиях может наблюдаться увеличение содержания калия в профиле почвы [40, 126]. Можно предположить, что причина этого явления заключается в увеличении плотности торфяной почвы, которая в естественных условиях составляет 0,1-0,7 г/см^3 в зависимости от зольности и степени разложения торфа. Так, по данным [153], изменение плотности торфа от 0,152 до 0,281 г/см^3 способствовало снижению активной пористости почвы с 86 до 73%. При интенсивном ведении сельского хозяйства объемная масса торфяных почв может изменяться и в более широких пределах, например, по данным [373], до 2,5 раз при одновременном снижении коэффициента фильтрации в 3,5-7,5 раз.

Содержание калия в торфяных почвах может быть существенно увеличено при внесении удобрений. Так как большая часть вновь осваиваемых

торфяных почв крайне бедна калием уже на второй-третий год их окультуривания природные запасы калия истощаются. По данным [255], при выращивании многолетних трав без систематического внесения калийных удобрений запасы калия в почве снижались по глубине почвенного профиля в 2,5-3,2 раза. Поэтому под все сельскохозяйственные культуры на торфяных почвах рекомендуют вносить повышенные дозы калийных удобрений (не менее 90-120 кг/га).

На слабообеспеченных макроэлементом почвах эффективные, с точки зрения повышения урожайности культур, дозы калийных удобрений могут превышать 240 кг/га [41, 125, 202]. Ограничивающим фактором в этом случае может быть качество растениеводческой продукции. Дозы калийных удобрений выше 180 кг д.в./га приводили к повышению содержания калия в многолетних травах выше пределов зоотехнических нормативов (3%). Поэтому наиболее применяемой дозой калия для торфяной почвы является именно эта доза [367].

Увеличение запаса калия в торфяных почвах происходит при внесении больших доз минеральных удобрений, по некоторым данным 300 кг K_2O/га [202]. При этом основная доля калия приходится на обменные формы, которые составляют 80-90% от валового содержания элемента. В многолетнем стационарном опыте на низкозольной торфяной низинной почве регулярное внесение калийных удобрений в течение 13-15 лет в норме 90-120 кг K_2O/га обеспечивало повышение запаса макроэлемента в почвенном профиле при очень высокой концентрации его подвижных соединений на уровне 55-97% от валового содержания [254].

Высокое содержание подвижного калия оказывает влияние на состав катионов почвенно-поглощающего комплекса. По данным [221], в естественных торфяных низинных почвах различие между содержанием обменного Ca^{2+} и обменного K^{+} может составлять 10-600 раз и более. Внесение калийных удобрений изменяет эту ситуацию, так как способность торфяных почв

сорбировать ионы калия в этих условиях значительно выше по сравнению с ионами кальция.

Торфяные почвы, обогащенные ионами калия, удерживают большее количество воды, чем почвы, твердая фаза которых насыщена кальцием, как в нативных торфяных низинных почвах. При этом возрастание дозы калийного удобрения положительно коррелирует с количеством этого элемента в фильтрующемся сквозь деятельный слой торфяной почвы растворе. Параллельно возрастает вынос минеральных и органических веществ [221]. При сравнении интенсивности воздействия растворов KCl и $Ca(NO_3)_2$ на вынос веществ разной природы из торфяных почв было обнаружено, что под влиянием раствора хлористого калия через почву просачивается в 2-4 раза больше минеральных и в 4-15 раз больше органических веществ, чем при воздействии раствора нитрата кальция.

Однако энергия связи функциональных групп органического вещества с кальцием значительно выше, чем с калием. Активность иона K^+, содержание обменных форм элемента в торфяной почве, также как NH_4^+ и Na^+ снижается при известковании почвы [221, 222].

Несмотря на то, что калий не образует с органическим веществом нерастворимых соединений, эффективность применения калийного удобрения на торфяных низинных почвах зависит от группового состава гумуса почв. Показано, что почвы с фульватным составом гумуса при внесении калия подвержены минерализации, увеличению количества растворимых гумусовых кислот, снижению содержания негидролизуемого остатка и общего углерода [264]. При этих же условиях в торфяных низинных почвах с гуматным составом органического вещества значительного сдвига в гумусовом состоянии почвы не произошло, было отмечено накопление общего углерода, что, по мнению авторов, связано с более высокой емкостью почвенно-поглощающего комплекса, большей буферностью и глубиной гумификации органического вещества почвы.

1.2.2 Радиоцезий

Рассматривая вопрос о развитии жизни на Земле, В.И. Вернадский [53, 54] пришел к заключению, что биосфера должна постепенно перейти в качественно новую категорию — сферу разумной жизни или ноосферу. Хозяйственная деятельность людей действительно стала мощным фактором воздействия на биосферу, однако нередко её итогом является причинение существенного вреда окружающей среде. Примером может служить загрязнение почв радионуклидами, приводящее к изменению показателей здоровья человеческой популяции. Радиоактивный цезий не является составной частью литосферы или почвы. Его появление в почве объясняется глобальными выпадениями в период испытания ядерного оружия, радиоактивными осадками, сформировавшимися в период радиационных аварий на предприятиях ядерного топливного цикла, и импактным загрязнением, связанным с особенностями технологического цикла таких предприятий (атомные электростанции, заводы по переработке радиоактивных отходов и др.) [309].

Вклад ^{137}Cs, накопившегося в почве за счет глобальных выпадений, в общую мощность экспозиционной дозы γ-излучения на высоте 1 м над поверхностью почвы на Руской равнине составляет 2,8%.

Атомные электростанции осуществляют сбросы и выбросы радиоактивных веществ в окружающую среду. В настоящее время в Российской Федерации 10 действующих АЭС. В жидких отходах реакторов содержатся радионуклиды в широком составе, среди них наибольший вклад в загрязнение природных вод вносят ^{3}H, ^{60}Co, ^{89}Sr, ^{90}Sr, ^{131}I, ^{134}Cs, ^{137}Cs. Вклад ^{134}Cs и ^{137}Cs в общую активность сбрасываемых вод зависит от типа реактора и может составлять 30-70% [14]. Несмотря на низкие концентрации радионуклидов в дебалансных водах (продукт переработки жидких радиоактивных отходов), сбрасываемых в окружающую среду, есть данные об аккумуляции ^{137}Cs в контактирующих с ними компонентах окружающей среды. На примере Белоярской АЭС было показано 10-100-кратное превышение концентрации ^{137}Cs в

растениях, произрастающих на загрязненном болоте по сравнению с контролем [262, 263].

Радиоактивные изотопы цезия в аэрозольной форме входят в состав технологических выбросов электростанций. До аварии на Чернобыльской АЭС в продукции, производимой на сельскохозяйственных предприятиях, расположенных в районах размещения атомных электростанций, не было зарегистрировано увеличения накопления радионуклидов по сравнению с фоновыми уровнями, сформировавшимися в условиях глобального загрязнения биосферы, при том, что технологические выбросы радиоактивных аэрозолей неоднократно были отмечены [303].

Развитие атомной промышленности сопровождалось несколькими крупными авариями. Цезий-137 в количестве 0,22 ПБк поступил в окружающую среду в результате аварии в Уиндскейле (Великобритания, 1957 г.) [309]. В результате Чернобыльской аварии 1986 года в биосферу было выброшено приблизительно 37 ПБк ^{137}Cs [157, 158, 304]. Следует отметить, что выбросы, сформированные в результате аварий на АЭС, были существенно меньше, чем выбросы от ядерных испытаний в 1945-1980 годах – 960 ПБк ^{137}Cs.

В результате аварии на Чернобыльской АЭС радиоцезием были загрязнены обширные территории не только в СССР, но и в зарубежье [157]. Общая площадь земель на территории России, загрязненных ^{137}Cs свыше 37 кБк/м^2 (более 1 Ku/км^2), составляет около 50 тыс. км^2. На этой территории на момент аварии проживало 2600 тыс. человек [309].

Большая часть ^{137}Cs выпала на почвенно-растительный покров в форме водорастворимых мелкодисперсных аэрозолей, другая часть радиоцезия попала в почву в составе труднорастворимой топливной компоненты [12, 13].

В течение первых лет после аварии на Чернобыльской АЭС выделено два периода полуснижения содержания ^{137}Cs в растениях. Первый период полуснижения содержания ^{137}Cs в травостое лугов составил 2,0-2,2 года, второй, более медленный, – 4-12 лет. В первый полупериод закрепление

радионуклидов в почве протекало более интенсивно, а на сельскохозяйственных угодьях в широком масштабе началось проведение защитных мероприятий, во второй полупериод – уменьшение концентрации ^{137}Cs в сельскохозяйственной продукции замедлилось, защитные мероприятия не имели существенного эффекта, а обеспечивали сохранение достигнутого содержания ^{137}Cs в продукции [311, 347]. Спустя 30-35 лет после Чернобыльской аварии основная часть запасов ^{137}Cs в почвах естественных луговых сообществ Черноземной зоны приходилась на поверхностный 10-сантиметровый слой дернины, что обеспечивало воспроизводство биогеохимического цикла радионуклида [6].

Благодаря своему положению в периодической системе Д.И. Менделеева, цезий является высокоподвижным однозарядным катионом почвенного раствора. Однако имеются данные, что в растворе почвы цезий может содержаться в виде металлорганических комплексов. Так, в почвенных растворах дерново-подзолистых почв 30-км зоны ЧАЭС 67-93% цезия-137 было связано с органическими соединениями, предположительно комплексными соединениями с фульвокислотами и неспецифическими органическими соединениями [2, 3]. Эти данные объясняются тем, что по сравнению с другими щелочными металлами цезий имеет довольно высокий коэффициент поляризуемости (табл. 1.3), поэтому может участвовать в формировании комплексных соединений.

Поглощение цезия твердой фазой почвы происходит по типу ионного обмена, в целом подчиняясь закономерностям классического учения К.К. Гедройца. Ионообменная сорбция цезия протекает на поверхности минералов, по размеру частиц, входящих в гранулометрическую фракцию ила и коллоидов, а также на поверхности органического вещества почвы. Вместе с тем, сорбция радионуклидов происходит в условиях предельно низких концентраций адсорбирующегося вещества и протекает специфически, т.е. цезий прочно сорбируется почвой [11, 177, 178]. Исследования по изучению поглощения и

десорбции поглощенного почвами радиоцезия показали, что этот радионуклид плохо вытесняется из твердой фазы почвы другими катионами, вследствие большой прочности связи с сорбентом, это объясняется небольшим радиусом гидратированного катиона (табл. 1.3).

Поведение радионуклидов сильно зависит от их природных изотопных и неизотопных носителей, стабильных изотопов радиоактивного элемента или его химических аналогов [99, 378]. Так, распределение радиоцезия в системе твердая фаза почвы-раствор тесно связано с концентрацией других щелочных элементов. В первую очередь, калия. Между микрокомпонентами и макрокомпонентами раствора и твердой фазы могут сохраняться обычные зависимости, определяемые законом действующих масс, однако, проявление этих зависимостей оказывается односторонним: изменение количества макрокомпонента в системе способно оказать существенное влияние на поведение в той же системе микрокомпонента, тогда как изменение количества микрокомпонента, по существу, никакого влияния на поведение макрокомпонента не оказывает [11, 102, 178, 196, 327].

Большая часть ^{137}Cs закрепляется почвой необменно [10, 33, 177]. Необменная фиксация радионуклида почвой усиливается со временем. Снижение подвижности радиоцезия в почве со временем называют «старением» [12, 249].

После Чернобыльской аварии процесс старения радиоцезия был тщательно исследован. Для выявления степени закрепления радиоактивных изотопов в почве пользуются классификацией форм нахождения радионуклидов в почве, основанной на количественном их вытеснении различными химическими экстрагентами [24, 271]. В 1986 г. содержание обменного ^{137}Cs в почвах, вытесняемого ацетатом аммония, было максимальным и изменялось от 15,0 до 55,0%.

В результате сорбции содержание радиоцезия в обменной форме в почве за 9 лет после аварии уменьшилось в среднем в 2,3-7,3 раза, а в вытесняемой 1

н HCl (подвижная форма) – в 2,6 раза. Для торфяно-болотных почв во времени отмечено отсутствие четких закономерностей изменения форм закрепления радиоцезия, что указывает на различия между органическими и минеральными почвами в механизмах сорбции ^{137}Cs. Выяснилось, что за тот же период содержание обменной формы радиоцезия в торфяно-болотной почве изменилось незначительно, количество труднорастворимого цезия возросло за счет уменьшения кислоторастворимых форм, содержание которых снизилось в 2–4 раза. Величина труднорастворимой формы ^{137}Cs в торфяных и минеральных почвах находилась примерно на одном уровне, и составляла около 84% от общей активности радионуклида [23].

Процессы, определяющие старение радиоцезия в почве и формирование его труднодоступной формы, различны. Некоторые почвенные минералы поглощают ^{137}Cs необменно за счет вхождения ^{137}Cs в межпакетные пространства слоистых глинистых минералов [250, 482]. Взаимодействие ^{137}Cs с такими минералами сопровождается избирательным его поглощением в присутствии катионов Na^+, Ca^{2+}, H^+, K^+ и NH_4^+. Избирательность поглощения радиоцезия минералами снижалась в ряду: асканит-флогопит-гумбрин-гидрофлогопит-вермикулит-биотит [33]. По другим данным [13]: асканит-гидрофлогопит-флогопит-гумбрин-вермикулит-бентонит-каолинит-вивианит-гидрогетит-биотит-мусковит.

Отмечается энергетическая неоднородность сорбционных мест, которыми располагают глинистые минералы [80, 328, 396, 397, 403]. Кристаллохимическое строение минералов определяет их характеристики по отношению к поглощению Cs^+. Для группы смектитов характерно максимально расширяющаяся кристаллическая решетка (2:1), максимальное набухание и высокая катионообменная емкость 80-100 м-экв/100 г. Расстояние между последовательными слоями в минералах этой группы составляет примерно 20 Å. Асканит, гумбрин и бентонит хотя и относятся к монтмориллонитовым глинам, но все же различаются между собой по отдельным признакам и свойствам:

набухаемости, размерам пор, включениям сопутствующих минералов, химическому составу ионов, обменивающихся с ионами внешнего раствора, и в целом, сорбционными свойствами.

Из асканита и гумбрина в вегетационных опытах после выращивания растений овса раствором 0,5 н KNO_3 удалось извлечь не более 6% поглощенного радиоцезия [33]. В противовес этому, диоктаэдрические глинистые минералы удерживали значительно меньшее количество ^{137}Cs в фиксированном состоянии. Так, количество десорбируемого из нонтронита и бентонита радиоцезия составляло около 36%. из гидромусковита, гидрогетита – 56-74%. Каолинит – двухслойный глинистый минерал с нерасширяющейся решеткой и наименьшей катионообменной емкостью – 3-15 м-экв/100 г, сорбирует радиоцезий только обменно.

По данным [186], высокоспецифичные сорбционные свойства почв по отношению к Cs объясняют присутствием в слоистых минералах двух центров сорбции, селективных по отношению к щелочным металлам.

1.1 Центры сорбции, расположенные в краевых расширяющихся (клиновидных) зонах кристаллических решеток слоистых минералов (согласно распространенной терминологии, FES – Frayed Edge Sites). Низкая энергия дегидратации Cs^+, Rb^+, K^+, NH_4^+ определяет процесс их фиксации. Гидратированные ионы большего размера, имеющие более высокую энергию дегидратации, например Ca^{2+}, Mg^{2+}, Sr^{2+}, из-за стерических затруднений не могут проникать глубоко в краевую расширенную зону и в основном сорбируются обменно.

2.1 Центры сорбции в межплоскостном пространстве кристаллических решеток глинистых минералов с расширяющейся решеткой (HAS – High Affinity Sites) доступны только гидратированным ионам, размер которых не превышает размер межпакетного пространства глинистых минералов.

В природных условиях клиновидные зоны постоянно возникают в процессе выветривания глинистых минералов. ^{137}Cs, сорбируясь на FES, может

обмениваться на K^+ и NH_4^+ при достаточно высоких их концентрациях в растворе. Обмен на ионы Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+ затруднен.

Ионы щелочных металлов, сорбированные на расширенных краевых участках межпакетного пространства глинистых минералов с кристаллической решеткой типа 2:1, могут спровоцировать межслоевой коллапс [430, 431, 482]. Соседние слои минерала схлопываются, фиксируются ионы, ранее попавшие в межпакетное пространство, а также катионы-виновники коллапса. Причина коллапса в том, что катионы щелочных металлов, находясь в клиновидной зоне и частично дегидратируясь, компенсируют отрицательный заряд на внутренних поверхностях минерала. Дегидратация ионов в процессе сорбции приводит к разбавлению концентрации раствора межпакетного пространства по сравнению с концентрацией внешнего раствора, разность химических потенциалов формирует поток воды наружу из межслоевого пространства, что содействует схлопыванию соседних слоев. Одновременно образуется новая клиновидная зона. Полагают, что Cs^+ сильнее удерживает слои вместе, чем K^+, так как радиус дегидратированного иона Cs^+ больше соответствует геометрическим размерам гексагональной решетки глинистых минералов, чем радиус K^+.

Энергетическая неоднородность центров позволяет объяснить такие явления как селективность, необратимость сорбции и старение радиоцезия. Полагают, что ионы Cs^+ на поверхности высокозарядных монтмориллонитов и вермикулитов образуют внутрисферные [188, 326]. Хотя эти ионы относятся к твердым кислотам по Льюису, для которых вероятность формирования комплексов такого типа невелика, однако процессу комплексообразования способствуют невысокая плотность заряда на их поверхности и близость диаметра ионов размеру дитригональной пустоты тетраэдрической сетки минералов. При объяснении специфической сорбции цезия предполагают, что соразмерность гидратированных ионов этого металла дитригональным лункам определяет для ионов цезия возможность интенсивно взаимодействовать с ионами

кислорода, составляющими SiO_4^- тетраэдры, вплоть до частичной дегидратации катионов и погружения в дитригональные пустоты. Дитригональные лунки могут располагаться на внешней и внутренней поверхности глинистого минерала.

Прочность фиксации радионуклидов твердой фазой почвы определяет скорость их вертикальной миграции по профилю почвы. Основное влияние на подвижность радионуклидов в почве имеют такие почвенные свойства, как кислотность, содержание илистой фракции, емкость катионного обмена, содержание органического вещества [229, 300, 433, 434, 505]. Для оценки скорости очищения корнеобитаемого слоя от радионуклидов и прогноза радиологической обстановки используют интегральные параметры: эффективный и экологический период полуочищения этого слоя. Эффективный период полуочищения корнеобитаемого слоя почвы – время, в течение которого содержание радионуклидов в корнеобитаемом слое почвы уменьшается в 2 раза за всех возможных процессов, включая радиоактивный распад (T_{eff}) [311, 346, 347]. Экологический ($T_{эк}$) период полуочищения почвы – время, за которое количество радионуклидов в корнеобитаемом слое почвы уменьшается в 2 раза за счет всех процессов, за исключением радиоактивного распада. На низинных и пойменных лугах эти периоды оказались для торфяных почв в 2-7 раз короче, чем для минеральных почв легкого гранулометрического состава тех же ландшафтов

Сделано предположение [349], что в природных условиях снижение накопления радиоцезия растениями во времени не столько подчиняется процессам перехода ^{137}Cs из ионных форм в связанные почвенными минералами, сколько скоростью деструкции и новообразования агрегатов, на поверхности которых были локализованы металлы при первичном взаимодействии аэральных загрязнений с почвой. Проникновение во внутреннее пространство агрегатов ограничено из-за сорбции, а продолжительность такого состояния (с большими градиентами концентраций по глубине агрегата) будет

определяться устойчивостью агрегатов к воздействию внешних факторов. То есть агрегаты могут быть охарактеризованы некоторым среднестатистическим временем жизни, которое существенно различается в зависимости от конкретных условий функционирования почвы и её физических свойств. Для ^{137}Cs такой эффект локализации был продемонстрирован. В условиях лабораторного моделирования первичного взаимодействия ^{137}Cs с серой лесной тяжелосуглинистой почвой удалось оценить толщину поверхностного слоя агрегата, на котором изначально сорбируется радионуклид, она составила десятые доли миллиметра. В органогенных горизонтах, с преимущественной первичной локализацией ^{137}Cs в органических остатках, снижение величин накопления элемента растениями будет ограничиваться скоростью перехода радиоцезия из состава органических остатков в минеральную часть почвы в результате деструкции различных групп органического вещества.

Миграция ^{137}Cs по профилю торфяной низинной почвы характеризуется самыми высокими по сравнению с минеральными суглинистыми почвами луговых экосистем коэффициентами квазидиффузии 0,22 см^2/год («медленная» компонента), 0,41 см^2/год («быстрая» компонента) [347]. «Медленная» компонента отражает перемещение радионуклидов в слое почвы с максимальным относительным объемом корней растений. «Быстрая» компонента формируется под действием основных почвенных процессов: диффузии, инфильтрации, лессиважа и т.д.

В торфяных почвах основной вклад в вертикальную миграцию ^{137}Cs вносит «быстрая» компонента, причем доля ^{137}Cs «быстрой» компоненты торфяной низинной почвы имеет самое высокое значение среди всех изученных типов почв (76,5%). Причинами относительно быстрой вертикальной миграции радионуклида в торфяных почвах считают невысокую плотность сложения этих почв и специфику их водного режима, повышенную кислотность, низкое содержание глинистых минералов, значительное количество неразложившегося органического вещества, а также нарастание верхнего слоя почвы при

торфообразовании со смещением наиболее загрязненного слоя вглубь почвы [82, 311, 347, 436].

В модельных экспериментах установлено, что кальций и железо, содержащиеся в торфяных почвах, препятствуют сорбции радиоцезия. Удаление обменных форм кальция и аморфных форм железа увеличивает коэффициент распределения радиоцезия в почве в 3-10 раз. При насыщении твердой фазы одновалентными катионами сорбция ^{134}Cs в торфяной низинной почве значительно увеличивается [290]. Это позволяет предположить, что в ожелезненных торфяных почвах, а также в торфяных почвах с высоким содержанием кальция вертикальная миграция радиоцезия будет значительно интенсивнее, чем в других торфах.

В формировании минеральной части торфяных почв участвуют зольные компоненты растений-торфообразователей, минеральные вещества атмосферной пыли, делювиального наноса и привнесенные с почвенно-грунтовыми водами. Состав почвенно-грунтовых вод варьирует в широких пределах и зависит от местной геологической обстановки, химического и минералогического состава пород, окружающих низинные торфяники. Вероятно, эти особенности накладывают свой отпечаток на неоднородность результатов исследовательских работ по изучению фиксации изотопов цезия органогенными почвами. Сохранение радиоактивного цезия в верхней части профиля органогенных почв в течение большого промежутка времени может быть связано не столько с его фиксацией глинистыми минералами, которые представлены в незначительном количестве [431, 484], но в основном с особенностями взаимодействия органических веществ и ионов цезия в почве [290, 291].

1.2.3 Тяжелые металлы (Zn, Cd, Cu, Ni)

Содержание в почвах

Тяжелые металлы – это широкая группа микроэлементов, часть которых обладает полезными для живых организмов свойствами, положительное

действие других металлов не доказано, однако все эти элементы могут считаться экотоксикантами при содержании в почве выше установленных нормативов [60]. Ряды тяжелых металлов, построенные аналитиками по экотоксикологической роли химических элементов, несколько отличаются друг от друга, но все исследования приходят к выводу, что Cd, Zn, Cu, Ni в количествах, превышающих допустимые уровни, и искусственные радионуклиды в любых количествах представляют существенную опасность для здоровья населения, в связи с чем необходимо изучать их поведение в почве и трофической цепи.

В данной работе была предпринята попытка установить влияние калия на накопление растениями кадмия, цинка, меди и никеля из торфяной низинной почвы. В связи с этим необходимо провести сравнительную оценку поведения этих химических элементов в системе почва-растение по имеющимся в литературе данным для органогенных и минеральных почв.

Цинк и кадмий сходны по химическим свойствам и участию в геохимических процессах. В периодической системе Д.И. Менделеева эти металлы входят в двенадцатую группу (побочная подгруппа второй группы по другой классификации), к которой также относят ртуть. Электронная конфигурация атомов этих элементов в невозбужденном состоянии $(n-1)d^{10}ns^2$, т.е. относятся к d-элементам. В соединениях цинк и кадмий имеют степень окисления +2.

Близкие физико-химические свойства (табл. 1.4) определили роль кадмия как постоянного спутника цинка [169]. Кларк цинка в земной коре по разным данным составляет $1{,}5\cdot10^{-3}$-$8{,}3\cdot10^{-3}$% по массе, кадмия – $7{,}6\cdot10^{-6}$-$2\cdot10^{-5}$% [56]. Существует 72 цинковых минерала, многие из них содержат кадмий в примесях. По причине сильного рассеяния кадмия существует всего пять минералов этого металла.

Медь и никель также как цинк и кадмий являются d-металлами, имеющими в природных соединениях чаще всего степень окисления +2, для никеля возможны степени окисления +2 и +3. Для них характерна меньшая энергия

ионизации первого электрона, чем у предыдущих двух металлов. Неполная заполненность последних энергетических уровней атомов электронами предопределяет довольно высокую химическую активность этих металлов (табл. 1.4). Содержание меди в земной коре в среднем составляет $4{,}7 \cdot 10^{-3}$%, а содержание никеля $5{,}8 \cdot 10^{-3}$%. Кларк Cu и Ni в почвах Земли различается в 2 раза и составляет $2 \cdot 10^{-3}$% и $4 \cdot 10^{-3}$% соответственно [56, 115].

Таблица 1.4 – Физико-химические свойства тяжелых металлов

Параметр	**Zn**	**Cd**	**Cu**	**Ni**
Электронная конфигурация	$[Ar]3d^{10}4s^2$	$[Kr]4d^{10}5s^2$	$[Ar]4s^13d^{10}$	$[Ar]3d^84s^2$
Радиус, нм атома иона (+2e)	 0,137 0,074	 0,152 0,097	 0,128 0,073	 0,124 0,069
Коэффициент поляризуемости, Å	0,8	1,8	-	-
Энергия ионизации, кДж/моль первый электрон	906	868	745	736
Ионный потенциал	2,7	2,1	2,7	2,9
Электроотрицательность (по Полингу)	1,65	1,69	1,0	1,91

По содержанию и распределению тяжелых металлов в почвах имеется значительное количество данных [17, 47, 56, 60, 62, 92, 151, 159, 160, 161, 240, 299, 320, 339, 356, 357, 394, 471], которые позволяют утверждать, что их содержание в почвах зависит от характера материнских пород, содержания органического вещества, гранулометрического состава почв, их кислотности.

В почвах мира содержание Zn колеблется от 17 до 125 мг/кг [46], диапазон колебаний концентрации Cd в незагрязненных почвах составляет 0,01-2,31 мг/кг. Торфяные почвы могут содержать переменное, иногда значительное количество Zn (7-90 мг/кг) и незначительное количество Cd (0,1-0,8 мг/кг) [25, 163, 166, 169].

Колебания содержания Cu очень велики и составляют в минеральных и болотных почвах соответственно 0,1-47,9 мг/кг и 2-37 мг/кг [7, 345]. При этом валовое содержание элемента в среднем близко – 11-15 мг/кг. Среднее содержание Ni в верхних горизонтах дерново-подзолистых почв и торфяно-глеевой

низинной почвы составляло 10,7 и 14,5 мг/кг соответственно, что соразмерно с содержанием меди [345].

Валовое содержание микроэлементов в почвах находится в тесной связи с составом почвообразующих пород. Например, в торфяно-болотных почвах Кольского полуострова содержание цинка составляет 30-60 мг/кг, тогда как в подобных почвах Карелии – не превышает 30 мг/кг, это объясняется составом коренных магматических пород Кольского полуострова, заметным валовым содержанием в них металла. Торфяные почвы могут также иметь повышенное и даже высокое содержание цинка, если они являются частью аккумулятивных ландшафтов [345, 361].

Концентрация микроэлементов в торфяных почвах зависит от состава растений-торфообразователей. Так, в древесном торфе содержится около 24 мг Zn/кг, а в осоково-гипновом – 18 мг/кг. Содержание Cd наоборот больше в осоко-гипновом торфе – 0,7 мг/кг против 0,3 мг/кг в древесном торфе [163]. Отмечены очень высокие содержания цинка (68-102 мг/кг) и других микроэлементов в немелиорированных торфяных почвах Васюганского болота в Томской области [166].

Валовое содержание тяжелых металлов в мелиорированных торфяных низинных почвах Литошицкого болота в Ленинградской области заметно меньше [84-86, 129]. Общее количество Cd, Zn, Cu в нормальнозольной почве этой местности составляло 0,10; 23,3; 1,3 мг/кг соответственно, находясь примерно на одном уровне с высокозольной почвой: 0,10; 19,2; 1,1мг/кг, т.е. не зависело от зольности торфа. Однако содержание Ni в нормальнозольной торфяной низинной почве было в 3 раза выше, чем в высокозольной (3,2 и 9,4 мг/кг соответственно). Обе почвы имели близкий ботанический состав торфа (древесно-осоковый), кислотность среды около pH_{KCl} 4,8-5,0. Зольный состав этих торфяных почв отмечен преобладанием кальция над другими химическими элементами, в 2 раза более высоким содержанием кремния в нормальнозольном торфе и значительно меньшим содержанием железа (в 3 раза), чем

в высокозольном. Можно предположить, что различия по валовому содержанию Ni в двух почвах обусловлены местной геологической обстановкой.

Исследование почв Белоруссии показало, что общее содержание меди и цинка в торфяно-болотных почвах низинного типа выше, чем в минеральных [25]. Но по валовому содержанию микроэлементов нельзя судить о тех количествах, которые находятся в усвояемых растениями формах. Развитие растений на торфяных почвах лимитируется недостаточным содержанием микроэлементов. Во многом это объясняется специфическим закреплением металлов в составе комплексных органоминеральных соединений [112, 148, 151, 332, 418, 419, 473, 493]. Причем подвижность металлов обусловлена не столько общим содержанием сырой золы в торфе, сколько конкретным химическим составом золы. Так, подвижность Cd в торфяной высокозольной почве Литошицкого болота Ленинградской области – 31%, а в нормальнозольной – 58%.

Распределение тяжелых металлов по почвенному профилю зависит от условий почвообразования. В целом его определяли как достаточно равномерное [357]. Результаты более поздних исследований указывают на элювиально-иллювиальное распределение цинка и кадмия в минеральной части профиля большинства почв, кроме пойменных почв, в которых отмечается относительно равномерное накопление тяжелых металлов во всех горизонтах. В условиях Северо-Запада РФ дифференциация тяжелых металлов по генетическим горизонтам более выражена в суглинистых автоморфных и менее в песчаных, полугидроморфных и гидроморфных почвах [7, 39, 61]. При наличии лесной подстилки показана преимущественная аккумуляция в ней Zn, Cd, Ni, Cu.

По данным [159], по способности к биоаккумуляции Zn стоит в одном ряду с такими элементами как N, P, S, Mn, хотя у них это свойство более развито, и противопоставляется Fe и Co, которые практически не задерживаются в гумусовом горизонте.

В ряде работ показано, что степень дифференцированности профиля почв дерново-подзолистой зоны по содержанию цинка, кадмия, меди и никеля согласуется с интенсивностью дерновых процессов, с одной стороны, и с интенсивностью подзолообразовательного процесса – с другой [345, 357]. Во многих почвах, где дерновый процесс получает преимущество над другими почвенными процессами, эти металлы накапливаются в верхнем гумусовом горизонте [217-220].

В профиле целинных и пахотных торфяных низинных почв Новгородской опытной мелиоративной станции, опытного поля Тоома и Минской опытно-болотной станции цинк распределялся довольно равномерно на глубине 3(8)-80 см, валовое содержание меди в 3 раза повышалось в слое почвы глубже 40 см [126]. Введение торфяных почв в сельскохозяйственный оборот способствовало возрастанию общего содержания и подвижности в них меди на тех площадках, где были внесены медьсодержащие удобрения. Содержание Zn в почвах при этом изменялось менее однозначно.

Таким образом, в зависимости от почвенных свойств изменяется поведение токсичных металлов. Загрязнение поверхностного слоя почв тяжелыми металлами с одной стороны, может усугублять биогенную их аккумуляцию в верхнем корнеобитаемом слое, с другой, значительно увеличивать подвижность тяжелых металлов по сравнению с их состоянием в фоновых почвах [117, 119]. Время удерживания тяжелых металлов в почве сильно варьирует [169, 305]. Для Zn период полуудаления из почвы составляет от 70 до 510 лет. По другим данным [351], после однократного поступления цинка очищение 20-сантиметрового слоя почвы на 50% можно ожидать через 30 лет.

Для Cd период полуудаления составляет от 13 до 110 лет, для Cu 310-1500 лет в зависимости от свойств почвы, климата и рельефа [169]. По некоторым данным в верхних слоях почвы кадмий может удерживаться в течение 25-50 лет, а в отдельных случаях даже 200-800 лет [189, 501].

Экспериментально определить среднее время нахождения химического элемента в почве с хорошей точностью крайне сложно, так как оно находится в зависимости от свойств элементов и почв. Предложено уравнение (5) расчёта среднего времени пребывания элемента в почве [106]:

$$\tau = \frac{M_n}{K_н \cdot M_p + \frac{M_в}{k_d}} \quad (5)$$

где M_n – масса 1 га почвы; M_p – биомасса растений; $M_в$ – масса воды (осадков), проходящая через почву в течение года; $K_н$ – коэффициент накопления элемента растениями; k_d – коэффициент распределения химического элемента между твердой и жидкой фазами почвы, $k_d = C_{тв\ фаза}/C_{ж.\ Фаза}$.

Антропогенные источники вносят существенный вклад в увеличение накопления тяжелых металлов в природной среде. На их долю приходится 71% Zn и 89% Cd из общего потока этих металлов в атмосферу [18, 64, 281]. Среди источников загрязнения почвы тяжелыми металлами выделяют теплоэлектростанции, промышленные предприятия, а также такие процессы сельскохозяйственного производства как внесение органических и минеральных удобрений, известкование почв [151, 168, 357, 365, 424, 496]. Ежегодно в процессы промышленного производства вовлекается 50 тыс.т Cd и 7200 тыс.т Zn [369]. При сжигании угля различными отраслями промышленности в окружающую среду попадают токсичные элементы, которые по величине выбросов выстраиваются в следующий ряд: Zn>As>Pb,V>Ni,Cu>Cr>Co>Se>Hg>Cd. При этом степень загрязнения почв снижается пропорционально квадрату расстояния от источника выбросов [42, 60, 325].

Загрязнение наземных экосистем осуществляется в первую очередь за счет осаждения поллютантов из атмосферы, до 40-60% загрязнений на поверхности агроландшафтов сформировано атмосферной пылью [16, 344]. При наличии активных источников загрязнения любой природы, загрязняющих почвы с учетом выбросов в атмосферу или другими путями, фоновый уровень содержания тяжелых металлов может повышаться на 1-2 порядка, превышая локально ПДК в 5-100 раз [43, 70, 71, 282, 510].

По данным [180], в среднем на почвы ФРГ в последние десятилетия 20 века из воздуха осаждалось около 3-5 г Cd/га. Для сравнения, в Орловской области из атмосферы на территорию агроландшафта, удаленного от промышленных объектов, на рубеже 21 века ежегодно поступало 10,3 г Cd/га, с органическими удобрениями 2,32 г Cd/га [197], в целом это способствовало накоплению химического элемента в почве в количестве 1,0 мг/кг, что сопоставимо с его ОДК в почве.

По некоторым данным поступление тяжелых металлов в почву с удобрениями может превышать их выпадения из атмосферы [94, 340, 464]. Отмечено, что в зависимости от месторождения фосфатного сырья удобрения могут содержать от 0,1 до 90 мг Cd/кг. Внесение фосфорных удобрений может способствовать увеличению содержания Cd в почвах на 5-6 г/(га год), если удобрения произведены из богатого кадмием сырья. Наиболее благоприятная обстановка по этому фактору сложилась в Восточной Европе, для которой во второй половине двадцатого столетия источником фосфорных удобрений были апатиты Кольского полуострова, в которых на 1 кг фосфора апатитового сырья приходится 1,1 мг Cd. Фосфоритные руды с максимальным содержанием кадмия (563 мг Cd/кг P) добывали в Сенегале и применяли в Западной Европе и на Африканском континенте [425, 459, 500].

В фосфорных и комплексных удобрениях могут содержаться в высоких концентрациях цинк, никель и медь. Диапазон колебания концентрации цинка в этих видах удобрений составляет 180-1100 мг Zn/кг удобрения [104, 169, 464, 471].

Повышенные концентрации тяжелых металлов обнаруживаются в биологическом иле, который вносится в почву как органическое удобрение [16, 469, 512]. Около 90% кадмия, имеющегося в сточных водах, переходит в биологический ил. Степень доступности ТМ из почв, удобренных биологическим илом, до сих пор является спорным вопросом [27, 52]. По некоторым данным [501], внесение ила, может привести только к локальным проблемам по

сравнению с внесением минеральных удобрений. Например, в Дании только от 2 до 5% всего кадмия, попадающего на поля, внесены с биологическим илом, в то время как около 50% кадмия поступает с фосфорными удобрениями.

Источником накопления ТМ в почве могут быть традиционные органические удобрения, однако содержание в них токсикантов в конечном итоге зависит от химического состава рациона [94, 340].

Следует отметить, что значительная территория промышленно развитых регионов РФ до сих пор остается относительно «чистой» с точки зрения загрязнения тяжелыми металлами. Так, в Ленинградской с целью выяснения степени загрязнения почв цинком были обследованы более 500 тысяч гектаров земель сельскохозяйственного назначения, при этом площадь почв, загрязненных кадмием, составила около 17 тыс. га (0,031%), загрязненных цинком – 39,8 тыс. га (0,077%) [65]. По данным [7], сельскохозяйственное использование почв подзолистого типа, расположенных в Лужском районе Ленинградской области, не привело к достоверному возрастанию валового содержания Ni, Cd, Cu. Результаты исследования загрязнения городских почв Приволжского федерального округа не дают основания для беспокойства, т.к. накопление тяжелых металлов (Cd, Pb, Zn и Cu) остается на допустимом уровне [276]. В Белгородской области 97% и 92% пахотных почв относятся к категории низкообеспеченных по содержанию подвижных форм цинка и меди соответственно [217].

Накопление химического элемента в почве при внесении удобрений или иных материалов осуществляется за счёт двух одновременных и разнонаправленных процессов [101]: 1) внесение элемента в составе вещества в почву; 2) выноса его из почвы (рис.1.6).

Динамика концентрации элемента в почве под действием процессов поступления в почву с удобрениями и их выноса растениями, поверхностными и фильтрующимися водами может быть описано уравнением [109]:

$$C_n = C_0 + \left(C_{уд} - C_0\right)\tau \frac{M_{уд}}{M_n}\left[1 - e^{\frac{t}{\tau}}\right] \quad (6)$$

где C_n – концентрация элемента в почве; C_o – концентрация элемента в почве до внесения удобрений; $C_{уд}$ – концентрация элемента в удобрениях; M_n – масса почвы до внесения удобрений; $M_{уд}$ – физическая масса внесённых в почву удобрений; среднее время нахождения элемента в почве $\tau = 1/k$; k - постоянная выноса элемента из почвы, год$^{-1}$. τ - среднее время нахождения элемента в почве. Величина постоянной скорости выноса элемента из почвы равна сумме постоянных выноса элемента с поверхностными водами (пв), фильтрующимися водами (фв) и растениями (р): $k = k_{пв} + k_{фв} + k_р$ (рис. 1.6).

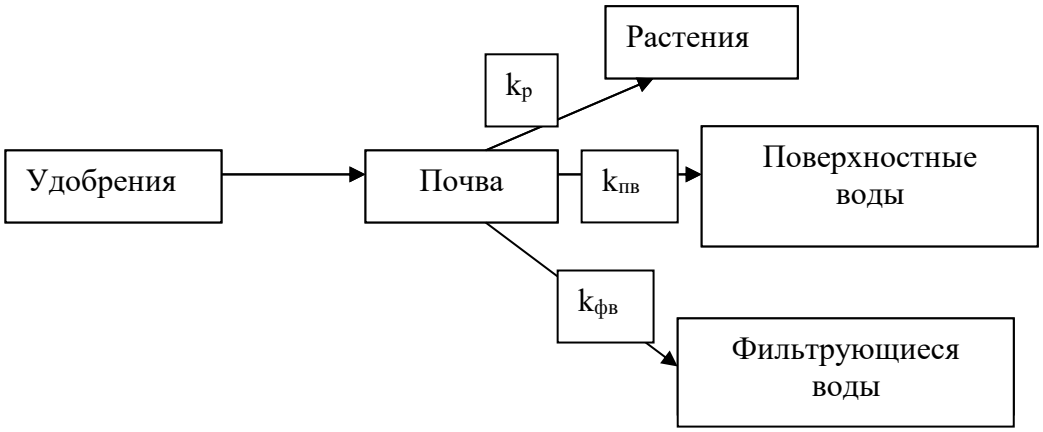


Рисунок 1.6 – Миграция элементов минерального питания растений в почве после внесения удобрений

Сведения о постоянных выноса (*k)* элементов, находящихся в микро- и ультрамикроконцентрациях в почве и удобрениях, немногочисленны и противоречивы (табл. 1.5). Следует отметить, что вынос Zn и Cd растениями выше, чем вынос фильтрующимися водами.

Таблица 1.5 – Постоянные выноса элементов из почвы (год$^{-1}$) [104]

Элемент	$k_р$	$k_{фв}$
Zn	0,011-0,049	0,0003-0,006
Cd	0,012-0,057	0,001-0,002
^{137}Cs	0,005	0,002
K	0,2	0,007-0,0222

Из уравнения (6) видно, что концентрация элемента в почве может увеличиваться, только, если соблюдается условие: $C_{уд} > C_o$ (рис. 1.7).

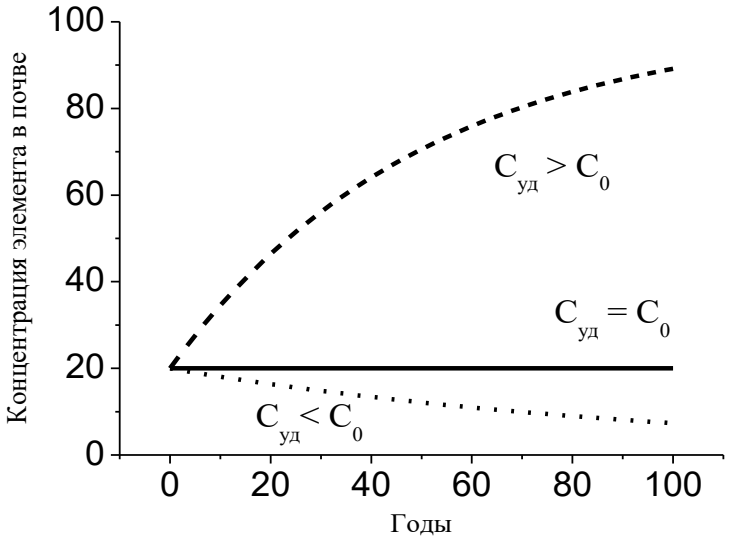


Рисунок 1.7 – Изменение концентрации элемента в почве при многолетнем внесении удобрений

В зависимости от характеристик источника загрязнения тяжелые металлы могут поступать в почву в разных физико-химических формах: от свободных и комплексных ионов в водных растворах до малорастворимых химических соединений [78, 79, 357]. Основная масса осаждающихся из атмосферы соединений ТМ представлена труднорастворимыми оксидами. С возрастанием расстояния от источника загрязнения окружающей среды ТМ количество их водорастворимых форм увеличивается. Попадающая в почву техногенная пыль изменяет не только содержание ТМ в почвах, но и существенно влияет на реакцию почвенного раствора, тем самым изменяя подвижность ТМ в почвах. Водные суспензии пыли и смеси оксидов (примерно с тем же содержанием металлов) имеют довольно высокие значения pH: смесь оксидов ТМ – pH 9,9; пыль – pH 7,6.

С минеральными удобрениями ТМ поступают в почву в виде собственных солей или включений в солях макроэлементов питания. Опасным источником загрязнения почв тяжелыми металлами считаются осадки сточных вод.

Содержащиеся в них металлы подвижны и доступны растениям в составе растворимых в воде комплексных органических соединений [17, 93].

Техногенные соединения цинка, кадмия и меди, как правило, термодинамически неустойчивы в почвенных условиях и достаточно быстро трансформируются, проходя стадию растворения, что приводит к перераспределению металла между почвенными компонентами. Большую долю в газопылевых выбросах представляют оксиды металлов, которые имеют различную устойчивость, в частности, оксиды цинка почти в 10^4 раз менее растворимы, чем оксиды кадмия [305]. При растворении соединений тяжелые металлы попадают в почвенный раствор и перераспределяются между компонентами почвы.

Механизмы поглощения тяжелых металлов почвой

Миграция тяжелых металлов в почвах ландшафтов ограничивается геохимическими барьерами [60, 279]. Цинк относят к элементам-силикатофилам. В отличие от многих других металлов, которые сорбируются только поверхностью глинистых минералов, Zn входит в решетку слоистых силикатов и поэтому закрепляется на алюмосиликатном барьере более прочно [454]. Кадмий, медь и никель закрепляются карбонатными барьерами, к ним могут относится горизонты почв, состоящие из карбонатов, или даже отдельные включения карбонатов в некарбонатных слоях почвы [224, 480]. В почвах с повышенным содержанием Mn в виде оксидов (полугидроморфные почвы) Zn и Cd закрепляются на Fe-Mn-ортштейнах [60, 454]. Для меди геохимическим барьером может служить органогенный горизонт, где этот металл прочно связывается в комплексные соединения с органическим веществом.

Можно выделить следующие формы тяжелых металлов в почве: 1) свободные ионы и растворимые металлсодержащие комплексы в почвенном растворе; 2) ионы металлов, занимающие ионообменные места на твердой фазе почвы, 3) металлы специфически адсорбированные на почвенных компонентах (комплексные соединения с органическими и неорганическими

компонентами почвы); 4) металлы, выпавшие в осадок в форме нерастворимых соединений, особенно оксидов, карбонатов, силикатов и гидроксидов [208, 242, 268].

Анализ незагрязненных почв на содержание тяжелых металлов методами последовательной экстракции, а также почв, с давней историей техногенного загрязнения, показывает, что на долю сравнительно нерастворимых минералов, к числу которых относится сфалерит ZnS, смитсонит $ZnCO_3$ и гемиморфит $Zn_4(OH)_2Si_2O_7 \cdot H_2O$, приходится 40-90% цинка. Кроме того, цинк изоморфно замещает магний в глинистых минералах группы монтмориллонита [37]. В очень малых количествах в почве можно ожидать такие природные соединения кадмия как гринокит CdS и отавит $CdCO_3$, постоянные спутники цинковых руд. В них содержится около 40% Cd почвы [42].

Тяжелые металлы в почвенном растворе присутствуют в виде гидратированных свободных ионов или растворимых минеральных и органоминеральных комплексов, и их содержание редко превышает 1-2 % от их валового содержания [268]. Определение концентрации цинка в пробах почвенного раствора из 60 почв Индианы (США) дало значения от 0,025 до 0,25 мг/л. В 20 менее кислых почвах штата Колорадо содержание элемента в почвенном растворе составило менее 2 мкг/л [37]. Количество водорастворимого цинка в органогенных почвах значительно меньше, так в почвах верховых болот оно составляет 5-11 мкг/л [163].

Согласно литературным данным [386, 448, 457, 458], концентрация цинка в растворе, выделенном из пылеватого суглинка, снижалась в 30 раз с увеличением pH на единицу в интервале pH 5-7 с достижением минимума концентрации при pH 7-8. Предположительно, это связано с адсорбцией Zn на поверхности гидроксидов или с увеличением катионообменных участков с pH-зависимым зарядом, на которых возможна сорбция Zn. При возрастании pH выше 8,0 в кислых почвах вновь происходило

увеличение концентрации металла в растворе. Это можно было бы объяснить появлением растворимых и активных цинкатов. Однако в карбонатных почвах при тех же значениях pH содержание Zn в растворе продолжало снижаться. Объяснение этому явлению находят в солюбилизации органического вещества в щелочной среде, сопровождающейся появлением растворимых комплексов металла с органическими веществами. В карбонатных почвах органическое вещество не солюбилизируется, в связи с чем ионы цинка, вероятно, связаны в комплексные соединения с его макромолекулами.

Содержание подвижной формы меди в почве также зависит от pH почвенной среды, но более связано с содержанием органического вещества, т.к. медь активно формирует комплексные соединения с органическими кислотами [457].

Содержание кадмия в почвенных растворах составляет 0,1-1,0 мкг/л [189, 357]. В щелочных почвенных растворах солонцов, обогащенных карбонатами, с pH 8,8-9,2 содержание Cd^{2+} контролируется растворимостью $CdCO_3$ и составляет 17,2-35,8 мкг/л. При этом 8-12% растворенного кадмия находится в свободном состоянии, тогда как большая часть ионов Cd^{2+} в растворе связана в ассоциаты и гидроксокомплексы [120]. Эти значения относительно высоки, например, аналогичные данные по Pb в 3 раза ниже.

Подвижная форма тяжелых металлов в почве, определяемая в вытяжке 1 М раствора ацетатно-аммонийного буфера (ААБ) с pH 4,8, прежде всего необходима для сравнения содержания токсикантов в почве с установленными значениями ПДК. Эта форма металлов в почве может включать в себя металлы из разных фракций, выделяемых из почвы химически. В первую очередь, в неё` входят водорастворимая и обменная формы металлов и, вероятно, часть химических соединений, способных растворяться при воздействии на почву раствора ацетатно-аммонийного буфера.

Существует ряд методик последовательного и параллельного фракционирования металлов из почвы, основывающихся на различной энергии связи химических элементов с сорбирующими их центрами, а также на разной растворимости химических соединений тяжелых металлов с органическими и минеральными компонентами почвы. Теоретическое обоснование принадлежности химических экстрактов металлов к тем или иным компонентам почвы обычно научно обосновано, но полученные в разных аналитических процессах результаты трудно сравнивать, они часто не совпадают. Например, в качестве растворов, экстрагирующих обменные формы ТМ, применяют слабо солевые растворы 0,01-0,05 М $CaCl_2$, $Ca(NO_3)_2$, KNO_3, а также 0,5-1 н растворы $MgCl_2$ и 1 М CH_3COONH_4 при разных значениях pH, для вытеснения из твердой фазы почвы более прочно связанных ионов применяют растворы уксуснокислого аммония разной концентрации и кислотности [37, 258, 283, 304, 340, 497]. Пейве и Г.Я. Ринькисом предложены для некарбонатных почв индивидуальные экстрагенты подвижных соединений микроэлементов [25].

Несмотря на разнообразие методик извлечения ТМ из почвы, доля подвижных соединенй кадмия на всех незагрязненных почвах в 2-3 раза больше, чем доля аналогичных соединений цинка (табл. 1.6). Максимум различий между металлами по этому признаку отмечен на черноземе – 20 раз. Таким образом, прочность связи Cd с почвенно-поглощающим комплексом значительно меньше, чем Zn. Вероятно, различие в прочности ионной связи катионов можно объяснить меньшим ионным потенциалом иона кадмия, меньшей плотностью заряда на его поверхности. Показано, что Cd легко мигрирует в почвенном растворе в составе органических соединений [169]. По данным [152], кадмий и цинк образуют комплексные соединения разной структуры и размера: соединения Zn слоистые, соединения Cd – цепочечные и меньшего размера.

В работе [284] показано, что в дерново-подзолистой супесчаной почве размер доли обменной фракции металлов уменьшается в ряду: Cd, Zn, Cu, Ni.

Причем доля обменного кадмия в 5 раз больше, чем цинка, и в 12-20 раз больше, чем меди и никеля. Около 40% меди, 26% никеля, 16% цинка и 10% кадмия представлено соединениями с органическим веществом.

Таблица 1.6 – Содержание обменных и подвижных форм Zn и Cd в незагрязненных почвах

Почва	Zn		Cd		Экстрагирующий раствор	Источник литературы
	мг/кг	% от вал. содержания	мг/кг	% от вал. содержания		
Дерново-подзолистая суглинистая почва	1,2-1,9	1,0	0,03	3,0	1н ацетатно-аммонийный буфер (ААБ), pH 4,8	[195, 236, 238, 329]
	0,76	2,6	-	-	ААБ+ЭДТА (поПейве-Ринькису)	[25]
Дерново-подзолистая супесчаная	-	<5	-	<25	1 М CH_3COONH_4, pH 7	[283]
Серая лесная почва	1,9-10,5	2,6	0,03-0,13	10,4	1н ААБ, pH 4,8	[114, 195, 299]
Бурая лесная почва	83	35,5	1,6	70,0	1 н $Ca(NO_3)_2$, 7-кратная обработка	[357]
Торфяно-подзолистая почва	-	8,0	-	30,0	1н ААБ, pH 4,8	[195]
Торфяная низинная почва: высокозольная нормальнозольная	6,25 1,33-2,3	26 10	<0,1 <0,1	- -	1н ААБ, pH 4,8	[84-86, 150]
Черноземы	0,61-1,8	0,7	0,02	12,9	1н $MgCl_2$, pH 7	[42]
	0,30-0,46	0,45-0,80	-	-	1н ААБ, pH 4,8	[5, 217, 220]
Почвы США	0,1-2,0	-	-	-	0,1 М CH_3COONH_4, pH 7	[37]
	0,1-0,8	-	-	-	0,5 М $MgCl_2$, pH 5,9	[37]

Результаты других исследований [89], проведенных на техногенно-загрязненных почвах, показывают, что среднее содержание обменной и

кислоторастворимой форм тяжелых металлов возрастает в ряду: Cu (6,7%), Ni (8,9%), Pb, Zn (28,2%). По мнению авторов, эти формы микроэлементов можно считать биодоступными. Другие акторы акцентируют разную биодоступность тяжелых металлов в естественных и загрязненных почвах. Так, в торфяной почве, не подвергшейся загрязнению, доля подвижного Zn (вытяжка ААБ с pH 4,8) составляла 4%, в загрязненной – 14% [21]. Для сравнения, в дерново-подзолистой почве эти показатели соответственно составляли 5 и 44%. [21, 242, 244].

Сорбция тяжелых металлов почвой увеличивается с ростом катионообменной емкости почвы, содержания в ней илистой фракции, органического вещества, pH, а также концентрации карбоната кальция [37, 93, 151, 160, 335, 352, 353, 365, 457, 458, 499].

Результаты исследований показывают, что в зонах промышленного загрязнения в целом возрастает доля подвижной формы ТМ, к которой относят металлы, сорбированные ионообменно твердой фазой почвы, частично закрепленные в составе солей с невысоким произведением растворимости, а также связанные с органическим веществом в непрочные комплексы [226, 340, 357, 383, 474]. По данным [281, 282], доля обменного Cd (вытяжка 1 н $Ca(NO_3)_2$) в разных типах почв регионов, подверженных техногенному загрязнению, находится в пределах 53,7-76,2%, обменного Zn – 15,2-35,5%.

При работе промышленных предприятий загрязняющие вещества крайне неравномерно рассеиваются по территории, причем география загрязнений может быть самая обширная, далее всего попадают ТМ, находящиеся в аэрозольной фракции, тогда как труднорастворимые их соединения выпадают вблизи источника возникновения [92, 268, 364]. В загрязненных почвах содержание подвижных фракций кадмия и цинка должно зависеть от целого комплекса факторов: технологических, метеорологических, почвенных, временных. Данные по концентрации обменной формы ТМ в таких почвах очень разнятся. Во всех случаях относительное содержание

кадмия в ионообменной фракции больше содержания других токсичных металлов [115, 340]. При мониторинге загрязнения черноземов Прибайкалья выявлено, чем дальше место отбора почвы от промышленной площадки, тем больше в ней доля обменных цинка и кадмия. Максимум их концентрации обменного Cd зафиксирован на расстоянии 1000 м – 22,4%, что примерно на 10% больше, чем в целинной почве. Концентрация обменного цинка на этом удалении от объекта загрязнения также на 10% больше, чем в целинной почве [42], но в целом цинк менее подвижен. Суммируя данные мониторинга загрязненных территорий можно выделить следующий ряд подвижности металлов в загрязненных почвах: Cd (18,5-35,3%)> Zn (7,3-19,0%)>Pb(6,5%)>Cu (на уровне предела обнаружения) [42, 239]. Эти данные находятся в противоречии к ожидаемому порядку селективной сорбции металлов на поверхности твердых частиц, когда сила связи катионов с поверхностью твердых частиц убывает в ряду элементов-аналогов в соответствии с уменьшением ионного радиуса: Hg^{2+}> Cd^{2+}> Zn^{2+} [326].

В модельных экспериментах по изучению конкурентных взаимоотношений ионов при загрязнении почвы ТМ было выяснено [209], что токсиканты по прочности связи с ППК дерново-подзолистой почвы располагаются в порядке Cu> Pb> Zn> Cd. На черноземе выщелоченном ряд несколько изменялся: Zn> Cu> Pb> Cd, причем различия между Zn и Cd по прочности связи с ППК достигали одного порядка. На торфяной низинной почве тяжелые металлы располагались в ряд: Cu> Zn> Pb> Cd [329]. Таким образом, кадмий характеризуется наибольшей подвижностью в почве во всех экспериментальных и мониторинговых исследованиях, в естественных и техногенно загрязненных почвах. Причем, в отличие от многих других металлов, процессы «старения» техногенного кадмия, приводящие со временем к фиксации металлов почвенными компонентами, слабо выражены [325, 425, 490]. Можно предположить, что в силу большого радиуса иона Cd^{2+} может взаимодействовать с органическими веществами с образованием растворимых комплексов, которые

препятствуют его поглощению твердой фазой почвы. Усиление поглощения кадмия почвой может быть связано с его химическим закреплением в форме гидроксида. Произведение растворимости свежего оксида $Cd(OH)_2$ равно $2{,}2 \cdot 10^{-14}$, со временем растворимость гидроксида снижается до $5{,}9 \cdot 10^{-15}$.

При постановке вегетационных и полевых опытов, моделирующих загрязнение почвы ТМ, относительная концентрация обменных соединений Zn и Cd может быть несколько выше, чем при хроническом загрязнении почв выбросами производств, из-за неспособности почвы за короткий период эксперимента прочно связать ТМ. В эксперименте с формированием различных степеней загрязнения дерново-подзолистой почвы легкого гранулометрического состава тяжелыми металлами концентрация подвижных форм Cd составила – 81-97% от валового содержания металла (экстракция 1 М раствором ацетатно-аммонийного буфера с pH 4,8), Zn – 57-64% [329]. Сильная степень подвижности ТМ связана как с незначительной прочностью закрепления металлов в твердой фазе почвы, обедненной физической глиной, так и с кратковременностью проведения эксперимента.

При изучении динамики содержания Zn и Cd в торфяной низинной почве посредством постановки модельных экспериментов было выяснено, что через 5-6 месяцев от момента загрязнения почвы солями металлов в ней устанавливается относительное равновесие в распределении ТМ по фракциям, их концентрация не подвергается в дальнейшем существенным флуктуациям [150]. На дерново-подзолистой почве показано, что после увлажнения воздушно-сухой почвы до 70% ПВ концентрация Co, Cd в растворе изменялась в течение 3–4 недель, а после добавления H^+ возрастала в течение 5–6 месяцев, и далее не изменялась, что указывает на малую скорость протекающих в почве процессов и реакций [203]. По другим данным, первичное равновесие между концентрациями кадмия в компартментах системы почва-раствор может установиться достаточно быстро, за период, не превышающий 1 суток [15].

Размер кислоторастворимой фракции тяжелых металлов (вытяжка 1М HCl) дает представление о количестве металлов в почве, образующих поверхностные комплексы с гидроксидами Fe, Al, Mn или металлоорганические комплексы, так как под действием кислоты протекают процессы частичного растворения почвенных минералов и гидролиза гумусовых веществ [329]. Другие авторы также связывают кислоторастворимую фракцию металлов с растворением карбонатных солей [281, 282]. Данная форма металлов может быть обозначена как потенциально доступная для растений.

В краткосрочных модельных экспериментах концентрация кислоторастворимых соединений цинка в дерново-подзолистой почве составила 10-12%, кадмия – 12-24% [329, 340]. В торфяной низинной почве, где основная роль в связывании ТМ принадлежит гумусовым веществам, относительный вклад подвижной и кислоторастворимой фракций в содержание Cd в почве сопоставим (40-45%), в случае с Zn количество кислоторастворимой формы (33-37%) было в 1,6 раза больше, чем подвижной. По другим данным, содержание кислоторастворимой фракции Zn в незагрязненной торфяной ночве составляло в среднем 53% и было заметно больше, чем для минеральных почв [21]. Прочность комплексных соединений подчеркивают данные по теплоте специфической адсорбции, которая может достигать 50 ккал/моль (210 кДж/моль), тогда как выделение энергии при неспецифической (обменной) адсорбции не превышает 10 ккал/моль [288].

В модельных исследованиях, проведенных на торфяных низинных почвах с различной зольностью [150], показано, что через ½ года и 1 год после загрязнения низкозольных торфяных почв солями кадмия и цинка в разных концентрациях доля кислоторастворимых соединений Cd была в 1,1-1,3 раза больше, чем подвижных, Zn – в 1,2-1,9 раза больше, что указывает на возможность прочного связывания ТМ, особенно цинка, твердой фазой торфяной почвы. В высокозольных торфяных низинных почвах относительное

содержание подвижных и кислоторастворимых соединений Cd и Zn оказалось сопоставимым.

Исследованиями [21] были показаны нетоксичные для кормовых бобов концентрации Zn в разных типах почв. В торфяной почве они занимали диапазон до 1670 мг/кг, в дерново-подзолистой – до 180 мг/кг, в черноземе – 1090 мг/кг почвы. Накопление элементов в растениях наилучшим образом отражает доступность этих элементов из почвы.

В долгосрочном опыте на почвах разной степени загрязнения показан ряд убывающего влияния органического вещества на сорбцию металлов твердой фазой почвы: Cu>> Cd> Zn. По данным [27], вклад органической фазы почвы в связывание металлов почвой составляет в среднем: Cd – 26%; Cu – 55%, Pb – 22%, Ni – 17%, Zn – 24%.

В ряде работ показано, что концентрация ТМ, связанных органическим веществом, хорошо коррелирует с устойчивостью металлорганических комплексов, которая зависит от pH (табл. 1.7) и ряда других почвенных условий [160, 170, 206, 316].

Таблица 1.7 – Относительное сродство металлов к гуминовым и фульвокислотам

Вещество	Относительное сродство	Источник
ФК (pH 5)	Cu> Pb> Zn	[411, 493]
ГК (pH 4,5)	Pb> Cu>Zn > Ni> Cd = Cr	[417]
ГК (pH 6,5)	Pb> Cu = Zn> Cd> Ni> Cr	[417]
ГК (pH 4-7)	Zn > Cu > Pb	[411]
ГК (pH 4-8)	Cu > Pb>> Cd> Zn	[357, 411]
ГК (pH 4-8)	Pb> Cu> Zn> Mn> Co> Cd	[246]
ГК (pH 3,5)	Cu> Ni> Co> Pb> Zn	[449]
ГК (pH 5)	Ni> Co> Cu> Cd> Pb> Zn	[449]
ГК (pH 4-7)	Hg = Pb = Cr > Ni = Zn	[449]
ГК (pH 5,8)	Hg = Pb = Cr = Cu> Cd> Zn	[340]

Показано [268], что логарифм константы устойчивости соединений гуминовой кислоты с Cd в пределах pH 5-7 увеличивается в диапазоне 5,45-8,90, соединений с Zn – 7,15-10,34. При pH 6-8 аккумуляция тяжелых

металлов гуминовыми кислотами достигает пика, т.к. при такой реакции среды площадь поверхности гуминовых кислот наибольшая [491]. Следует отметить, что относительное сродство Zn и Cd к гуминовым кислотам нерегулярно и, по-видимому, определяется не только кислотно-основными свойствами среды (табл. 1.7).

Многими исследователями отмечается, что Zn, Cd проявляют склонность образовывать прочные комплексные соединения с фульвокислотами, что способствует их подвижности в почве [172, 191, 389, 407, 432, 467]. По данным [408], доля микроэлементов, связанных с фульвокислотами, превышает в 4 раза и более количество металлов, находящихся в комплексе с гуминовыми кислотами. Исключение составляют подзолистые почвы, где Zn образует больше комплексов с гуминовыми кислотами, а число соединений Cd с двумя типами гумусовых кислот одинаково.

Большую роль в связывании ТМ в почве играют оксиды и гидроксиды железа [42, 207, 282]. Исследованиями показано, что в техногенно загрязненных черноземах содержание цинка во фракции, связанной с железом и марганцем, в 2-3 раза больше, чем в обменной. Доля Cd, связанного с гидроксидами железа, сильно варьировала в различных экспериментах, но в среднем в почвах она не более 30%, тогда как для Zn этот параметр достигал 61,4% [357]. В литературе приведены различные ряды предпочтительной сорбции металлов на оксиде железа (гётите): Cu> Pb> Zn> Co> Cd или Pb> Zn> Cd> Tl [305]. Используя данные исследований, проведенных на дерново-подзолистой супесчаной почве, загрязняемой в течение нескольких десятилетий осадком сточных вод, можно составить ряды тяжелых металлов по предпочтительной сорбции на аморфных гидроксидах железа: Zn> Ni> Cu> Cd, и на окристаллизованных гидроксидах железа: Zn, Ni> Cu, Cd [283].

Адсорбция цинка и кадмия на глинистых минералах доминирует при pH<5. В гранулометрических фракциях почв (за исключением красноземов)

концентрации цинка и кадмия увеличиваются по мере уменьшения размера частиц [357, 481, 509].

Математическое моделирование с применением изотерм сорбции Ленгмюра и Фрейндлиха позволило установить некоторые параметры ионообменного поведения Zn, Cd и Cu [193, 209, 274, 461]. Так, с ростом концентрации свободного металла его адсорбция почвой снижалась. Изотермы сорбции тяжелых металлов, приведенные к линейной форме, имели излом, что, по мнению авторов исследований, указывает на неоднородность сорбирующей поверхности и наличие, по крайней мере, двух категорий реакционных центров, отличающихся количественно и по энергетическим характеристикам. Исследования показали, что прочность связи ионов тяжелых металлов с черноземом в 2-3 раза больше, чем с дерново-подзолистой почвой.

Торфяные низинные почвы (эутотрофные) всегда характеризуются некоторой зольность, т.е. содержат в своем составе минеральное вещество, которое может быть представлено и глинистыми минералами. Однако по некоторым данным [324], увеличение зольности органогенной почвы провоцирует увеличение подвижности тяжелых металлов в почвенном профиле.

Передвижение металлов в почвенном профиле связано с диффузией, конвективным переносом, перемещением по корневой системе растений [15, 37, 300]. Коэффициент диффузии цинка в почвах составляет 10^{-10}-10^{-8} $см^2/с$. Его значение растет с увеличением плотности почвы, поскольку по мере уменьшения воздушной порозности почвы пленки воды, проходящие через поры, становятся менее извилистыми. Однако при плотности выше 1,5 $г/см^3$ извилистость пути диффузии снова начинает увеличиваться и значение коэффициента диффузии снижается в среднем на порядок.

Коэффициенты диффузии кадмия в разных типах естественных почв различаются на 2-3 порядка [15] и по значению довольно близки к цинку (табл. 1.8). Минимальный коэффициент диффузии металла выявлен для серозема, почвы с наиболее щелочной реакцией. Чем ниже pH почвы, тем выше коэффициент диффузии. Окультуривание кислой дерново-подзолистой почвы, включая известкование, приводит к снижению подвижности в ней кадмия.

Из представленных в табл.1.8 свойств почв только показатель pH имел значимый коэффициент корреляции с коэффициентом диффузии кадмия. Насыщение почв ионом водорода вызвало возрастание коэффициентов диффузии по сравнению с естественными почвами в 1060 раз (чернозем типичный), в 17 раз (дерново-подзолистая неокультуренная) и в 24 раза (краснозем).

Таким образом, кислотно-щелочные условия почвы значительно влияют на подвижность в ней цинка и кадмия. К этому фактору среды по силе воздействия на поведение металлов можно приравнять окислительно-восстановительные условия почвы [61].

Таблица 1.8 – Коэффициенты диффузии кадмия в почвах

Почва	Гумус, %	pH_{H2O}	Емкость поглощения, мг-экв/100 г	Коэффициент диффузии, $D \cdot 10^{-11}$, $см^2/с$
Чернозем типичный	6,20	7,10	35,6	4,9
Дерново-подзолистая неокультуренная	2,93	4,20	12,5	1121,9
Дерново-подзолистая окультуренная	3,27	7,48	13,1	16,3
Краснозем	4,50	4,70	12,2	830,3
Серозем	1,06	8,12	10,8	3,9

1.3 Накопление металлов растениями из почвы

Тяжелые металлы и радиоактивные изотопы цезия способны легко мигрировать по пищевой цепи, накапливаясь в ее звеньях и вызывая серьезные нарушения в жизнедеятельности организмов. Согласно СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания", Cd и Zn относятся к 1 классу наиболее опасных веществ, что связано с канцерогенными свойствами этих химических элементов [313]. Высокий класс опасности металлов связан с установленными нормативами по содержанию этих элементов в почвенной среде: предельно-допустимой концентрацией (ПДК) и (или) ориентировочно-допустимой концентрацией (ОДК). Эти металлы, а также радиоактивный цезий признаются наиболее опасными токсикантами в рекомендациях ЮНЕП и другими международными документами [60, 305, 339]. Медь и никель отнесены ко второму классу опасности веществ, загрязняющих почву.

Медь, цинк и никель являются элементами минерального питания растений, экотоксичность этих металлов возрастает с увеличением их концентрации в почве. Допустимая концентрация в почве меди, никеля и цинка нормируется как по валовому их содержанию, так и по величине их подвижной формы, что указывает на существенный вред, который могут нанести эти химические элементы биологическим организмам и прежде всего человеку в результате их миграции по трофическим цепям.

Растения накапливают металлы из почвенного раствора и могут содержать существенное для последующих компартментов пищевой цепи количество токсичных элементов без вреда для своей жизнедеятельности. Основным механизмом детоксикации металлов в клетках растений является их участие в комплексообразовании с фитохелатинами с целью транспорта и хранения в вакуолях

Реакцией растений на повышение концентрации токсикантов в почве может быть смена механизма поглощения химического элемента, например,

барьерный (исключательный) тип может быть заменен на безбарьерный (аккумулятивный) тип поглощения элемента. Причем аккумулятивный тип поглощения может наблюдаться как при дефиците микроэлементов, так и при сильном загрязнении почвенной среды [22, 478].

Установлено [37], что химические элементы могут поступать на поверхность корневой системы посредством таких процессов как массовый поток и диффузия. Расстояние от корня, на которое распространяется диффузный градиент, зависит от скорости диффузии и обычно составляет от 0,1 до 15 мм. За счет диффузии потребности растений в фосфоре удовлетворяются примерно на 90%, в калии – на 80%, в азоте – на 20%. В поступление Ca и Mg этот механизм вносит меньший вклад. Основная роль в этом случае отводится массовому потоку – поступлению элементов к корню в конвективном потоке воды, вызванном транспирацией растений. Это движение происходит с расстояния, превышающего расстояние, определяемое диффузией. Для элементов с низкими концентрациями в почвенном растворе, например, для Zn и Cd, поток будет составлять лишь незначительную часть фактического количества вещества, поглощенного корнями растения [453].

Корни обладают четко выраженной катионообменной способностью [37, 46, 125, 343]. Корневая система имеет большую емкость поглощения по сравнению с минеральной почвой, но значительно меньшую удельную поверхность [272]. Установлено, что клеточные стенки состоят из целлюлозного каркаса, погруженного в среду, состоящую из гемицеллюлозы, пектиновых веществ и белков, и их катионообменные свойства обусловлены главным образом наличием карбоксильных групп. В клетки корня растений из апопласта катионы поступают путем пассивного (по электрохимическому градиенту) и активного (против электрохимического градиента) поглощения. Ионы активно переносятся через плазмалемму в цитоплазму с затратой энергии АТФ или проходят внутрь клетки через ионные каналы, размеры которых несколько

превышают диаметр ионов, например, установлено, что Cd активно использует ионные каналы Ca для поступления в клетку [46].

Постулировано существование двух путей движения иона из почвенного раствора в ксилему – апопластический и симпластический [37]. Апопластический путь движения ионов по свободному пространству корня характерен для ионов Ca^{2+}и Mg^{2+}. Ионы калия перемещаются по цитоплазме клеток (симпластический путь). Открытие и закрытие ионных каналов, в плазмолемме клетки, например, предназначенных для перемещения кальция, связано с концентрацией калия в её цитоплазме [46]. Движение микроэлементов из почвы в растения во многих случаях повторяет путь макроэлементов с близкими для них физико-химическими свойствами.

Известно, что калий, цезий и такие микроэлементы, как Zn, Cd, Cu, Ni, поступают в корень в виде катионов. При некоторых условиях Zn, Cd, Cs могут поступать в корень растения в составе органических комплексных соединений [2, 36, 50, 57,169]. На хелатиндуцированной аккумуляции ТМ растениями основана стратегия их фитоэкстракции из загрязненных почв [296, 297]. Однако механизмы, вовлеченные в стимулирование поглощения тяжелых металлов растениями в виде хелатов, еще недостаточно изучены.

Биологическая доступность радиоцезия в составе различных органических соединений зависит от их молекулярной массы и может различаться в 8-40 раз [250]. При исследовании почвенного раствора дерново-подзолистых почв 30-км зоны ЧАЭС показано, что с фракциями органических соединений связано 77% ^{137}Cs.

Накопление химических элементов растениями определяется следующими факторами [170, 265]:1) свойствами химического элемента, 2) физико-химическими свойствами почвы,3) временем взаимодействия металла с почвой,4) микробиологическим составом прикорневой зоны почвы,5) генетическими особенностями растений и фазой их развития,6) климатическими условиями.

К основным показателям, характеризующим накопление металлов растениями, относятся концентрация элемента в растении, коэффициент накопления химического элемента растением (КН) и коэффициент перехода (КП) радионуклида из почвы в растение.

КН – это отношение концентрации химического элемента в растении к его концентрации в почве. КП равен отношению удельной активности радионуклида в воздушно-сухой пробе растений (Бк/кг) и поверхностной активности радионуклида в почве (Бк/м^2). КН и КП – высокопараметрические коэффициенты, т.к. зависят от всех свойств системы почва-растение и климатических условий и потому в принципе не могут быть определены постоянными величинами, а лишь системой величин, характеризующихся средними значениями и пределами вариации [108].

Cs и K, являясь щелочными металлами, наиболее подвижны в системе почва-растение. Среди ТМ лишь небольшая фракция является легкодоступной для поглощения растениями. Микроэлементы Cd и Zn обладают большей биодоступностью, чем Cu и Ni [297, 382, 494].

На скорость накопления химических элементов растениями серьезное влияние оказывает физиологическое состояние растений. В условиях стресса растения могут не реагировать на присутствие химических элементов в доступной форме в почвенном растворе. Физиологический стресс может проявляться при неблагоприятных условиях произрастания растений. [119, 317]. В этом случае поглощение химических элементов корнями может осуществляться на их поверхности путем ионного обмена и специфической адсорбции, процессов, которые не требуют биологической активности и могут иметь место в мертвых корнях.

Величину доступной для растений фракции химических элементов в почве можно выяснить по величине их выноса растениями [226]. Корреляция выноса элемента растениями с его концентрацией в той или иной химической вытяжке из почвы довольно часто бывает ниже средних значений. Тесную

корреляционную связь удается обнаружить между валовым содержанием элемента в почве и его концентрацией в растениях [104].

Аккумуляция металлов растениями зависит от тех физико-химических свойств почвы, которые влияют на подвижность металлов. Эти факторы были подробно рассмотрены ранее. Многие исследователи убеждены, что в управлении поведением радиоцезия в системе почва-растение наиважнейшую роль играет гранулометрический состав почвы [12, 311, 371]. Следующие за гранулометрическим составом характеристики почвы создают ряд убывающего влияния на коэффициенты перехода ^{137}Cs: концентрация калия в почве, содержание в почве фосфора, концентрация органического вещества, кислотность почвы.

В связи с изменением гранулометрического состава почв коэффициенты перехода радиоцезия в растения по разным данным могут различаться до 10 раз [32, 178, 311, 346].

Цезий, как и калий, закрепляется в глинистых минералах обменно и необменно, поэтому при добавлении в почву минералов с необменным поглощением цезия загрязнение растений ^{137}Cs снижалось в 5 раз [32].

Твердая фаза почв легкого гранулометрического состава характеризуется низкой емкостью катионного поглощения, в связи с этим катионы цезия сильнее накапливаются в биомассе произрастающих на них растений. Для увеличения емкости поглощения этих почв часто используют внесение органических удобрений, что является важным мероприятием по снижению накопления радиоцезия в растениях на всех почвах с низким содержанием органического вещества. В работе [250] отмечается, что вклад органических соединений в формировании величины КН ^{137}Cs составил 70-100% для нескольких исследованных почв. На легких почвах кратность снижения КП ^{137}Cs в растениях при внесении органических удобрений составила 1,2-2,8 [309].

Органическое вещество сорбирует радиоцезий, но непрочно, однако высокая емкость поглощения обменных катионов органическим веществом

играет в торфяной почве основополагающую роль в снижении накопления ^{137}Cs растениями. т.к. радионуклид не удерживается в почве необменно. Из торфяных почв радиоцезий переходит в растения более интенсивно Различия между коэффициентами перехода ^{137}Cs в растения на торфяно-болотных и хорошо дренированных минеральных почвах могут составлять до 15 раз и выше [307, 311].

А.Д. Фокин считает, что большинство элементов, формирующих минеральный состав растений (макро- и микроэлементы питания растений, типоморфные элементы и тяжелые металлы), поступает в растения из органических веществ значительно интенсивнее, чем из минеральных форм как самих почв, так и минеральных удобрений [349]. Причинами этого являются повышенная мобильность элементов, сорбированных органическим веществом, и повышенная концентрация активных корней в органогенных горизонтах. Высокая концентрация активных корней растений в таких горизонтах может быть связана с оптимальными для деятельности корней физико-химическими свойствами окружающей среды, более высокой активностью микроорганизмов, положительно влияющих на корневое питание растений. Различия в коэффициентах использования элементов растениями из различных компартментов почвы значительны. Так, коэффициент использования Zn ячменем из «природных минеральных форм» составляет 0,05-0,50%, из растительных остатков 7-17%. Коэффициент использования ^{137}Cs многолетними травами из растительных остатков 3-8%.

Наблюдения за обменной формой радионуклида на территориях, загрязненных после Чернобыльской аварии, показали, что её количество в минеральных почвах любых типов снижалось с разной интенсивностью на двух временных интервалах с 1996 по 1998 гг. и с 1989 по 1995 гг. Период полуснижения содержания обменного цезия-137 в почве на первом временном интервале был в 2-3 раза короче [23]. Для торфяно-болотных почв такие изменения не отмечены. Результаты исследований показывают, что минеральные и торфяные

почвы имеют значительные различия в механизмах сорбции радиоцезия, и на торфяно-болотных почвах они остаются не изученными в полной мере. Существование разных типов торфяно-болотных почв (эутрофные, олиготрофные, мезотрофные), агрохимические и агрофизические свойства которых сильно различаются, предопределяет дифференцированные подходы при изучении поведения в этих почвах любых макро- и микроэлементов, имеющих значение при формировании минерального состава растений и пищевой цепи в целом.

Кадмий и цинк, занимая аналогичное положение в периодической системе Д.И. Менделеева, значительно различаются по своему поведению в системе почва-растение. Неодинаково влияют на подвижность этих элементов агротехнические мероприятия и изменение факторов окружающей природной среды. Так, внесение в песчаную почву суглинка из расчета 100-400 т/га совместно с торфонавозным компостом в дозе 200 т/га увеличивало содержание Zn в клубнях картофеля в 1,5 раза по сравнению с контролем и снижало накопление Cd в 6 раз [69]. Эти примеры говорят о сродстве Zn и Cd к различным геохимическим барьерам, например, сродстве Zn к алюмосиликатному барьеру, а Cd – к карбонатному [61].

Доступность катионов металлов растениям может зависеть от кислотности почвы [27, 119, 142, 248, 340, 481]. При сравнении накопления ТМ (Zn, Cu, Cd, Pb) ячменем из почв двух типов (дерново-подзолистая песчаная и торфяная низинная) было выявлено, что подкисление дерново-подзолистой почвы более активно воздействует на поведение металлов, чем подкисление торфяной почвы. При подкислении минеральной почвы коэффициент накопления Cd растениями увеличивался в 7-13 раз, в то время как коэффициент накопления Zn изменялся слабо, в 1,7-2,4 раза. На поведение Cu в системе почва-растение этот фактор не оказал существенного влияния. На торфяной почве коэффициенты накопления этих металлов статистически не зависели от pH почвенной среды [329].

В прикорневой зоне растений содержание микроэлементов в подвижной форме зачастую выше, чем в остальной почве в 1,2-1,5 раза [180, 421]. Многие компоненты корневых выделений способствуют повышению активности металлов за счет выделительной и поглотительной деятельности корневой системы растений. В некоторых исследованиях показано, что изменение pH и окислительно-восстановительного потенциала под действием корневых выделений является ключевым фактором, контролирующим подвижность металлов в прикорневом пространстве (ризосфере) [245, 409, 455, 482]. Изменение pH ризосферы растений зависит от физиологии самих растений, а также от сопутствующих условий. У многих исследователей не вызывает сомнения тот факт, что большинство растений в естественных условиях повышают pH ризосферы [245, 406]. Корни высвобождают HCO_3^- (или OH^-) для поддержания электрической нейтральности в ризосфере. На примере изучения 62 растений было показано, что корни одного растения на каждые 100 г сухого вещества выделяют больше HCO_3^- (OH^-) чем H^+ примерно на 110 м-экв, т.к. растения на 100 г сухих побегов в среднем содержат 250 м-экв абсорбированных катионов и 360 м-экв анионов.

Принимая во внимание увеличение pH прикорневой зоны в процессе жизнедеятельности многих растений, можно полагать, что подвижность металлов в прикорневой зоне растет не за счет фактора кислотности почвы, а за счет экссудации особых органических кислот и фитосидерофоров, способных формировать комплексные соединения с металлами, легко поглощаемые растениями. Фитосидерофоры, вещества-комплексообразователи, выделяемые корнями злаковых растений при недостатке железа [412, 455, 460, 476, 482]. К ним причисляют аминокислоты, не входящие в состав белков, полипептидные образования. Причем корневые экссудаты видоспецифичны, а также могут варьировать при произрастании одного и того же вида на разных почвах [296, 370, 395, 480]. Так, к фитосидерофорам семейства *Graminaceae* относят мугиновую и авеновую кислоты, выделяемые растениями в ответ на дефицит Fe и

Zn, такие кислоты могут мобилизовать Cu, Zn, Mn из почвы. Считают, что из корней двудольных и однодольных растений (за исключением злаков) в качестве комплексообразователей выделяются органические кислоты. Высвобождение ионов ТМ происходит в клетках корня.

При некоторых обстоятельствах выделения корневой системы растений подкисляют почву вокруг корня [37, 245], что в свою очередь может приводить к усилению подвижности катионов в ризосфере и увеличению накопления их растениями.

Значительно подкисляют ризосферу бобовые культуры, которые фиксируют азот симбиотически, высвобождая около 70 ммоль(экв) H^+ на 1 г сухого вещества [245]. Вероятно, этот факт объясняет в какой-то мере интенсивное накопление радиоактивного цезия бобовыми культурами по сравнению с растениями семейства злаковых [12, 24].

Подкисление ризосферы растений происходит при применении физиологически кислых минеральных удобрений, что приводит к усилению поглощения радиоцезия растениями [95, 105].

Величина накопления тяжелых металлов и ^{137}Cs растениями зависит от катионного состава почвенного раствора и более всего от содержания в почве химических элементов-аналогов, конкурирующих за места сорбции на поверхности корневой системы растений. Химическим аналогом цезия, как щелочного элемента, является калий, важный элемент питания растений, снижающий накопление радионуклида растениями из почвы [29, 32, 102, 105, 107, 128, 134, 178, 312, 367, 377].

Поступление химических элементов в растения зависит кроме свойств почвы от вида и сорта культуры. Например, согласно результатам вегетационных опытов, различия в накоплении ^{137}Cs овсом из суглинистой и супесчаной почв составляли 20 раз, горохом – 3,5-5,3 раза. Накопление ^{90}Sr в растениях разных видов и сортов максимально различалось в 350 раз [271, 371]. Если рассматривать накопление радионуклида растениями относительно величины

поглощения его элемента-аналога (К-Cs или Ca-Sr), то различия в накоплении этого радионуклида растениями будут менее широкими. Этот теоретический подход нашел практическое применение при расчете коэффициента дискриминации радионуклида относительно его химического элемента-аналога (или величины «наблюдаемого отношения») [87, 486]: $КД = \frac{Ср_1/Ср_2}{Сп_1/Сп_2}$, где КД – коэффициент дискриминации, $Ср_1$ – концентрация радионуклида в растении, $Ср_2$-концентрация макроэлемента-аналога в растении, $Сп_1$ – концентрация радионуклида в почве, $Сп_2$ – концентрация макроэлемента-аналога в почве.

Коэффициенты дискриминации радиоактивных изотопов стронция относительно кальция при поступлении их из почвы в сельскохозяйственные растения имеют более высокие значения (0,2-2,0) чем коэффициенты дискриминации радиоцезия относительно калия (0,0017-0,024) [87, 88, 225, 288].

Межвидовые различия растений в накоплении ^{137}Cs в хозяйственно-ценных частях составили для зерновых культур от 2 до 4 раз, а для более широкого круга изучаемых видов сельскохозяйственных культур (зерновые, картофель, свекла, многолетние и природные травы) – от 9 до 27 раз [310, 311].

Максимальные коэффициенты перехода радионуклида характерны для трав на органогенных почвах – 5,0-9,1 (Бк/кг)/(кБк/м^2), минимальные – для зерна злаковых культур 0,15-0,3(Бк/кг)/(кБк/м^2).

Многочисленными исследованиями показано, что коэффициенты накопления радиоцезия в вегетативных органах больше, чем в репродуктивных [250-252]. ^{137}Cs довольно интенсивно поступает в надземную часть растений. Он перемещается по растению приблизительно с той же скоростью, что и калий, равной *n* см/ч [142]. Скорость движения этих щелочных элементов в составе проводящих систем растений в 10 раз больше скорости перемещения Ca и в 100 раз больше скорости перемещения ^{90}Sr.

В периодической системе химических элементов у кадмия и цинка нет прямых макроаналогов. В работе [239] отмечено снижение накопления кадмия

растениями за счет улучшения их питания биогенными элементами: кальцием, магнием, фосфором. Так как эффект биологического разведения в эксперименте не был отмечен, то можно предположить усиление конкурентных взаимоотношений между макро- и микроэлементом на границе раздела фаз «почвенный раствор-корень». Согласно данным [27, 369, 426, 438, 440], ионы щелочных и щелочноземельных металлов по уменьшению ингибирующего действия на поглощение Cd можно расположить в ряд: Ca^{2+}›Mg^{2+}››K^{+}›Na^{+}. Однако в некоторых случаях присутствие Ca^{2+} в среде приводило к увеличению накопления Cd^{2+} зерновыми культурами [213, 317]. Также на проростках амаранта было показано увеличении накоплении никеля в растениях в присутствии кальция [318].

В литературе также отмечается возможность конкуренции между микроэлементами при накоплении растениями из почвы. Так, возрастание концентрации Cu в почвенном растворе способствовало снижению накопления Cd в корнях березы (*Betula pendula* Roth.), при превышении концентрации Cu над концентрацией Cd [422]. Подобный эффект оказывал Zn почвенного раствора на накопление Cd в пшенице (*Triticum turgidum L.*) [398].

Кадмий и цинк можно рассматривать как химические элементы-аналоги, близкие по строению электронной оболочки. При изучении их взаимодействия в системе почва-растение разными исследователями регистрируется синергизм, как основная форма взаимодействия [169, 170, 468]. По другим данным, цинк может ингибировать поглощение растениями кадмия прямо, посредством конкуренции, и косвенно, контролируя синтез АТФ-азы, приводя к снижению концентрации Cd в цитоплазме клетки [297, 369].

Параметры накопления этих металлов в сельскохозяйственных растениях сильно различаются. Показано, что содержание Cd в сухом веществе различных частей 16 культурных растений, растущих в смеси, различалось в 100 раз (минимум - в семенах гороха и максимум - в ботве сахарной свеклы). При сравнении различных частей одного растения самым значительным было

различие в 19 раз, что было обнаружено между семенами и стеблем гороха. Для других растений общим было различие в 3-4 раза. Самым эффективным накопителем Cd были корнеплоды (брюква и сахарная свекла), которые содержали более высокое количество Cd (0,1-0,7 мг/кг), чем другие культуры, как в ботве, так и в корне.

Содержание меди в высших растениях в среднем колеблется в пределах 1-20 мг/кг, а Ni – 1-10 мкг/кг сухой массы [46]. На торфяной почве были получены сопоставимое с этим содержание меди в злаковых культурах и более высокие концентрации никеля (16-50 мг/кг) [84, 146].

Cd и Zn имеют самые высокие коэффициенты накопления растениями среди других тяжелых металлов, что является отражением более слабой их сорбции почвой. Обобщенные для разных почв и растений коэффициенты накопления Cd и Zn составляют 1,0-10. Для Cu и Ni значения параметра существенно ниже: 0,1-10 и 0,01-1,0 соответственно [27]. Между Cd и Zn возможна конкуренция при накоплении растениями из почвенного раствора [131, 283].

В ряде работ изучали подвижность микроэлементов в ризосфере гипераккумулирующих растений разных видов [443]. Их сравнение с видами растений, не аккумулирующими ТМ, выявило, что и те, и другие растения поглощают металлы из одних и тех же фитодоступных пулов почвы. Однако растения-гипераккумуляторы в большей степени используют Zn и Cd из этих пулов, в связи с чем, было сделано предположение о выделении комплексообразующих агентов растениями-гипераккумуляторами.

На способности некоторых растений активно удалять тяжелые металлы из почвенного раствора основана фиторемедиация почвы [187, 428, 488].

Большинство растений из 450 известных видов-гипераккумуляторов накапливают никель, около 15 видов растений могут аккумулировать цинк и кадмий в надземной массе в очень высоких концентрациях [169, 391, 447]. Многие из них относятся к семейству Капустные (*Brassicaceae)*. Например, ярутка альпийская *(Thlaspi caerulescens L.* или Noccaea *caerulescens L.)*

накапливает в своей надземной биомассе до 3000 мг Cd и 40000 мг Zn на 1 кг сухой массы [169, 485].

Растения-гипераккумуляторы Ni могут накапливать до 3,8% этого металла (от биомассы надземных органов), что сопоставимо с накоплением Zn [46]. Они в большинстве своем относятся к семейству *Brassicaceae.* Основные виды растений-накопителей Cu принадлежат семейству *Lamiaceae.* Никель активно мигрирует по проводящей ткани растений, превышение пороговых концентраций этого элемента в почве сопровождается его накоплением в стеблях и плодах растений.

Установлено, что оптимальное растение для фитоэкстракции должно быть не только толерантным и аккумулировать большие количества ТМ в убираемых частях, но также быстро расти и формировать большую биомассу на поле [245, 297, 443]. Показано также, что культурное растение горчица сарептская *(Brassica juncea)* продуцирует, по крайней мере, в 20 раз больше биомассы, чем *Thlaspi caerulescens,* и, следовательно, способно вынести из почвы больше металлов за один вегетационный сезон. По сравнению с гипераккумулятором *Thlaspi caerulescens* трансгенный *Nicotiana glauca* (табачное дерево) показывал повышенную аккумуляцию тяжелых металлов и значительно большую биомассу [187].

Коэффициенты накопления тяжелых металлов растениями уменьшаются в ряду: корень-стебель-листья-репродуктивные [245, 469]. Корень выполняет барьерную функцию по отношению к ТМ. В экспериментах [243] показано, что соотношение 1:1:1 характерно для содержания Zn в зерне, соломе и корнях ячменя в вариантах без загрязнения почвы, при внесении в почву 300 мг/кг Zn соотношение изменялось до 1:1:3. Это указывает на выполнение корнем барьерной функции по отношению к ТМ.

Для растений-гипераккумуляторов характерны коэффициенты транслокации (отношение содержания ТМ в побегах к его содержанию в корнях) больше единицы [187], при этом содержание кадмия в побегах может

превысить 100 мг/кг, цинка – 10000 мг/кг (в пересчете на сухую массу растений). Для сравнения, в исследованиях на 54 видах растений показано [276], что коэффициент транслокации ^{137}Cs может варьировать в интервале 0,01–9,36, что связано с биологическими особенностями корневых систем растений. Отмечен тренд к возрастанию средних арифметических значений коэффициента транслокации радиоцезия в ряду семейств: Злаки (Gramineae) <Бобовые (Fabacieae) <Капустные (Brassicaceae) <Астровые (Asteraceae) <Пасленовые (Solanaceae) <Зонтичные (Umbelliferae).

Стебель также как и корень может ограничивать накопление металла в зерне. Исследования распределения тяжелых металлов в различных органах растений-медоносов (пустырник, дудник, тмин, пастернак, донник белый, осот полевой) выявили высокую степень обратной зависимости содержания Zn и Cd в вегетативных и генеративных органах (r=-0,68-0,85) [269].

Растительная клетка, накопившая тяжелые металлы в концентрациях выше пороговых, может погибнуть вследствие ряда неспецифических эффектов: снижения проницаемости мембран, изменения вязкости и pH цитоплазмы, увеличения содержания в клетке H_2O_2, однако существует и индивидуальные особенности токсического действия тяжелых металлов. Бобовые культуры более чувствительны к загрязнению почвы ТМ, чем зерновые.

Выделяют несколько причин уменьшения фотосинтетической активности под влиянием тяжелых металлов [342, 364]: уменьшение содержания хлорофилла, закрытие устьиц, дефицит АТФ, необходимой для регенерации акцептора CO_2, снижение активности ферментов фотосинтеза.

Растения эволюционно приспособились к варьированию концентрации цинка, меди и никеля в среде их обитания, поэтому фитотоксические свойства этих металлов проявляются при более высоких концентрациях по сравнению с кадмием и ртутью [364]. Стимуляция жизнедеятельности растений под действием цинка, меди и никеля, чья роль в питании растений является установленным фактом, будет заметна на почвах с низким содержанием этих

нутриентов [116, 118, 168, 189, 232]. Однако стимулирующий эффект установлен и для кадмия, который не принадлежит к группе эссенциальных элементов. Например, при концентрациях Cd в дерново-подзолистой почве до 10 мг Cd/кг отмечена некоторая стимуляция развития растений ячменя сорта Зазерский 85 [342]. Загрязнение почвы кадмием в эксперименте свыше 10 мг/кг приводило к скрытым повреждениям в растениях, которые проявлялись в уменьшении биомассы ячменя и подавлении фотосинтетической активности. По другим данным, выраженный фитотоксический эффект на ячмене наблюдали при концентрации Cd 50 мг/кг почвы [77, 364]. Он был зарегистрирован на молекулярно-клеточном и организменном уровне и характеризовался задержкой наступления фаз развития ярового ячменя на 1-3 суток, снижением массы, высоты и площади листовой поверхности растений, увеличением частоты хромосомных аберраций в меристеме ячменя.

Согласно литературным данным, разные сорта одной и той же сельскохозяйственной культуры отличаются по способности поглощать тяжелые металлы, а также одинаковые растения по-разному накапливают один и тот же металл при изменении почвенных характеристик, результаты экспериментов бывают противоречивы. Объяснения находят в различии стратегий поглощения тяжелых металлов растениями. Как пример, растения выделяют органические экссудаты для накопления микроэлементов, однако их состав неоднороден в разных эдафических условиях [245, 338, 370, 404].

Одним из факторов, изменяющих накопление химических элементов растениями является активность почвенного микробиоценоза. Однако направленность этого изменения неоднозначна и требует дополнительных исследований. Например, некоторые штаммы Pseudomonas (*P. puticea, P. chlororaphis*) и Bacillus (*B. thuringiensis*) в 2-3 раза увеличивали содержание Cd в проростках Brassica juncea, выращенной на питательном растворе [481]; инокуляция семян рапса микроорганизмами штаммов *Azotobacter chroococcum* интенсифицировала переход Cs-137 в растения из субстрата [277].

Однако часть экспериментальных материалов указывает на обратную связь активности почвенных микроорганизмов и содержания тяжелых металлов в растениях. Так, обработка семян пшеницы чистой бактериальной культурой *Bacillus subtilis* при посеве снижала содержание Cd на 17-29% в разных органах растений [342].

Активность уреазы признана одним из наиболее чувствительных показателей биологического состояния почвы в условиях стресса [154, 239]. Во всех вариантах с внесением удобрения (органического, минерального, органоминерального) увеличивалась активность этого фермента в почве по сравнению с контролем. Между содержанием Cd в корнях и надземной массе ячменя и активностью уреазы в почве наблюдалась тенденция обратно пропорциональной зависимости, коэффициент корреляции составил -0,65 (корреляционный анализ проведен по результатам, представленным в статье). Таким образом, процессы накопления Cd ячменем находились под контролем микроорганизмов.

Значительна роль микоризы в обеспечении фитоэкстракции тяжелых металлов из почвы [405, 442, 445, 506]. Наиболее значимой является арбускулярная микориза – наиболее широкораспространенный тип микоризы, встречающийся у 80% растений. Внешний мицелий грибов формирует условия активного поглощения многих слабодоступных для растений химических элементов (фосфора, меди, цинка), увеличивая сорбирующую поверхность корня.

Многие органические метаболиты грибов являются активными хелатирующими агентами и могут осаждать ТМ не только в гифах грибов, но и в колонизированных корнях, и в ризосфере [338, 362, 398]. Хелатирование в цитоплазме – это буферная система внутри клетки, управляющая токсичностью ТМ путем уменьшения концентрации их свободных ионов. Эту систему могут составлять металлотионеины (металлосвязывающие полипептиды) в цитоплазме растительной клетки, а также полифосфорные соединения цитоплазмы

клеток гриба. На этом принципе основана фитостабилизация токсичных элементов в почве [464, 504].

Таким образом, в научной литературе накоплено значительное количество данных по вопросам распределения тяжелых металлов и радионуклидов в системе почва-растение, однако проблема их биодоступности остается важной и не до конца разработанной, в том числе при изучении накопления экотоксикантов культурными растениями из торфяных почв. В экспериментальных и теоретических исследованиях необходимо большее внимание уделять динамике накопления тяжелых металлов растениями, изучению времени пребывания токсичных элементов в почве, вопросам взаимодействия макро- и микроэлементов в системе почва-растение, во-первых, в связи с необходимостью создания оптимальных условий для произрастания культурных растений в агроценозе в сочетании с получением высококачественной продукции растениеводства; во-вторых, для принятия мер по предотвращению загрязнения экотоксикантами сопредельных почве природных сред.

Глава 2. Объекты и методы исследований

Объектами исследований явились мелиорированные торфяные низинные почвы, загрязненные радиоцезием и тяжелыми металлами (Cd, Zn, Cu, Ni), а также злаковые культуры, произрастающие на этих почвах на фоне изменения содержания калия путем применения минеральных удобрений.

После Чернобыльской аварии радиоактивным цезием были загрязнены значительные территории мелиорированных торфяных почв, активно используемых в сельскохозяйственном производстве. К моменту аварии в 1986 году эффективность калия для снижения накопления радиоцезия в растениях была уже отражена в целом ряде научных работ [12, 177, 178, 248-251, 376]. Однако применение калийных удобрений на загрязненных после радиационной аварии торфяных почвах в сочетании с другими агрохимическими мероприятиями показывало нестабильные результаты с точки зрения качества продукции растениеводства [309, 312]. Для решения данной радиоэкологической проблемы в представленной работе была использована комплексная методология, включающая полевые, вегетационные и лабораторные опыты, а также аналитические лабораторные исследования, направленные на изучение механизмов взаимодействия калия и радиоцезия в системе торфяная почва – растение, а также физико-химического состояния органогенной почвы при применении удобрений. Отсутствие широкой информации о накоплении тяжелых металлов в культурных растениях, произрастающих на торфяных почвах при внесении калийных удобрений, способствовало применению аналогичной методологии исследований для выяснения механизмов взаимодействия калия, с одной стороны и тяжелых металлов (Cd, Zn, Cu, Ni), с другой.

Экспериментальная работа условно разделена на три части. Первая часть работы посвящена изучению условий и механизмов взаимодействия калия и радиоактивных изотопов цезия в квазиравновесных условиях системы почва-растение. Во второй части дается оценка влияния калия на процессы накопления тяжелых металлов (Cd, Zn, Cu, Ni) злаковыми культурами. Третья часть

работы связана с изучением динамики накопления токсикантов растениями из почвы.

В рамках системного подхода для обработки результатов экспериментов в данной работе использованы общие для всех химических элементов оценочные показатели их распределения в системе почва-растение: коэффициенты распределения в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор, коэффициенты накопления в растениях из почвы, а также применены элементы математического моделирования. В частности, для изучения механизма взаимодействия калия и экотоксикантов при их накоплении растениями из почвы были использованы математические модели, предложенные В.Ф. Дричко: равновесная сорбционная и динамическая модели, – которые были верифицированы в ряде исследований самого автора, его коллег, включая данную работу. Результаты исследований, так или иначе затрагивающие использование равновесной сорбционной модели, приведены в работах [99, 102, 101, 105, 108, 109, 128-130, 133, 134, 141, 371, 437]. При помощи динамической модели описывали результаты опытов в публикациях [19, 58, 59, 100, 103, 107, 132, 136-140, 156].

Для решения поставленных в работе задач было проведено два полевых многолетних опыта на территории Брянской области, загрязненной ^{137}Cs после Чернобыльской аварии, а также 7 вегетационных и 3 лабораторных эксперимента, моделирующих ситуацию загрязнения почвы радиоцезием или тяжелыми металлами.

2.1 Накопление ^{137}Cs костром безостым из торфяной низинной почвы при возрастающих дозах калийных и азотных удобрений

(полевой опыт)

На территории Брянской области (п. Святск, Новозыбковский район) был заложен мелкоделяночный полевой опыт на торфяной низинной почве с уровнем загрязнения почвы цезием-137 не менее 1,48 МБк/м^2 (40 Ки/км^2). Для опыта был выбран достаточно мощный торфяник, находящийся в производстве 8 лет, с посевами многолетних трав. Костер безостый (*Bromus inermis* L.)

был посеян за 2 года до закладки опыта. Перед посевом трав была проведена глубокая вспашка территории с полным оборотом пласта с целью заглубления поверхностного слоя почвы, загрязненного ^{137}Cs после Чернобыльской аварии.

Перед закладкой опыта был сделан вертикальный разрез освоенной торфяной низинной почвы, сформированной на песках. По морфологическим признакам почвенный профиль был разделен на следующие горизонты.

0-20 см – торф сильно разложившийся темно-коричневого, почти черного цвета, мажется, много живых корней травянистых растений, встречаются отдельные включения листьев травянистых растений-торфообразователей, влажность 65-74% от полной влагоемкости (ПВ).

20-30 см – торф почти черного цвета, мажется. Влажность на уровне 85% от ПВ. Имеются отдельные корни живых и отмерших растений.

30-50 см – торф темно-коричневый, более плотный, чем верхний слой, более влажный – при нажатии сочится вода. Имеются включения отдельных неразложившихся травянистых растений – листья, стебли. На глубине 35-40 см более светлая прослойка. Имеются отдельные корни живых растений.

50-70 см – торф более светлый, мажущийся, при нажатии вытекает вода, бесструктурен, с большим количеством неразложившихся и плохо разложившихся растений-торфообразователей, в основном – травяных. Корни живых растений не встречаются.

70-90 см – торф светло-коричневый, переход нерезкий, сильно увлажнен, по профилю сочиться вода, большое количество слаборазложившихся растений, в основном, травяных. При изломе приобретает пластинчатую структуру. Имеются отдельные включения растений-торфообразователей. Переход в следующий горизонт постепенный.

90-130 см – торф очень сырой, светло-коричневый с сероватым оттенком, с большим включением слаборазложившихся травянистых растений и отдельными включениями древесины. Глубже 130 см выступала вода.

Торфяная низинная почва – высокозольная, сформирована на песках при участии жестких грунтовых вод. По своей агрохимической характеристике эта торфяная почва может быть отнесена к почвам с достаточно высоким плодородием (табл. 2.1): имеет нейтральную реакцию среды, высокую степень обеспеченности основаниями (V), повышенную обеспеченность фосфором [126]. Агрохимический анализ проб торфяной почвы выполнен по общепринятым методикам [28, 234, 380].

Таблица 2.1 – Агрохимическая и радиометрическая характеристика освоенной торфяной низинной почвы

(место почвенного разреза: п. Святск, Новозыбковский район, Брянская область)

Глубина, см	Вал. N, %	Зольность, %	S	Нг	V	Ca	Mg	pH (KCl)	Подвижные формы, мг/кг абс.с.п.*		Активность, кБк/кг абс.с.п.
			ммоль(экв)/ 100 г		%				P_2O_5	K_2O	^{137}Cs
0-20	1,67	16,28	259,4	10,6	96,1	2,05	0,21	5,9	562	104	42,8±3,1
20-30	-	15,80	323,9	14,8	95,6	2,55	0,04	5,7	153	33,0	1,63±0,89
30-50	-	16,42	305,4	22,5	93,2	2,60	0,02	5,3	156	18,3	н/о
50-70	-	14,90	252,2	19,1	92,9	1,22	0,06	5,4	216	20,0	н/о
70-90	-	15,94	318,7	25,5	92,6	1,57	0,04	5,2	109	14,2	н/о
90-130	-	17,36	301,2	22,3	93,1	1,21	0,23	5,2	463	17,1	н/о

абс.с.п.*- содержание в пересчете на абсолютно сухую почву, S – сумма поглощенных оснований, Нг – гидролитическая кислотность почвы.

Максимальное количество фосфора приурочено к пахотному горизонту, что может быть связано с внесением повышенных доз фосфорных удобрений при вспашке почвы перед посевом многолетних трав. Второй максимум фосфора располагается в нижней части профиля, на глубине более 90 см. Это явление, по-видимому, обусловлено накоплением вивианита [125]. Светло-коричневая с сероватым оттенком окраска этого слоя почвы указывает на формирование окисленных продуктов выветривания вивианита.

Однако обеспеченность торфяной почвы калием была очень низкая, и его содержание уменьшалось вниз по профилю. Низкое содержание подвижного калия характерно для хорошо обводненных торфяных почв [123].

Опыт был заложен 18.04.1990 года по общепринятой методике [98]. Перед отрастанием трав были разбиты делянки 2х2 м (5 повторностей) с защитной полосой 0,5 м, размещение делянок – систематическое.

Полевой опыт состоял из 2-х частей, разделенных пространственно. В первой части опыта изучали действие калия (К-опыт) на поступление ^{137}Cs в растения, для чего ежегодно весной вносили возрастающие дозы калийных удобрений на фоне азотных и фосфорных. В опыте были использованы следующие виды удобрений: хлористый калий (60 % д.в.), аммиачная селитра (34 % д.в.) и двойной суперфосфат гранулированный (40 % д.в.).

Во второй части эксперимента (N-опыт) оценивали действие азотных удобрений на поступление радиоцезия в кострец безостый при ежегодном внесении возрастающих доз аммиачной селитры на фоне хлористого калия и двойного суперфосфата. В опыте использованы заведомо высокие дозы калийных удобрений, чтобы избежать влияния на накопление радиоцезия растениями колебаний содержания калия в почве при его вымывании в нижележащие горизонты во влажные периоды года. В связи с тем, что торфяные почвы содержат очень мало доступной для растений меди во всех вариантах был внесен сульфат меди (24% д.в.) из расчета 25 кг д.в./га. Во всех случаях удобрения вносились поверхностно.

Схема К-опыта:

1. Контроль $N_0P_0K_0$
2. $N_{90}P_{90}$ - фон
3. Фон + K_{90}
4. Фон + K_{120}
5. Фон + K_{150}
6. Фон + K_{180}
7. Фон + K_{210}
8. Фон + K_{240}
9. Фон + K_{300}
10. Фон + K_{360}

Схема N-опыта:

1. Контроль N_0 P_0K_0
2. $P_{90}K_{240}$- фон
3. Фон + N_{60}
4. Фон + N_{90}
5. Фон + N_{120}
6. Фон + N_{240}
7. Фон + N_{300}

Всего за 3 года полевых исследований было сделано 5 укосов костра безостого на территории опыта с возрастающими дозами калийных удобрений: по 2 укоса в 1990 и в 1991 гг. и 1 укос в 1992 году. Далее по тексту для обозначения укосов использована их сквозная нумерация, с 1 по 5 укосы. Первый укос проводился 06.06.1990 г., второй – 06.08.1990 г., третий – 16.06.1991 г., четвертый – 02.08.1991 г., пятый – 29.06.1992 г. На территории опыта с азотными удобрениями было сделано 4 укоса трав в связи с сильной засоренностью посевов костра сорными растениями. Основной сорняк – осот полевой (*Sonchus arvensis L.*). Масса костра безостого по укосам опыта приведена в приложении 1.

Пробы почвы отбирались: 1) керновым буром с каждого варианта по слоям на глубину 0-10, 10-20 и 20-30 см; 2) тростьевым буром на глубину 20 см – по 20 уколов на каждую делянку. Отобранные пробы почв были высушены, размолоты и подготовлены к агрохимическому и радиометрическому анализам. На поверхности каждой делянки был измерен гамма-фон дозиметром ДРГ-01.

Валовое содержание ^{137}Cs, содержание радионуклида в обменной форме (в вытяжке 1н CH_3COONH_4, соотношение почва:раствор=1:50) [24], активность ^{137}Cs в растениях определяли на сцинтилляционном гамма-спектрометре АИ-1024 с кристаллом 150х100 и объемом колодца 120 $см^3$ [233, 235].

После первого укоса трав на каждой делянке опыта определяли содержание водорастворимого калия в слое 0-10 см и подвижного калия в почве по слоям: 0-10, 10-20 и 20-30 см. Измерение активности ^{137}Cs в водорастворимой и подвижной формах проводили только в слое 0-10 см. Из почвы радиоцезий и калий были выделены методом параллельной экстракции, т.е. эти формы калия и радиоцезия в почве определяли из разных навесок. Каждая навеска воздушно-сухой почвы была залита водой на 24 ч или кислотой (0,2 н HCl) на тот же временной интервал. Отношение почва:раствор в каждом случае соответствовало 1:50. Активность ^{137}Cs в водных вытяжках была определена

радиохимическим методом, который основан на концентрировании цезия-137 из раствора на осадке ферроцианида никеля в присутствии стабильного цезия и последующем выделении его в виде сурьмянисто-йодидной соли с радиометрическим определением ^{137}Cs в осадке на малофоновой радиометрической установке УМФ-1500 [233]. Содержание калия во всех вытяжках определялось методом пламенной фотометрии.

При обработке результатов эксперимента были рассчитаны коэффициент селективности ^{137}Cs по отношению к калию в почве, коэффициент накопления (КН) радионуклида в растениях, как отношение активности радионуклида в растениях и в почве [272].

2.2 Накопление ^{134}Cs тимофеевкой луговой из торфяных низинных почв с разными физико-химическими характеристиками

(вегетационные опыты № 1 и 2)

В условиях двух вегетационных опытов определяли накопление ^{134}Cs тимофеевкой луговой (*Phleum pratense* L.) из торфяной низинной почвы при изменении содержания калия в почве (табл. 2.2). В этих опытах калийное удобрение (хлористый калий) было внесено не поверхностно, а равномерно распределено в корнеобитаемом слое почвы.

Опыты были заложены по общепринятой методике в вегетационных сосудах Кирсанова объемом 5 л, вмещающих 3,5 кг почвы, в четырехкратной повторности [149]. В качестве фона в почву были внесены азотные (аммиачная селитра) и фосфорные (двойной суперфосфат) удобрения по 0,60 г д.в./кг почвы. Калий внесен в почву в составе KCl, его доза изменялась от 200 до 700 мг K_2O /кг почвы. ^{134}Cs вносили в виде водного раствора с концентрацией 5,8 кБк/кг абсолютно сухой почвы в первом опыте и 18,5 кБк/кг – во втором опыте. Масса семян тимофеевки при посеве в разных опытах составила 0,4 и 0,1 г/сосуд. Растения были убраны через 45 суток после появления всходов.

Вегетационные опыты поставлены на почвах разной зольности: высокозольной (>12%) и нормальнозольной (10-12%) (по классификации М.Н. Никонова) [126]. Обе почвы имели высокую степень разложения торфа.

Высокозольная почва (почва 1) характеризовалась меньшей обменной кислотностью и содержала подвижного калия в 3,6 раза больше, чем нормальнозольная почва (почва 2). Степень насыщенности почв основаниями – высокая.

Таблица 2.2 – Схема вегетационных и лабораторного опытов

№ п/п	Вегетационный опыт		Лабораторный опыт
	Почва 1	Почва 2	Почва 2
1.	NP – фон	NP – фон	NP – фон
2.	NP + K_{200}	NP + K_{200}	NP + K_{200}
3.	NP + K_{250}	NP + K_{250}	NP + K_{300}
4.	NP + K_{300}	NP + K_{300}	NP + K_{400}
5.	NP + K_{350}	NP + K_{350}	NP + K_{450}
6.	NP + K_{400}	NP + K_{400}	NP + K_{500}
7.	NP + K_{500}	NP + K_{450}	NP + K_{550}
8.	NP + K_{600}	NP + K_{500}	NP + K_{700}
9.	NP + K_{700}	NP + K_{550}	NP + K_{800}
10.	-	NP + K_{600}	NP + K_{1000}
11.	-	NP + K_{700}	NP + K_{2000}

Таблица 2.3 – Агрохимическая характеристика торфяной низинной почвы

Почва	Зольность, %	pH_{KCl}	Hr	S	V, %	Подвижный К	
			ммоль(экв)/100 г			мг K_2O/кг абс.с.п.	ммоль (экв)K^+/кг абс.с.п.
1	12,4	4,80	25,8	67,2	72,2	430	9,15
2	10,1	4,45	15,6	72,5	82,3	120	2,55

Содержание ^{134}Cs в растениях определяли на сцинтилляционном γ-спектрометре (кристалл NaI 150×120).

Расчет концентрации доступного растениям калия в почве после внесения удобрений был выполнен на основании модели, предложенной В.Ф. Дричко [104], результаты приведены в приложении 2.

Математическая обработка результатов эксперимента проведена с использованием компьютерной программы MS Excel и пакета ORIGIN.

2.3 Динамика актуальной кислотности торфяной низинной почвы при изменении дозы калийного удобрения

(лабораторный опыт №1)

С целью определения изменения кислотности почвенного раствора при обогащении торфяной низинной почвы калием был проведен лабораторный опыт. Опыт состоял из 11 вариантов, различающихся концентрацией калия в почве, проведен в трех повторностях (табл.2.2). Эксперимент поставлен на кислой нормальнозольной торфяной низинной почве с низким естественным содержанием подвижного калия 120 мг/кг, агрохимическая характеристика которой описана при постановке вегетационного опыта (табл. 2.3, почва 2). Почву помещали в пластиковые емкости объемом 250 мл. Масса воздушно-сухой почвы в сосуде – 90 г. Калий был внесен в почву в составе соли KCl. В качестве фона во все сосуды были внесены соли нитрата аммония и однозамещенного фосфата кальция по 200 и 150 мг д.в./кг почвы соответственно. Почва выдерживали при температуре 20ºС и 75 % влажности в течение 92 суток. За этот период было сделано 6 отборов почвенных проб: на 23, 32, 42, 53, 61, 92 сутки, – для потенциометрического определения актуальной кислотности почвы [380], при соотношении торфяная почва : раствор 1:25.

Результаты исследований обработаны с использованием компьютерной математической программы MS Excel 2003 и пакета ORIGIN.

2.4 Влияние Ca/K отношения в торфяной низинной почве на накопление ^{134}Cs тимофеевкой луговой в онтогенезе

(вегетационный опыт №3)

В условиях вегетационного опыта изучалось влияние Ca/K отношения в торфяной низинной почве на накопление ^{134}Cs тимофеевкой луговой (*Phleum pratense* L.), а также динамика накопления радиоцезия растениями тимофеевки.

С этой целью определяли накопление ^{134}Cs из низинной торфяной почвы тимофеевкой луговой в динамике на разных уровнях содержания калия в

почве. В период вегетации тимофеевки луговой были сделаны 6 отборов почвенных и растительных проб, соответствующие 18, 26, 32, 45, 52 и 68 суткам роста растений (начальная точка отсчета - появление всходов).

Опыт был заложен по общепринятой методике в сосудах Кирсанова с массой торфа 3,5 кг в трехкратной повторности [149]. Удобрения вносили в форме аммиачной селитры (200 мг N/кг почвы), двойного суперфосфата (200 мг P_2O_5/кг почвы) и хлористого калия в количестве от 200 до 1000 мг/кг почвы. Схема опыта включала 5 вариантов:1) NP, 2) $NPK_{200,}$ 3) $NPK_{500,}$ 4) NPK_{700}, 5) $NPK_{1000.}$

Повторность опыта – трехкратная. Опыт был заложен на нормальнозольной низинной торфяной почве (почва 2), характеристика которой представлена в табл. 2.3. Цезий-134 был внесен в почву в составе хлорида цезия одновременно с удобрениями при перемешивании почвы перед закладкой в вегетационный сосуд. Активность ^{134}Cs в почве составила в среднем 16 кБк/кг сухой почвы. Активность почв и растений была измерена на сцинтилляционном гамма-спектрометре (кристалл NaI 150x100 с колодцем объемом 120 $см^3$), согласно методике [270]. Полученные данные приведены в приложении 3

Показатель Ca/K рассчитывался как отношение концентраций обменного кальция и подвижного калия в почве, выраженных в ммоль(экв)/кг почвы.

Определение содержания подвижного калия в почве проводили методом пламенной фотометрии по Кирсанову, содержание обменного кальция – комплексонометрическим методом (вытяжка из почвы - 1 н KCl) [380].

Динамика роста тимофеевки и процессы накопления цезия изучались с использованием логистической модели, предложенной В.Ф. Дричко [103]. Так как в сосудах было оставлено по 25 растений тимофеевки после их прорастания, то величина биомассы при обсуждении результатов приведены либо в граммах на сосуд (25 растений), либо в граммах на 100 растений для проведения сравнительного анализа с имеющимися в литературе данными. Вынос

^{134}Cs тимофеевкой рассчитан, как произведение массы растений на удельную активность радиоцезия.

Математическая обработка результатов проводилась с использованием компьютерных программ MS Excel 2003 и Origin.

2.5 Изменение физико-химических свойств торфяной низинной почвы, распределения в ней ^{137}Cs и Cd и накопления их пшеницей при увеличении содержания калия в почве

(лабораторный опыт №2)

В лабораторном эксперименте, как и в большинстве представленных опытов, в торфяную низинную почву, загрязненную ^{137}Cs, была внесена соль – KCl, доза соли возрастала по вариантам в 24 раза. Цель эксперимента состояла в изучении влияния возрастающей концентрации калийсодержащей соли в торфяной низинной почве на объем и состав просачивающейся через торф воды, выяснении роли калия в изменении коэффициентов распределения радиоцезия и кадмия в системе торфяная низинная-почва – фильтрующиеся воды.

Высокозольная торфяная почва опыта с высокой степенью разложения органического вещества изначально содержала в своем составе достаточно подвижного калия для произрастания культурных растений (табл. 2.4), т.к. место отбора почвы – бывшая пашня мелиорированного массива торфяных почв.

Таблица 2.4 – Агрохимическая характеристика торфяной низинной почвы

Степень разложения торфа, %	Зольность, %	pH_{KCl}	Hr	S	V, %	Подвижные формы элементов, мг/кг абс.с.п.	
			ммоль(экв)/100 г			K_2O	P_2O_5
51	12,0	4,55	76,0	180	70,3	408	575

Калий хлористый был внесен в торфяную почву в форме водного раствора одновременно с растворами ^{137}Cs и Cd. Активность почвы по цезию-137 после загрязнения составила 141 кБк/кг сухой почвы, концентрация Cd в почве – 0,84 мг/кг. Опыт был заложен в пластиковых сосудах, объемом 250 мл, в

каждый сосуд вмещалось 50 г абсолютно сухой почвы. В течение 10 месяцев почва компостировалась при постоянной влажности (80% от ППВ) и температуре воздуха 18-20°С. Поливная масса сосуда составляла 246 г/сосуд. По истечении этого времени через почву пропустили дистиллированную воду в количестве близком к годовой норме осадков, рассчитанной по уравнению [203].

$$V = \frac{\pi * r^2 * H}{1000} \quad (7)$$

где r – радиус сосуда, мм; H – примерное количество осадков ежегодно просачивающихся через почву в условиях Северо-Западного региона РФ, мм; 1000 – перевод в мл.

Из всего количества осадков, выпадающих на территории Северо-Запада Нечерноземной зоны РФ, 600 мм, 2/3 используется растениями на транспирацию, 1/3 – просачивается сквозь почву [204]. Таким образом, 200 мм осадков ежегодно просачивается сквозь почвенно-грунтовую толщу. Количество воды, приходящееся на один сосуд с радиусом поверхности 44 мм, составило 1200 мл. Воду проливали 40 суток, разовая норма полива составила 30 мл для каждого сосуда. Фильтрат сохраняли и накапливали для определения его общего объема. В полученном фильтрате определили сухой остаток, прокаленный остаток по методике, предназначенной для контроля состава природных, питьевых и сточных вод [284], количество органического вещества (по разности между сухим и прокаленным остатком), удельные активности ^{137}Cs и ^{40}К, содержание Cd. Были рассчитаны коэффициенты распределения радионуклида и тяжелого металла между твердой фазой почвы и накопленными лизиметрическими водами.

Коэффициент распределения ^{137}Cs, был рассчитан из отношения удельной активности радионуклида в почве, которая соответствовала той активности, которая была создана в момент закладки опыта, и удельной активности радионуклида в растворе, просочившемся сквозь почву. Коэффициент распределения кадмия – отношение валового содержания кадмия в почве к его

содержанию в лизиметрических водах. Содержание кадмия в фильтрующихся водах было определено на атомно-абсорбционном спектрометре Shimadzu AA-7000G.

После окончания полива почвы была посеяна яровая пшеница сорта Сударыня *(Triticum aestivum* L.) по 10 семян/сосуд. Через 2 месяца от появления всходов, в начале фазы выхода в трубку, её надземная часть была убрана и высушена. В опыте определяли сухую и сырую массу растений, удельную активность радиоцезия в растениях, коэффициент накопления в растениях. Коэффициент накопления рассчитан как отношение удельной активности ^{137}Cs в растениях к его удельной активности в лизиметрических водах.

Измерения удельной активности ^{137}Cs в почве, лизиметрических водах и растениях проводили на гамма-спектрометре МКГБ-01 «РАДЕК».

2.6 Влияние доли органического вещества в почвенном субстрате на накопление ^{137}Cs и Cd растениями

Накопление цезия-137 тимофеевкой луговой при изменении доли торфяной почвы в субстрате (лабораторный опыт №3)

В рамках многофакторного лабораторного опыта на почвенной смеси, состоящей из песка и торфяной низинной почвы (при различном их долевом участии), выращивалась тимофеевка луговая. Почвенные субстраты: 1) торф 100%, 2) торф 75% + песок 25%; 3) торф 50% + песок 50%, 4) торф 25% + песок 75%; 5)песок 100%. Процентное содержание ингредиентов почвенного субстрата учитывалось по объему. Для выращивания тимофеевки использовали сосуды объемом 250 мл. Агрохимические свойства компонентов смеси представлены в табл.2.4-1.

На каждой разновидности почвенной смеси изучалось взаимодействие K и ^{137}Cs в системе почва – тимофеевка луговая при увеличении концентрации калия в субстрате. Опыт состоял из пяти вариантов. Во всех вариантах в почвенный субстрат были внесены соли нитрата аммония (0,2 г N/кг почвы) и однозамещенного фосфата кальция (0,1 г P_2O_5/кг почвы). Первый вариант –

контроль, где хлористый калий не применяли. В вариантах 2-5 в почвенный субстрат была внесена соль KCl в четырех дозах: 0,1; 0,3; 0,5; 0,7 г K_2O/кг почвы. Цезий-137 в составе водного раствора был смешан с субстратом в момент внесения удобрений при подготовке почвенных сосудов к посеву трав. Время инкубации субстрата с радиоцезием до посева – 7 суток. Опыт поставлен в трехкратной повторности.

Норма высева семян тимофеевки составила 0,15 г/сосуд. Растения были срезаны на 21 сутки после всходов. После уборки урожая в каждом варианте были определены надземная биомасса тимофеевки, активность ^{137}Cs в почвенной смеси и растениях; были рассчитаны коэффициенты накопления и вынос радиоцезия растениями.

Таблица 2.4.-1 – Агрохимическая характеристика торфяной низинной почвы и песка

Компоненты смеси	Зольность %	pH_{KCl}	Нг	S	V, %	Подвижные формы, мг/кг почвы	
			мг-экв/100г почвы			P_2O_5	K_2O
Торфяная почва	10,5	5,0	37,5	270	87,5	213	165
Песок	-	4,5	2,5	0,5	17,0	-	50

Накопление кадмия люцерной изменчивой при изменении доли торфяной низинной почвы в субстрате (вегетационный опыт №4)

Роль органического вещества в распределении Cd в системе почва-растение изучалась в вегетационном опыте. Почвенный субстрат, на котором выращивали люцерну изменчивую (*Medicago polymorpha* L.) сорта Луговая 67, состоял из взятых в разных долях дерново-подзолистой и торфяной низинной почв [135]. Доля торфа в субстрате изменялась от 10 до 100% (по объему): 1) контроль (Дп), 2) Дп + торф (10%), 3) Дп + торф (20%), 4) Дп + торф (30%), 5) Дп + торф (40%), 6) Дп + торф (50%),) 7) Дп + торф (60%), 8) торф (100%). Люцерну выращивали в пластиковых сосудах Кирсанова объемом 5 л. Обе части субстрата характеризовались нейтральной реакцией среды: минеральная почва – pH_{KCl} 6,6, торфяная почва – pH_{KCl} 6,2. Емкость катионного обмена,

измеренная методом Бобко-Аскинази, составила в дерново-подзолистой почве 46 ммоль(экв)/100 г почвы, в торфяной – 250 ммоль(экв)/100 г. Содержание подвижного калия в минеральной почве было низкое (51,5 мг K_2O/кг), в торфяной низинной почве – среднее (290,5 мг K_2O/кг). Валовое содержание кадмия в дерново-подзолистой и торфяной низинной почвах составило соответственно 0,121 мг/кг и 0,133 мг/кг. Почвенный субстрат был загрязнен ацетатом кадмия в дозе 5 мг Cd/сосуд.

2.7 Влияние калия на накопление тяжелых металлов злаковыми культурами из торфяной низинной почвы

2.7.1 Влияние калия на накопление тяжелых металлов овсом из низкозольной торфяной почвы

(вегетационный опыт №5)

Вегетационный опыт по изучению накопления тяжелых металлов: кадмия, цинка, меди и никеля, растениями овса (*Avena sativa* L.) сорта Астор из торфяной низинной почвы под действием увеличения дозы калийного удобрения был поставлен в пластиковых сосудах емкостью 250 мл (130 г воздушно-сухой почвы на 1 сосуд) по схеме: 1) NP - контроль, 2) NP+K_{200}, 3) NP+K_{400}, 4) NP+K_{600}. Повторность опыта трехкратная.

Низкозольная торфяная низинная почва опыта, отобранная в районе болота Литошицкое, Волосовского района Ленинградской области, расположенного на Ордовикском плато, сложенном известняками, характеризовалась средней степенью разложения торфа, низким содержанием подвижного калия, средним содержанием подвижного фосфора (приложение 8). Слабокислая реакция среды и высокая для торфяной почвы степень насыщенности основаниями (76%) указывают на благоприятные для выращивания сельскохозяйственных культур кислотно-основные свойства почвы. Необходимость известкования почвы отсутствует.

Аммиачная селитра и простой суперфосфат были внесены в почву в дозе 100 мг д.в./кг почвы, калий – в составе сульфата калия. Почва была загрязнена

тяжелыми металлами в отдельности, каждый из четырех металлов был внесен в двух дозах, с расчетом создания сильной степени загрязнения почвы металлами: кадмий – 20 и 40 мг/кг, цинк – 1000 и 2000 мг/кг, медь – 100 и 200 мг/кг, никель – 150 и 300 мг/кг почвы. Тяжелые металлы были внесены в почву в составе растворов их солей: $CdSO_4$, $ZnSO_4$, $CuSO_4$, $NiCl_2$. После этого высевали семена овса (5 штук/сосуд), который был убран к концу фазы выхода в трубку (появились первые признаки фазы выметывания), на пятидесятый день после появления всходов. Полная схема опыта, учитывающая содержание тяжелого металла в почве, представлена в приложении 10.

Валовое содержание тяжелых металлов в исходной почве, взятой для опыта, составляло: Cd – 0,10, Zn – 23,3, Cu – 1,34, Ni – 9,42 мг/кг. Содержание подвижной формы металлов (вытяжка ацетатно-аммонийнвм буфером) в почве: Cd – 0,06, Zn – 8,34, Cu – 0,02, Ni – 1,30 мг/кг.

Определение тяжелых металлов в почве определялось после её сухого озоления в муфельной печи при t=550°C [236]. Содержание тяжелых металлов в растениях выполнялось после их мокрого озоления в смеси концентрированной азотной и хлорной кислот, взятых в соотношении 4:1, на атомно-абсорбционных спектрометрах «Квант-2А» и «Спектр-5»; калия – методом пламенной фотометрии [380].

2.7.2 Взаимодействие калия и тяжелых металлов в системе торфяная низинная почва – овес при изменении зольности и химического состава почв

(вегетационный опыт №6)

Торфяные низинные почвы имеют значительные отличия по своему химическому составу и свойствам, что определяется условиями водно-минерального питания торфяника [126]. Поэтому при изучении взаимодействия калия и тяжелых металлов в процессе их накопления растениями из органогенной почвы необходимо было рассмотреть разные почвенные объекты, что важно не только с теоретической точки зрения, но и для правильного хозяйственного использования торфа. В связи с этим в вегетационном опыте были

использованы торфяные низинные почвы из трех локаций: 1) опытно-болотной станции (ОБС) «Минская», республики Беларусь, 2) опытно-мелиоративной станции (ОМС) «Новгородская», Новгородской области, 3) опытного поля (ОП) «Тоома», республики Эстония. Почвы имели заметные отличия по зольности, обменной кислотности и химическому составу зольной части (приложение 8, 9). Все почвы характеризовались низким содержанием подвижного калия.

Схема вегетационного опыта состояла из 5 вариантов: 1) NP - контроль, 2) $NP+K_{200}$, 3) $NP+K_{400}$, 4) $NP+K_{600}$, 5) $NP+K_{800}$. Калий сернокислый был применен на фоне аммиачной селитры (100 мг N/кг), простого суперфосфата (100 мг P_2O_5/кг) и загрязнения почвы одним из тяжелых металлов: Cd (20 мг/кг), Zn (1000 мг/кг), Cu (100 мг/кг), Ni (150 мг/кг). В опыте были использованы пластиковые сосуды объемом 250 мл. Масса почвы в сосудах изменялась в связи с различиями в физико-химических свойствах почв (приложение 8): ОБС «Минская» – 185 г/сосуд, ОМС «Новгородская» – 140, ОП «Тоома» – 145 г/сосуд. После загрязнения почвы тяжелыми металлами и внесения удобрений их компостировали при постоянной влажности (70% ПВ) в течение трех месяцев при комнатной температуре, отбирали образцы для проведения агрохимических анализов, а в сосуды высевали семена овса (*Avena sativa* L.) сорта Астор (предварительно пророщенные). Овес убирали через 50 дней после появления всходов в начале фазы выметывания метелки.

Фоновое валовое содержание тяжелых металлов в почве ОБС «Минская» составляло: Cd – 0,21, Zn – 7,31, Cu – 2,24, Ni – 2,32 мг/кг; в почве ОМС «Новгородская»: Cd – 0,13, Zn – 6,12, Cu – 2,31, Ni – 3,10 мг/кг; ОП «Тоома»: Cd – 0,10, Zn – 20,4, Cu – 2,52, Ni – 4,12 мг/кг. Содержание тяжелых металлов в подвижной форме (вытяжка ацетатно-аммонийного буфера) и степень подвижности в почве зависели от физико-химических свойств металла: Cd – 0,09 , Zn – 2,39, Cu – 0,02 Ni – 0,03 мг/кг почвы ОБС «Минская»; Cd – 0,06 , Zn – 2,36, Cu – 0,04, Ni – 0,06 мг/кг почвы ОМС «Новгородская», Cd – 0,04 , Zn –

8,03, Cu – 0,01, Ni – 0,05 мг/кг почвы ОП «Тоома». Доля подвижной формы тяжелых металлов от общего их количества в почве в среднем по трем почвам составила: Cd – 44%, Zn – 37%, Cu – 0,9%, Ni – 3,1%.

2.8 Динамика накопления макроэлементов питания растений и Cd злаковыми культурами из почв разного генезиса

(вегетационные опыты №7, 8, 9)

Динамика накопления химических элементов растениями из почвы изучалась по методике В.Ф. Дричко [103]. Методика позволяет оценить ряд показателей динамики роста растений и выноса ими химических элементов из почвы, таких как удельная скорость накопления массы растений, удельная скорость выноса элемента растениями из почвы в начальный (экспоненциальный) период роста растений, максимальная масса растений в опыте, максимальная величина накопления химического элемента растениями в сложившихся условиях произрастания. В соответствии с этим в ряде опытов была изучена динамика накопления кадмия и макроэлементов злаковыми культурами на торфяной низинной, дерново-подзолистой почвах, а также при выращивании злаковых культур в экстремальных условиях на малоплодородном минеральном почвогрунте с pH_{KCl} 7,85.

Математическая обработка данных опыта и моделирование процессов накопления массы растений и химических элементов растениями из почвы проведены с использованием пакетов программ MS Office 2021 и ORIGIN 9.0.

Вегетационные опыты на торфяной низинной и дерново-подзолистой почвах (опыты №7, 8)

Для сравнительного изучения динамики взаимодействия калия и кадмия в торфяной низинной и дерново-подзолистой почвах в течение роста пшеницы были заложены вегетационные опыты по однотипной схеме [136].

Место отбора торфяной низинной почвы – территория Литошицкого болота Волосовского района Ленинградской области. Почва древесно-осокового происхождения, высокозольная, с высокой степенью разложения

торфяной массы, реакция среды близкая к нейтральной, обеспеченность почвы подвижными соединениями фосфора и калия средняя, почва не нуждается в известковании (табл. 2.5).

Таблица 2.5 – Агрохимическая характеристика торфяной низинной почвы [136]

Зольность	Степень разложения торфа, %	pH_{KCl}	Hr	S	V	Подвижные соединения, мг/кг		Валовое содержание Cd
%	%	-	ммоль(экв)/100 г		%	K_2O	P_2O_5	мг/кг
13,1	45-50	5,2	41,1	79,0	65,8	311	337	0,08

Изменяемым параметром эксперимента явилась концентрация калия в почве. В качестве фона в почву были внесены удобрения: сульфат аммония (21% д.в.) в дозе 150 мг N/кг почвы и простой суперфосфат (26% д.в.) в дозе 200 мгP_2O_5/кг почвы. Схема опыта включала 10 вариантов, каждый из которых (кроме контрольного варианта) соответствовал определенной дозе калийного удобрения: 50, 100, 150, 200, 250, 350, 450, 550, 650 мг K_2O/кг почвы. Калий был внесен в составе K_2SO_4 (46 % K_2O).

При закладке опыта почва была загрязнена кадмием в концентрации 2 мг Cd/кг воздушно-сухой почвы (2 ОДК для почв с pH <5,5). Кадмий был внесен в составе раствора соли $CdSO_4$ одновременно с удобрениями за месяц до посева семян.

Пшеница сорта Красноуфимская выращивалась в сосудах Кирсанова, вмещающих 3,5 кг почвы/сосуд. Посев культуры производился не пророщенными семенами. После прорастания в сосудах было оставлено по 20 растений.

На торфяной почве было сделано 9 временных отборов растительных проб (табл. 2.6).

Вегетационный опыт на дерново-подзолистой почве был поставлен по аналогичной схеме. Содержание калия в почве изменялось в 8 вариантах от 20 до 220 мг K_2O/кг почвы за счет изменения дозы сульфата калия. В качестве фона были использованы сульфат аммония, простой суперфосфат.

Растительные пробы были отобраны в динамике на 10, 14, 19, 24, 29, 37, 47, 57, 67 сутки произрастания пшеницы сорта Ленинградская-97 (табл.2.6).

Сорта яровой пшеницы Ленинградская-97 и Красноуфимская 100 включены в Госреестр по Северо-Западному региону. Первый сорт имеет вегетационный период 62-89 суток (среднеранний), второй – 78-92 суток (среднеспелый).

Дерново-подзолистая среднесуглинистая почва опыта сформирована на моренном карбонатном суглинке, поэтому имеет высокий для почв этого типа показатель pH_{KCl}, очень высокое содержание подвижных форм фосфора и калия (табл. 2.7). Однако почву нельзя считать хорошо окультуренной, т.к. содержание органического вещества в ней пониженное. Масса почвы в сосуде составляла 5,5 кг. При закладке опыта Cd в почву вносили в составе раствора сульфата кадмия за двое суток до посева пшеницы из расчета 1 мг Cd/кг почвы.

Таблица 2.6 – Соответствие временных точек отбора растительных проб фенологическим фазам роста и развития пшеницы в вегетационном опыте [136]

Торфяная почва		Дерново-подзолистая почва	
Время от начала прорастания	Фенологические фазы	Время от начала прорастания	Фенологические фазы
10	Всходы	10	Всходы
14	Кущение	14	Кущение
19		19	
24		24	
28		29	
34	Выход в трубку	37	Выход в трубку
39		47	
46		57	Колошение
55	Колошение	67	Молочная спелость

Таблица 2.7 – Агрохимическая характеристика дерново-подзолистой почвы [136]

$C_{орг}$, %	pH_{KCl}	Hr	S	V	Подвижный формы элементов, мг/кг абс.с.п.		Валовое содержание Cd
%	-	ммоль(экв)/100 г		%	K_2O	P_2O_5	мг/кг абс.с.п.
1,5	6,6	1,06	28,2	95,6	300	475	0,5

Агрохимические показатели почвы были определены по общепринятым методикам. Измерение содержания Cd в растениях после их мокрого

озоления в смеси серной и хлорной кислот (соотношение 5:1) было проведено на атомно-абсорбционном спектрометре Varian AAS-240.Содержание кадмия в почве определяли при разложении почвы HNO_3 в присутствии H_2O_2.

Определение содержания макроэлементов в растениях было проведено после мокрого озоления растений в смеси серной и хлорной кислот, взятых в соотношении 4:1. В полученных растворах был определен калий на пламенном фотометре, азот и фосфор – спектрофотометрическим методом [380].

Вегетационный опыт на минеральном техногенном почвенном грунте (опыт №9)

Целью вегетационного опыта было изучение накопления кадмия злаковыми культурами, пшеницей (*Triticum aestivum* L.) и овсом (*Avena sativa* L.) из почвенной среды с высоким показателем pH_{KCl}. В связи с этим опыт был поставлен на техногенном дисперсном минеральном почвенном грунте, имеющем слабощелочную реакцию среды (pH_{KCl} 7,85), низкое содержание органического вещества (1,9% в пересчете на $C_{орг}$), среднее содержание подвижного фосфора (92,3 мг P_2O_5/кг) и подвижного калия (38,5 мг K_2O/кг), высокую сумму поглощенных оснований (50,4 ммоль/100 г). Валовое содержание кадмия в почвогрунте до искусственного загрязнения было ниже ориентировочно-допустимой концентрации: 0,72±0,16 мг/кг.

Агрохимические показатели почвы определены в соответствии с методиками ГОСТ или общепринятыми методами: содержание органического вещества – по методу Тюрина, обменная кислотность – по методике ГОСТ 26483-85, сумма поглощенных оснований – ГОСТ 27821-88, содержание фосфора и калия – ГОСТ Р 54650-2011. Валовое содержание кадмия в почвогрунте определено атомно-абсорбционным методом после вытеснения металла из почвы 5 М азотной кислотой при кипячении.

Яровую пшеницу сорта Дарья и овес сорта Скакун выращивали в одинаковых условиях, в вегетационных сосудах Кирсанова, вмещающих 5 кг почвы [137, 139, 140]. При закладке опыта в почвогрунт была внесена азофоска по

0,15 г/кг почвы NPK в пересчете на действующее вещество каждого элемента, а также кадмий в составе раствора соли ацетата кадмия в количестве 1 мг Cd/кг почвы.

В процессе роста злаковых культур было сделано 9 временных отборов проб: на 14, 21, 26, 31, 42, 51, 59, 70, 83 сутки после всходов. Временные отборы соответствовали фенологическим фазам развития злаковых культур, указанным в табл. 2.8. Повторность опыта – четырехкратная на каждой временной точке. Таким образом, в опыте было задействовано 72 вегетационных сосуда.

После уборки растения высушивали и проводили пробоподготовку к определению в них кадмия. Пробоподготовка включала мокрое озоление растительных проб в смеси концентрированных азотной и хлорной кислот, взятых в соотношении 4:1, и подготовку растворов для определения кадмия.

Содержание кадмия в растворах было измерено на атомно-абсорбционном спектрометре с электротермической атомизацией марки Shimadzu AA-7000G.

Таблица 2.8 – Соответствие временных точек отбора растительных проб фенологическим фазам роста и развития зерновых культур, выращенных в вегетационном опыте [137, 139, 140]

<table>
<tr><td rowspan="2">Возраст растений, сутки</td><td colspan="2">Фенологические фазы</td></tr>
<tr><td>Пшеница</td><td>Овёс</td></tr>
<tr><td>14</td><td>Всходы</td><td>Всходы</td></tr>
<tr><td>21</td><td rowspan="2">Кущение</td><td rowspan="3">Кущение</td></tr>
<tr><td>26</td></tr>
<tr><td>31</td><td rowspan="2">Выход в трубку</td></tr>
<tr><td>42</td><td rowspan="2">Выход в трубку</td></tr>
<tr><td>51</td><td rowspan="2">Колошение</td></tr>
<tr><td>59</td><td rowspan="2">Выметывание метелки</td></tr>
<tr><td>70</td><td>Молочная спелость</td></tr>
<tr><td>83</td><td>Восковая спелость</td><td>Молочная спелость</td></tr>
</table>

2.9 Моделирование накопления химических элементов растениями из почвы

2.9.1 Сорбционная модель взаимодействия химических элементов в системе почва-растение

Система почва-растение является сложным гетерогенным компонентом биосферы, изменяющимся в пространстве и во времени. Исследование механизма накопления химических элементов растениями из почвы затруднено из-за необходимости комплексного учета воздействия на этот процесс многочисленных свойств системы и их динамики во времени.

Для объяснения экспериментальных результатов, получаемых при изучении закономерностей перехода радионуклидов и тяжелых металлов из почвы в растения, используются главным образом следствия закона действующих масс и изотермы *адсорбции* [32, 108, 192, 209, 306, 333]. При этом интерпретация результатов не может быть совершенно строгой из-за сложности системы почва-растение и отсутствия достаточного набора экспериментальных значений, характеризующих параметры системы.

Любая модель накопления радионуклидов или тяжёлых металлов растениями из почвы должна правильно описывать три основные экспериментальные зависимости, наблюдаемые в цепочке: почва - почвенный раствор - растение [102].

1.Зависимость концентрации радионуклидов или тяжёлых металлов в растении от их концентрации в почве. Для радионуклидов за исключением урана и тория эта зависимость линейно возрастающая, а для тяжёлых металлов – гиперболическая с насыщением [108, 155, 376].

2. Зависимость концентрации радионуклидов или тяжёлых металлов в растении от сорбционной (катионной) ёмкости растения по отношению к соответствующему макроэлементу-аналогу. Например, растения калиефилы будут накапливать больше радиоцезия. Для всех микроэлементов, в том числе и тяжелых металлов, эта зависимость предполагается возрастающей. Таким

образом, накопление радионуклидов или тяжёлых металлов в растении определяется сродством растения к его биогенному элементу-аналогу [12].

3. Зависимость концентрации радионуклидов или тяжёлых металлов в растении от концентрации в почве макроэлемента-аналога или от обеспеченности почвы элементами питания. Пары ^{137}Cs-K и ^{90}Sr-Ca показывают обратно пропорциональное уменьшение коэффициентов накопления радионуклидов в растении с увеличением концентраций калия и кальция соответственно [29, 32, 48]. Аналогичная зависимость наблюдается, например, при взаимодействии ряда тяжёлых металлов с кальцием [16, 370, 374]. Эта зависимость в целом удовлетворяет правилу: чем выше плодородие почвы, тем меньше радионуклидов или тяжёлых металлов накапливается урожаем [12, 101].

Н.А. Бакуновым предложена двухпараметрическая модель накопления ^{137}Cs в растениях [32]. Модель основывается на связи аккумуляции радионуклида растениями с двумя факторами: содержанием в почве обменного калия и обменных форм ^{137}Cs

$$КН = a\frac{1}{(K_2O)^b}Д^c, \quad (8)$$

где КН – коэффициент накопления радиоцезия, K_2O – содержание обменного калия в почве, Д – количество ^{137}Cs, десорбированного из почвы раствором уксуснокислого аммония с pH 7,0; a, b, c – коэффициенты.

Верификация модели накопления ^{137}Cs злаковыми культурами (пшеница, овес, ячмень) и клубнями картофеля была проведена в условиях вегетационных опытов. Эмпирическая зависимость удовлетворительно описывала экспериментальный материал, полученный на дерново-подзолистых, черноземных и сероземных почвах. Общая закономерность в аккумуляции ^{137}Cs воспроизводилась, несмотря на более чем 50-кратные различия в КН на разных почвах. Однако при очень малых значениях K_2O модель автоматически завышала величины КН в силу свойств предложенной функции.

Для описания накопления химических элементов растениями из почвы В.Ф. Дричко предложено рассматривать упрощенную матрицу сложной

природной системы почва-растение – трехкамерную равновесную модель [102, 105, 108, 130] (рис. 9). В основу модели положены предположения о том, что корневую систему растений можно рассматривать как своеобразную твердую фазу, характеризующуюся определенной величиной ионообменной емкости, прочностью связи ионов с обменными центрами на поверхности корневой системы и по её объему, скоростью обмена с жидкой фазой почвы и микроорганизмами.

Запись равновесной модели основана на изотерме Лэнгмюра при допущении, что между почвенным раствором и твердой фазой почвы, с одной стороны, и между почвенным раствором и корневой системой – с другой, в любой момент времени выполняется динамическое равновесие. Условие равновесия модели означает равенство скоростей прямых и обратных реакций обмена (сорбции-десорбции) элементов между компартментами в течение всего вегетационного периода, пока элементы поступают в растения. Рост растений всё время нарушает равновесие системы за счёт поглощения элементов из жидкой фазы почвы. Но убыль элементов из почвенного раствора быстро компенсируется их переходом в раствор из твёрдой фазы почвы.

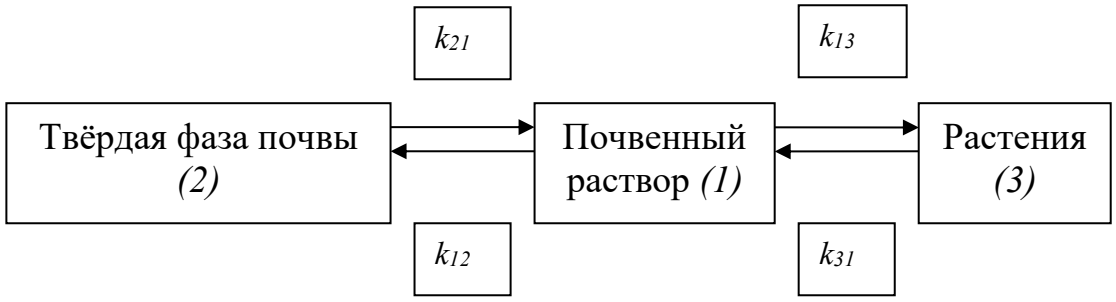


Рисунок 2.1 – Трехкамерная модель миграции химического элемента в системе почва-растение:

k – поток ионов, распределяемых между компартментами системы

Константа скорости нарастания массы сельскохозяйственных растений (тимофеевка луговая, рапс, овёс, пшеница) составляет величину 0,1-0,3 сут$^{-1}$ или $1{,}2\cdot10^{-6}$ - $3{,}5\cdot10^{-6}$ с$^{-1}$ [100, 107]. Время установления равновесия между твёрдой и жидкой фазами почвы в среднем составляет от 1 с до 1 часа [260], что

соответствует константам скоростей обмена от 0,7 до $2 \cdot 10^{-4}$ $с^{-1}$. Отсюда следует, что константы скоростей обмена элементов между компартментами заметно превышают константу скорости роста массы растений. Таковы величины реакций обмена, которые в основном обеспечивают быстрое восполнение в почвенном растворе количества ионов, нарушенного растущими растениями.

Было сделано предположение, что скорости установления равновесия между компартментами жидкая фаза - поверхность корня и жидкая фаза - твёрдая фаза сравнимы между собой [95]. В случае справедливости сделанных предположений, можно полагать, что в течение вегетации в любой момент времени в системе почва-растение выполняется состояние квазиравновесия для обмена ионов.

Согласно [102, 130] взаимодействие фаз (рис. 2.1) характеризуется потоками k (г-экв $кг^{-1}с^{-1}$) иона *(i)*

$$\begin{aligned} k_{13} &= \omega_{13}(1-\delta_3)S_3C_1 \\ k_{31} &= \phi_{31}C_3 \\ k_{12} &= \omega_{12}(1-\delta_2)S_2C_1 \\ k_{21} &= \phi_{21}C_2 \end{aligned} \qquad (9)$$

где C_1, C_2, C_3 (*г-экв·кг*$^{-1}$) – концентрации иона в соответствующих фазах системы; S_2, S_3 (*г-экв·кг*$^{-1}$) – ёмкости твёрдых фаз системы; φ_{mn} ($с^{-1}$) – коэффициент пропорциональности, равный константе скорости десорбции иона из объёма твёрдой фазы (*2 или 3*) в почвенный раствор; ω_{mn} (*кг (г-экв)*$^{-1}$ $с^{-1}$) – коэффициент пропорциональности, характеризующий скорость сорбции иона из жидкой фазы в твёрдую; $\delta_{2,3}$ – количество (доля) занятых центров сорбции в объёме твёрдых фаз; $(1-\delta_{2,3})$ – количество (доля) свободных центров сорбции в объёме твёрдых фаз; $\delta_{2,3} \cdot S_{2,3} = C_{2,3}$ (*г-экв·кг*$^{-1}$).

В квазиравновесном (стационарном) состоянии $k_{13} = k_{31}$ и $k_{21} = k_{12}$, тогда в соответствии с системой уравнений (9):

$$\omega_{13}(1-\delta_3)S_3C_1 = \phi_{31}C_3$$

$$\omega_{12}(1-\delta_2)S_2C_1 = \phi_{21}C_2 \quad (10)$$

Освобождаясь от трудно определяемой в опыте концентрации (активности) иона в жидкой фазе C_1, получаем:

$$\frac{\phi_{31}C_3}{\omega_{13}(1-\delta_3)S_3} = \frac{\phi_{21}C_2}{\omega_{12}(1-\delta_2)S_2}. \quad (11)$$

Так как $\delta_3 S_3 = C_3$ и $\delta_2 S_2 = C_2$, можем записать:

$$\frac{\phi_{31}C_3}{\omega_{13}S_3-\omega_{13}C_3} = \frac{\phi_{21}C_2}{\omega_{12}S_2-\omega_{12}C_2}. \quad (12)$$

Из уравнения (12) находим зависимость концентрации элемента в растении C_3 от его концентрации в почве C_2:

$$C_3 = \frac{\phi_{21}\omega_{13}S_3C_2}{\phi_{31}\omega_{12}S_2+(\phi_{21}\omega_{13}-\phi_{31}\omega_{12})C_2} \quad (13)$$

или, разделив числитель и знаменатель на $\varphi_{31}\omega_{12}S_2$, получим:

$$C_3 = \frac{\frac{\phi_{21}\omega_{13}S_3}{\phi_{31}\omega_{12}S_2}C_2}{1+\frac{(\phi_{21}\omega_{13}-\phi_{31}\omega_{12})C_2}{\phi_{31}\omega_{12}S_2}} = \frac{\frac{\phi_{21}\omega_{13}S_3}{\phi_{31}\omega_{12}S_2}C_2}{1+\left(\frac{\phi_{21}\omega_{13}}{\phi_{31}\omega_{12}}-1\right)\frac{C_2}{S_2}} \quad . \quad (14)$$

При введении безразмерного коэффициента $\theta = \frac{\phi_{21}\omega_{13}}{\phi_{31}\omega_{12}}$,

(14а)

уравнение (14) предстает в новой форме:

$$C_3 = \frac{\theta\frac{S_3}{S_2}C_2}{1+(\theta-1)\frac{C_2}{S_2}} \quad . \quad (15)$$

Отсюда получен коэффициент накопления *КН* элемента *(i)*, равный отношению концентраций элемента в растении и почве:

$$КН = \frac{\frac{\phi_{21}\omega_{13}S_3}{\phi_{31}\omega_{12}S_2}}{1+\left(\frac{\phi_{21}\omega_{13}}{\phi_{31}\omega_{12}}-1\right)\frac{C_2}{S_2}} = \frac{\theta\frac{S_3}{S_2}}{1+(\theta-1)\frac{C_2}{S_2}}. \quad (16)$$

Таким образом, концентрация элемента в растении C_3 и *КН* прямо пропорциональны отношению ёмкостей растений и почвы S_3/S_2. При выращивании растений разных видов (сортов) на одной и той же почве (S_2 – постоянная величина) больший *КН* элемента будет наблюдаться для того вида растения

(сорта), ёмкость S_3 которого выше. Катионная емкость и катионный состав растений являются их генетическими свойствами. Таким образом, отношение емкостей растений и почвы S_3/S_2 является характеристической чертой агроценоза и участвует в формировании накопления элементов растениями из почвы. Постоянство доли свободных центров сорбции в объёме корневой системы (S_2) нашло подтверждение в экспериментальных исследованиях [19].

Из уравнения (16) следует, что увеличение концентрации элемента в почве C_2 будет снижать значение KH. Однако при этом должно выполняться условие $\theta > 1$. Если реализуется обратное соотношение $\theta < 1$, то модель предсказывает возможность роста KH при увеличении C_2.

Если при изменении концентрации элемента C_2 в твёрдой фазе почвы все микро- ($\varphi_{m,n}$ и $\omega_{m,n}$) и макропараметры ($S_{m,n}$) агроценоза остаются неизменными (условие квазиравновесия), то между $1/KH$ и C_2 должна выполняться линейная зависимость:

$$\frac{1}{KH} = \frac{1}{\theta}\frac{S_2}{S_3} + \left(1 - \frac{1}{\theta}\right)\frac{C_2}{S_3}. \qquad (17)$$

Влияние других катионов (j) на поглощение элемента (i) растениями предложено отражать в виде:

$$KH_i = \frac{\theta_i \frac{S_{3i}}{S_{2i}}}{1+(\theta_i-1)\frac{C_{2i}}{S_{2i}}+\sum_j (\theta-1)\frac{C_{2J}}{S_2}} \qquad (18)$$

где индексы i и j относятся к микроэлементу и макроэлементу соответственно. Этот прием согласуется с механистическим подходом, примененным ранее С.А. Барбером для описания накопления растениями элементов из почвы [37]. Необходимо отметить, что при описании поведения химических элементов-аналогов в системе почва-растение, величина ёмкости твердых фаз системы (S_2, S_3) будет определена возможностью соответствующей фазы удерживать элемент-аналог, присутствующий в системе в макроконцентрации.

При исследовании влияния макроэлемента на накопление растением радионуклида или тяжёлого металла, находящегося в системе почва-растения в

малых концентрациях ($C_{2i} << S_{2i}$), вторым слагаемым в знаменателе уравнения (18) можно пренебречь. В таком случае, в рамках исследования поведения одного макроэлемента-аналога, уравнение принимает вид [102]:

$$KH_i = \frac{\theta_i \frac{S_3}{S_2}}{1+(\theta_j-1)\frac{C_{2j}}{S_2}}. \quad (19)$$

И соответственно:

$$\frac{1}{KH_i} = \frac{1}{\theta_i}\frac{S_2}{S_3} + \left(\frac{\theta_j-1}{\theta_i}\right)\frac{C_{2j}}{S_3} = a + bC_{2j} \quad (20)$$

Это означает, что обратный коэффициент накопления радионуклида линейно увеличивается с ростом концентрации в почве его макроэлемента-аналога.

Согласно данным В.Ф. Дричко с соавторами [102], уравнению (17) хорошо удовлетворяли результаты вегетационных опытов, в которых измерялось накопление Cd пшеницей (зерно, солома), картофелем (клубни, ботва), овсом (зелёная масса), салатом из дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы при возрастающих концентрациях этого металла в почве (0,25-8 мг/кг) и двух уровнях содержания извести.

В вегетационных опытах [102] изучалось накопление Ni растениями рапса и овса в течение вегетации на искусственно загрязненной дерново-подзолистой супесчаной почве (0,020 г Ni на 1 кг почвы). Доза извести изменялась в интервале от 0,42 (0,2 Нг) до 2,08 (1.0 Нг) г/кг с шагом 0,42 г/кг. Поскольку доза Ni не была очень малой по сравнению с внесённым в почву количеством Ca, для анализа результатов наиболее правильным явилось использование уравнения (18).

В вегетационном опыте [20] рассматривалось накопление ^{137}Cs проростками ячменя на дерново-подзолистой и низинной торфяной почвах. Дозы внесенного K составляли 0, 50, 100 и 200 мг/кг почвы с тремя уровнями внесения H^+ - 0 (контроль), 20 и 40 м-экв/кг. Результаты опыта были проанализированы в рамках трехкамерной математической модели [102]. Так как концентрация

^{137}Cs в почве много меньше концентрации К, то для анализа было использовано уравнение (20), которое хорошо аппроксимировало данные эксперимента.

Хорошее совпадение с линейной зависимостью (20) было получено в вегетационных опытах с элементами-аналогами (^{134}Cs-K, ^{133}Ba-Ca, ^{125}Sb-P, ^{75}Se-S) на дерново-подзолистой почве [108]. Анализ результатов работ [32, 278] также показывает удовлетворительное совпадение с ожидаемой зависимостью.

Таким образом, результаты экспериментов показывают, что свойства сорбционной модели принципиально согласуются с основными экспериментальными закономерностями: зависимость концентрации радионуклидов или тяжёлых металлов в растении от их концентрации в почве, от сорбционной ёмкости растения, от концентрации в почве макроэлемента-аналога или от обеспеченности почвы элементами питания. Описываемая математическая модель применена в данной работе для аппроксимации результатов экспериментов, проводимых с ультрамикроэлементами (радиоцезием) и микроэлементами (тяжелыми металлами) при их накоплении растениями из почвы.

2.9.2 Динамическая модель накопления химических элементов растениями из почвы

Изменение массы растений в течение вегетации можно описать S-образной кривой Сакса, которая аппроксимируется логистической функцией [103]:

$$M(t) = \frac{M_{max}}{1+\left(\frac{M_{max}}{M_0}-1\right)e^{-\mu t}} \quad (21)$$

где M_{max} – максимально возможная масса растений, г/сосуд; M_0 – некоторая начальная масса растений, г/сосуд; μ – константа удельной скорости накопления массы растений, сут$^{-1}$, t – время, прошедшее от момента прорастания семян, сут.

В начале периода вегетации при условии $M_{max} \gg M_0 e^{\mu t}$ наблюдается экспоненциальное нарастание массы растений, которое может быть описано следующей зависимостью:

$$M(t) = M_0 e^{\mu t} \quad (22)$$

Математическая обработка логистической функции роста растений позволяет найти удельную скорость роста, связанную со скоростью клеточного деления, и величину M_o, которая предположительно соответствует некоторой физиологически активной части материала семени, используемой для прорастания [136, 137]. Обе величины зависят от генетических особенностей растений и от условий их развития. Удельная скорость роста растений позволяет вычислить период (T) удвоения их массы:

$$T = {}^{0,693}/_{\mu}. \quad (23)$$

Экспериментально показано, что динамика выноса химических элементов растениями также как и изменение их массы во времени хорошо описывается логистической функцией [137, 139, 140, 168, 322]:

$$A(t) = \frac{A_{max}}{1+\left(\frac{A_{max}}{A_0}-1\right)e^{-\varepsilon t}}, \quad (24)$$

где A_{max} – максимальный вынос химического элемента растениями, мг/сосуд; A_o – начальный вынос химического элемента в момент прорастания зерна, мг/сосуд; ε – удельная скорость выноса химического элемента растениями, сутки$^{-1}$; t – время, сутки. Период удвоения выноса растениями из почвы рассчитывается по зависимости, аналогичной (23): T=0,693/ε.

Авторами указывается [103], что для наиболее точного построения логистической функции роста растений и выноса ими химических элементов из почвы количество временных точек отбора проб в эксперименте должно быть не менее девяти.

Глава 3. Влияние калийных удобрений на поведение радиоактивных изотопов цезия в системе почва-растение (результаты исследований)

Влияние калийных удобрений на накопление радиоактивного цезия злаковыми культурами из торфяной низинной почвы изучалось в полевых, вегетационных и лабораторных опытах. В полевом опыте (К-опыт), проведенном на территории, загрязненной ^{137}Cs в результате Чернобыльской аварии, калийные удобрения были внесены поверхностно по посевам костра безостого, произрастающего на данном участке уже два года и сформировавшего к моменту начала опыта развитую корневую систему. Параллельно на этой же территории был поставлен другой полевой опыт, в котором исследовалось влияние возрастающих доз аммиачной селитры (N-опыт) на накопление радионуклида многолетними злаковыми травами. Азотные удобрения, как и калийные, были внесены поверхностно в возрастающих дозах. Научная гипотеза состояла в том, что азот в аммонийной форме, так же, как и калий может составлять конкуренцию радиоцезию при накоплении растениями из почвы.

При постановке вегетационных опытов №1, 2 удобрения были внесены в почву до посева тимофеевки луговой и равномерно распределены по глубине корнеобитаемого слоя.

Анализ результатов опытов проведен с одинаковых позиций конкурентного взаимодействия катионов Cs^+-K^+, Cs^+-NH_4^+ в системе почва-растение, описываемого математической (сорбционной) моделью [102]. Важным показателем поведения радиоактивного цезия в этой системе является его коэффициент накопления (КН) растениями, зависящий от всех эдафических и биологических факторов и очень чувствительный к любым изменениям в системе. Согласно сорбционной модели (уравнение 20), обратный коэффициент накопления радионуклида ($1/КН_{Cs}$) растениями должен линейно увеличиваться с ростом концентрации его макроэлемента-аналога в почве, что было подтверждено ранее экспериментами, проведенными на минеральных почвах [108, 377]. Однако данные, полученные в опытах на торфяной низинной

почве (полевой К-опыт, вегетационные опыты №1, 2 и лизиметрический лабораторный опыт №2), показали, что зависимость величины $1/КН_{Cs}$ от содержания калия в почве описывается двумя прямолинейными участками, соответствующими двум интервалам доз калийного удобрения (или содержания калия в почве). На первом (меньшем) интервале доз калийного удобрения эффективность взаимодействия между катионами Cs^+ и K^+ была заметно ниже, чем на втором. Было предположено, что «излом» линейной зависимости $1/КН_{Cs}$ от содержания калия в почве проявляется при заметном смещении квазиравновесных условий системы почва-растение в результате повышения дозы калийного удобрения.

Наиболее влиятельным свойством любой почвы, определяющим накопление химических элементов, в том числе радионуклидов, растениями является её буферность. В торфяной низинной почве буферность зависит от таких физико-химических её свойств, как сорбционная емкость, определяемая зольностью и составом биогенной компоненты твердой фазы, кислотность, содержание кальция. Было сделано предположение, что увеличение дозы калия влияет на изменение емкости почвенно-поглощающего комплекса (ППК), что было проверено косвенно, путем изучения динамики актуальной кислотности торфяной низинной почвы в условиях применения калийного удобрения (лабораторный опыт №1). Исследования механизма взаимодействия калия с ППК были проведены путем постановки вегетационного эксперимента №3 «Влияние Ca/K отношения в торфяной низинной почве на накопление ^{134}Cs тимофеевкой луговой» и лизиметрического лабораторного опыта (№2), в котором изучался состав фильтрующихся через почву вод. С целью сравнения поведения ультрамикроэлементов и микроэлементов в системе торфяная почва-растение в лизиметрический опыт введен кадмий, как дополнительный объект исследования. В дополнительных экспериментах (лабораторный опыт № 3 и вегетационный опыт №4) исследовано накопление этих элементов растениями при изменении доли органического вещества в почвенном субстрате.

3.1 Влияние калийных и азотных удобрений на накопление ^{137}Cs костром безостым (*Bromus inermis* L.) в условиях полевого опыта

3.1.1 Урожайность растений в полевом опыте

Известно, что на торфяных низинных почвах, бедных зольными элементами, урожайность сельскохозяйственных культур зависит от применения минеральных удобрений [113, 125, 140, 255, 287, 368]. Величина биомассы костра безостого в полевых опытах зависела от метеорологических условий, от времени укоса, от скорости проникновения калия на глубину корнеобитаемого слоя почвы и в целом по опыту варьировала от 1,6 т/га до 6,37 т/га (рис. 3.1). Минимальный урожай трав отмечен в контрольном варианте, где удобрения не использовались.

Опыт с калийными удобрениями (К-опыт)

Внесение азотных и фосфорных удобрений в фоновом варианте К-опыта было эффективным по отношению к контролю только при отрастании трав 3 укоса. Вероятно, это объясняется благоприятными метеорологическими условия соответствующего весеннего периода, когда в условиях ранней весны растения смогли использовать потенциальные запасы почвенного калия на фоне применения аммиачной селитры и суперфосфата. Таким образом, содержание калия было лимитирующим фактором для роста и развития многолетних трав.

Применение калийных удобрений позволило увеличить урожайность костра безостого в 1,3-1,6 раза по сравнению с фоновым вариантом первых четырех укосов К-опыта и в 2,5 раза в 5 укосе. Максимальные достоверные прибавки урожайности трав в первых четырех укосах опыта получены в основном на дозах 150-180 кг K_2O/га, которые можно считать агрономически обоснованными дозами калийного удобрения при выращивании костра безостого на торфяной низинной почве [105].

Несмотря на сравнительно низкую урожайность трав в первом укосе, её корреляционная связь с дозой хлористого калия, внесенного весной перед

отрастанием костра, была высокая и существенная на уровне значимости 0,95 (приложение 1). Такая же теснота связи установлена в 4 и 5 укосах трав.

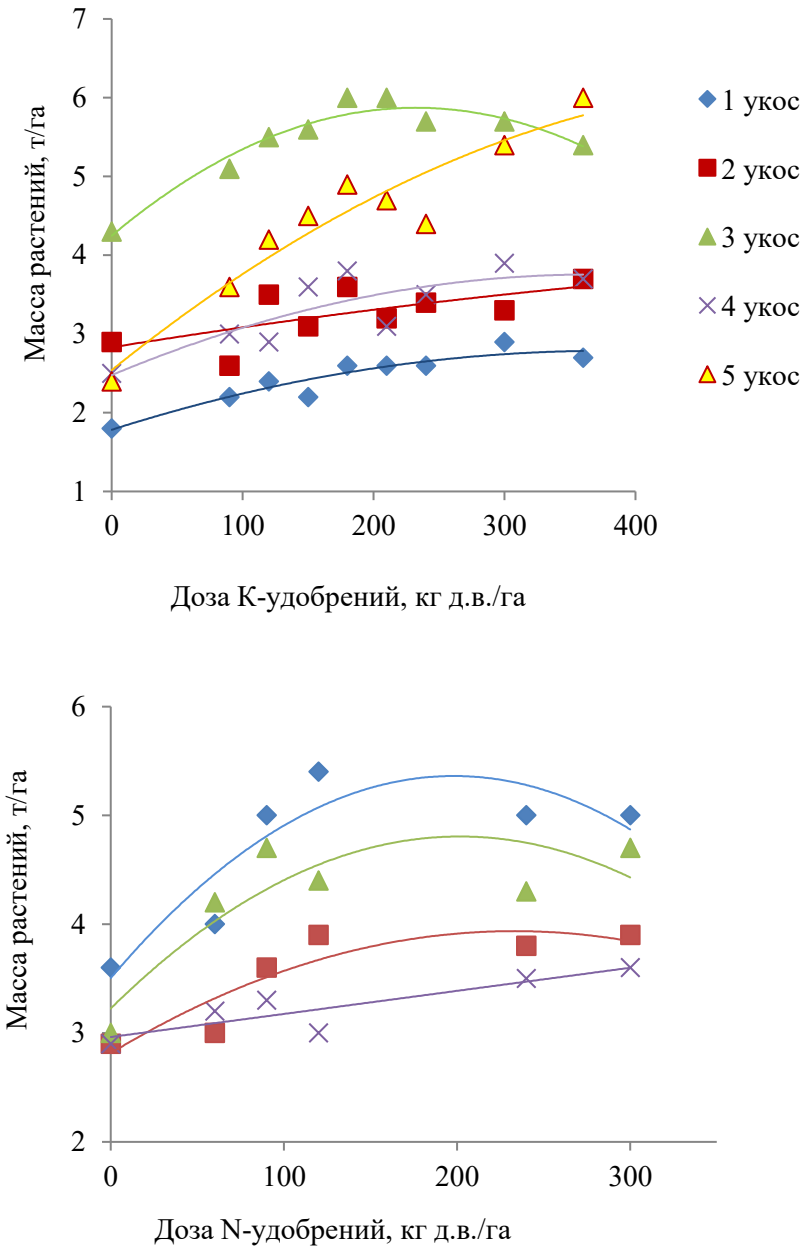


Рисунок 3.1 – Урожайность многолетних трав в К-опыте и N-опыте [105]

Урожайности костра безостого во втором и четвертом укосах в среднем статистически неразличимы (приложение 1). Это были повторные укосы трав, каждый – своего года, и костер безостый в этих укосах выращивался на последействии калийного удобрения. Можно предположить, что рост растений обеспечивался калием, накопленным злаковыми травами предыдущего укоса в корневищах. Травы 2 укоса в среднем показали в 1,4 раза более высокую

урожайность, чем первого укоса, масса костра в 4 укосе была ниже, чем в предыдущем 3-м укосе. Урожайность трав во 2 укосе достоверно не изменялась с дозы 120 кг K_2O/га по отношению к фону, в 4 укосе – с дозы 150 кг K_2O/га.

Агрохимические анализы показали, что содержание подвижного калия в почве после 1 укоса достоверно возросло только в вариантах с наиболее высокими дозами хлористого калия 210-360 кг д.в./га (табл. 3.1). В остальных вариантах опыта содержание подвижного калия в почве оставалось невысоким по отношению к контролю, по-видимому, в связи с выносом его растениями из почвы, частичного захвата фильтрующими водами, сорбцией элемента твердой фазой почвы.

Таблица 3.1 – Подвижный калий в торфяной почве после 1 укоса трав (по Кирсанову)

Вариант	Глубина, см	K_2O,* мг/кг	Вариант	Глубина, см	K_2O, мг/кг
1	0-10	105±5	6	0-10	176±75
	10-20	98±58		10-20	108±62
	20-30	70±21		20-30	84±33
2	0-10	129±72	7	0-10	334±121
	10-20	151±83		10-20	152±82
	20-30	160±69		20-30	80±58
3	0-10	121±65	8	0-10	394±105
	10-20	99±44		10-20	99±81
	20-30	18±8		20-30	104±75
4	0-10	96±27	9	0-10	309±162
	10-20	58±34		10-20	56±44
	20-30	95±81		20-30	74±58
5	0-10	85±52	10	0-10	607±264
	10-20	79±67		10-20	119±79
	20-30	74±43		20-30	88±49

*содержание калия представлено в виде интервала: среднее арифметическое значение ± стандартное отклонение

Максимальную урожайность костер безостый показал в 3-м укосе, урожайность трав здесь достоверно увеличивалась только до 4 варианта, где было применено калийное удобрение в дозе 120 кг д.в./га на фоне азотного и

фосфорного удобрений. Более высокие дозы хлористого калия оказались избыточными.

Результаты определения содержания обменного калия (по методу Масловой) в слое почвы 0-20 см как весной перед отрастанием трав 3 укоса, так и после 3 и 4 укосов указывают на резкое увеличение его концентрации в вариантах с высокими дозами калийного удобрения, начиная с дозы 210 кг K_2O/га (табл. 3.2).

Таблица 3.2 – Обменный калий в пахотном слое почвы (по Масловой)

№ п/п	Варианты	Весна, перед 3 укосом*	После 3 укоса	После 4 укоса
		мг/кг абс. сух. почвы**		
1	Контроль ($N_0K_0P_0$)	331 72	-	184 57
2	$N_{90}P_{90}$ – фон	416 157	268 96	204 59
3	Фон + K_{90}	269 125	252 78	184 57
4	Фон + K_{120}	502 192	260 75	288 74
5	Фон + K_{150}	355 164	572 190	170 54
6	Фон + K_{180}	352 143	299 94	227 121
7	Фон + K_{210}	794 220	806 225	309 125
8	Фон + K_{240}	-	1450 241	210 95
9	Фон + K_{300}	902 278	2210 360	1943 203
10	Фон + K_{360}	1040 193	1710 367	1575 310

*– отбор проб почвы проведен тростьевым буром с глубины пахотного слоя (10 уколов), для каждой делянки был сформирован средний образец, измеренный в трех повторностях;
**– над чертой указано среднее значение признака, под чертой – стандартное отклонение.

Таким образом, поверхностное внесение удобрений в дозах менее 120-150 кг не обеспечивало максимально возможный урожай костра безостого, применение калийного удобрения в дозах более 210 кг д.в./га не вызывало достоверной прибавки урожайности, но способствовало накоплению калия в подвижной и обменной формах в корнеобитаемом слое почвы.

По-видимому, содержание обменного калия в почве в пределах 1000 мг/кг и более несколько угнетало рост костра безостого, что хорошо прослеживается при анализе урожайности трав 3-го укоса. Такую зону концентрации химического элемента в почве на рост растений называют метаболической [179]. В литературе также выделяют кинетическую зону с прямолинейной зависимостью между содержанием элемента в почве и продуктивностью растений и физиологическую зону, в которой эффективность увеличения дозы удобрения на продуктивность культуры носит затухающий характер.

Известно [123, 254, 301, 302], что главным регулятором соотношения доступных и недоступных форм калия в торфяных почвах является режим влажности почвы. Период роста трав 5 укоса был засушливым, дожди не выпадали, почва быстро теряла влажность. Уровень грунтовых вод находился ниже отметки 1,0 м от поверхности почвы при среднем значении 28-30 см (за 5 лет). Позднее пятого укоса трав было отмечено возгорание торфяников на территории опыта. В условиях засушливой погоды костер безостый положительно реагировал на увеличение дозы калия хлористого, показывая достоверные прибавки урожайности даже на самых высоких из них. Таким образом, в процессе набора массы растений в пятом укосе отмечена только кинетическая зона действия калия. Негативного влияния избытка калийного удобрения на рост трав в этом укосе не было отмечено. По-видимому, в результате иссушения верхнего слоя почвы проявилась фиксация какой-то доли калия удобрений органическим веществом её твердой фазы. Такое явление описано в литературе и объясняется обезвоживанием гелей, составляющих твердую фазу торфяной почвы, разрушением прослоек среды между органическими молекулами, образованием жестких агрегатов (твердых частиц), в состав которых и входит недоступный для корневой системы растений калий [55, 126].

Поверхностное внесение калийных удобрений создало градиент концентрации подвижного калия по глубине корнеобитаемого слоя почвы и неоднородность распределения элемента по вариантам в пространстве (табл. 3.1). Для

удобства изучения влияния калия на показатели системы почва-растение были рассчитаны значения условно доступных (подвижных) форм макроэлемента в почве ($C_п$) из соотношения [105,108]:

$$C_п = C_0 + (C_у - C_0)\frac{M_у}{M_п}, \quad (25)$$

где C_0 – концентрация подвижной доли элемента до внесения удобрений, $C_у$ - содержание элемента в удобрении, $M_у$- физическая масса удобрений, $M_п$ – масса пахотного слоя почвы (глубина – 25 см, плотность почвы – 0,32 г/см^3).

При расчете руководствовались данными агрохимической характеристики почвы перед закладкой опыта (табл. 2.1). Начальное содержание подвижного калия (C_0) составило 104 мг K_2O/кг сухой почвы, что в пересчете на ион K^+ равно 86,3 мг/кг или 2,21 ммоль(экв)/кг. Расчетные концентрации доступных форм калия приведены в таблице 3.3.

Таблица 3.3 – Расчетные концентрации доступных форм калия и аммония в торфяной почве, C_{2j} (ммоль(экв)/кг абс. сух. почвы)

№	Доза K_2O, кг/га	K^+	Вариант	NH_4^+
1.	Фон + K_0	2,21	N_0 + фон	18,9
2.	Фон + K_{90}	4,61	N_{60} + фон	21,6
3.	Фон + K_{120}	5,40	N_{90} + фон	29,4
4.	Фон + K_{150}	6,20	N_{120}+ фон	31,2
5.	Фон + K_{180}	7,00	N_{240}+ фон	38,0
6.	Фон + K_{210}	7,80	N_{300}+ фон	41,4
7.	Фон + K_{240}	8,60	-	-
8.	Фон + K_{300}	10,2	-	-
9.	Фон + K_{360}	11,8	-	-

Корреляционная связь между расчетным содержанием условно доступного К в почве и урожаем трав была определена в условиях линейной, экспоненциальной и степенной функций. Коэффициенты корреляции степенной функции оказались наиболее высокими (табл. 3.4).

Показатель степени *m* отражает величину прироста урожайности на единицу концентрации макроэлемента в почве. Его величина сильно изменялась по укосам и в пятом укосе была выше, чем в остальных в 1,9-3,7 раз, что,

вероятно, связано с постепенным проникновением калия на глубину корнеобитаемого слоя (за период с 1 по 5 укосы), т.е. лучшей обеспеченностью корневой системы этим макроэлементом. Это предположение согласуется с результатами исследований С.А. Барбера, который установил, что величина доли корней, обеспеченных макроэлементом, оказывает влияние на его концентрацию в растении, так как удельный поток химических элементов через корни ограничен генетически [37].

Таблица 3.4 – Коэффициенты корреляции между массой урожая (M) и содержанием доступных форм элементов в почве (C_{2j}) по укосам

Уравнение, параметр*	К-опыт (укосы)					N-опыт (укосы)			
	1	2	3	4	5	1	2	3	4
$M = a + bC_n$	0,91	0,64	0,60	0,8	0,94	0,64	0,78	0,65	0,86
$M = a\ exp^{bC_n}$	0,90	0,63	0,62	0,81	0,91	0,81	0,81	0,93	0,82
$M = aC_n^m$	0,96	0,61	0,79	0,86	0,97	0,80	0,74	0,97	0,71
m	0,28	0,14	0,16	0,25	0,52	0,09	0,08	0,12	0,04

*- при расчете коэффициентов корреляции контрольный вариант опыта без внесения NPK не учитывался; корреляционная связь существенна при R ≥ 0,67 (К-опыт, n=9), R ≥ 0,81 (N-опыт, n=6) на уровне вероятности 0,95.

Опыт с азотными удобрениями (N-опыт)

В N-опыте внесение фосфорных и калийных удобрений в фоновом варианте в трех укосах из четырех дало существенную прибавку урожайности костреца, что подтверждает эффективность этих видов удобрений на торфяной почве. Наиболее эффективные дозы аммиачной селитры – 60-90 кг N/га. При более высоких дозах азотного удобрения масса растений либо достоверно не изменялась, либо снижалась (рис. 3.1).

Данные полевого эксперимента позволяют выделить интервалы доз азотных удобрений, соответствующие кинетической, физиологической и метаболической зонам действия макроэлементов на урожайность костреца безостого (рис. 3.1). При внесении возрастающих доз азота до 90 кг/га наблюдалась кинетическая зона роста костреца безостого. По литературным данным [179], в этой зоне под действием притока азота усиливается дыхание растений,

связанное с более высокой активностью ферментов дыхательного процесса, что необходимо для лучшего передвижения веществ к растущим органам и увеличения их массы.

Метаболическая зона действия макроэлемента отмечена, начиная с дозы 180-200 кг N/га. В этих условиях в растениях накапливаются промежуточные метаболиты (аминокислоты, сахара, органические кислоты), что приводит к угнетению их роста [179]. Фитотоксическое действие азотного удобрения меньше сказалось на травах, выращенных во второй половине лета (2 и 4 укосы).

Для анализа влияния аммония на урожайность костреца безостого было рассчитано содержание условно доступного аммония во всех вариантах опыта (табл. 3.3). При расчете были учтены следующие факты: валовое содержание азота в торфяной низинной почве опыта 1,67% (табл. 2.1). Известно, что доступное для растений количество азота составляет около 5% от валового содержания в органогенной почве [126]. Учитывая, что глубина пахотного слоя – 20 см, плотность почвы – 0,4 г/см^3, содержание доступного для растений N в почве опыта по нашим расчетам – 840 мг/кг. Это значение согласуется с литературными данными, приведенными для легкогидролизуемого азота торфяной низинной почвы [319, 341]. Азот в аммонийной форме составляет только часть этой величины, другую часть доступного для поглощения растениями азота представляют ионы NO_3^-. Долевое участие разных форм азота в питании растений – величина переменная, зависящая от погодных факторов, увлажнения почвы, интенсивности микробиологических процессов. Определенное аналитически содержание NH_4 в торфяной почве перед закладкой опыта составило 340 мг/кг или 18,9 ммоль(экв)/кг почвы, что соответствует 32 % расчетного содержания доступного для растений азота в почве. Это значение входит в диапазон ожидаемых величин, поэтому оно было учтено нами как C_0 при расчете концентрации аммонийного азота в почве N-опыта ($C_п$) после внесения азотного удобрения (табл. 3.3).

Корреляционная связь между расчетным содержанием доступного NH_4 в почве и урожаем трав, как и в примере с калием, была определена с использованием нескольких математических функций (табл. 3.4). Корреляционный анализ показал тенденцию положительной линейной зависимости между дозой азотного удобрения и массой трав во трех укосах опыта, существенную прямолинейную связь на уровне вероятности 0,95 – только в 4 укосе опыта. Степенная и экспоненциальная функции, как и в опыте с разными дозами калийного удобрения, более точно описали взаимосвязь этих показателей. Показатель степени *m,* характеризующий величину прироста урожайности трав на единицу концентрации макроэлемента в почве был заметно ниже в N-опыте, чем в К-опыте, что выделяет калий, как лимитирующий фактор при произрастании злаковых трав на торфяной низинной почве.

3.1.2 Распределение ^{137}Cs в торфяной низинной почве

Распределение радиоцезия по профилю почвы оказалось крайне неравномерным, что, по-видимому, явилось результатом совокупного действия двух факторов: неравномерности Чернобыльских выпадений и проведенных до посева костреца безостого агротехнических мероприятий (табл. 2.1). В пределах одной делянки колебания гамма-фона на высоте 1,0 м от поверхности почвы варьировали в интервале 185±293 мкР/ч. На разных глубинах пахотного слоя коэффициент вариации активности ^{137}Cs в почве изменялся от 35 до 140% (табл. 3.5). На отдельных делянках опыта с калийными удобрениями (К-опыт) максимальная концентрация ^{137}Cs обнаружена в поверхностном слое почвы, 0-10 см.

Среднее по К-опыту содержание общего ^{137}Cs в почве, отобранной с глубины 0-20 см тростьевым буром, и стандартное отклонение показателя составили 70,2±20,8 кБк/кг (табл. 3.6), обменной формы ^{137}Cs – 5,3±1,0 кБк/кг. Таким образом, доля обменного ^{137}Cs в почве в среднем по опыту – 7,7%. По вариантам эта величина изменялась недостоверно (рис. 3.2), хотя было замечено некоторое снижение доли обменного радиоцезия при увеличении дозы KCl до

180-200 кг д.в./га. В этих вариантах наблюдалась минимальная относительная активность обменного Cs-137 в торфяной почве: 4,8-5,2%.

Таблица 3.5 – Активность ^{137}Cs в торфяной низинной почве (послойно*)

Время отбора	Глубина слоя	Активность ^{137}Cs, n·10^4 Бк/кг									
		Варианты									
	см	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
После 1 укоса	0-10	5,18	4,81	5,18	5,18	2,96	4,81	0,74	2,22	2,22	3,33
	10-20	9,25	8,14	8,14	1,85	1,85	7,4	1,11	1,11	1,11	2,58
	20-30	0,74	17,02	1,11	3,7	2,59	2,96	13,32	4,07	2,22	13,32
После 2 укоса	0-10	4,07	5,18	4,81	4,81	4,81	2,59	2,96	4,44	2,96	2,59
	10-20	2,96	3,33	13,32	2,22	4,07	2,22	1,48	2,22	1,48	1,85
	20-30	7,03	3,7	2,22	2,22	4,81	2,96	14,06	24,79	4,44	8,88
$\bar{x}$*	-	4,87	7,03	5,80	3,33	3,52	3,82	5,61	6,48	2,41	5,43
σ	-	3,01	5,18	4,43	1,44	1,23	1,97	6,31	9,06	1,19	4,64
V, %	-	62	74	76	43	35	51	112	140	49	85

- отбор проведен керновым буром на участке опыта с калийными удобрениями; $\bar{x}$- среднее значение; σ – стандартное отклонение; V, % - коэффициент вариации

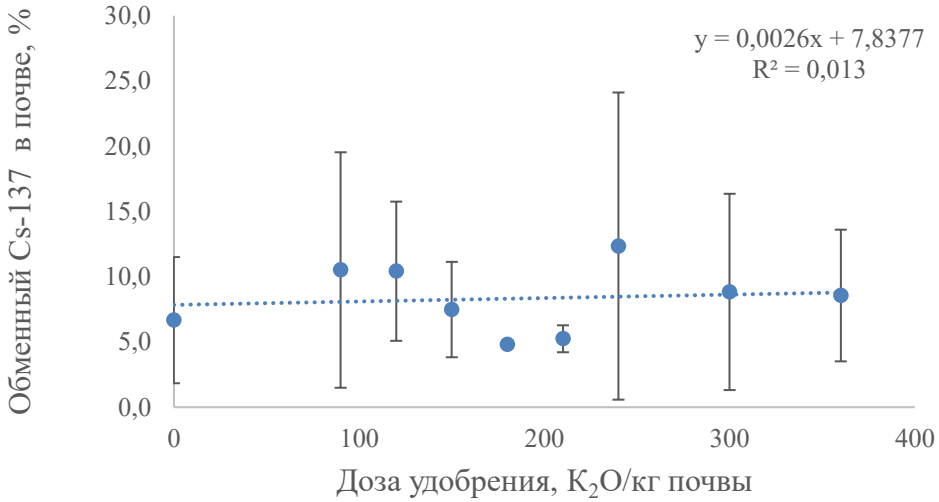


Рисунок 3.2 – Доля обменного ^{137}Cs в общей активности радионуклида в торфяной низинной почве К-опыта

Статистическая обработка усредненных по второму, третьему и четвертому укосам данных не показала существенной прямолинейной корреляционной связи между дозой калийного удобрения и содержанием обменного ^{137}Cs в

почве по вариантам, R= -0,415 (табл. 3.6). Однако коэффициенты корреляции изучаемой зависимости сильно варьировали по отдельным укосам, что, по-видимому, в первую очередь связано с сильной пестротой загрязнения территории радионуклидом.

Таблица 3.6 – Активность ^{137}Cs в пахотном слое торфяной почвы (К-опыт)

№ п/п	Варианты	2 укос	3 укос	4 укос	Среднее
	Общий ^{137}Cs, кБк/кг				
1	Контроль	61,2±4,2	60,0±37,2	44,5±2,2	55,2±9,3
2	$N_{90}P_{90}$	77,4±16,0	98,1±5,8	89,9±7,0	88,5±10,4
3	$N_{90}P_{90}K_{90}$	69,6±9,9	53,6±4,8	83,0±10,6	68,7±14,7
4	$N_{90}P_{90}K_{120}$	62,1±4,2	69,4±6,5	79,1±1,8	70,2±8,5
5	$N_{90}P_{90}K_{150}$	40,5±2,1	58,0±2,3	67,2±6,4	55,2±13,6
6	$N_{90}P_{90}K_{180}$	137±23	65,0±6,3	80,8±3,3	94,3±37,8
7	$N_{90}P_{90}K_{210}$	98,3±7,5	81,3±7,6	85,6±0,9	88,4±8,8
8	$N_{90}P_{90}K_{240}$	27,3±1,6	41,9±0,9	37,2±2,5	35,5±7,5
9	$N_{90}P_{90}K_{300}$	61,3±6,3	67,5±12,8	78,7±15,1	69,2±8,8
10	$N_{90}P_{90}K_{360}$	58,8±1,4	54,6±3,4	74,0±4,9	62,5±10,2
	Среднее	69,3±30,4	64,9±16,7	72,0±18,0	70,2±20,8
	Обменный ^{137}Cs, кБк/кг				
1	Контроль	4,5±1,6	7,9±4,9	1,9±1,6	4,8+3,0
2	$N_{90}P_{90}$	3,6±1,0	12,0±5,1	2,8±2,4	6,1±5,1
3	$N_{90}P_{90}K_{90}$	2,7±1,5	11,2±6,9	5,7±0,7	6,5±4,3
4	$N_{90}P_{90}K_{120}$	8,0±10,2	9,7±7,2	3,4±2,5	7,0±3,3
5	$N_{90}P_{90}K_{150}$	3,2±3,0	6,4±8,0	2,5±1,2	4,0±2,1
6	$N_{90}P_{90}K_{180}$	6,8±5,4	-	3,8±2,3	5,3±2,1
7	$N_{90}P_{90}K_{210}$	6,3±6,3	3,7±1,4	4,1±2,2	4,7±1,4
8	$N_{90}P_{90}K_{240}$	7,1±5,8	2,3±0,5	2,1±0,6	3,8±2,8
9	$N_{90}P_{90}K_{300}$	10,7±8,6	3,2±0,8	3,3±3,5	5,7±4,3
10	$N_{90}P_{90}K_{360}$	8,5±12,5	3,2±0,2	4,0±6,2	5,2±2,9
	Среднее	6,14±2,61	6,62±3,72	3,35±1,13	5,3±1,0
	R	0,751	-0,900	-0,039	-0,415

На территории опыта с азотными удобрениями (N-опыт), являющейся частью того же сельскохозяйственного угодья, что и опыт с калийными удобрениями, среднее по опыту значение общего содержания137Cs в почве практически совпадало с соответствующим показателем в опыте с калийными удобрениями (табл. 3.7).

Таблица 3.7 – Активность общего ^{137}Cs в пахотном слое торфяной почвы (N-опыт), кБк/кг

Варианты	1 укос	2 укос	Среднее
Контроль	60,0	48,1	54,0±8,4
$N_{90}P_{90}$	52,5	90,7	71,6±27,0
$N_{90}P_{90}K_{90}$	92,8	82,7	87,7±7,1
$N_{90}P_{90}K_{120}$	38,5	82,3	60,4±31,0
$N_{90}P_{90}K_{150}$	71,4	66,7	69,0±3,4
$N_{90}P_{90}K_{180}$	42,5	79,8	61,2±26,4
$N_{90}P_{90}K_{210}$	33,2	81,2	57,2±33,9
$N_{90}P_{90}K_{240}$	67,3	31,4	49,3±25,4
$N_{90}P_{90}K_{300}$	81,6	75,9	78,7±4,0
$N_{90}P_{90}K_{360}$	68,4	42,7	55,5±18,1
Среднее	60,8±19,2	68,1±20,2	64,5±12,1

Для сравнения тесноты взаимодействия катионов Cs^+ и K^+ с твердой фазой торфяной почвы в условиях их сорбционно-десорбционного равновесия были рассчитаны коэффициенты селективности (K_c) [185]:

$$K_c(Cs/K) = \frac{[Cs]_{об}[К]_в}{[Cs]_в[К]_{об}}, \quad (26)$$

где $[Cs]_{об}$ и $[К]_{об}$ – содержание обменных форм радионуклида и конкурирующего с ним катиона калия в твердой фазе почвы; $[Cs]_в$ и $[К]_в$ – содержание радиоцезия и калия в водной вытяжке. Коэффициент селективности почвы характеризует избирательную способность почвы поглощать один ион по сравнению с другим в конкурентных условиях.

Расчет коэффициентов селективности проведен по данным, полученным после 1 укоса костра безостого. При этом вместо обменного содержания

катионов в почве для расчета были использованы активность ^{137}Cs и концентрация калия, определенные в вытяжках, сделанных раствором 0,2 н HCl из верхнего слоя торфяной почвы, 0-10 см (табл. 3.1, 3.8), т.е. подвижные формы элементов.

Увеличение концентрации калия в торфяной почве способствовало возрастанию содержания ^{137}Cs в водной вытяжке из почвы относительно содержания радионуклида в вытяжке, сделанной соляной кислотой. Соотношение содержания радиоцезия в почве в подвижной и водорастворимой формах резко, практически в 2 раза снизилось, с дозы калийного удобрения 150 кг K_2O/га (табл. 3.8), т.е. цезий стал более подвижен в системе твердая фаза почвы-почвенный раствор.

Таблица 3.8 – Содержание ^{137}Cs и калия в водорастворимой и подвижной формах и коэффициенты селективности ^{137}Cs относительно калия в торфяной почве

Варианты	Cs-137, кБк/кг			K_2O*, мг/кг		K_c (Cs/K)
	Вытяжка H_2O (а)	Вытяжка 0,2 н HCl (б)	Отношение (б)/(а)	Вытяжка H_2O (а)	Отношение (б)/(а)	
Контроль	1,02±0,43**	2,21±0,33	2,17	30,5±12,9	3,45	0,63
$N_{90}P_{90}$	0,92±0,54	2,70±0,89	2,94	72,5±12,6	1,79	1,65
$N_{90}P_{90}±K_{90}$	0,89±0,64	2,12±0,61	2,38	36,0±7,7	3,33	0,71
$N_{90}P_{90}±K_{120}$	0,70±0,38	1,97±0,31	2,86	17,0±11,2	5,56	0,50
$N_{90}P_{90}±K_{150}$	1,48±0,85	1,40±1,11	0,94	20,0±1,7	4,35	0,22
$N_{90}P_{90}±K_{180}$	3,33±1,90	3,39±1,77	1,02	46,0±30,4	3,85	0,27
$N_{90}P_{90}±K_{210}$	7,74±4,26	3,41±3,12	0,44	125±58	2,63	0,16
$N_{90}P_{90}±K_{240}$	-	1,82±0,48	-	139±117	2,86	-
$N_{90}P_{90}±K_{300}$	-	1,77±0,09	-	139±111	2,22	-
$N_{90}P_{90}±K_{360}$	3,49±1,95	2,41±2,05	0,69	230±215	2,63	0,26

*результаты определения подвижного калия в почве (б) представлены в таблице 3.1 (слой 0-10 см);**среднее значение ± стандартное отклонение.

При увеличении дозы удобрения до 120 кг K_2O/га наблюдалось увеличение отношения подвижной и водорастворимой форм калия более, чем в 3 раза,

а при больших дозах – постепенное снижение, не менее, чем в 2 раза. Такая неоднородность в изменении аналогичных показателей поведения цезия и калия в почве отразилась на формировании коэффициента селективности обмена катионов Cs^+–K^+. Его величина упала в 7,5 раз при увеличении дозы хлористого калия до 150 кг K_2O/га, а в интервале больших доз практически не изменялась. В целом, на всем диапазоне доз калийного удобрения коэффициент селективности обмена катионов Cs^+–K^+ уменьшился в 10 раз. Увеличение дозы хлористого калия привело к снижению избирательной способности торфяной почвы по отношению к радиоцезию.

Средний по вариантам коэффициент селективности обмена катионов Cs^+–K^+ составил 0,55±0,41 (доверительный интервал приведен на уровне вероятности 0,95), что соответствует нижней границе отмеченного в литературе диапазона колебания этого показателя для торфяных болотных почв 1,4±0,5 [185]. Известно [403], что коэффициент селективности сорбции цезия на глинистых минералах по отношению к калию достигает 1000, а на минеральных почвах изменяется в пределах двух порядков, от 2 до 200.

3.1.3 Накопление ^{137}Cs костром безостым

Накопление Cs-137 растениями в опыте отражено следующими показателями: активностью радиоцезия в растениях (концентрация ^{137}Cs), коэффициентом накопления радионуклида растениями (КН) и выносом радионуклида растениями из почвы. Несмотря на низкую селективность сорбции радионуклида твердой фазой торфяной почвы, эти показатели уменьшались при увеличении содержания К в почве (табл. 3.9; 3.10; 3.12), т.е. наблюдался эффект неизотопного разбавления [12, 248-251, 312, 376], а также снижались при возрастании массы урожая, т.е. наблюдались эффекты биологического разведения.

Статистическая обработка подтвердила достоверное снижение активности ^{137}Cs в травах при увеличении дозы калийного удобрения в 3-5 укосах костра безостого в 3-10 раз (табл. 3.9). В первых двух укосах это явление

отмечено только на уровне тенденций, что, по-видимому, связано с постепенным проникновением калия из удобрений, вносимых поверхностно, на глубину корнеобитаемого слоя почвы, достаточную для проявления конкурентного взаимодействия катионов Cs^+ и K^+ при переходе из почвы в корень растения. В третьем укосе не обнаружено существенной корреляционной связи между дозой калийного удобрения и активностью радиоцезия в растениях, но зафиксированы отличия в содержании ^{137}Cs в травах по вариантам. В четвертом и пятом укосах между дозой хлористого калия и активностью радиоцезия в костреце наконец была отмечена тесная обратная корреляционная связь.

Согласно преобладающему количеству литературных данных [11, 95, 113, 196, 337], азотные удобрения способствуют увеличению накопления ^{137}Cs в растениях, по мнению авторов, в основном за счет активации поглотительной системы растений и вытеснения радиоактивного цезия ионами аммония из почвенно-поглощающего комплекса. Однако есть и другие сведения о влиянии азотных удобрений на биологическое накопление радиоцезия, так на почвах, в твердой фазе которых цезий прочно закрепился вследствие процессов «старения», применение азотных удобрений на фоне фосфорно-калийных не способствовало его накоплению в зерновых [45, 196].

В обсуждаемом полевом опыте на торфяной низинной почве увеличение дозы азота при поверхностном внесении привело к достоверному снижению активности радионуклида в многолетних травах по сравнению с фоновым вариантом по укосам в 2-5 раз. Однако тесная достоверная обратная корреляционная связь между содержанием ^{137}Cs в травах и дозой азотного удобрения обнаружена только в третьем укосе опыта (табл. 3.9), в первом укосе также подобный эффект был выражен, хотя и на уровне тенденций. Во вторых укосах трав каждого года обратная зависимость активности ^{137}Cs в травах так же была не существенна. Такие изменения в проявлении изучаемой зависимости по укосам не противоречат результатам исследований [273], согласно которым, процесс адсорбции ^{137}Cs корневой системой мятликовых трав более

интенсивно протекает в период от возобновления вегетации до первого укоса, чем в период от первого до второго укоса. По-видимому, в первых укосах каждого года опыта сорбционные эффекты и ионообменные взаимодействия NH_4^+-Cs^+ на поверхности корня более выражены.

Таблица 3.9 – Активность ^{137}Cs в костреце безостом (кБк/кг) [145]

Варианты	1 укос*	2 укос	3 укос	4 укос	5 укос
К-опыт					
Контроль	11,10±6,44	21,50±9,25	3,59±1,11	9,18±3,07	12,95±6,29
$N_{90}P_{90}$	7,33±3,77	10,43±2,04	5,29±1,15	10,06±1,37	-
$N_{90}P_{90}+K_{90}$	8,07±5,84	15,61±1,51	3,48±1,96	11,69±0,88	7,40±4,07
$N_{90}P_{90}+K_{120}$	6,96±2,59	2,51±1,63	4,88±0,19	6,73±0,63	4,81±2,59
$N_{90}P_{90}+K_{150}$	13,62±3,85	25,05±7,05	5,37±1,63	7,47±1,48	3,70±1,11
$N_{90}P_{90}+K_{180}$	8,44±2,48	9,99±1,41	4,18±0,44	10,03±1,33	4,44±3,33
$N_{90}P_{90}+K_{210}$	7,96±3,26	6,99±2,00	5,25±1,11	3,55±0,56	5,18±1,48
$N_{90}P_{90}+K_{240}$	3,40±1,48	7,96±1,22	4,88±1,48	4,55±0,07	5,92±4,44
$N_{90}P_{90}+K_{300}$	3,66±1,33	8,07±1,04	3,03±2,07	2,11±0,85	3,33±2,59
$N_{90}P_{90}+K_{360}$	6,59±1,89	7,18±1,18	1,96±1,22	2,52±1,22	2,22±1,11
R**	-0,391	-0,272	-0,648	**-0,836**	**-0,708**
N-опыт					
Контроль	29,23±12,57	51,8±18,65	12,95±8,42	14,80±7,84	-
$P_{90}K_{240}$	18,13±6,71	27,01±15,13	8,51±5,70	9,99±1,96	-
$P_{90}K_{240}+N_{60}$	11,84±5,68	11,84±7,70	8,14±4,97	7,77±5,67	-
$P_{90}K_{240}+N_{90}$	17,33±3,12	28,86±7,79	7,40±4,80	4,81±1,97	-
$P_{90}K_{240}+N_{120}$	12,95±3,11	21,83±4,15	6,29±6,48	3,70±1,63	-
$P_{90}K_{240}+N_{240}$	14,80±4,88	20,72±8,29	6,29±5,91	4,44±1,02	-
$P_{90}K_{240}+N_{300}$	3,70±1,59	12,21±6,35	3,33±2,00	5,55±2,16	-
R	-0,725	-0,484	**-0,920**	-0,608	

*- среднее арифметическое ± стандартное отклонение; **R – коэффициент корреляции между дозой удобрения и активностью радиоцезия в растениях без учета контрольного варианта, жирным шрифтом выделены R, при которых корреляционная связь существенна на уровне вероятности 0,95.

Вероятно, между аммонийным ионом и катионом Cs^+ при накоплении растениями сложилось взаимодействие по типу антагонизма. Однако

достоверное снижение содержания ^{137}Cs в растениях зарегистрировано, начиная с очень высоких доз азота (240-300 кг д.в./га), которые превышают эффективные дозы, с точки зрения увеличения урожайности злаковых трав на торфяной почве (рис. 3.1). Вероятно, эффект снижения накопления радиоцезия травами под влиянием азотных удобрений можно наблюдать в органогенной почве, изначально богатой азотом в аммонийной форме за счет аммонификации органических соединений. Высокие дозы азотного удобрения могут угнетать жизнедеятельность микроорганизмов-нитрификаторов. В этом случае азот в форме катиона аммония, по-видимому, достаточно долго остается в почве, конкурируя с ионами цезия за места сорбции на поверхности корневой системы растений.

Кроме того, вероятно, повышение дозы аммиачной селитры содействовало более интенсивному проникновению азота, в том числе в аммонийной форме, в более глубокие слои почвы, что обеспечивало проявление антагонизма ионов NH_4^+-Cs^+ на большем объеме корневой системы костра безостого.

Из-за большой неоднородности загрязнения радиоцезием территории опытного участка его коэффициенты накопления в костреце безостом были рассчитаны по всем вариантам опыта с учетом средней по опыту активности ^{137}Cs в торфяной почве опыта – 70 кБк/кг (табл. 3.10).

Коэффициенты накопления цезия-137 растениями из торфяной низинной почвы высокие, по сравнению с их величинами, отмеченными на минеральных почвах [31, 309]. Согласно анализу усредненных за 3 года данных K-опыта, коэффициенты накопления радиоцезия в костре безостом снизились в 2,1 раза при увеличении дозы хлористого калия; за 2 года N-опыта в 2,6 раз при увеличении дозы аммиачной селитры. Коэффициент корреляции, вычисленный для средних по опыту значений, указывает на тесную существенную связь КН цезия-137 с дозой калийного удобрения (R= –0,788) (табл. 3.11). В случае с азотными удобрениями достоверность этой связи не доказана.

Таблица 3.10 – Коэффициенты накопления ^{137}Cs в костре безостом

Варианты	1 укос	2 укос	3 укос	4 укос	5 укос	Среднее по укосам*
К-опыт						
Контроль	0,16	0,31	0,07	0,13	0,17	0,168±0,110
$N_{90}P_{90}$ – фон	0,10	0,15	0,08	0,14	-	0,118±0,053
Фон + K_{90}	0,12	0,22	0,05	0,13	0,10	0,122±0,077
Фон + K_{120}	0,10	0,23	0,07	0,09	0,07	0,112±0,083
Фон + K_{150}	0,19	0,35	0,08	0,10	0,05	0,154±0,151
Фон + K_{180}	0,12	0,14	0,06	0,15	0,06	0,106±0,054
Фон + K_{210}	0,11	0,10	0,08	0,07	0,07	0,086±0,023
Фон + K_{240}	0,05	0,11	0,06	0,07	0,08	0,074±0,029
Фон + K_{300}	0,05	0,11	0,02	0,02	0,05	0,050±0,046
Фон + K_{360}	0,09	0,10	0,02	0,04	0,03	0,056±0,045
Среднее по вариантам*	0,11 0,03	0,18 0,07	0,06 0,02	0,09 0,03	0,08 0,03	**0,104±0,019**
N-опыт						
Контроль	0,41	0,74	0,18	0,21	-	0,385±0,410
$P_{90}K_{240}$ +фон	0,26	0,38	0,12	0,14	-	0,225±0,192
Фон +N_{60}	0,17	0,17	0,11	0,11	-	0,140±0,055
Фон+N_{90}	0,25	0,41	0,10	0,07	-	0,208±0,249
Фон +N_{120}	0,18	0,31	0,09	0,05	-	0,158±0,183
Фон +N_{240}	0,21	0,29	0,09	0,06	-	0,163±0,170
Фон +N_{300}	0,05	0,17	0,05	0,08	-	0,088±0,090
Среднее по вариантам*	0,22 0,01	0,35 0,18	0,11 0,04	0,10 0,05	-	**0,195±0,059**

*- доверительный интервал на уровне доверительной вероятности 0,95.

Среднее по К-опыту значение КН радиоцезия было достоверно ниже, чем N-опыте, различия составили 1,9 раза.

Эффективность применения минеральных удобрений во времени (по укосам) сильно колебалась с точки зрения формирования КН ^{137}Cs в растениях. Максимальные и минимальные показатели усреднённых по укосам коэффициентов накопления радионуклида характерны для одних и тех же укосов, что подчеркивает влияние погодных условий на величину накопления радионуклида травами. Различие между средними значениями коэффициентов

накопления ^{137}Cs достигало трехкратной величины в К-опыте, в N-опыте составило 3,5 раза.

Корреляционная связь КН радионуклида в растениях с урожайностью костреца неустойчива во времени и в основном незначительна как в опыте с применением возрастающих доз калийных удобрений, так и в опыте с азотными удобрениями (табл. 3.11).

Таблица 3.11 – Коэффициенты корреляции линейной зависимости КН ^{137}Cs в растениях от показателей системы почва-растение

Зависимость*	Укосы					Среднее по укосам
	1	2	3	4	5	
К-опыт						
Масса трав	-0,444	-0,342	-0,114	-0,484	**-0,898**	-0,574
Доза удобрений	-0,389	-0,478	**-0,728**	**-0,818**	**-0,717**	**-0,788**
Вынос ^{137}Cs	**0,948**	**0,696**	**0,862**	**0,925**	**0,935**	**0,851**
N-опыт						
Масса трав	-0,338	-0,121	-0,675	-0,463	-	-0,547
Доза удобрений	-0,730	-0,497	**-0,917**	-0,600	-	-0,753
Вынос ^{137}Cs	**0,899**	**0,923**	0,747	**0,987**	-	**0,874**

*- при определении корреляционных связей контрольный вариант не учитывался. Жирным шрифтом выделены коэффициенты корреляции, значения которых выше критических, что указывает на существенную корреляционную связь.

При увеличении дозы аммиачной селитры коэффициенты накопления ^{137}Cs костром безостым снижались, однако коэффициент корреляции между КН радионуклида и дозой азотного удобрения в среднем по опыту ниже своего критического значения, существенная взаимосвязь исследуемых параметров отмечена только в третьем укосе опыта (табл. 3.11).

Следует отметить, что среднее значение КН ^{137}Cs в многолетних травах К-опыта 0,104±0,019 существенно, в 1,9 раза ниже, чем тот же показатель в опыте с применением возрастающих доз азотных удобрений 0,195±0,059 (табл. 3.10).

В контрольном варианте без применения удобрений КН ^{137}Cs выше в 2 раза в N-опыте, чем в К-опыте. Это может быть объяснено только большой неравномерностью загрязнения почвы радионуклидом, широким диапазоном колебаний его содержания в почве.

Вынос ^{137}Cs костром безостым из почвы рассчитан как произведение активности радионуклида в растениях на массу растений. Этот показатель, также как и средний по опыту коэффициент накопления радиоцезия травами, в N-опыте в среднем в 2 раза больше, чем в К-опыте (табл. 3.12). Доверительный интервал среднего арифметического значения выноса радиоцезия на уровне вероятности 0,95 в К-опыте составил 2316±577, в N-опыте 4483±1290 Бк/м^2.

Таким образом, вынос радиоцезия на фоне применения азотного удобрения достоверно выше, чем на фоне применения калийного. Это явление нельзя объяснить с позиции урожайности многолетних трав, так как средние значения воздушно-сухой массы костра безостого в опытах с калийными и азотными удобрениями не имели существенных различий, что подтверждают величины доверительных интервалов урожайности трав (уровень вероятности 0,95): 3,65±0,36 т/га (К-опыт) и 3,72±0,34 т/га (N-опыт). Можно предположить, что конкурентное взаимодействие при переходе из почвы в растения между ионами Cs^+-K^+ проявляется более интенсивно, чем конкуренция ионов Cs^+-NH_4^+ в связи с более сильными различиями физико-химических свойств между катионами во втором случае. Кроме того, в N-опыте применялась аммиачная селитра, половина азота которой приходится на нитрат-ион, который в силу своей электроотрицательности может способствовать накоплению катиона Cs^+.

Таблица 3.12 – Вынос ^{137}Cs многолетними травами из торфяной почвы, Бк/м^2

Вариант	1 укос	2 укос	3 укос	4 укос	5 укос	Среднее станд.откл.
К-опыт						
$N_{90}P_{90}$ – фон	1290	3046	2285	2525	-	2287 736
Фон + K_{90}	1808	3996	1778	3460	2649	2738 987
Фон + K_{120}	1670	884	2694	1958	2030	1847 656
Фон + K_{150}	3051	7866	3007	2712	1647	3657 2421
Фон + K_{180}	2178	3576	2525	3791	2176	2849 778
Фон + K_{210}	2054	2258	3161	1104	2414	2198 741
Фон + K_{240}	877	2675	2772	1588	2593	2101 834
Фон + K_{300}	1047	2663	1727	814	1808	1612 727
Фон + K_{360}	1792	2642	1058	935	1330	1551 693
Среднее ± станд. откл.	1752±656	3289±1924	2334±689	2099±1093	2081±468	2316 719
R	-0,133	-0,161	-0,387	-0,661	-0,542	-0,480
N-опыт						
$P_{90}K_{240}$ +фон	6581	7806	2570	2937	-	4974 2616
Фон +N_{60}	4783	3576	3411	2486	-	3564 944
Фон+N_{90}	8734	10332	3456	1607	-	6032 4164
Фон +N_{120}	6980	8710	2780	1121	-	4898 3541
Фон +N_{240}	7356	7894	2724	1550	-	4881 3212
Фон +N_{300}	1857	4799	1558	1976	-	2548 1511
Среднее ± станд. откл.	6049±2418	7186±2523	2750±691	1946±668	-	4483 1230
R	-0,486	-0,207	-0,655	-0,484	-	-0,555

Существенной корреляционной связи между показателями выноса ^{137}Cs костром безостым из почвы и дозой минеральных удобрений (хлористого

калия и аммиачной селитры) не обнаружено (табл. 3.12), хотя тенденция снижения величины выноса радионуклида травами была отмечена.

По-видимому, вынос радионуклида растениями из почвы и его коэффициент накопления отражают состояние системы почва-растение и сложившиеся связи между её элементами в конкретных условиях, т.е. являются эмержентными свойствами этой системы.

3.1.4 Математическая обработка данных эксперимента в рамках равновесной модели

Анализ результатов К-опыта и N-опыта, проведен с позиций конкурентного взаимодействия катионов Cs^+-K^+, Cs^+-NH_4^+ в системе почва-растение, согласно условиям сорбционной математической модели [102], В соответствии с уравнением (20), обратный коэффициент накопления радиоцезия растениями должен линейно увеличиваться с ростом концентрации в почве его макроэлемента-аналога, калия, что и было показано результатами эксперимента. Распределение аммония в почве часто совпадает с распределением калия, т.к. ионы близки по своим размерам, знаку заряда. Например, аммоний, так же, как и калий может входить в межпакетные пространства глинистых минералов [379]. Подобие в поведении ионов делает возможной их конкуренцию в системе почва-растение.

При усреднении коэффициентов накопления Cs-137 кострецом безостым по укосам в К-опыте и рассмотрении корреляционной связи между их обратной величиной и расчетной концентрацией подвижного калия в почве опыта по вариантам получаем высокий коэффициент прямолинейной корреляционной зависимости (R = 0,895) (табл. 3.13). Согласно статистической обработке, корреляционная связь между исследуемыми показателями существенна. В N-опыте корреляционная связь между 1/КН ^{137}Cs и содержанием аммония в почве несущественна (R = 0,690), что вполне объяснимо условностью расчета концентрации NH_4^+ в почве и довольно узким диапазоном сходных физико-химических свойств двух катионов.

В таблице 3.13 приведены параметры *a* и *b* прямолинейной функции $1/КН_{Cs}=f(C_{2j})$ (уравнение 20).

Таблица 3.13 – Параметры зависимости $1/КН_{Cs}=f(C_{2j})$ и коэффициенты корреляции величины 1/КН ^{137}Cs от содержания доступных форм K^+ или NH_4^+ в почве

Параметры[1]	K-опыт (укосы)						N-опыт (укосы)				
	1	2	3	4	5	ср.[2]	1	2	3	4	ср.
a	5,48	2,74	-6,03	-6,88	0,22	0,71	-6,14	2,65	0,06	3,32	0,09
b	0,84	0,61	4,06	3,26	2,26	1,50	0,45	0,04	0,35	0,33	0,34
a/b	6,52	4,49	-1,49	-2,11	0,10	0,47	-13,64	66,25	0,16	10,06	0,26
R	0,48	0,67	**0,76**	0,69	**0,76**	**0,90**	0,63	0,24	**0,80**	0,61	0,69

[1]-значения параметров определены для прямолинейной функции, где C_{2j} – расчетное содержание доступных форм K^+ или NH_4^+ в почве (без учета контрольного варианта опыта); [2] – средние значения параметров определены по зависимости $1/КН_{Cs}=f(C_{2j})$, построенной по средним данным.

Коэффициент *b* отражает эффективность взаимодействия ионов в парах Cs^+–K^+, Cs^+–NH_4^+ при их накоплении растениями. Судя по его средним (по укосам) значениям, конкуренция между Cs^+ и K^+ протекала более интенсивно, чем между Cs^+и NH_4^+, значение коэффициента *b,* рассчитанного по усредненным данным, в 4,4 раза выше в первом случае, чем во втором. Различия по коэффициенту *b* в К-опыте и N-опыте возрастали по укосам.

В К-опыте эффективность взаимодействия между Cs^+ и K^+ возросла к 3 укосу (второму году исследований) (табл. 3.13) за счет постепенного проникновения калия вглубь корнеобитаемого слоя почвы, в этом укосе наблюдалась не только максимальная эффективность взаимодействия между калием и радиоцезием, здесь же отмечен самый низкий коэффициент накопления ^{137}Cs кострецом (табл. 3.10).

В каждом втором укосе любого года (укосы 2 и 4) коэффициент *b* ниже, чем в первом укосе того же года (укосы 1 и 3), следовательно, конкуренция между Cs^+ и K^+ за места сорбции на поверхности корневой системы растений

проявлялась слабее. Можно предположить, что корневая система трав первых летних укосов (1 и 3 укосы) удерживала довольно много калия для роста и развития отрастающих трав 2-го и 4-го укосов. Этот калий не участвовал в конкурентном взаимодействии с ^{137}Cs за места сорбции на поверхности корневой системы растений, потребность растений в калии почвенного раствора была меньше. В результате, конкуренция между ионами Cs-K на поверхности корня могла ослабевать, что отражено в данных опыта как снижение коэффициента *b* зависимости $1/КН_{Cs}=f(C_K)$. Кроме того, вероятно, что доступного для растений калия в почве осталось меньше при произрастании костра во вторых укосах.

В пятом укосе конкуренция между Cs^+ и K^+ протекала несколько менее интенсивно, чем в предыдущем году исследований, что, вероятно, связано с погодными условиями: количество выпавших в мае 1992 года осадков составило 28%, в июне 65% от среднемесячной нормы [286]. Гидротермический коэффициент Селянинова, рассчитанный на период произрастания трав пятого укоса (май-июнь 1992 г.), составил 0,76, за этот же период 1991 г. – 1,75, а среднее значение гидротермического коэффициента по Брянской области соответствует 1,33. Согласно литературным данным [30, 55, 126, 202], при подсушивании торфяной низинной почвы увеличивается агрегация частиц твердой фазы почвы, вероятно, это должно приводить к снижению подвижности радиоактивного цезия в почве и системе почва-растение, что в целом приводило к снижению интенсивности взаимодействия ионов Cs^+-K^+ при накоплении растениями.

Эффективность взаимодействия ионов Cs^+–NH_4^+, согласно значениям коэффициента *b,* была близка в разных укосах, исключая 2 укос, в котором наблюдался минимальное значение коэффициента и максимальные показатели накопления радионуклида (табл. 3.10). По-видимому, в период отрастания трав 2-го укоса, концентрация катионов NH_4^+ в почве была недостаточна для выраженного их взаимодействия с Cs^+. Июль и август 1990 года были

избыточно влажными, количество выпавших осадков составило 108 и 138% по отношению к среднемесячным многолетним уровням соответственно по месяцам. Можно предположить, что произошло вымывание аммония из корнеобитаемого слоя почвы фильтрующимися через почву водами, или его нитрификация.

Коэффициент *a* рассматриваемой функции (20) представляет собой минимальное значение параметра 1/КН ^{137}Cs, позволяющее рассчитать максимально возможный КН радионуклида в травах. В 3 и 4 укосах опыта коэффициент *a* принял отрицательное значение. Можно предположить, что интервал концентрации подвижного калия слева от точки пересечения исследуемой функции $1/КН_{Cs}=f(C_{2j})$ с осью абсцисс соответствует такому содержанию подвижного калия (обменного аммония) в почве, при котором макроэлемент не вступает в конкурентные отношения с цезием при накоплении растениями. Анализ полученных прямолинейных зависимостей показал, что в 3 укосе К-опыта концентрация подвижного калия в точке пересечения функции с осью абсцисс соответствовала 1,48, в 4 укосе – 2,11 ммоль(экв) K^+/кг абсолютно сухой почвы. Полученные значения меньше содержания подвижного калия в почве до закладки опыта, определенного химическим путем (10,4 мг K_2O/100 г сухой почвы или 2,7 ммоль(экв) K^+/кг почвы). Таким образом, анализ данных показывает, что в конкурентном взаимодействии катионов Cs^+-K^+, вероятно, участвует не все количество макроэлемента; некоторая его часть, по величине сравнимая с естественным содержанием подвижной формы элемента в торфяной низинной почве, может быть не вовлечена в этот процесс.

Отрицательный коэффициент a отмечен также в 1 укосе N-опыта, где прямая линия функциональной зависимости обратной величины коэффициента накопления радиоцезия растениями от содержания обменного аммония в почве, $1/КН_{Cs}=f(C_{NH4})$, отсекла на оси абсцисс диапазон концентраций аммония от 0 до 13,6 ммоль(экв)/кг почвы (табл. 3.13). Отмеченный диапазон концентраций NH_4^+ меньше, но сравним с расчетным содержанием обменного

аммония в почве (18,9 ммоль(экв)/кг). В остальных укосах коэффициент *a* имел положительные значения. Следуя сделанным выше предположениям, в этих укосах в формировании КН ^{137}Cs принимал участие в основном аммоний удобрений.

Согласно уравнению (20), отношение показателей *a/b* характеризует только поведение макроэлемента (K^+ и NH_4^+) в исследуемой системе почва-растение, прямо пропорционально обменной емкости почвы по отношению к катиону и обратно пропорционально показателю $(\theta_K - 1)$:

$$a/b = \frac{S_2}{\theta_K - 1} \quad (27)$$

где S_2 – ёмкость твердой фазы почвы по отношению к калию, θ_K – отношение коэффициентов пропорциональности, характеризующих скорости сорбции иона на твердой фазе из почвенного раствора (ω) и десорбции иона из объема твердой фазы в раствор (ϕ) (уравнение 14 a).

В свою очередь разность $(\theta_K - 1)$ обратно пропорциональна константе скорости десорбции макроэлемента с поверхности корня в почвенный раствор и константе скорости сорбции калия (аммония) на твердой фазе почвы из почвенного раствора

$$(\theta_K - 1) = \frac{\phi_{21}\omega_{13} - \phi_{31}\omega_{12}}{\phi_{31}\omega_{12}} \quad (27a)$$

В таком случае, отношение *a/b* прямо пропорционально произведению констант $\phi_{31}\omega_{12}$, отражающему в целом интенсивность потока элемента, направляющегося от поверхности корня к твердой фазе почвы:

$$a/b = \frac{S_2\phi_{31}\omega_{12}}{(\phi_{21}\omega_{13} - \phi_{31}\omega_{12})} \quad (27b)$$

Отношение *a/b* может быть отрицательным, если $\theta_K < 1$, что возможно при превышении произведения показателей, отвечающих за миграцию макроэлемента с корневой системы к поверхности твердой фазы почвы через почвенный раствор, над произведением показателей, отвечающих за обратную миграцию химического элемента (уравнение 27 b). То есть, если отношение

a/b отрицательно, то вероятность сорбции калия (аммония) на твердой фазе почвы выше, чем на поверхности корневой системы растений.

Показатель *a/b* функции, построенной по усредненным за 5 укосов данным в К-опыте, почти в 2 раза выше, чем в N-опыте (табл. 3.13). Таким образом, обменная емкость торфяной почвы по отношению к калию заметно выше, чем к катиону аммония и поток калия от корневой системы к твердой фазе почвы тоже интенсивнее. В почве аммоний активно перерабатывается нитрифицирующими бактериями в NO_3^-. Можно предположить, что этот факт может оказать влияние и на емкость поглощения почвы для ионов NH_4^+.

В К-опыте величина отношения *a/b* в первых двух укосах трав была положительной, а в трех последних – отрицательной. По-видимому, вероятность сорбции калия на твердой фазе почвы в трех последних укосах трав была выше, чем на корневой системе растений, несмотря на постепенное насыщение твердой фазы почвы калием при регулярном внесении калийных удобрений в течение трех лет. Этот вопрос остается открытым и требует дополнительного изучения.

Более подробный графический анализ зависимости $1/КН_{Cs}=f(C_{2j})$, опирающийся на теоретические основы предложенной В.Ф. Дричко сорбционной модели, показал, что она состоит из двух прямолинейных участков, отличающихся углом наклона, что может быть отражением нарушения условий квазиравновесия в системе почва-растение при увеличении содержания калия в торфяной почве, которое определяется равенством потоков ионов, движущихся из почвенного раствора к корневой системе растений и обратно $k_{13} = k_{31}$ (рис. 2.1), а также равенством потоков ионов в системе почвенный раствор-твердая фаза почвы $k_{21} = k_{12}$. Результаты эксперимента вошли в противоречие с условиями равновесной сорбционной модели, для которых была предложена их математическая обработка, полученная зависимость $1/КН\ ^{137}Cs$ от дозы калия состоит из двух прямолинейных участков, имеющих разные углы наклона.

Причем, эта ситуация прослеживается как при изменении величины 1/КН ^{137}Cs относительно дозы К-удобрений (рис. 3.3), так и относительно содержания подвижного калия в почве (рис. 3.4).

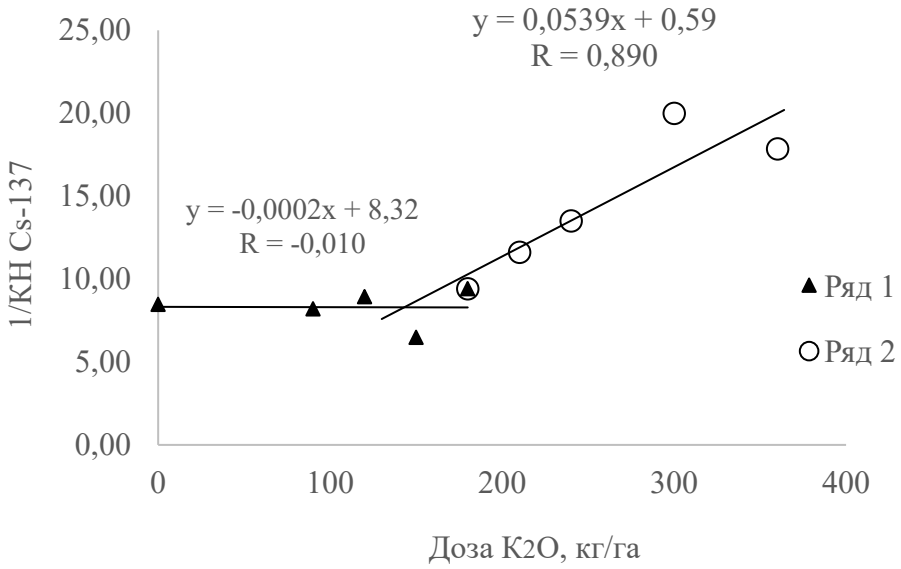


Рисунок 3.3 – Зависимость обратной величины коэффициента накопления ^{137}Cs кострецом безостым от дозы калийного удобрения (средние данные по всем укосам)

В экспериментах, проведенных ранее на минеральных почвах, изучаемая функциональная зависимость $1/КН_{Cs}=f(C_{2j})$ в широком диапазоне концентраций калия в почве хорошо описывалась одной прямой линией на графике [88, 108]. Хорошее совпадение с линейной зависимостью было получено с элементами-аналогами (^{133}Ba-Ca, ^{125}Sb-P, ^{75}Se-S). В экспериментах по изучению поглощения ^{137}Cs и K растениями из торфяной низинной почвы полученные зависимости состояли из двух прямолинейных участков, имеющих разные углы наклона *(b)* на двух интервалах концентрации калия в почве [105, 130, 321].

С использованием математического подхода было установлено место нахождения точки пересечения функций, соответствующих первому и второму участку зависимости показателя $1/КН_{Cs}$ от дозы калийного удобрения, т.е. найдена доза, в пределах которой отмечен перегиб прямолинейной

функции, она соответствует 144 кг K_2O/га (рис. 3.3). Следует отметить, что в соответствие данным, полученным в эксперименте, на втором (большем) интервале доз хлористого калия содержание обменного калия в торфяной низинной почве возрастало до 9 раз (табл. 3.2), тогда как на первом интервале доз удобрения (до точки перегиба графика функции $1/КН_{Cs}=f(C_{2j})$) заметного изменения количества обменного калия в почве не наблюдалось. Сопряженный анализ нелинейного изменения показателя $1/КН_{Cs}$ от дозы удобрений и скачкообразного возрастания концентрации обменного калия на дозах, превышающих 150-180 кг K_2O/га в почве позволяют предположить, что возрастание дозы калийного удобрения приводит к некоторым изменениям физико-химического состояния твердой фазы органогенной почвы.

Изменение наклона прямолинейной функции $1/КН_{Cs}=f(C_{2K})$ отмечено на уровне концентрации подвижного калия в почве 7,26±1,95 ммоль(экв)$К^+$/кг почвы (345±92 мг K_2O/кг почвы) (рис. 3.4), что хорошо отражает ситуацию, реально складывающуюся в системе почва-растение.

Известно [182], что торф, будучи полифункциональным ионитом, никогда не находится в состоянии истинного равновесия, и его обменная емкость является величиной переменной, при этом ёмкость катионного поглощения твердой фазы торфяной почвы зависит от pH почвенного раствора, ионной силы раствора, влажности почвы, ионного состава почвенного раствора. В литературе высказывается мнение [74], что макромолекулы гуминовых кислот составляют пространственный каркас (пространственную сетку или матрицу) ионита, в котором их расположение друг относительно друга не упорядоченно. Можно предположить, что калий оказывает влияние на пространственную сетку молекул органического вещества, формирующих твердую фазу торфяной низинной почвы.

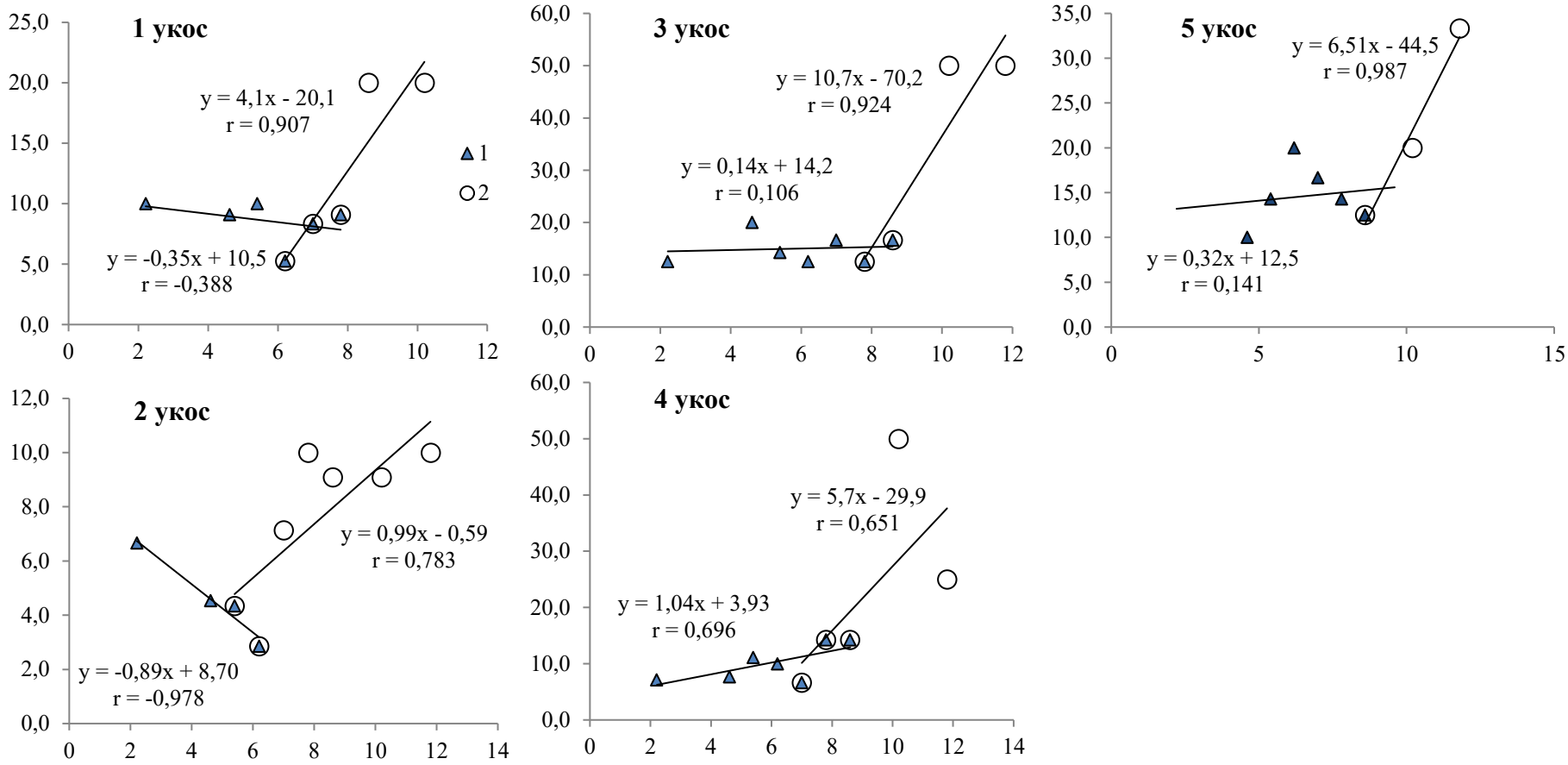


Рисунок 3.4 – Зависимость обратной величины коэффициента накопления ^{137}Cs кострецом безостым от концентрации в почве подвижного калия:

ось абсцисс – расчетная концентрация подвижного калия (в пересчете на K^+), ммоль(экв)/кг, ось ординат – 1/КН ^{137}Cs

Исходя из агрохимической характеристики торфяной низинной почвы, диапазон содержания подвижного калия, на уровне которого изменяется состояние твердой фазы торфяной почвы, невелик по отношению к ёмкости обменного поглощения почвы, в среднем составляя всего 0,2-0,3% этой емкости (табл.2.1).

Следует отметить, что в 1 и 2 укосах трав величина 1/КН ^{137}Cs снижалась в пределах первого прямолинейного участка зависимости (рис. 3.4), следовательно, при увеличении содержания подвижного калия в почве возрастал коэффициент накопления радиоцезия в растениях. При этом коэффициент b принимал отрицательное значение (табл. 3.14). Согласно уравнению (20), это событие возможно, если показатель θ_K<1, т.е. вероятность сорбции калия на поверхности твердой фазы почвы больше, чем на поверхности корня, т.е. взаимодействие между К и ^{137}Cs более выражено на поверхности твердой фазы почвы, и в процессе конкуренции макроэлемент вытесняет радионуклид в почвенный раствор, откуда он оказывается более доступным для поглощения растениями. Действительно, после первого укоса костреца безостого при увеличении дозы калийного удобрения содержание ^{137}Cs в водной вытяжке из почвы возрастало, а коэффициент селективности сорбции радиоцезия на твердой фазе почвы снижался по отношению к калию (табл. 3.8). Вероятно, процессы обмена катионов Cs^+–K^+ в течение первого полевого сезона после внесения удобрений протекали на поверхности почвенных агрегатов.

Величины емкости обменного поглощения твердой фазы торфяной почвы и ёмкости поглощения корневой системы растений сопоставимы. Так, по данным исследований [406], в 62 видах растений было обнаружено в среднем 250 ммоль(экв) адсорбированных катионов на 100 г сухой массы побегов. Приведенное значение статистически неразличимо с емкостью катионного поглощения твердой фазы торфяной низинной почвы полевого опыта. Однако удобрения вносили на участке полевого опыта поверхностно, первоначально калием была обеспечена только та часть корневой системы, которая

расположена ближе к поверхности почвы. Известно, что у большинства сельскохозяйственных культур большая часть корней расположена в верхнем (0-15 см) слое почвы, однако основное количество питательных веществ (80-85%) поступает в растения при участии молодых корней, растущих в нижней части пахотного горизонта [175]. По-видимому, вследствие поверхностного внесения удобрений калий сорбировался в твердой фазе почвы, при этом корням с высокой емкостью поглощения катионов доставалась малая доля внесенного удобрения.

Таблица 3.14 – Показатели функции $1/КН_{Cs}=f(C_K)$* на двух интервалах содержания калия в почве

Параметр	1 интервал					2 интервал				
	1	2	3	4	5	1	2	3	4	5
a	10,5	8,7	14,2	3,9	12,5	-20,1	-0,59	-70,2	-29,9	-44,5
b	-0,35	-0,89	0,14	1,04	0,32	4,10	0,99	10,70	5,70	6,51
a/b	-30,0	-9,8	101,4	3,8	39,0	-4,9	-0,6	-6,6	-5,2	-6,8

*зависимость обратной величины КН ^{137}Cs в растениях от концентрации подвижного калия в почве

Со временем калий проникал все глубже в почву, обеспечивая питание более глубоко расположенных молодых корней, что способствовало возможности взаимодействия калия и радиоцезия на значительной поверхности корневой системы растений.

Согласно этим предположениям и результатам графической обработки данных (рис.3.4; табл. 3.14), к третьему укосу трав ёмкость корневой системы костреца безостого, обеспеченной калием, достаточно возросла относительно ионообменной ёмкости твердой фазы почвы для того, чтобы коэффициент *b* первого прямолинейного участка исследуемой функции $1/КН_{Cs}=f(C_{2K})$ принял положительное значение.

Увеличение коэффициента *b* на втором участке исследуемой зависимости связано с возрастанием степени взаимодействия между ионами в паре K^+–Cs^+ в системе почвенный раствор – растение, т.е. увеличение содержания

калия в почве на этом участке зависимости более эффективно с точки зрения снижения накопления цезия кострецом безостым.

По мнению Ю. А. Кокотова [182], твердая фаза торфяной низинной почвы представлена связнодисперсными комплексами органических веществ (гелями). Известно, что нативные торфяные почвы содержат значительное количество двухвалентных катионов кальция и характеризуются дефицитом калия. В литературе приводятся данные [223], согласно которым, отношение содержания обменных катионов кальция и калия в торфяных низинных почвах может составлять 100-620. Можно предположить, что при высоких дозах калийного удобрения в результате замены двухвалентных катионов (Ca^{2+}, Mg^{2+}) на одновалентные гидратированные ионы K^{+} происходит изменение электроповерхностных характеристик гумусовых веществ, в частности, увеличение электрокинетического потенциала коллоидов твердой фазы почвы при расширении диффузного слоя.

Исследованиями [184] показано, что гели Al- и Fe-гумусовых соединений легко пептизируются, если замещающим водород катионом является натрий, если же замещающим водород катионом является кальций, то гели постепенно дегидратируются.

По данным [316, 439, 489], в почве органическое вещество физически стабилизировано в агрегаты, вторичные комплексы органических веществ с минеральными веществами. По размеру агрегаты подразделяют на органо-минеральные коллоиды (<20 мкм), микроагрегаты (20-250 мкм), макроагрегаты (250-2000 мкм) и комки (более 2000 мкм). В твердой фазе торфяной почвы, по-видимому, встречаются агрегаты всех размеров, но преобладают микроагрегаты, в которых, по данным [508], органическое вещество более старое, более разложившееся и более защищенное. Устойчивость агрегатов подчеркивается временем оборачиваемости органического вещества. В микроагрегатах оно составляет 100-300 лет, а в макроагрегатах – 15-50 лет.

Вероятно, в нашем эксперименте, при увеличении содержания калия в торфяной почве произошло изменение состояния агрегатов твердой фазы органогенной почвы, как результат цепочки событий, объединенных причинно-следственными связями, в частности: вытеснения кальция и других катионов, «цементирующих» агрегаты, из твердой фазы почвы; пептизации некоторой части коллоидной фракции; разрыва слабых химических связей (водородных, ван-дер-ваальсовых и др.) между молекулами внутри агрегатов разного размера; изменения конфигурации и перегруппировки молекул органического вещества. Следствием таких перестроек в твердой фазе под действием калия может быть как увеличение общей ионообменной поверхности твердой фазы почвы, так и уменьшение количества позиций, характерных для специфической сорбции радиоцезия, что соответствует снижению коэффициента селективности почвы по отношению к цезию по сравнению с катионами калия в представленном опыте (табл. 3.8).

По литературным данным [20], места специфической сорбции радиоцезия в твердой фазе почвы различаются на 2-3 порядка величины по селективности ионного обмена Cs/K. По количеству мест специфической сорбции радиоцезия торфяная низинная почва близка к среднесуглинистым минеральным почвам, где оно составляет 0,17% от всей адсорбирующей поверхности твердой фазы почв [194]. Органогенные почвы обладают потенциальной способностью фиксировать радиоцезий, однако условия необходимые для этой способности могут реализоваться в недостаточной степени, т.к. места обменной сорбции на поверхности макромолекул гумусовых веществ характеризуются невысокой селективностью [430, 431].

Согласно литературным данным [130, 192, 290], насыщение торфов одновалентными катионами (калий, аммоний) усиливает поглощение радиоцезия торфяными почвами. Можно предположить, что увеличение содержания калия в торфяной низинной почве обсуждаемого полевого опыта на втором диапазоне концентраций калия в почве способствовало возрастанию

количества мест неспецифической сорбции ^{137}Cs в почве (рис. 3.4.) за счет увеличения общей емкости катионного обмена ППК при возрастании дозы калийных удобрений.

Следует отметить, что вынос радиоцезия кострецом безостым из почвы на втором интервале доз калийного удобрения в среднем по укосам был на 35% меньше, чем на первом. Кроме того, на втором интервале доз калийного удобрения была отмечена существенная корреляционная связь между выносом ^{137}Cs травами и дозой хлористого калия (R = -0,920), а на первом интервале корреляционная связь между этими показателями отсутствовала. Корреляционная связь средних по вариантам показателей выноса радиоцезия и массы растений отсутствовала на любм интервале доз калия и в целом по опыту.

Таким образом, процесс взаимодействия К-^{137}Cs в системе торфяная низинная почва-растение состоит из двух этапов, каждый из которых соответствует определенному интервалу содержания калия в почве. Поверхностное внесение в торфяную низинную почву, загрязненную радиоцезием, с низким естественным содержанием подвижного калия, калийных удобрений в дозах менее 180 кг K_2O/га может быть неэффективным в первый год внесения с точки зрения снижения накопления Cs-137 в злаковых травах и даже может способствовать возрастанию накопления радионуклида растениями. Внесение калийных удобрений в дозах 180-360 кг K_2O/га способствует снижению накопления радиоцезия растениями. На этом фоне содержание обменного калия в почве увеличивается до 9 раз, что приводит к интенсификации взаимодействия катионов K^+-Cs^+ при накоплении растениями.

3.2 Накопление ^{134}Cs тимофеевкой луговой в зависимости от физико-химических свойств торфяной низинной почвы при увеличении дозы калийного удобрения

(вегетационные опыты 1, 2)

Для изучения взаимодействия калия и радиоцезия в системе торфяная низинная почва-растения были заложены два вегетационных опыта на почве, загрязненной ^{134}Cs в составе водного раствора соли CsCl. По содержанию

подвижного калия почвы опытов различались в 3,6 раза. При закладке опытов удобрения были тщательно смешаны с почвой, таким образом, калий был равномерно распределен в корнеобитаемом слое почвы.

Масса тимофеевки луговой на высокозольной низинной торфяной почве с более высоким содержанием подвижного калия (почва 1) была в среднем в 1,8 раза больше (табл. 3.15), чем на бедной по содержанию калия нормальнозольной торфяной почве (почва 2).

Таблица 3.15 – Зависимость массы растений и коэффициента накопления ^{134}Cs в растениях от дозы калийного удобрения

Варианты опыта	Масса растений, г/сосуд	КН ^{134}Cs	Масса растений, г/сосуд	КН ^{134}Cs
	Почва 1		Почва 2	
NP - фон	23,35	1,14	17,88	7,80
NP + K_{200}	40,60	0,58	23,76	3,52
NP + K_{250}	46,08	0,35	21,76	2,28
NP + K_{300}	48,00	0,17	23,48	2,23
NP + K_{350}	43,04	0,21	23,20	1,15
NP + K_{400}	48,27	0,13	23,84	1,06
NP + K_{450}	-	-	27,20	1,11
NP + K_{500}	40,52	0,04	24,48	0,31
NP + K_{550}	-	-	26,84	0,40
NP + K_{600}	40,64	0,01	21,56	0,35
NP + K_{700}	44,40	0,01	23,72	0,28
Среднее значение*	41,66±5,78	0,293±0,282	23,4±1,71	1,86±1,49
$НСР_{05}$	6,44	-	3,63	-

*- указан доверительный интервал среднего значения на уровне вероятности 0,95

На высокозольной почве отмечены значительно меньшие величины коэффициентов накопления ^{134}Cs тимофеевкой (табл. 3.15). Отношение КН радиоцезия в контрольных вариантах опытов – 6,8, в среднем по вариантам – 6,3 раза.

Для удобства количественной оценки результатов двух вегетационных опытов содержание доступного растениям калия в почве после внесения калийных удобрений было определено расчетным путем по формуле (25) с учетом первоначального содержания подвижного калия в почве, определенного

методом количественного химического анализа, и применяемых доз калийного удобрения (приложение 2).

В экспериментах были получены результаты, удовлетворяющие сорбционной модели взаимодействия химических элементов-аналогов *Cs-K* в системе почва-растение. Полученные в обоих вегетационных опытах зависимости обратной величины коэффициента накопления радиоцезия (1/КН) от содержания подвижного калия в почве, также как и в полевом опыте, состояли из двух прямолинейных участков, имеющих разные углы наклона *(b)* на двух интервалах концентрации калия в почве (рис. 3.5, табл. 3.16). В отличие от полевого опыта в вегетационных опытах коэффициент *b* имел положительные значения, что объясняется равномерным распределением калия в вегетационном сосуде. Корневая система тимофеевки была хорошо обеспечена калием с начала вегетации.

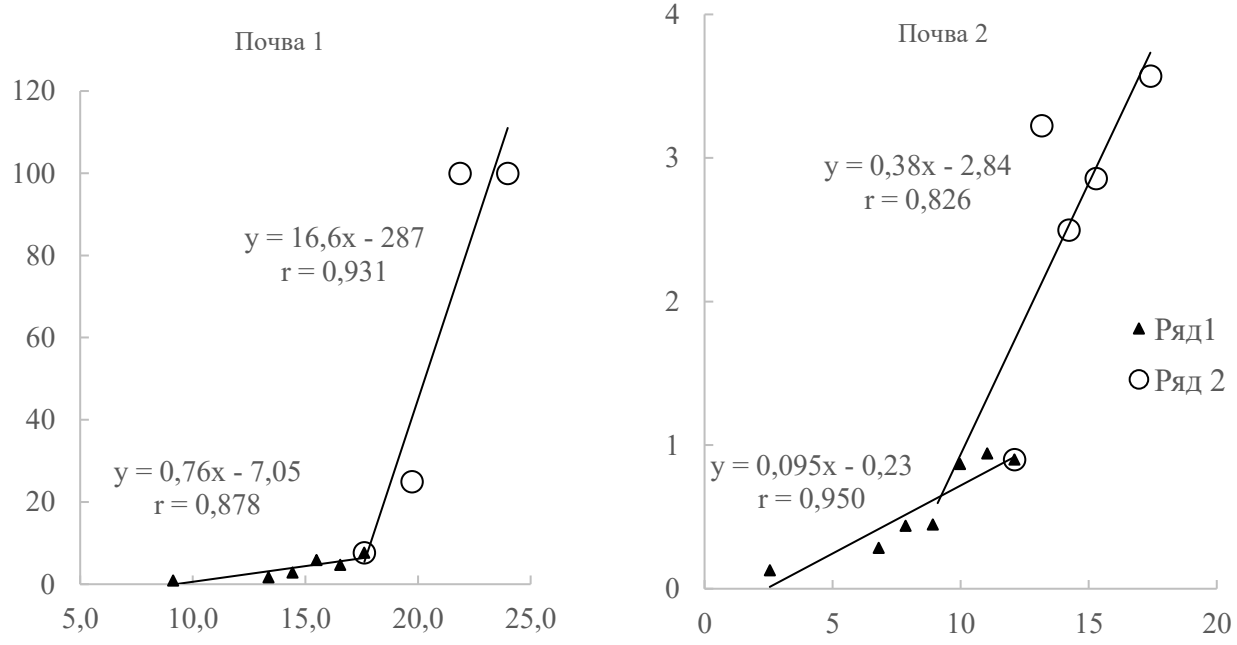


Рисунок 3.5 – Зависимость величины 1/КН ^{134}Cs тимофеевкой луговой от содержания подвижного калия в почве:

ось абсцисс – расчетная концентрация подвижного калия (в пересчете на K^+), ммоль(экв)/кг, ось ординат – 1/КН^{134}Cs

Изменение угла наклона прямых функции $1/КН_{Cs}= f(C_{2к})$ отмечено на высокозольной торфяной почве при содержании подвижного калия 17,7 ммоль(экв) $К^+$/кг почвы, на низкозольной торфяной почве – 9,2 ммоль(экв) $К^+$/кг, что в единицах дозы калийного удобрения составляет 834 и 433мг $К_2О$/кг почвы (рис. 3.5). Следует отметит, что диапазоны концентраций калия в торфяной низинной почве, на которых был отмечен излом исследуемой функции, в вегетационных опытах и в полевом опыте сопоставимы.

Следует отметить, что изменение угла наклона прямых исследуемой функции, по нашему мнению, не связано с особенностями физиологического развития растений при разном содержании калия в почве, т.к. существуют данные о генетически обусловленной удельной емкости поглощения химических элементов корневой системой растений [37]. Кроме того, результаты представленных вегетационных экспериментов, проведенных на торфяных низинных почвах с разной агрохимической характеристикой, а также данные полевого опыта показали, что увеличение наклона функции $1/КН_{Cs}= f(C_{2к})$ при некотором содержании калия в торфяной почве наблюдалось независимо от того, изменялась ли масса растений на данном диапазоне концентраций калия или нет, а также от направления ее изменения.

Калий более эффективно влиял на формирование коэффициентов накопления ^{134}Cs тимофеевкой на высокозольной почве с более низкой кислотностью среды, с высоким фоновым содержанием подвижного калия, о чем свидетельствуют величины коэффициентов *b* функции $1/КН_{Cs}= f(C_{2к})$ на обоих её участках (табл. 3.16). Согласно литературным данным [268], при высокой почвенной кислотности водород ионогенных групп органического вещества слабо замещается на катионы почвенного раствора. Вероятно, в более кислой нормальнозольной почве подвижность радиоактивного цезия была выше, чем в высокозольной почве. Таким образом, кислотность почвы является важным дополнительным фактором, изменяющим эффективность взаимодействия

катионов Cs^+–K^+, что не противоречит многочисленным научным данным [130, 250, 329].

Таблица 3.16 – Показатели зависимости обратной величины КН радиоцезия от содержания подвижного калия в почве

Доза K_2O, мг/кг	*a*	*b*	*a/b*	*r*
Высокозольная торфяная низинная почва				
0-400	-7,05	0,76	-9,1	0,878
400-700	-287,0	16,6	-16,7	0,931
Нормальнозольная торфяная низинная почва				
0-450	-0,23	0,095	-2,4	0,950
450-700	-2,84	0,38	-7,7	0,826

Для описания зависимости $1/КН_{Cs}= f(C_{2к})$ можно использовать экспоненциальную функцию (рис. 3.6), которая достаточно точно позволяет вычислить дозу калийного удобрения, при которой показатель $1/КН_{Cs}$ увеличивался в 2 раза. Значение этой дозы составило 90 мг K_2O/кг высокозольной торфяной почвы, что в 1,4 раза меньше, чем на нормальнозольной почве (130 мг K_2O/кг) с низким фоновым содержанием подвижного калия. Таким образом, калийное удобрение более эффективно с точки зрения снижения накопления радиоцезия растениями на более обеспеченной калием высокозольной торфяной почве.

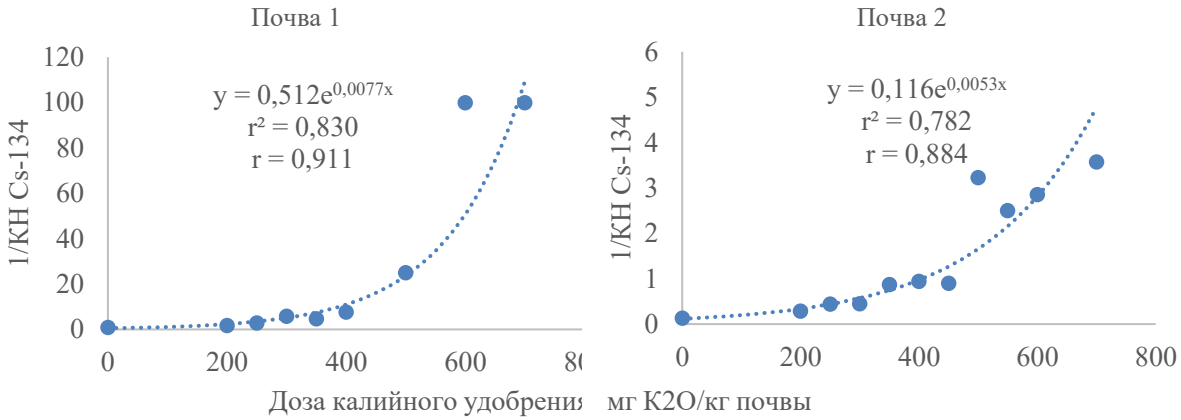


Рисунок 3.6 – Зависимость обратной величины коэффициента накопления ^{134}Cs тимофеевкой луговой от дозы калийного удобрения

Исследование угла наклона *(b)* прямолинейной зависимости $1/КН_{Cs}= f(C_{2к})$ (табл. 3.16), состоящей из двух частей, расположенных под углом по отношению друг к другу, показало, что на высокозольной торфяной почве на первом интервале концентраций подвижного калия эффективность его взаимодействия с ^{134}Cs в 8 раз выше, чем на нормальнозольной, а на втором интервале – в 43 раза выше.

На высокозольной почве угол наклона *(b)* исследуемой прямолинейной функции на втором диапазоне концентраций калия в почве по отношению к величине угла наклона функции на первом диапазоне концентраций увеличился в 22 раза. Во столько же возросла эффективность калия с точки зрения снижения накопления Cs^+ растениями. На нормальнозольной торфяной почве наблюдалось увеличение этих показателей только в 4 раза. Это дает основание заключить, что процессы взаимодействия калия и радиоцезия при переходе из почвы в растения на высокозольной почве происходили примерно в 5 раз активнее, чем на более кислой нормальнозольной почве с меньшим фоновым содержанием подвижного калия.

Отношение коэффициентов *a/b* (уравнение 27) характеризующее поведение калия в исследуемой системе, прямо пропорционально обменной емкости твердой фазы почвы (*S_2)*. На высокозольной торфяной почве соотношение *a/b* на втором диапазоне концентраций калия в почве было в 1,8 раза, а на нормальнозольной в 3,2 раза больше, чем на первом диапазоне концентраций (табл. 3.16). Можно полагать, что увеличение соотношения *a/b* отражает увеличение емкости поглощения органогенной почвы за счет оводнения органических гелей и пептизации части органических коллоидов в присутствии катиона калия. Этот процесс, по-видимому, берет своё начало намного раньше точки перегиба изучаемой функции $1/КН_{Cs}= f(C_{2к})$, однако в этой точке находит наиболее яркое свое проявление. Причем на нормальнозольной торфяной почве с большей кислотностью точка перегиба функции зарегистрирована при меньшем содержании калия в почве, примерно в 2,0 раза, чем на

высокозольной почве. Можно предположить, что для пептизации критической массы органических коллоидов твердой фазы почвы с меньшей зольностью и более кислой средой калию пришлось заместить меньше кальция, который поддерживает органическую массу твердой фазы почвы в связном псевдоструктурированном состоянии, при этом Cs оказывается механически зажат в связанном матриксе органического вещества.

В связи с этим можно полагать, что на уровне точки перегиба прямолинейной функции $1/КН_{Cs} = f(C_{2к})$ в торфяных почвах разной зольности и кислотности произошло увеличение емкости их твердой фазы, по-видимому, обусловленное изменением конфигурации ассоциатов молекул органического вещества почвы. Это привело к усилению эффективности воздействия калия на процесс снижения накопления радиоцезия растениями тимофеевки из торфяной низинной почвы.

3.3 Динамика актуальной кислотности торфяной низинной почвы в условиях применения калийного удобрения

(лабораторный опыт №1)

Анализ результатов предыдущих опытов, поставленных на торфяной низинной почве, позволил сделать вывод об изменении интенсивности процессов взаимодействия химических элементов-аналогов (калий-цезий) в системе почва-растение при некоторой дозе калийных удобрений, что, по-видимому, связано с увеличением ионообменной ёмкости ППК.

Косвенным подтверждением изменения емкости катионного обмена твердой фазы почвы при увеличении содержания калия может быть изменение активности ионов водорода в почвенном растворе. Выявить эти изменения путем изучения динамики актуальной кислотности торфяной низинной почвы стало целью лабораторного опыта.

Лабораторный опыт был проведен на нормальнозольной торфяной низинной почве, что и вегетационный опыт, результаты которого приведены выше, т.е. изначально почвенная среда характеризовалась низким

содержанием калия и среднекислой реакцией. Обогащенная калием (в увеличивающихся дозах) торфяная низинная почва компостировалась в течение 92 суток при постоянной влажности, за этот период актуальная кислотность почвы определялась в шести временных точках.

В период от 23 до 92 суток наблюдений во всех вариантах опыта величина показателя pH_{H2O} в почве снижалась (табл. 3.17). По-видимому, компостирование торфяной почвы стимулировало микробиологическую деятельность и биохимическую (ферментативную) активность почвы, что приводило к разложению наименее стабильной части органического вещества, возрастанию концентрации углекислого газа в почвенном растворе и увеличению его кислотности.

Таблица 3.17 – Зависимость показателя pH_{H2O} почвы от дозы калийного удобрения

Доза K_2O, мг/кг абс. сух. почвы	Время отбора проб (сутки)					
	23	32	42	53	61	92
0	-	4,99±0,08	4,84±0,01	4,8±0,01	-	4,32±0,05
200	5,03 ±0,05	5,03±0,03	4,87±0,03	4,80±0,05	-	4,41±0,01
300	5,08±0,03	5,02±0,05	4,84±0,07	4,85±0,01	4,76±0,01	4,48±0,04
400	5,06±0,07	5,03±0,05	4,9±0,03	4,84±0,03	4,81±0,05	4,45±0,02
450	5,08±0,03	5,01±0,01	4,88±0,04	4,86±0,03	4,80±0,02	4,44±0,05
500	5,09±0,09	5,03±0,03	4,92±0,04	4,86±0,01	4,76±0,06	4,45±0,02
550	5,05±0,01	5,03±0,03	4,93±0,02	-	4,79±0,03	4,45±0,01
700	-	5,04±0,01	5,0±0,04	4,88±0,04	4,84±0,02	4,50±0,01
800	5,07±0,01	5,03±0,03	4,99±0,04	4,86±0,03	4,81±0,05	4,49±0,02
1000	5,10±0,01	5,06±0,01	4,99±0,03	4,89±0,03	4,84±0,02	4,50±0,01
2000	5,09±0,04	5,06±0,02	4,97±0,02	4,95±0,05	4,86±0,04	4,50±0,01
R*	0,52	0,80	0,69	0,92	0,76	0,66

*коэффициент корреляции прямолинейной зависимости показателя pH от дозы K_2O

Увеличение дозы калийного удобрения привело на каждой временной точке к возрастанию значений показателя pH_{H2O} (рис. 3.7), т.е. к уменьшению активности ионов водорода в почвенном растворе (рис. 3.8).

При описании связи между дозой калийного удобрения и величиной показателя pH_{H2O} наиболее высокие коэффициенты детерминации данных получены при использовании полиномиальной функции (рис. 3.7). Корреляционный анализ показал также тесную существенную (на уровне вероятности 0,95) прямолинейную связь между анализируемыми показателями на 32-92 сутки от момента внесения удобрений (табл. 3.17).

Увеличение дозы KCL в 10 раз (от 200 до 2000 мг K_2O/кг почвы), вероятно, формирует токсичные условия для развития почвенных микроорганизмов и ингибирует почвенное дыхание, тормозя подкисление почвенного раствора.

Снижение активности водорода в почвенном растворе может быть связано с формированием дополнительных сорбционных позиций в почвенно-поглощающем комплексе, что происходит, по-видимому, благодаря увеличению емкости ППК под действием катиона калия, его способности сорбироваться на карбоксильных функциональных группах гуминовых веществ не только во внешней области агрегатов органического вещества (супрамолекулярных ансамблей), но и в гидрофобной зоне амфифильных молекул [316]. Адсорбция гидратированного иона калия может быть причиной увеличения оводнённости твердой фазы органогенной почвы, как, например, это бывает в случае с ситовидными трубками флоэмы растений, где калий требуется для успешного транспорта фотосинтатов [46]. С этой точки зрения также интересен механизм активации ферментов биологической клетки, связанный с изменением под действием калия гидратного слоя белков и тем самым конформации их молекул.

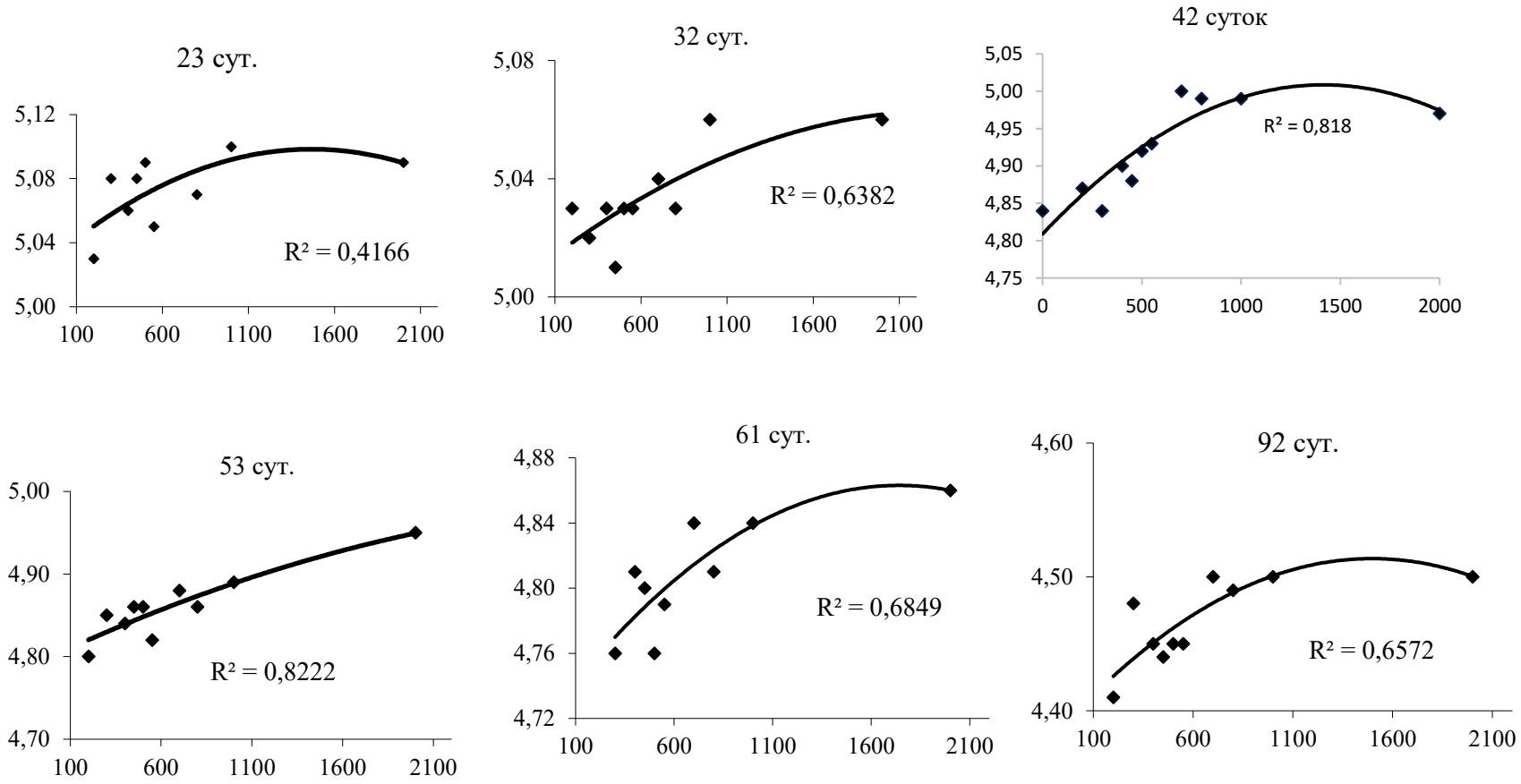


Рисунок 3.7 – Динамика зависимости величины pH_{H2O} почвы от дозы калийного удобрения:
ось абсцисс – доза калийного удобрения, мг K_2O/кг почвы, ось ординат – показатель кислотности почвы, pH_{H2O} (полиномиальная функция)

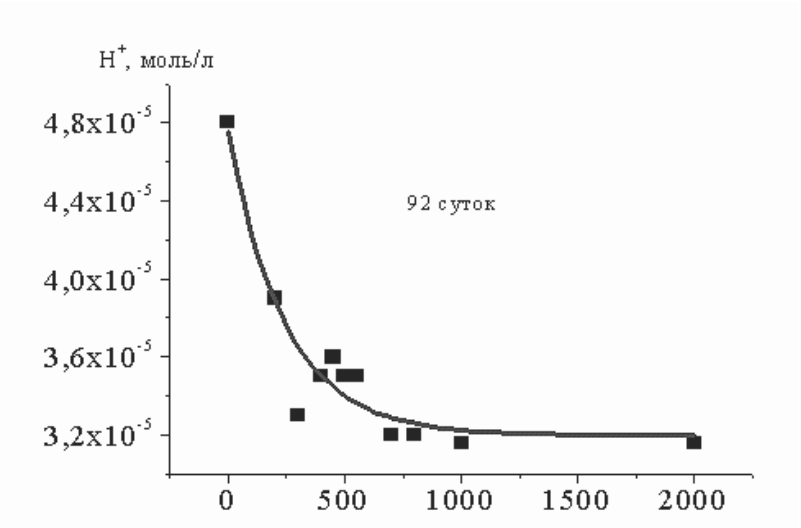


Рисунок 3.8 – Зависимость активности ионов H^+ в почвенном растворе от дозы калия

Подобные преобразования молекул твердой фазы торфяной низинной почвы могут сопровождаться разрывом химических связей между молекулами, формированием новых сорбционных позиций на поверхности ППК, увеличением катионообменной емкости твердой фазы почвы, молекулы органического вещества как бы «расправляются», образуя новые сорбционные места, следствием чего является уменьшение концентрации водорода в почвенном растворе. Согласно данным [191], в результате комплексообразования молекул гуминовых кислот и фульвокислот с тяжелыми металлами отщепляется протон водорода в интервале pH 4-6. Если предположить, что повышение концентрации калия в твердой фазе почвы является причиной разрыва этих связей, то следствием этого процесса должно быть присоединение водорода к твердой фазе почвы.

Для описания зависимости между активностью ионов водорода в почвенном растворе и содержанием калия в подвижной форме была применена экспоненциальная функция (рис. 3.8):

$$H^+_{H2O} = H^+_0 + H^+_1 e^{-0{,}693 C_к / C_{1/2}}, \quad (28)$$

где H^+_{H2O} – активность ионов водорода в почвенном растворе (определена как антилогарифм измеренного показателя активной кислотности), ммоль(экв)/100 г почвы; H^+_0 – активность ионов водорода в почвенном растворе, не зависящая от присутствия в почве калия, ммоль(экв)/100 г почвы ; H^+_1 – начальная активность той части ионов водорода в почвенном растворе, которая зависит от концентрации калия в почве, ммоль(экв)/100 г почвы; $C_к$ – расчетная концентрация калия в почве, которая включает в себя подвижную форму элемента в почве до внесения удобрений и содержание элемента в удобрении (приложение 2), мг K_2O/кг; $C_{1/2}$ – концентрация калия в почве, уменьшающая активность ионов водорода в почвенном растворе в 2 раза, мг/кг.

Подбор параметров экспоненциальной зависимости (28) был выполнен методом последовательных итераций в программе ORIGIN (табл. 3.18).

Таблица 3.18 – Динамика параметров экспоненциальной зависимости концентрации ионов водорода в почвенном растворе от содержания калия в торфяной низинной почве [134]

t, сутки	H_0, моль/л, $n\times10^{-5}$	H_1, моль/л, $n\times10^{-5}$	$C_{1/2}$, мг/кг	R^2	$\frac{H_0}{H_0+H_1}$, %	H_0+ H_1	
						ммоль(экв)/кг а.с.п.	% от Нг*
23	0,81±0,03	0,33±0,27	137±100	0,431	71	0,28	0,18
32	0,86±0,04	0,15±0,04	502±270	0,752	85	0,25	0,16
42	0,98±0,11	0,54±0,12	401±198	0,745	64	0,38	0,24
53	1,01±0,16	0,58±0,14	880±437	0,904	64	0,40	0,26
61	1,36±0,12	0,59±0,22	401±327	0,666	70	0,49	0,31
92	3,20±1,11	1,55±0,19	171±44	0,895	67	1,19	0,76

* - доля от гидролитической кислотности рассчитана с учетом значения в табл. 2.3 (почва 2)

Наиболее тесная зависимость активности ионов водорода в почвенном растворе от содержания калия в почве отмечена на экспозициях «53 суток» и «92 суток». К последней временной точке в почвенном растворе произошло увеличение в 4 раза количества водорода в почвенном растворе, как зависимого от присутствия катиона калия (H^+_1), так и независимого от обмена с

калием (H_0^+) по сравнению с первыми результатами, полученными на экспозиции «23 суток».

Таким образом, при увеличении содержания калия в почвенной среде на любой временной точке наблюдений отмечалось экспоненциальное снижение концентрации ионов водорода в почвенном растворе, однако значение $C_{1/2}$ изменялось во времени нелинейно, достоверно увеличиваясь в середине периода наблюдений и снижаясь к концу этого периода, что указывает на протекание таких процессов в твердой фазе почвы, которые, возможно, имеют периодичность, например, ритмичность микробиологических процессов.

Показатель $C_{1/2}$, полученный на 92 сутки наблюдений можно считать наиболее достоверным, т.к. он имеет минимальную погрешность 171±44 мг K_2O/кг при высоком коэффициенте детерминации данных.

Доля водорода в почвенном растворе, не зависящая от содержания калия в почве (H_0^+) в среднем по временным экспозициям составляла 70±8% от суммы $H_0^+ + H_1^+$, оставаясь довольно постоянной величиной во времени. Предположительно, H_0^+ относится к той части водорода, которая попадает в почвенный раствор вне зависимости от обменных реакций между катионами, возможно, вследствие разрыва водородных связей между молекулами органических веществ твердой фазы почвы при пептизации некоторой части этих веществ под влиянием увеличения концентрации калия в почвенном растворе.

Анализ параметров зависимости $H_{H2O}^+ = f(C_k)$, полученных в лабораторном опыте, показал, что с увеличением дозы калийных удобрений под влияние калия по разным причинам попадает такое количество водорода ($H_0^+ + H_1^+$), которое составляет 0,16-0,76% от гидролитической кислотности почвы или 0,03-0,14% от ёмкости катионного обмена почвы. Согласно литературным данным [194], количество мест специфической сорбции радиоцезия в торфяной низинной почве составляет 0,17% от всей адсорбирующей поверхности твердой фазы почвы. Таким образом, в нашем опыте на 92 сутки экспозиции под влиянием калийных удобрений сформировалась возможность высвобождения из

твердой фазы почвы такого количества водорода, которое тождественно количеству специфически сорбированного радиоцезия.

Основные процессы физико-химической трансформации твердой фазы почвы происходили в интервале доз калийного удобрения до 300-750 мг K_2O/кг почвы (рис. 3.8), при которых внесенный в почву калий мог занять до 18,0% от общей емкости катионного обмена торфяной почвы. В вегетационном опыте, поставленном на этой же торфяной почве, перегиб прямолинейной зависимости обратной величины накопления ^{134}Cs растениями от дозы калийного удобрения $1/КН_{Cs} = f(C_k)$ отмечен в сопоставимом интервале доз удобрения (рис. 3.5, почва 2).

Количество внесенного в почву калия, как минимум, в 100 раз больше, чем рассматриваемое количество высвобождаемого водорода ($H_0^+ + H_1^+$), поэтому, можно предположить, что основной вектор деятельности калия в процессах физико-химического обмена ионов на твердой фазе почвы, приходится на обменные катионы, например, двухвалентные ионы кальция и магния, содержание которых в торфяной низинной почве велико. Замена ионов Ca^{2+} и Mg^{2+} на одновалентный катион K^+ должна сопровождаться увеличением подвижности каркаса ассоциатов гумусовых веществ и изменением емкости твердой фазы почвы, т.к. известно, что двухвалентные катионы кальция уменьшают подвижность каркаса ассоциатов гумусовых веществ и, следовательно, его объем, а также массу поглощенной среды [215].

3.4 Влияние Ca/K отношения в торфяной низинной почве на накопление ^{134}Cs тимофеевкой луговой (вегетационный опыт №3)

3.4.1 Изменение содержания подвижного калия и обменного кальция в торфяной низинной почве в период роста растений

По данным [48, 374], почва ризосферы характеризуется кислотностью около pH 4. При этом растения хорошо развиваются при изменении pH на 2-3 единицы, т.е. при изменении в почве активности ионов водорода в 100-1000 раз. Важны верхняя и нижняя границы pH, связанные с появлением обменного алюминия в почве, наличие которого существенно ухудшает условия роста

растений. У многих исследователей не вызывает сомнения тот факт, что большинство растений в естественных условиях повышают pH ризосферы в период своего роста [245], при этом для поддержания электрической нейтральности корни высвобождают HCO_3^- и OH^-. Другими исследованиями показано [37], что, различаясь по соотношению поглощаемых катионов и анионов, растения большинства видов из корней преимущественно выделяют ион HCO_3^-.

Измерение pH ризосферы является исключительно сложной задачей. Величина зоны, на которую влияют корни, составляет приблизительно 1 мм [470]. Из наиболее широко используемых показателей кислотности с изменениями кислотности в ризосфере может коррелировать актуальная кислотность почвы.

В вегетационном опыте по изучению динамики роста тимофеевки луговой на загрязненной радиоцезием торфяной низинной почве наблюдался процесс увеличения показателя pH_{H2O} почвы (рис. 3.9), т.е. снижения актуальной кислотности почвы в течение роста тимофеевки. Такие результаты получены и в контрольном варианте, и в вариантах с применением калийного удобрения в разных дозах. В период роста тимофеевки более 52 суток кислотность почвы могла снова несколько возрастать.

Для описания связи активности водорода в почвенном растворе с массой растений, формируемой в течение вегетационного периода, была выбрана полиномиальная функция (рис. 3.10), которая наиболее точно аппроксимировала исследуемую зависимость по сравнению с другими функциями, предлагаемыми программой Excel (прямолинейная, степенная, логарифмическая, экспоненциальная).

Экстремум этой функции в среднем по вариантам соответствует массе тимофеевки 16,8±1,5 г/сосуд, что сопоставимо с данными, полученными для растений в возрасте 45 суток, где их масса достигла значения 17,3±1,9 г/сосуд (табл. 3.19). Таким образом, в более поздний период роста злаковые травы уже не подщелачивали почвенный раствор. В этот период масса тимофеевки

существенно не изменялась во времени, не изменялась и активность ионов водорода в почвенном растворе.

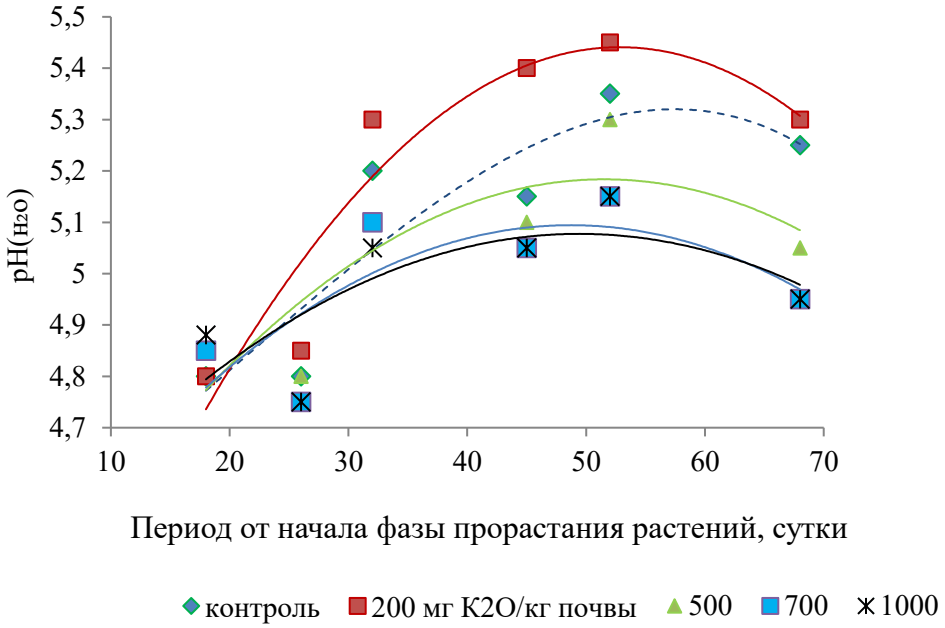


Рисунок 3.9 – Изменение актуальной кислотности почвы в течение роста тимофеевки

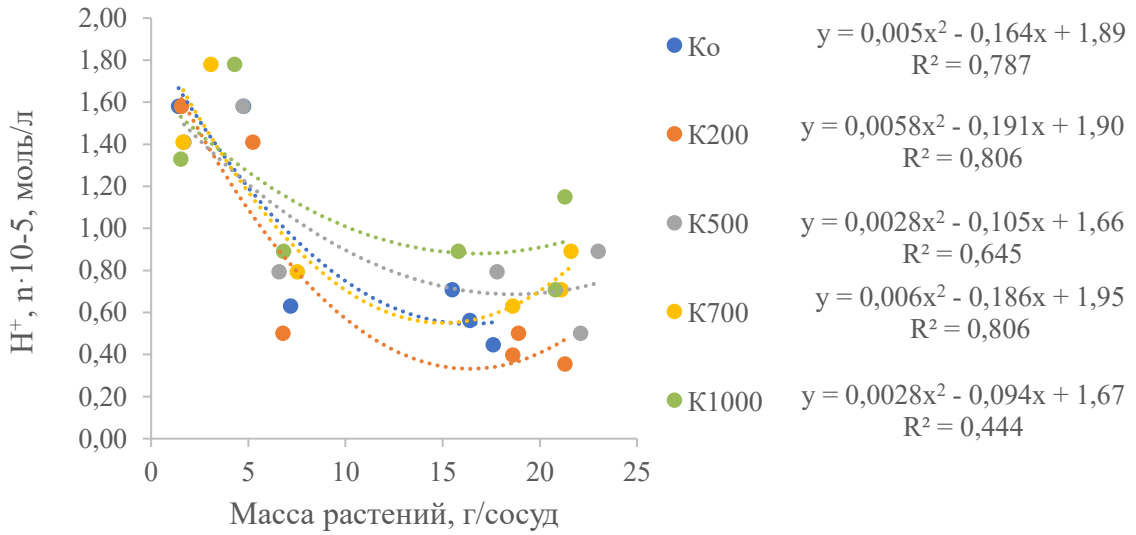


Рисунок 3.10 – Взаимосвязь активности водорода в почвенном растворе и массы тимофеевки (полиномиальная функция)

Таблица 3.19 – Динамика параметров системы почва-растение при увеличении дозы калийного удобрения

Доза K_2O, мг/кг почвы	Период роста тимофеевки, сутки						$\bar{x} \pm \Delta^*$
	18	26	32	45	52	68	
Воздушно-сухая масса растений, г/сосуд							
0	1,41±0,32	4,76±1,45	7,17±2,89	15,5±4,15	17,6±3,27	16,4±3,32	10,5±7,2
200	1,56±0,29	5,24±1,73	6,78±2,52	18,6±5,65	21,3±5,02	18,9±4,89	12,1±8,9
500	1,69±0,34	4,73±1,11	6,58±3,01	17,8±3,48	22,1±4,89	23,0±3,29	12,7±9,9
700	1,65±0,26	3,08±1,21	7,53±2,99	18,6±4,18	21,1±4,77	21,6±4,45	12,3±9,7
1000	1,52±0,41	4,30±1,85	6,82±2,78	15,8±3,67	20,8±5,67	21,3±5,98	11,8±9,1
$\bar{x} \mp \Delta$	1,57±0,14	4,42±1,02	6,98±0,47	17,3±1,9	20,6±2,2	20,2±3,2	
Подвижный калий, мг K_2O /кг почвы							
0	118±81	39,5±9,5	49,0±16,3	9,9±1,8	10,4±0,9	10,8±1,2	39,6±44,0
200	201±33	84,2±32,6	59,6±26,2	12,5±1,9	10,6±1,7	13,2±1,4	63,5±77,5
500	314±39	269±40	146±59	146±16	71,2±62,7	75,5±54,5	170,3±105,3
700	402±46	309±41	281±54	289±90	147±26	181±14	268,2±96,7
1000	594±110	466±31	318±99	621±120	291±24	260±41	425,0±166,1
$\bar{x} \mp \Delta$	326±229	234±216	171±154	216±315	106±146	108±136	
Активность H^+, n·10-5 моль/л+							
0	1,58	1,58	0,631	0,708	0,447	0,562	0,92±0,55
200	1,58	1,41	0,501	0,398	0,355	0,501	0,79±0,58
500	1,41	1,58	0,794	0,794	0,501	0,891	1,00±0,43
700	1,41	1,78	0,794	0,631	0,708	0,891	1,04±0,48
1000	1,33	1,78	0,891	0,891	0,708	1,15	1,13±0,41
$\bar{x} \mp \Delta$	1,46±0,14	1,63±0,19	0,72±0,19	0,68±0,19	0,54±0,16	0,80±0,33	
Обменный Ca^{2+}, мг/кг почвы							
0	222,5	76	46,4	55,2	37,5	25,2	77,1±76,9
200	260,6	67,5	39,1	41,6	35,9	44,0	81,5±92,9
500	234,6	72,9	47,4	46,8	31,8	56,6	81,7±79,9
700	243,8	73,2	64,3	49,3	39,4	69,2	89,9±80,3
1000	222,2	92,7	51,2	59,3	41,0	69,2	89,3±70,8
$\bar{x} \mp \Delta$	236,7±20,0	76,5±11,9	49,7±11,5	50,4±8,6	37,1±4,4	52,8±23,2	
Отношение Ca^{2+}/K^+							
0	4,43	4,52	2,22	13,10	8,47	5,48	6,37±4,06
200	3,05	1,88	1,54	7,82	7,96	7,83	5,01±3,32
500	1,76	0,64	0,76	0,75	1,05	1,76	1,12±0,54
700	1,42	0,56	0,54	0,40	0,63	0,90	0,74±0,39
1000	0,88	0,47	0,38	0,22	0,33	0,63	0,49±0,25
	2,31±1,78	1,61±2,14	1,09±0,96	4,46±7,19	3,69±5,15	3,32±3,95	

*$(\bar{x} \mp \Delta)$ – доверительный интервал, уровень вероятности 0,95.

Другим фактором, действующим на кислотность почвенного раствора, была доза калийного удобрения. На экспозиции «18 суток» между показателем кислотности pH_{H2O} и дозой хлористого калия отмечена тесная прямая корреляционная связь (R = 0,964) (табл. 3.20), что хорошо согласуется с данными

предыдущего лабораторного опыта с компостированием почвы, в котором наблюдалось снижение активности иона водорода в почвенном растворе торфяной почвы при увеличении содержания калия в почве. Очевидно, что молодые растения, находящиеся в конце фазы проростков, начале фазы кущения, не могли существенно повлиять на протекающие в почве химические процессы.

Таблица 3.20 – Коэффициенты линейной корреляции параметров системы почва-растение и дозы калийного удобрения в разные периоды роста тимофеевки

Параметр	Период роста тимофеевки, сутки						По средним данным за весь период наблюдений
	18	26	32	45	52	68	
Масса растений	0,42*	-0,57	-0,01	0,01	0,54	0,75	0,50
К подвижный	0,99	0,99	0,97	0,95	0,95	0,97	0,99
pH_{H2O}	0,964	-0,769	-0,820	-0,523	-0,856	-0,927	-0,853
Са обменный	-0,23	0,68	0,58	0,41	0,46	0,94	0,92

*- коэффициент корреляции (R) любого показателя от дозы калийного удобрения достоверен, если равен или превышает 0,811 на уровне вероятности 0,95.

На всех остальных экспозициях была получена отрицательная корреляционная зависимость между дозой калийных удобрений и показателем pH_{H2O} (табл. 3.20). По-видимому, растения тимофеевки в возрасте более 18 суток, вследствие увеличения площади поверхности корневой системы, уже оказывали заметное влияние на массовые потоки калия и водорода в почве, хотя корреляционный анализ не показал существенной корреляционной связи между количеством калийных удобрений и массой тимофеевки луговой (табл. 3.20).

В вариантах с дозами хлористого калия 500-1000 мг K_2O/кг почвы кислотность почвы была выше, чем в других вариантах на временном интервале более 18 суток от прорастания тимофеевки (рис. 3.9). Чем больше калия поглощали растения, тем больше водорода выделялось их корневой системой. Можно сказать, что в этот период подкисление почвы при внесении калийных удобрений под тимофеевку имело физиологическую природу.

Таким образом, данный вегетационный опыт отличается от предыдущего лабораторного эксперимента с компостированием почвы только одним условием – наличием вегетирующих растений, однако результаты вегетационного эксперимента намного сложнее. Свойства системы почва-растение эмерджентны, растения оказывают сложное комплексное воздействие на почву, реагируя на повышение дозы калийного удобрения при условии независимости процесса построения биотканей от увеличения концентрации макроэлемента в почве.

Значения активности ионов водорода в почвенном растворе в период 32-68 суток роста трав были более, чем в 2 раза меньше, чем в предыдущий начальный период роста тимофеевки, и довольно близки в пределах каждого варианта (рис. 3.11). В связи с этим значения активности ионов водорода в период 32-68 суток роста были объединены в отдельную выборку данных. Данные этой выборки были усреднены по вариантам для определения влияния дозы калийного удобрения на активность ионов водорода в почвенном растворе (рис. 3.12). Следует отметить, что в этот период большинство растений вступили в фазу выхода в трубку.

Результаты усреднения данных показали, что в вариантах с дозами калийного удобрения более 500 мг K_2O/кг почвы наблюдалось существенное увеличение концентрации ионов H^+ в почвенном растворе по сравнению с дозой 200 мг K_2O/кг. Следует отметить, что достоверное увеличение содержания подвижного калия в почве по отношению к контролю в отмеченный период времени наблюдалось также с дозы калийного удобрения 500 мг K_2O/кг. Содержание подвижного калия в этом варианте 170 мг K_2O/кг или 3,62 ммоль(экв) K^+/кг почвы в среднем по всем временным точкам составило 4% от емкости ППК. Одновременное увеличение активности ионов H^+ в почвенном растворе и содержания K^+ в подвижной форме при внесении в почву калийного удобрения в дозах 500 мг K_2O/кг и более указывает на вытеснение водорода из твердой фазы почвы.

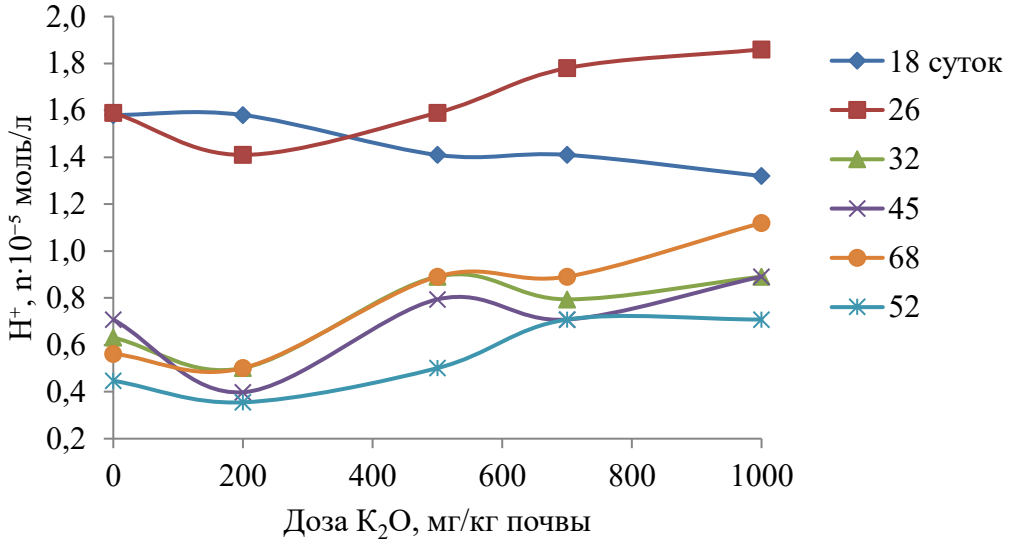


Рисунок 3.11 – Влияние калийного удобрения на активность иона H^+ в почвенном растворе в период роста тимофеевки луговой от начала прорастания до 68 суток

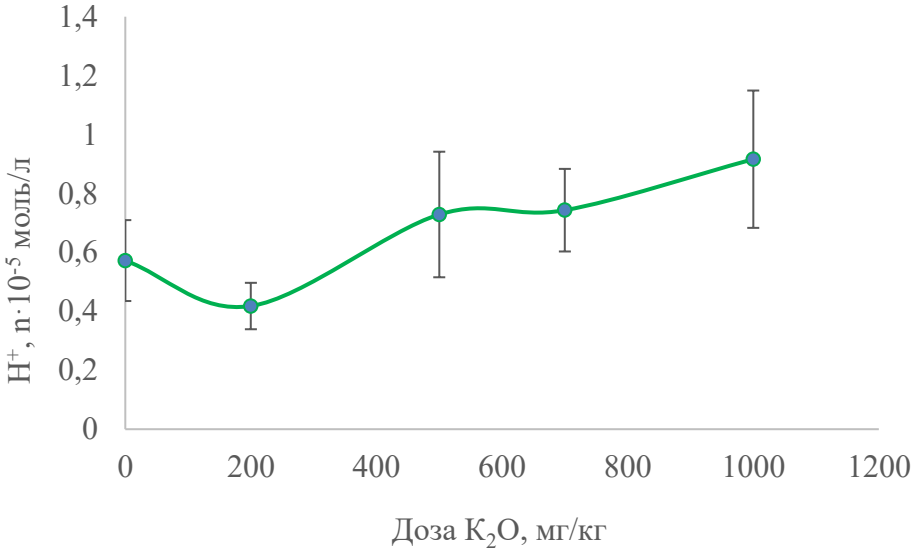


Рисунок 3.12 – Влияние калийного удобрения на активность ионов H^+ в почвенном растворе (период 32-68 суток роста тимофеевки луговой)

Содержание подвижного калия в почве в течение вегетации тимофеевки (от начала прорастания до 68 суток) снижалось в среднем в 2-19 раз в разных вариантах опыта, находясь в прямой зависимости от дозы калийного удобрения на каждой временной точке (табл. 3.20). Наиболее заметное относительное уменьшение содержания подвижного калия в почве в течение вегетации

растений отмечено в варианте с минимальной дозой удобрения ($К_{200}$). Применение этой дозы калийного удобрения в целом не способствовало существенному увеличению содержания подвижного калия в почве. Следует отметить, что доза 200 мг $К_2О$/кг почвы рекомендуется методикой постановки вегетационного опыта к применению при выращивании злаковых культур на минеральных почвах [149], однако на торфяной почве данная доза не способна удовлетворить потребности тимофеевки в поздние фазы её роста. Содержание подвижного калия в этом случае не превышало соответствующий показатель в контрольном варианте без удобрений.

Зависимость между концентрацией подвижного калия и активностью ионов водорода в почвенном растворе (усреднение для всего вегетационного периода по всем дозам), можно поделить на два интервала (рис. 3.13).

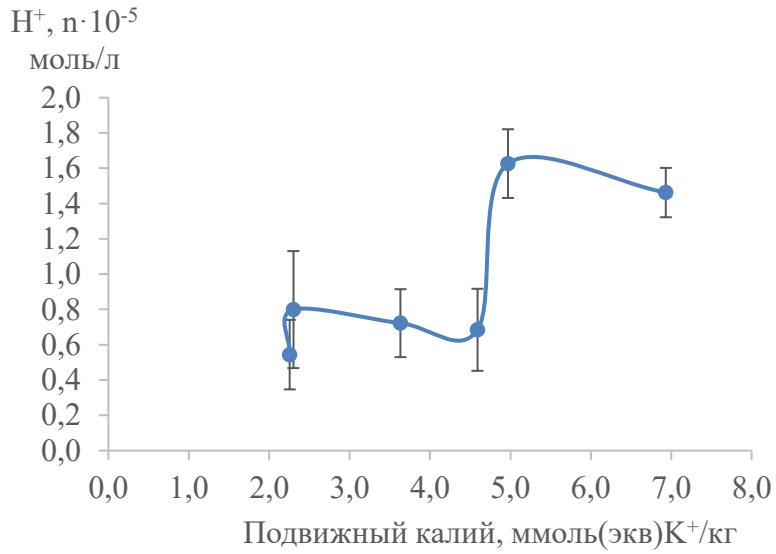


Рисунок 3.13 – Зависимость активности ионов водорода в почвенном растворе от содержания подвижного калия в почве в течение вегетационного периода тимофеевки луговой

В пределах каждого из двух интервалов содержания калия активность водорода в почвенном растворе существенно не изменялась. При концентрации подвижного калия около 4,5 ммоль(экв) $К^+$/кг почвы наблюдалось достоверное изменение активности ионов водорода в почвенном растворе в 2,4 раза. Полученная зависимость может указывать на изменение состояния твердой

фазы торфяной почвы при некотором содержании калия в почве. Однако пограничное содержание подвижного калия имеет очень широкий интервал варьирования, т.к. значения показателя были усреднены по вариантам внутри временной экспозиции, таким образом, указать достаточно точно его значение в данном случае не представляется возможным.

Однако можно указать пограничное значение активности ионов H^+ в почвенном растворе, при котором, по нашим предположениям, происходят изменения в твердой фазе почвы, – $0{,}7 \cdot 10^{-5}$ – $1{,}6 \cdot 10^{-5}$ моль/л, что соответствует значениям показателя pH_{H2O} 4,80-5,15. Согласно литературным данным [268], при снижении кислотности почвенного раствора происходит увеличение емкости гумусовых веществ, сопровождающееся отщеплением иона водорода от карбоксильной группы органического вещества. Вероятно, как раз это событие зарегистрировано в опыте.

Зависимость содержания подвижного калия в почве от массы растений хорошо описывалась степенной функцией (рис. 3.14), при этом коэффициенты корреляции между исследуемыми показателями, а также модуль показателя степени функции уменьшались при увеличении дозы калийного удобрения, что говорит о снижении влияния растений на содержание подвижного калия в почве (табл. 3.21). Таким образом, во всех вариантах опыта, кроме варианта с максимальной дозой калийного удобрения, количество подвижного калия в почве зависело от массы растений, которые активно поглощали его из почвы.

В связи с тем, что в торфяной низинной почве в сравнительно больших концентрациях содержится кальций, ее твердую фазу нельзя в полной мере сравнивать с искусственным ионообменником в Н-форме. Количество CaO достигает 36-60% от массы чистой золы [126, 128]. Верхний предел содержания Ca в низинных нормальнозольных торфах составляет приблизительно 5-6%, для сравнения, валовое содержание Ca в литосфере составляет 2,96% [174]. Преобладающая часть этого элемента в торфяной низинной почве находится в виде обменного катиона.

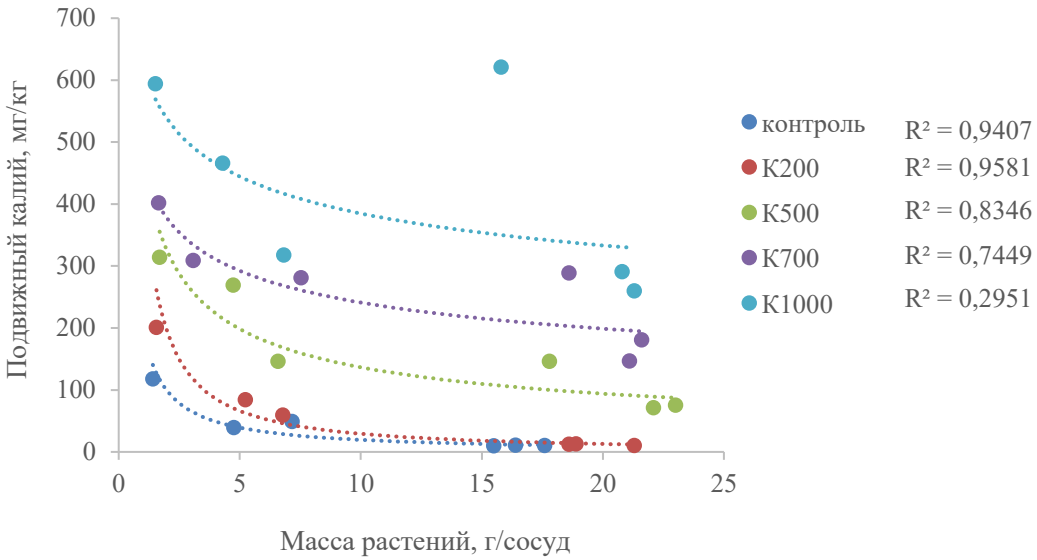


Рисунок 3.14 – Зависимость содержания подвижного калия в почве от массы тимофеевки в течение вегетационного периода на разных дозах калийного удобрения (степенная функция)

Таблица 3.21 – Взаимосвязь массы растений тимофеевки (x) и содержания подвижного калия (y) при увеличении дозы калийного удобрения

Варианты	Функция	R
Контроль	$y = 199x^{-1,01}$	-0,970
K_{200}	$y = 441x^{-1,18}$	-0,979
K_{500}	$y = 472x^{-0,538}$	-0,915
K_{750}	$y = 457x^{-0,278}$	-0,863
K_{1000}	$y = 621x^{-0,208}$	-0,543

Поглощенный кальций прочнее удерживается в ППК торфяных почв, чем калий. Некоторое количество кальция в торфяной почве представлено необменной формой. Например, в почвах олиготрофных (верховых) болот наблюдалось необменное поглощение ионов кальция до 23 % от сорбированного количества [223]. Это связывают со способностью ионов Ca^{2+} блокировать реакционноспособные группы (-COOH, -OH) в молекулах органического вещества торфа за счет образования прочных комплексных связей с другими близкорасположенными группами и последующего агрегирования

компонентов торфа. При увеличении концентрации калия в торфяной низинной почве эффективность обмена ионов K^+ и Ca^{2+} на поверхности и во внутренней структуре набухающего органического ассоциата усиливается, что может снижать агрегированность компонентов торфа, следовательно, изменение концентрации обменного Ca^{2+} в почве может дать дополнительное обоснование явлениям, наблюдаемым в системе торфяная низинная почва-растения тимофеевки.

Усредненные по всем временным точкам данные опыта показали, что содержание обменного кальция в почве положительно коррелировало с дозой калийного удобрения, коэффициент корреляции между этими показателями был высоким (r = 0,92). То есть калий вытеснял кальций из почвенно-поглощающего комплекса на каждой временной точке. Наиболее тесная достоверная положительная корреляционная связь между содержанием обменного кальция и дозой калийного удобрения отмечена на 68 сутки роста тимофеевки, по-видимому, в этот период растения в связи с остановкой в росте уже влияли не так активно, как раньше, на массовые потоки калия и кальция в системе твердая фаза почвы-почвенный раствор.

В течение роста тимофеевки содержание обменного кальция в почве снижалось (табл. 3.19). В среднем по вариантам на 68 сутки вегетации тимофеевки содержание обменного Ca в почве было в 5 раз меньше, чем на 18 сутки. Наиболее интенсивное снижение концентрации элемента во времени наблюдалось в контрольном варианте (в 9 раз), внесение калийного удобрения нивелировало этот эффект. Так, на фоне минимальной дозы калийного удобрения K_{200} содержание обменного кальция в почве снизилось за период онтогенеза растений только в 6 раз, при внесении K_{500} – в 4 раза, K_{700} – в 3,5 раза, K_{1000} – в 3,2 раза. С чем связано снижение содержания обменного кальция во времени? Результаты регрессионного и корреляционного анализов показали, что концентрация обменного кальция в почве была тесно связана с массой растений, а также с содержанием подвижного калия в почве (табл. 3.22).

Снижение содержания обменного кальция в почве при возрастании массы тимофеевки в течение вегетационного периода, вероятно, связано с увеличением выноса этого элемента растениями из почвы. Наилучшим образом связь этих параметров описала степенная функция, характеризуемая наиболее высокими коэффициентами корреляции по сравнению с другими математическими функциями, которые оставались высокими на всех дозах калийного удобрения (табл. 3.22). На некоторое ослабление взаимосвязи между массой растений и обменным кальцием при увеличении дозы калия указывает снижение значения показателя степени функции. Однако, в целом, связь между исследуемыми показателями оставалась стабильно высокой.

Тесную связь между концентрацией водорода в почвенном растворе и содержанием обменного кальция в почве в вегетационном периоде во всех вариантах опыта хорошо описала полиномиальная функция (рис. 3.15А).

Усредненные по вариантам опыта внутри каждой временной экспозиции значения активности водорода в почвенном растворе с учетом содержания обменного кальция в почве приведены на рис. 3.15 Б. Ориентируясь на пределы доверительных интервалов исследуемых показателей, можно отметить, что показатель активности ионов водорода существенно уменьшился в 2 раза после достижения обменным кальцием содержания 3,82±0,60 ммоль(экв)/кг почвы. Отмеченное явление аналогично неравномерному изменению активности ионов водорода в почвенном растворе на фоне уменьшения содержания подвижного калия (рис. 3.13). Таким образом, достоверное изменение активности водорода в почвенном растворе происходило при сопоставимых значениях эквивалентных концентраций обменных катионов (K^+ и Ca^{2+}) в почве с учетом того, что содержание подвижного калия в почве испытывает очень сильные колебания по вариантам на каждой временной точке.

Таблица 3.22 – Корреляционная зависимость содержания обменного Са в почве от массы растений тимофеевки луговой и содержания подвижного калия в почве на разных дозах калийного удобрения в течение роста тимофеевки

Варианты	Масса растений				Подвижный калий			
	Вид функции							
	Линейная	Экспоненциальная	Степенная		Линейная	Экспоненциальная		Степенная
	R	R	R	m^*	R	R	$C_{K(1/2)}$	R
Контроль	-0,758	-0,848	-0,981	-0,704	0,938	0,975	62	0,893
K_{200}	-0,666	-0,748	-0,958	-0,658	0,944	0,992	71	0,864
K_{500}	-0,645	-0,711	-0,931	-0,571	0,788	0,862	118	0,778
K_{750}	-0,640	-0,684	-0,856	-0,477	0,757	0,879	128	0,757
K_{1000}	-0,668	-0,672	-0,933	-0,489	0,573	0,563	315	0,573

m^*– показатель степени функции, $C_{K(1/2)}$ - содержание подвижного калия в почве, при котором содержание обменного кальция повышается в 2 раза.

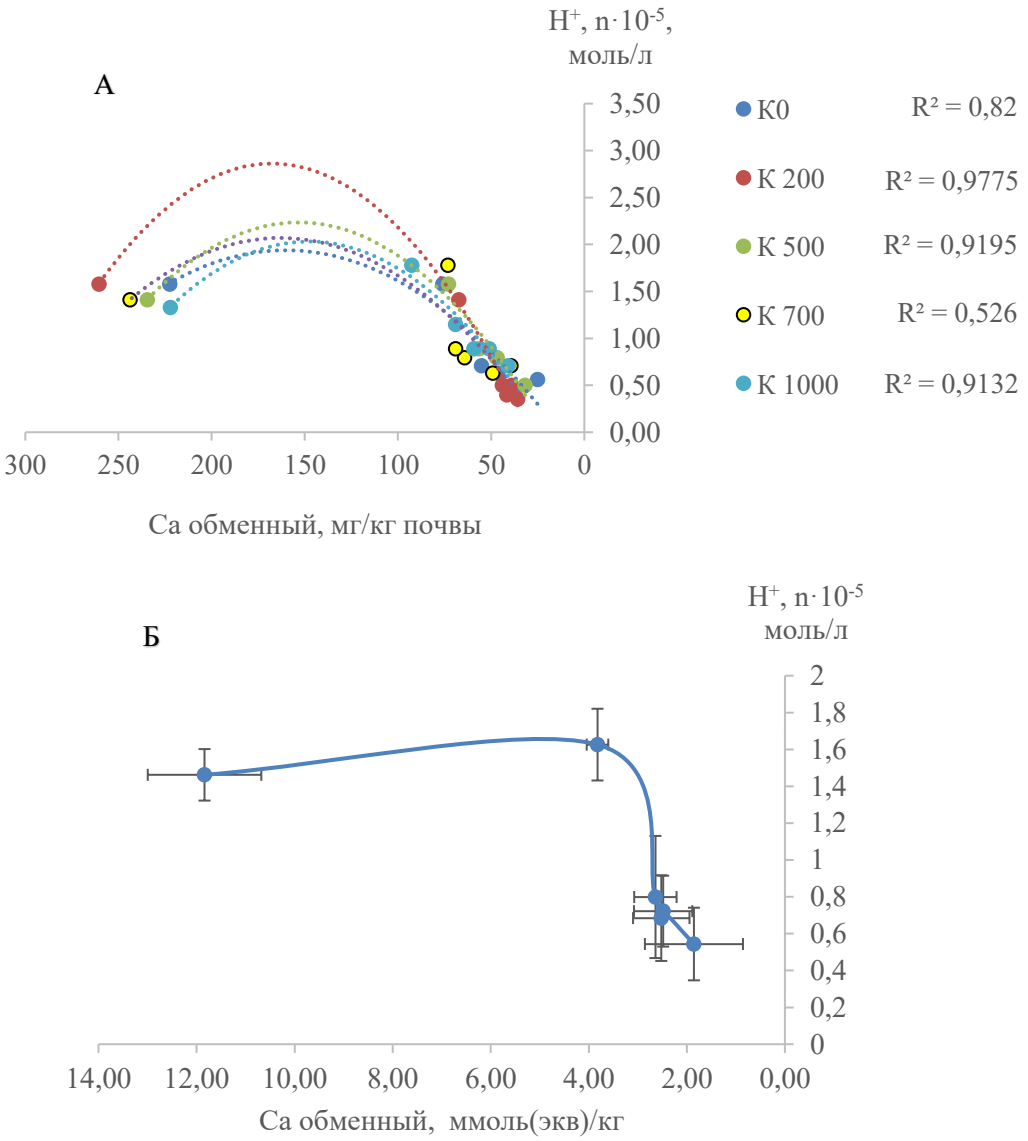


Рисунок 3.15 – Взаимосвязь между концентрацией водорода в почвенном растворе и содержанием обменного кальция в почве в течение периода вегетации тимофеевки луговой:

А - по вариантам (полиномиальная функция), Б -усредненные данные (по оси абсцисс значения содержания кальция представлены в порядке вариационного ряда)

Как было отмечено ранее, снижение содержания подвижного калия в почве в течение вегетационного периода сопровождалось уменьшением содержания обменного кальция (рис. 3.16). Расположив в системе координат в порядке вариационного ряда показания подвижного калия, усредненные по вариантам внутри каждой временной экспозиции, и соответствующие им

значения обменного кальция, мы получили полиномиальную зависимость содержания обменного кальция от содержания подвижного калия с высоким коэффициентом детерминации данных. Экстремум этой функции соответствует точке с координатами (K^+; Ca^{2+}) = (3,21; 1,73). Однако достоверно содержание обменного Ca увеличилось при возрастании концентрации подвижного K в почве более 5 ммоль(экв) K^+/кг почвы. Следует отметить, что активность ионов водорода в почвенном растворе также достоверно изменялась при сопоставимом содержании подвижного калия в торфяной почве.

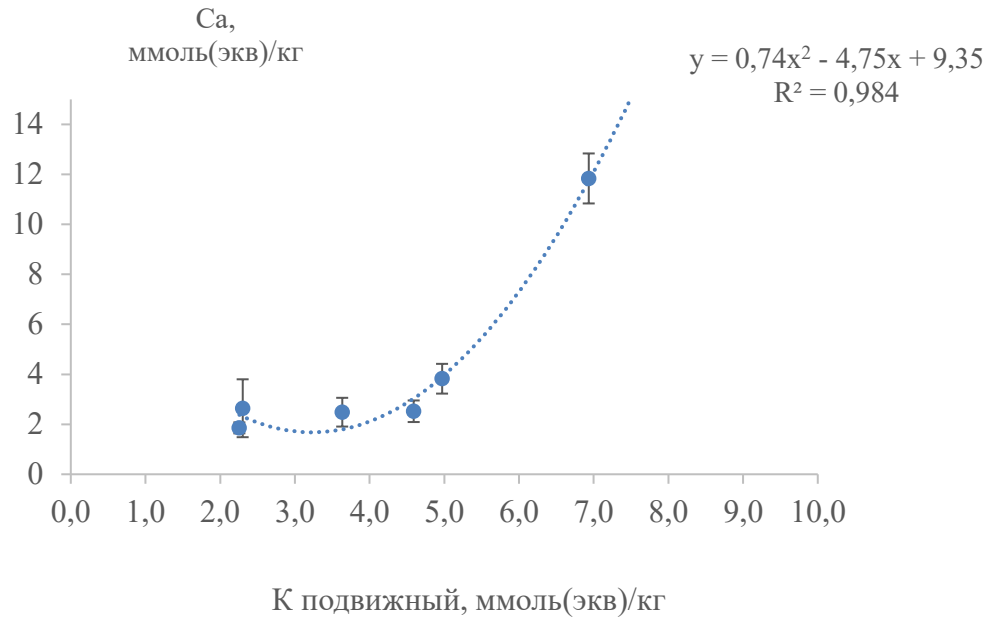


Рисунок 3.16 – Зависимость между содержанием обменного кальция и подвижного калия в почве в течение периода вегетации тимофеевки

(по оси абсцисс значения содержания калия представлены в порядке вариационного ряда, количество значений соответствует количеству временных экспозиций, расположение значений не имеет привязки ко времени отбора почвенных проб)

Из отношения концентраций обменного кальция и подвижного калия в почве, выраженных в ммоль(экв)/кг почвы, был рассчитан показатель Ca/K-отношения (табл. 3.19). Отношение Ca/K, полученное в контрольном варианте

данного опыта на торфяной почве, было примерно в 1,5-2 раза меньше значений, приводимых в литературе для минеральных почв [334].

В каждом варианте было вычислено среднее для всех временных экспозиций отношение Ca/K, оно изменялось обратно пропорционально дозе калийного удобрения (r = -0,926), эта линейная зависимость существенна на уровне вероятности 0,95 (табл. 3.23).

На каждой временной экспозиции наблюдалось резкое снижение отношения Ca/K при увеличении дозы калийного удобрения до 500 мг K_2O/кг почвы или при возрастании содержания подвижного калия до 100-300 мг K_2O/кг почвы (рис. 3.17).

Таблица 3.23 – Коэффициенты корреляции прямолинейной зависимости отношения Ca/K в почве от показателей системы почва-растение

Показатели системы почва-растение	Период роста тимофеевки, сутки						По средним данным
	18	26	32	45	52	68	
Доза KCl	-0,959	-0,848	-0,950	-0,900	-0,908	-0,845	-0,926
Обменный Ca	0,034	-0,233	-0,587	-0,049	-0,159	-0,796	-0,840
Подвижный K	-0,925	-0,821	-0,898	-0,717	-0,779	-0,841	-0,857
pH_{H2O}	-0,927	0,428	0,772	0,398	0,852	0,968	-
Снижение соотношения Ca/K от варианта 1 к варианту 5, разы	5,0	9,7	5,9	58,4	25,6	8,8	13,2

Зависимость отношения Ca/K в почве от дозы удобрения на всех экспозициях также можно описать экспоненциальной функцией. На рис. 3.18 приведена зависимость усредненного по вариантам за весь период вегетации растений отношения Ca/K от дозы хлористого калия.

При увеличении дозы калия на 231 мг K_2O/кг почвы (6 ммоль(экв)K^+/кг) происходило снижение Ca/K отношения в 2 раза. Достоверное снижение этого показателя в 5,7 раза относительно контроля отмечено с дозы 500 мг K_2O/кг.

Содержание подвижного калия в этом варианте зарегистрировано в интервале 3,62-9,04 ммоль(экв)$К^+$/кг почвы (табл. 3.19), значение Ca/K-отношения составило 1,12 (рис. 3.18).

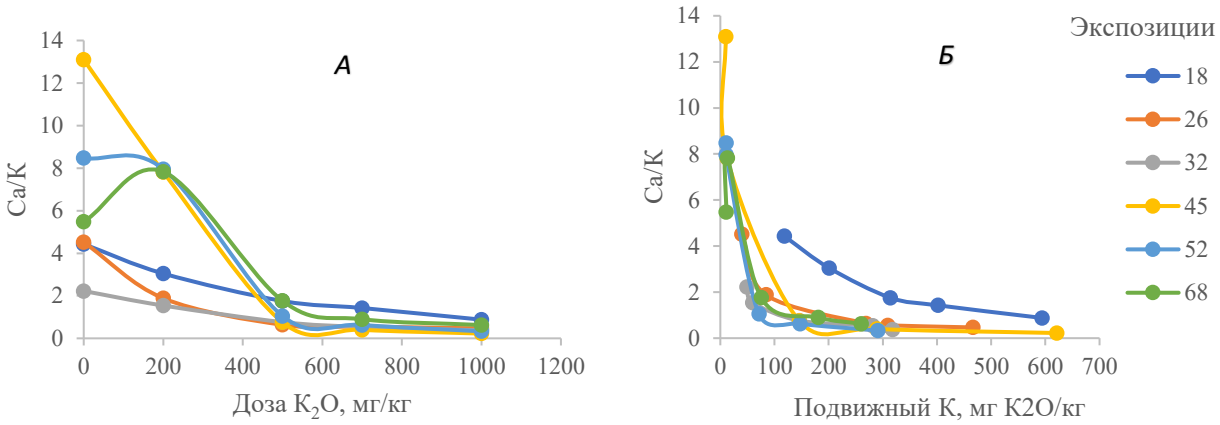


Рисунок 3.17 – Зависимость Ca/K отношения от содержания калия в почве на разных временных экспозициях периода вегетации тимофеевки луговой:

А – зависимость от дозы калийного удобрения, Б – зависимость от содержания подвижного калия в почве

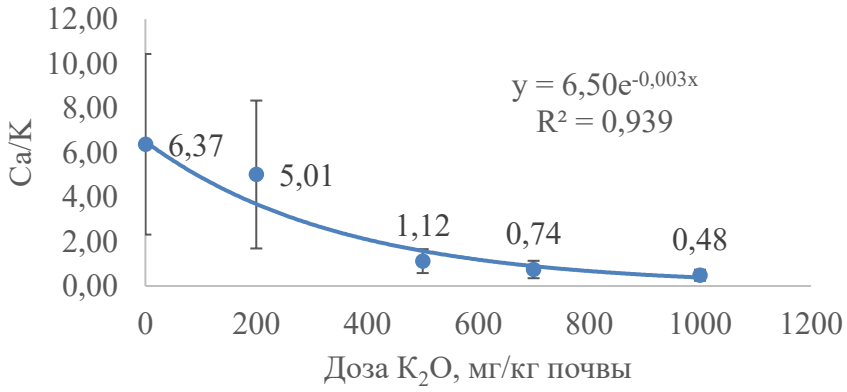


Рисунок 3.18 – Изменение отношения концентраций обменного Ca и подвижного K в почве при увеличении дозы калийного удобрения (усредненные данные за период вегетации)

При внесении калийных удобрений в разных дозах, а также в разные периоды роста тимофеевки содержание подвижного калия в почве испытывало значительные колебания, в связи с этим весь набор данных, полученных во всех вариантах опыта и на всех экспозициях был объединен в одну выборку с целью проследить взаимосвязь между подвижным калием и Ca/K-отношением (рис. 3.19). Наиболее достоверно эту взаимосвязь описала степенная функция.

При исследовании изменения Ca/K-отношения в динамике вегетационного периода отмечено, что его максимальные значения пришлись на контрольный вариант опыта (рис. 3.20).В среднем по временным экспозициям величина Ca/K отношения в этом варианте составила 6,37±4,06, что в 13 раз выше, чем среднее значение исследуемого отношения в варианте с внесением калия хлористого в дозе 1000 мг K_2O/кг почвы. В вариантах с высокими дозами калийного удобрения в период 45-52 суток роста тимофеевки отмеченные значения Ca/K-отношения в 58 раз меньше, чем в контрольном варианте без удобрений (табл. 3.19).

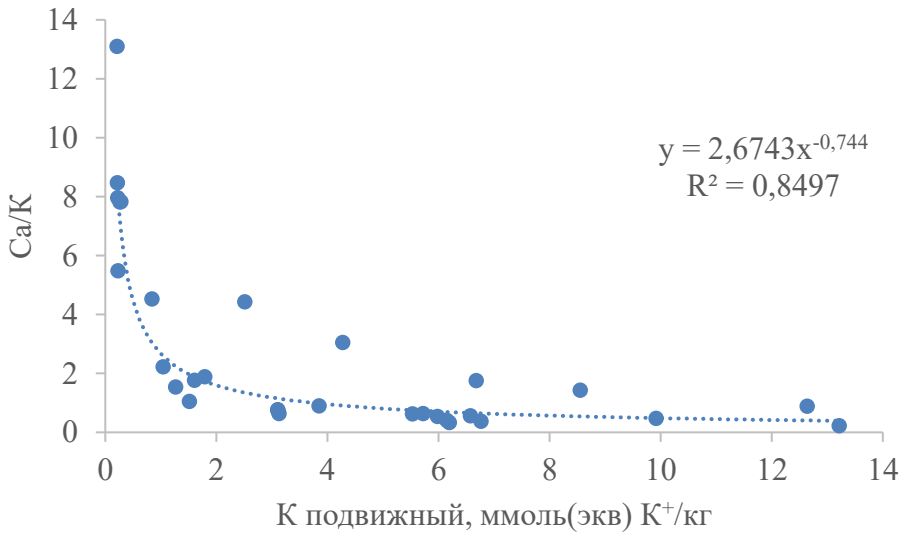


Рисунок 3.19 – Изменение Ca/K отношения при снижении содержания подвижного калия в почве в течение вегетации тимофеевки

Согласно результатам корреляционного анализа временных рядов, величина Ca/K-отношения в течение вегетационного периода была связана прямолинейной функцией с массой тимофеевки в двух первых вариантах опыта (табл. 3.24), а в вариантах с высокими дозами калийного удобрения (500-1000 мг K_2O/кг почвы) величина Ca/K отношения была достоверно связана прямолинейной связью только с содержанием обменного кальция в почве (табл. 3.24).



Рисунок 3.20 – Динамика отношения концентраций обменного Ca и подвижного K в почве в течение роста тимофеевки в вариантах с разными дозами калийного удобрения

Таблица 3.24 – Коэффициенты корреляции линейной зависимости между значениями Ca/K-отношения и показателями системы почва-растение в период роста тимофеевки

Доза K_2O мг/кг почвы	K подвижный	Ca обменный	Масса растений	pH_{H2O}
0	-0,526	-0,238	0,641	0,319
200	-0,651	-0,366	0,932	0,692
500	0,029	0,583	0,129	-0,128
700	0,431	0,909	-0,365	-0,463
1000	0,127	0,864	-0,439	-0,543

Для характеристики зависимости Ca/K отношения от показателей системы почва-растение подбирались математические функции с наиболее

высокими коэффициентами аппроксимации данных. Во всех случаях была выявлена одна и та же закономерность: динамика Ca/K-отношения в торфяной почве в контроле и в варианте с наименьшей дозой калийного удобрения (200 мг K_2O/кг почвы) имела общие черты. Внесение калийного удобрения в дозах выше 200 мг K_2O/кг существенно изменило картину совместного распределения калия и кальция в почве в процессе роста тимофеевки.

Для описания зависимости Ca/K-отношения от массы растений была применена полиномиальная функция (рис. 3.21). В этом случае коэффициенты аппроксимации данных выше, чем для прямолинейной зависимости. Согласно полученным данным, связь между массой тимофеевки и соотношением Ca/K в динамике оставалась тесной на всех дозах калийного удобрения. По-видимому, растения выносили доступный калий из почвы быстрее, чем кальций, в связи с чем Ca/K отношение возрастало, начиная с некоторой массы тимофеевки.

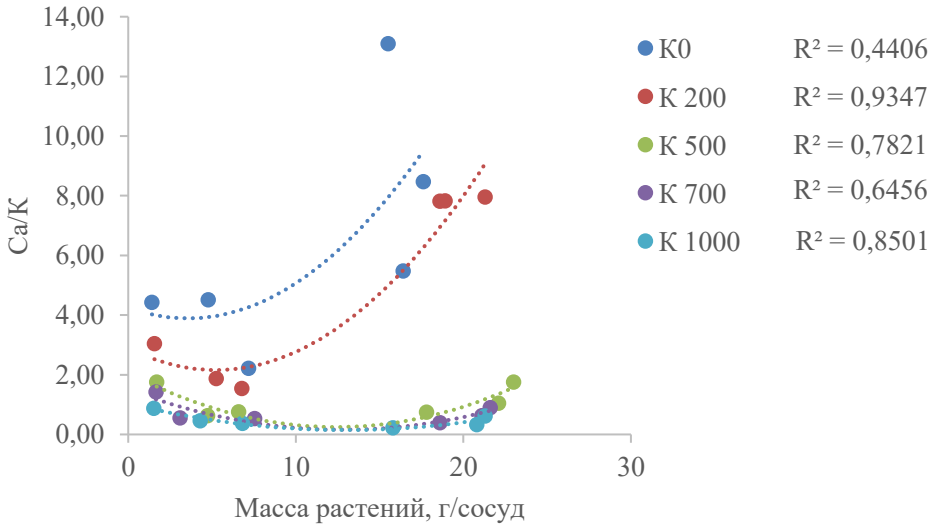


Рисунок 3.21 – Зависимость Ca/K отношения от массы растений (полиномиальная)

В течение роста и развития тимофеевки связь Ca/K-отношения с содержанием обменного кальция в почве была слабая в контроле и на наименьших дозах калийного удобрения (рис. 3.22). Существенная прямая корреляционная

связь между этими показателями была отмечена при внесении в торфяную почву калийной соли в дозах 700-1000 мг K_2O/кг почвы, что хорошо согласуется с данными прямолинейной зависимости (табл. 3.24).

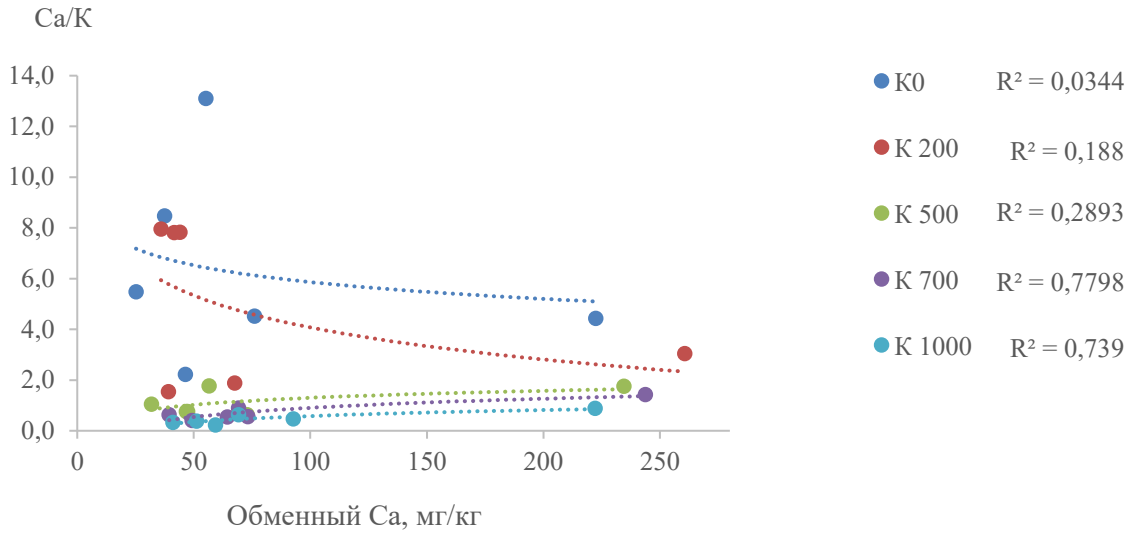


Рисунок 3.22 – Зависимость Ca/K отношения от содержания обменного кальция в почве (логарифмическая)

Таким образом, доза калийного удобрения 500 мг K_2O/кг (11 ммоль(экв)K^+/кг почвы) снова оказалась пограничной при рассмотрении взаимодействия ионов K^+-Ca^{2+} в системе торфяная почва-растение.

В зависимости от величины Ca/K отношения наблюдалось волнообразное изменение активности ионов водорода в почвенном растворе (рис. 3.23). При низком уровне соотношения концентрации металлов от 1 до 3,3 единиц, достигнутом в результате внесения наиболее низких доз калийного удобрения, в почве наблюдалось существенное увеличение содержания водорода в почвенном растворе над контролем.

Следует отметить, что изменение состояния твердой фазы наиболее выражено при внесении в торфяную почву хлористого калия в дозах около 500 мг K_2O/кг и содержании подвижного калия 3-5 ммоль(экв)/кг почвы, но, по-видимому, может развиваться в более широком интервале концентраций макроэлемента в почве.

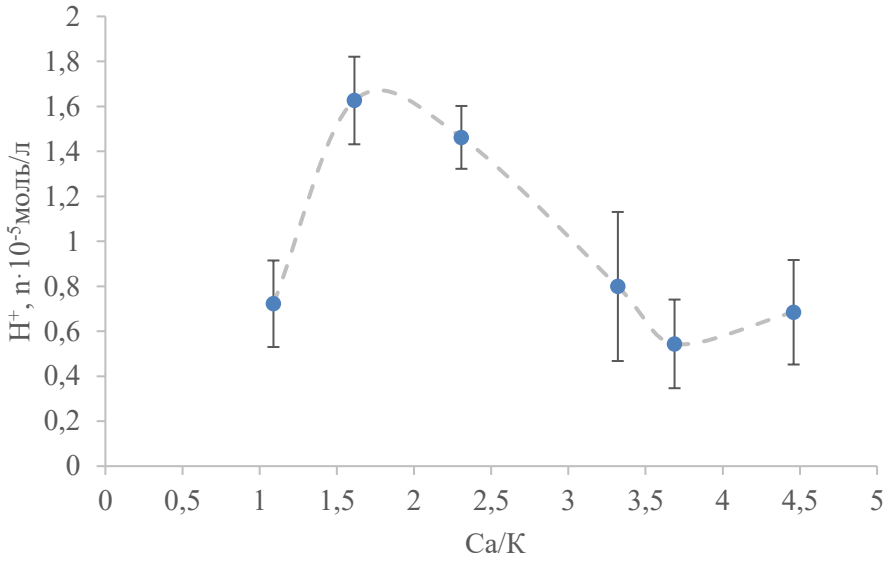


Рисунок 3.23 – Изменение активности водорода в почвенном растворе при увеличении Ca/K отношения (значения содержания Ca/K отношения представлены в порядке вариационного ряда)

Сопряженный анализ результатов эксперимента по выращиванию тимофеевки на торфяной низинной почве в условиях увеличения дозы калия хлористого и результатов лабораторного опыта, поставленного по подобной схеме, но без выращивания растений, показал, во-первых, что под действием калия снижалась актуальная кислотность почвы, не занятой растениями, вероятно, в результате увеличения емкости катионного обмена твердой фазы почвы. Во-вторых, в опыте с растениями актуальная кислотность почвы повышалась при возрастании дозы калия, но снижалась при увеличении массы тимофеевки луговой.

Концентрация подвижного калия прямопропорционально зависела от дозы калийного удобрения. Увеличение содержания подвижного калия до уровня 3-5 ммоль(экв)$К^+$/кг почвы вызвало достоверное скачкообразное возрастание концентраций обменного кальция в почве и ионов водорода в почвенном растворе. Отношение содержания обменного кальция и подвижного калия в почве экспоненциально снижалось при увеличении дозы калийного удобрения.

Можно предположить, что при внесении калийного удобрения в торфяную низинную почву структура твердой фазы изменяется за счет обмена катионов Ca^{2+} на катионы K^{+}на поверхности ППК и внутри почвенного каркаса. Обмен катионов в твердой фазе органогенной почвы, по-видимому, сопровождается усилением электроотрицательных свойств амфифильных молекул органического вещества, нарушением комплексных и водородных связей, изменением пространственного расположения молекул, что провоцирует заметное повышение концентрации ионов Ca^{+} и H^{+} в почвенном растворе.

3.4.2 Накопление ^{134}Cs тимофеевкой из торфяной низинной почвы

Активность ^{134}Cs в тимофеевке луговой приведена в приложении 3. Для расчета коэффициентов накопления (КН) радионуклида в растениях была определена его активность в почве каждого сосуда (приложение 3). При увеличении дозы хлористого калия КН ^{134}Cs в тимофеевке снижались, по средним данным – в 14,5 раза (табл. 3.25).

Эффективность удобрения возрастала в процессе роста и развития растений. Если на 18 сутки от появления всходов различия по КН радиоцезия между контролем и вариантами с наибольшими дозами калийного удобрения ($K_{700\text{-}1000}$) составляли 10,5 раза, то на 68 сутки – 35 раз.

Корреляционный анализ не показал, существенной корреляционной связи КН ^{134}Cs ни с дозой калийного удобрения, ни с содержанием подвижного калия в почве на уровне вероятности 0,95 (табл. 3.26). Можно отметить только тенденцию этой зависимости.

Существенная корреляционная связь на том же уровне вероятности отмечена между КН ^{134}Cs и массой растений. Эффект биологического разведения радиоцезия достоверно отмечен к концу наблюдаемого периода роста тимофеевки (с 52 суток) и по средним данным.

Таблица 3.25 – Динамика коэффициентов накопления (КН)^{134}Cs тимофеевкой при увеличении дозы калийного удобрения

Доза K_2O мг/кг почвы **(D)**	Период роста тимофеевки, сутки						Среднее значение ± стандартное отклонение
	18	26	32	45	52	68	
0	2,74	1,80	2,84	6,91	4,97	9,39	4,78±2,92
200	0,40	0,87	0,46	2,93	1,46	3,05	1,53±1,19
500	0,25	0,39	0,32	0,45	0,23	0,77	0,40±0,20
700	0,24	0,35	0,41	0,37	0,26	0,27	0,32±0,07
1000	0,26	0,31	0,42	0,35	0,31	0,32	0,33±0,05

Таблица 3.26 – Коэффициенты корреляции между КН ^{134}Cs тимофеевкой луговой и показателями системы почва-растение при увеличении дозы калийного удобрения в разные периоды роста тимофеевки

Функция*	Период роста тимофеевки, сутки						По средним данным
	18	26	32	45	52	68	
КН=f(D)*	-0,709	-0,860	-0,681	-0,855	-0,797	-0,833	-0,813
КН=f(М)	-0,804	0,449	0,302	-0,465	-0,935	-0,907	-0,904
КН=f(К)	-0,658	-0,834	-0,549	-0,648	-0,579	-0,683	-0,693
КН=f(Ca^{2+})	-0,453	-0,252	-0,205	0,101	0,024	-0,947	-0,786
КН=f(Ca/K)	0,858	1,000	0,828	0,982	0,816	0,634	0,892
КН=f(H^+)	0,628	-0,472	-0,351	-0,269	-0,520	-0,714	-0,477

*- D – доза хлористого калия, М – масса растений, К – подвижный калий в почве, Ca – обменный кальций в почве, H^+ - концентрация ионов водорода в водной вытяжке из почвы; коэффициент корреляции достоверен, если равен или превышает 0,878 на уровне вероятности 0,95, объем выборки n = 5.

Тесная прямо пропорциональная зависимость сложилась в основном между величиной Ca/K-отношения и КН ^{134}Cs, корреляционная связь между этими показателями была существенной на нескольких временных точках роста тимофеевки и в средним за весь период наблюдений. На 68 сутки периода наблюдений за тимофеевкой КН цезия-134 был связан обратной линейной корреляционной связью с содержанием обменного кальция в почве.

Таким образом, увеличение Ca/K-отношения в почве приводит к повышению доступности радиоцезия растениям.

Связь между КН ^{134}Cs и величиной отношения содержания обменного Ca и подвижного K в почве хорошо описывается экспоненциальной функцией (R = 0,970) (рис. 3.24). Согласно представленным данным, увеличение Ca/K-отношения в торфяной низинной почве на 1,6 единицы сопровождается возрастанием КН Cs-134 в тимофеевке в 2 раза. Таким образом, результатом химической мелиорации торфяных почв, недостаточно обеспеченных калием, может быть увеличение коэффициента накопления радиоцезия растениями.

В динамике роста тимофеевки луговой можно отметить тенденцию прямолинейной связи между величиной КН радиоцезия в травах каждого варианта и активностью ионов водорода в почвенном растворе (табл. 3.27), что хорошо согласуется с известными выводами об увеличении подвижности радиоактивного цезия в почве при возрастании её кислотности [249].

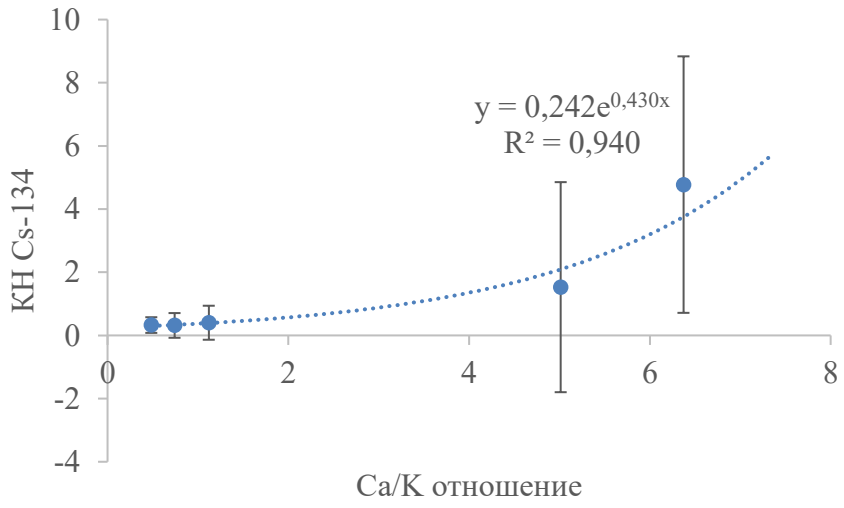


Рисунок 3.24 – Взаимосвязь между коэффициентом накопления радиоцезия растениями и Ca/K-отношением в торфяной низинной почве

Накопление ^{134}Cs растениями на малых дозах калийного удобрения до 500 мг K_2O/кг почвы было существенно больше, несмотря на временные отклонения, это хорошо видно при усреднении показателей 1/КН ^{134}Cs по всем временным точкам внутри каждого варианта (рис. 3.25).

Таблица 3.27 – Коэффициенты корреляции между КН ^{134}Cs травами и показателями системы почва-растение в динамике вегетационного периода тимофеевки

Доза K_2O мг/кг почвы	M	K^+	H^+	Ca^{2+}	Ca/K
0	-0,229*	-0,171	0,513	-0,144	-0,123
200	-0,205	-0,034	0,422	-0,203	-0,290
500	-0,367	0,446	0,692	-0,083	-0,431
700	-0,489	0,220	0,785	-0,122	-0,265
1000	-0,422	0,120	0,823	0,009	-0,050

*коэффициент корреляции достоверен, если равен или превышает 0,878 на уровне вероятности 0,95 для числа степеней свободы n=4.

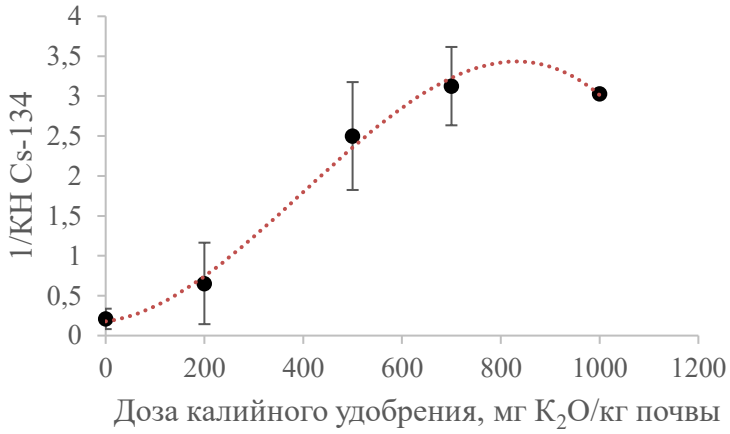


Рисунок 3.25 – Зависимость обратной величины коэффициента накопления ^{134}Cs тимофеевкой луговой из торфяной низинной почвы от дозы хлористого калия (данные усреднены по временным точкам внутри каждого варианта)

Обратный коэффициент накопления радионуклида растениями (1/КН) на малых сроках роста тимофеевки (до 32 суток) прямолинейно возрастал при увеличении дозы К-удобрения, в более поздний период роста растений наблюдался излом прямолинейной функции (приложение 4), отмеченный нами во всех предыдущих экспериментах на торфяной низинной почве, однако в данном опыте было недостаточно экспериментальных точек для установления точного положения излома на функциональной зависимости. При очень больших дозах калийного удобрения наблюдалось снижение величины $1/КН_{Cs}$, что

указывает на возможность возрастания КН радиоактивного цезия в растениях при применении калийного удобрения в высоких дозах. В рамках данного эксперимента диапазон таких доз начинается с величины 600 мг K_2O/кг почвы.

3.5 Изменение физико-химических свойств торфяной низинной почвы, распределения в ней ^{137}Cs и Cd и накопления их пшеницей при увеличении содержания калия в почве

(лабораторный опыт №2)

3.5.1 Радиоцезий в почве

Радиоцезий и калий поглощаются торфяными почвами в основном по типу физико-химической сорбции. Обменная емкость твердой фазы органогенной почвы велика, в 16-34 раза больше, чем в дерново-подзолистых суглинистых почвах и в 20-50 раз выше, чем в песчаных. Однако жидкая фаза почвы является преобладающей ее частью и даже для мелиорированных торфяных почв она составляет 60-80% объема [221, 322]. Кроме того, прочность связи одновалентных катионов с органическим веществом значительно меньше, чем с минеральным веществом. Таким образом, в торфяной почве наблюдается неустойчивое ионообменное равновесие, которое является причиной значительных колебаний концентраций катионов в почвенном растворе при изменяющихся условиях окружающей среды.

Органическое вещество твердой фазы торфяных почв в среднем на 50% состоит из гуминовых веществ [126]. Гуминовые вещества относят к системам с неупорядоченными связями элементов [331], к системам с отсутствием какой-либо определенной более или менее жесткой организации, и их элементы под влиянием тех или иных факторов свободно изменяют свои отношения друг с другом, т.е. они не закреплены какими-либо постоянными и фиксированными связями. Таким образом, гуминовые вещества можно рассматривать как системы вероятностных ограничений.

Общепризнанной точкой зрения является тот факт, что макромолекулы гуминовых кислот имеют ароматическое ядро и периферическую алифатическую часть с функциональными группами. В свою очередь, эти молекулы ассоциируются в надмолекулярные сфероидные образования, имеющие гидрофобное ядро и гидрофильную периферическую часть [121, 292, 294, 495].

Увеличение ионной силы раствора, содержащего гумусовые кислоты, способствует возрастанию их агрегации [450]. Исследованиями Ю.А. Кокотова [182] показано, что карбоксильные иониты набухают при введении их в соприкосновение с солевыми растворами щелочных элементов. При этом степень набухания солевых форм карбоксильного ионита минимальна для Li^+-формы и максимальна для Cs^+- или K^+-форм.

В лабораторном эксперименте, как и в большинстве представленных в этой работе опытов, в качестве соли-электролита выступала калийная соль (KCl), доза которой постепенно возрастала в 24 раза, что оказало серьезное влияние на состояние твердой фазы торфяной низинной почвы, её водоудерживающую способность.

Калий хлористый был внесен в торфяную почву, размещенную в сосудах объемом 250 мл, одновременно с раствором Cs-137 и уксуснокислой соли Cd. В течение 7 месяцев почва компостировалась при нормальной влажности и температуре воздуха 18-20°С. По истечении этого срока через почву пропустили дистиллированную воду в количестве близком к годовой норме осадков, для этого понадобилось 40 суток ежедневного полива.

Фильтрат сохраняли и накапливали для определения его общего объема (приложение 5). В полученном фильтрате определили сухой остаток, прокаленный остаток, количество органического вещества, активность Cs-137, содержание Cd. По окончании пропускания воды через почву в сосуды была посеяна яровая пшеница сорта Сударыня.

Среднее по опыту значение объема фильтрата составило 372±65 мг (приложение 5). Объем фильтрата, в указанном доверительном интервале

соответствовал примерно 30% от общего объема поливной воды. Изменение водоудерживающей способности почвы при увеличении дозы калийного удобрения хорошо описывалось полиномиальной функцией (рис. 3.26А) с экстремумом, соответствующим дозе калийной соли 292 мг K_2O/кг почвы. При увеличении дозы калийной соли более 292 мг K_2O/кг почвы её водоудерживающая способность возрастала.

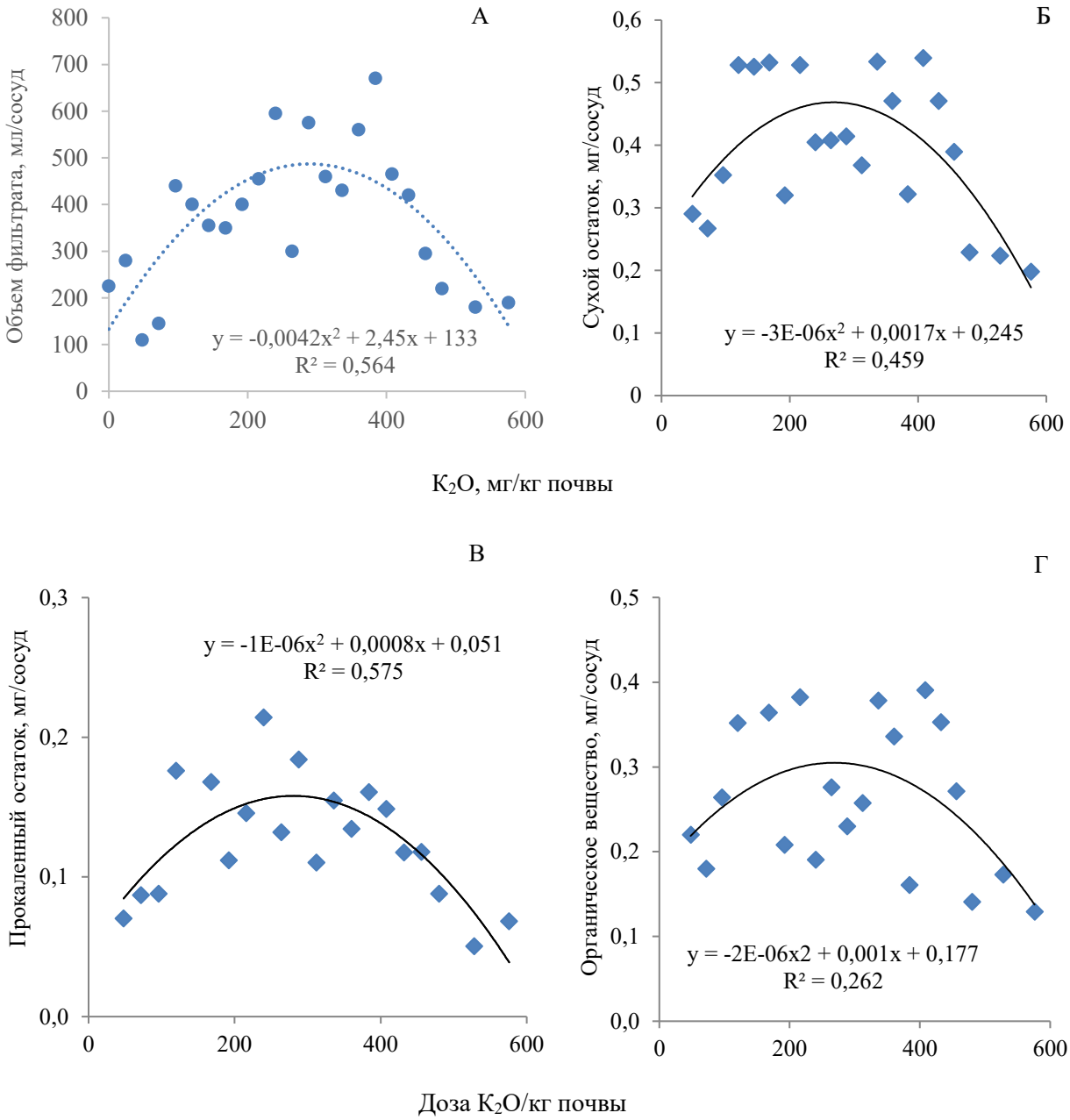


Рисунок 3.26 – Изменение свойств водного фильтрата из торфяной низинной почвы при увеличении дозы калийной соли:

А – объем вытяжки, Б – вынос сухого вещества из почвы, В – вынос минерального вещества (прокаленный остаток), Г – вынос органического вещества из почвы

Согласно литературным данным [68], в исследованиях, проведенных на синтетическом ионообменнике (гидрофильный синтетический гель сшитого поливинилового спирта), при увеличении концентрации внешнего раствора снижается количество воды, сорбированной ионообменником, а также уменьшается расстояние между его полимерными цепями, что способствует возрастанию числа разного рода координационных связей между ними, в основном – водородных. Подобные процессы трансформации твердой фазы торфяной почвы, по-видимому, протекали на первом интервале доз калийного удобрения в нашем лабораторном опыте. На этом этапе количество лизиметрических вод увеличивалось при возрастании концентрации калия в почве и ионной силы почвенного раствора. По-видимому, это явилось результатом снижения количества воды внутри твердой фазы органогенной почвы и степени её набухания.

Твердая фаза торфяной почвы – это система неустойчивого физико-химического равновесия молекул органического вещества, ассоциированных в надмолекулярные образования, супрамолекулярные комплексы. Торфяная низинная почва содержит значительное количество катионов Ca^{2+} [126], замена которых на ионы K^{+} снаружи, а затем и внутри каркаса твердой фазы органогенной почвы постепенно, по-видимому, приводит к увеличению нескомпенсированного заряда макромолекул органического вещества. Эти выводы вполне согласуются с результатами исследований, проведенных на искусственных полимерах [4]. Расширение диффузного слоя органических коллоидов и их электрического дзета-потенциала может способствовать отталкиванию ассоциированных мицелл, уменьшению их связности, изменению расстояния между органическими компонентами твердой фазы, высвобождению ранее недоступных для ионообменных процессов функциональных групп, и, в итоге, к увеличению емкости твердой фазы торфяной почвы. Сформированная таким путем структура твердой фазы на втором интервале доз калийной соли

в нашем опыте удерживала воду тем больше, чем больше калия поступало в систему твердая фаза почвы-почвенный раствор. Почва набухала.

Вероятно, это связано не только с катионным обменом Ca^{2+}–K^{+}, но и с разрывом слабых водородных химических связей между молекулами органических веществ, составляющих твердую фазу почвы, следовательно, изменением конфигурации каркаса твердой фазы органогенной почвы.

Эти теоретические предположения хорошо согласуются с результатами исследований, проведенных на волокнистых и зернистых искусственных карбоксильных ионитах [278], показавших зависимость поглощенной ионитом воды от природы противоиона в солевом растворе. Набухание за счет гидратации ионнобменников, по данным тех же авторов, уменьшается в ряду солевых растворов: $Na^{+} > Mg^{2+} > Ca^{2+}$. Натриевая форма искусственного карбоксильного волокнистого сорбента была сильнее ионизирована, чем другие. Калий и натрий – щелочные металлы, обладающие близкими химическими свойствами, поэтому его деятельность в системе твердая фаза ионообменника – раствор подобна действию натрия.

Таким образом, внесение калийной соли выступает как фактор, вызывающий снижение устойчивости ионообменного равновесия в торфяной низинной почве, и может быть причиной изменения водоудерживающей способности её твердой фазы и изменения других процессов, связанных с подвижностью химических элементов в почвенной среде.

В составе фильтрующихся сквозь почву вод при увеличении содержания в ней калия изменялась масса сухого вещества (сухой остаток), масса минеральных (прокаленный остаток) и органических веществ, содержание которых найдено по разности между сухим и прокаленным остатком (рис. 3.26 Б, В, Г). Наиболее точно эту взаимосвязь описала полиномиальная функция (по отношению к другим функциям, предлагаемым программой Excel). Экстремум полиномиальной зависимости общей массы сухого вещества в фильтрате от дозы калийной соли соответствовал 283 мг K_2O/кг почвы, зависимости количества

минерального вещества от содержания калия – 400 мг K_2O/кг. Между этими характеристиками фильтрующегося раствора и количеством фильтрата отмечена существенная прямопропорциональная связь (уровень вероятности 0,95, объем выборки n=23), коэффициенты корреляции для общей массы сухого вещества и минерального вещества составили 0,511 и 0,761 соответственно.

Удельное содержание сухих веществ в фильтрующихся водах в пересчете на 1 л водного раствора изменялось слабо, но также может быть описано полиномиальной функцией. В данном случае отмечена тенденция снижения концентрации общего сухого вещества, минерального и органического вещества в лизиметрических водах при увеличении содержания калия в почве до экстремума функции: 390, 400 и 339 мг K_2O/кг соответственно, а после экстремума – содержание сухих веществ возрастало (рис. 3.27). Это может быть дополнительным доказательством влияния калия на состояние твердой фазы почвы.

Значение экстремумов полиномиальных функций, использованных для описания процессов изменения водно-физических свойств почвы при увеличении содержания калия в почве, представлены в таблице 3.28. Изменения свойств твердой фазы торфяной почвы под действием калия наиболее заметны в доверительном интервале его содержаний в почве – 336±58 мг K_2O /кг почвы.

Изменение активности ^{137}Cs в фильтрате представлено на рис. 3.28. Данные показывают, что в фильтрующиеся воды попал радиоцезий в количестве менее тысячной доли от внесенной в почву активности, причем наблюдалась некоторая тенденция увеличения концентрации ^{137}Cs в лизиметрических водах на втором условно выделенном интервале доз калийного удобрения. Эта тенденция описывается полиномиальной функцией с низким коэффициентом детерминации данных, однако, применение других математических функций в этом случае было еще менее эффективным. Экстремум этой функции несколько меньше доверительного интервала, представленного для водно-физических свойств почвы, но близок к нему (табл. 3.28).

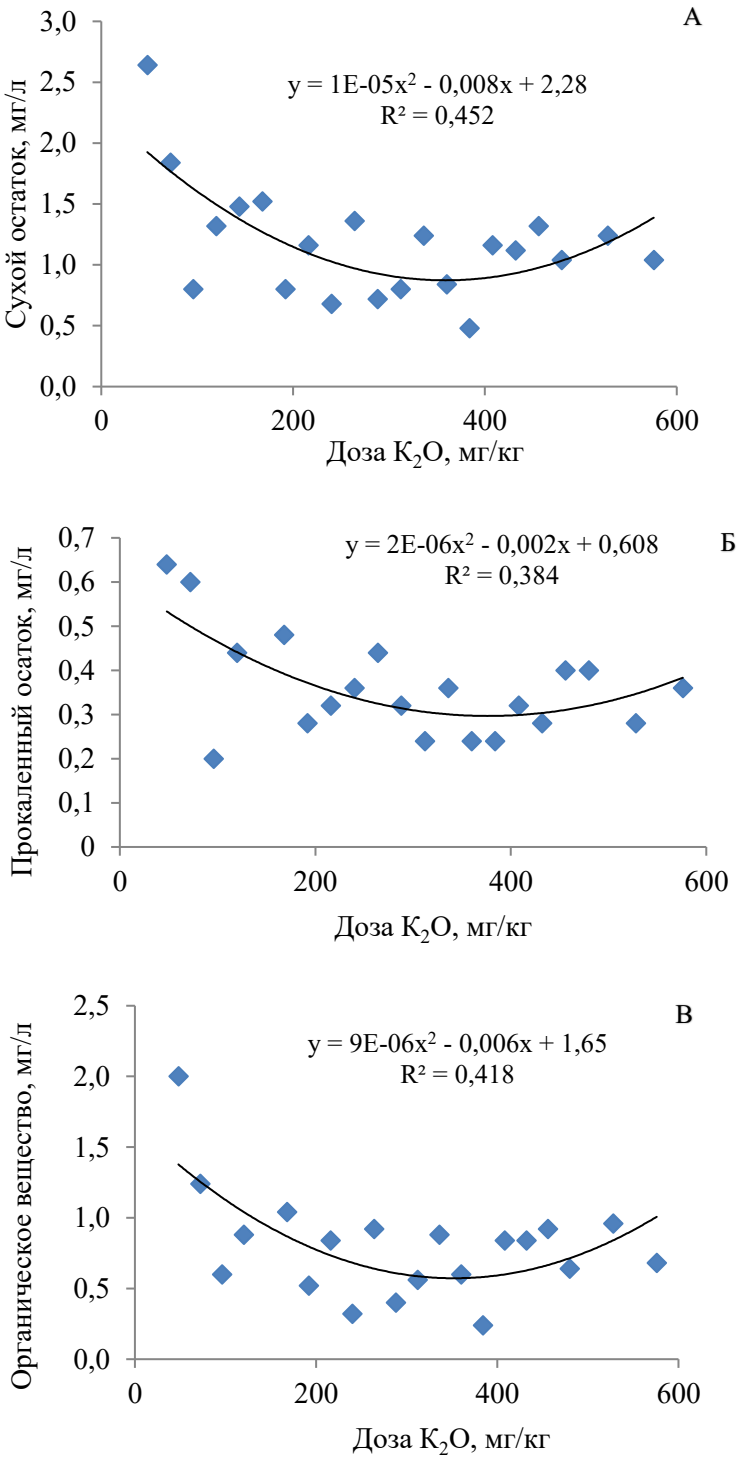


Рисунок 3.27 – Концентрация минерального и органического вещества в лизиметрических водах при увеличении дозы калийной соли:

А - сухой остаток, Б – прокаленный остаток (минеральное вещество), В – органическое вещество

Таблица 3.28 – Экстремумы полиномиальных функций, описывающих процессы миграции воды и растворенных в ней веществ через торфяную низинную почву

Параметры	Экстремумы (K_2O, мг/кг почвы)
1. Объем фильтрата	292
2. Вынос сухого вещества фильтратом	283
3. Вынос минерального вещества фильтратом	400
4. Вынос органического вещества фильтратом	250
5. Концентрация сухого вещества в фильтрате	390
6. Концентрация минерального вещества в фильтрате	400
7. Концентрация органического вещества в фильтрате	339
$\bar{x} \pm t_{05} S_{\bar{x}}$* (n=7)	336±58
8. Активность ^{137}Cs в фильтрате	268
9. Kd ^{137}Cs	314
10. Вынос ^{137}Cs фильтратом	315
$\bar{x} \pm t_{05} S_{\bar{x}}$* (n=11)	325±37

*доверительный интервал экстремальных значений полиноминальной функции, приведенных в таблице

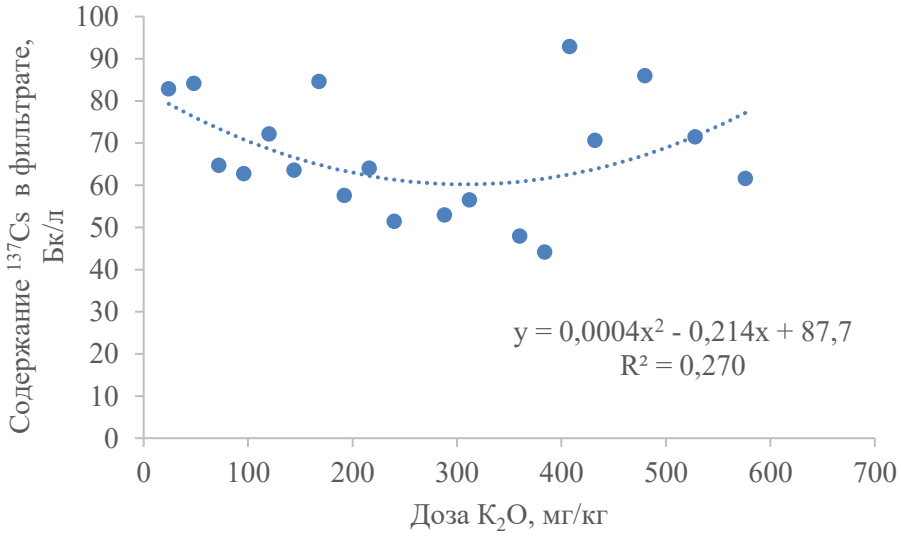


Рисунок 3.28 – Изменение активности ^{137}Cs в фильтрующихся водах при увеличении содержания калия в торфяной низинной почве

Важной величиной, характеризующей степень закрепления химического элемента в твердой фазе почвы, является коэффициент распределения, который рассчитывается как отношение концентрации элемента в твердой

фазе почвы к его концентрации в водной вытяжке из почвы, в рамках данного опыта – как отношение концентрации элемента в твердой фазе почвы к его концентрации в водном фильтрате, образовавшемся за счет пропускания через почву воды в объеме годовой нормы осадков. Коэффициент распределения радиоцезия в почве изменялся в диапазоне 1518-3194 (приложение 6), т.е. в 2 раза, доверительный интервал его значений составил 2191±213 (от 1978 до 2405).

Распределение ^{137}Cs в системе твердая фаза почвы-почвенный раствор, также как и изменение объема фильтрующейся сквозь почву воды, можно описать с помощью полиномиальной функции. На малых дозах калия, до 314 мг K_2O/кг почвы (6,7 ммоль(экв) K^+/кг почвы), коэффициент распределения радионуклида возрастал, что хорошо согласуется с литературными сведениями о том [290, 291], что насыщение торфяной низинной почвы калием приводит к увеличению сорбции в ней радиоцезия (рис. 3.29). Значение экстремума данной функции очень близко к значению экстремума функции, описывающей изменение объема воды, прошедшей через почву.

Аналогичные процессы повышенной сорбции радиоцезия на твердой фазе почвы под действием одновалентных катионов были выявлены в исследованиях, проведенных на минеральных почвах [133]. Так, было отмечено значительное увеличение сорбции цезия Cs-137 твердой фазой при возрастании концентрации аммония или калия в контактирующем растворе.

Количество минерального вещества в торфяной низинной почве отражает её зольность. В торфяных низинных почвах от 1 до 60% массы золы торфа может быть представлено не только золой растительных остатков, но и первичными, и вторичными минералами, привнесенными извне, с ближайшего геоморфологического окружения [336]. В составе вторичных минералов могут встречаться глинистые минералы, способные к избирательному поглощению радиоцезия. В опыте использована нормальнозольная торфяная почва,

состав золы которойбольше определяется зольностью торфообразователей [126].

В ряде исследований [431, 484] показано, что фиксация ^{137}Cs в органогенных почвах обусловлена минеральной частью твердой фазы; содержания глинистых минералов иллитовой группы в этих почвах теоретически достаточно для иммобилизации всего радиоцезия, присутствующего в следовых количествах. Однако исследования Т. М. Поникаровой с соавторами [290, 291] показали, что удаление органического вещества низинной торфяной почвы уменьшает коэффициент распределения радиоцезия в системе твердая фаза почвы-раствор в 2-6 раз. Авторы исследования считают, что минеральная часть торфяной почвы в основном представлена карбонатами и оксидами.

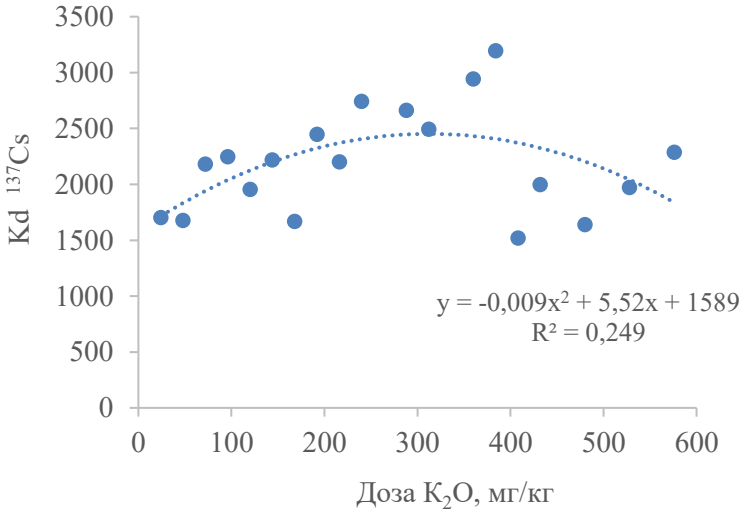


Рисунок 3.29 – Коэффициенты распределения ^{137}Cs между твердой фазой почвы и лизиметрическими водами при увеличении содержания калия в торфяной низинной почве

Уменьшение коэффициента распределения ^{137}Cs в системе твердая фаза почвы-почвенный раствор отмечено примерно в том же диапазоне доз калийной соли, что и снижение количества воды, просочившейся сквозь массу торфа. Следовательно, тенденция снижения коэффициента распределения радиоцезия на втором диапазоне концентраций калия связана с изменением

свойств твердой фазы почвы, в частности с увеличением её водоудерживающей способности.

Вынос ^{137}Cs лизиметрическими водами из почвы хорошо описывает полиномиальная функция (рис.3.30), экстремум которой совпадает по значению с экстремумом зависимости Kd Cs-137 от содержания калия в почве (табл. 3.28).

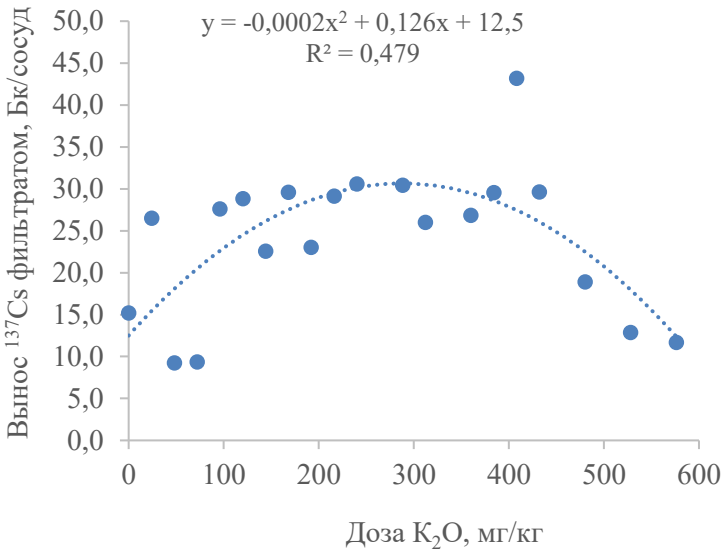


Рисунок 3.30 – Вынос ^{137}Cs лизиметрическими водами из торфяной низинной почвы при увеличении дозы калийной соли

Определение значений pH водного раствора, прошедшего через почвенный слой, показало, что в почве контрольного варианта, фильтрат оказался кислым, его значение pH было заметно ниже, чем в остальных вариантах (рис. 3.31).

В вариантах с применением калийного удобрения наблюдались высокие значения pH фильтрата без видимых различий по вариантам. Эти данные совпадают с результатами лабораторного опыта №1. Можно предположить, что более высокая величина pH этих фильтратов связана с вымыванием из твердой фазы почвы большого количества обменных катионов независимо от дозы калия.

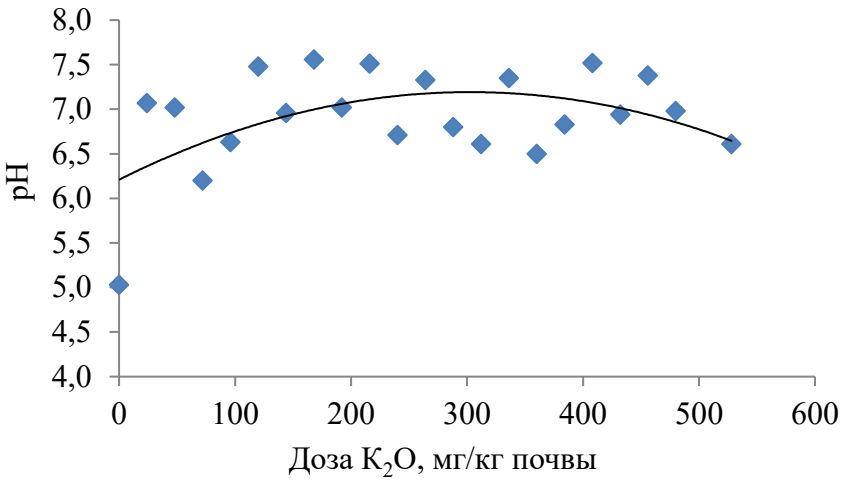


Рисунок 3.31 – Зависимость значения pH водных фильтратов от дозы калийной соли

Таким образом, промывание торфяной низинной почвы водой, в объеме равном годовому количеству осадков, показало изменение физико-химических показателей почвы при увеличении дозы калийсодержащей соли. Свойства почвы изменялись нелинейно, их флуктуации наиболее точно описала полиномиальная функция с экстремумом, находящемся в доверительном интервале 336±58 мг K_2O/кг почвы (для показателей почвы, не описывающих поведение в ней радиоцезия) (табл. 3.28). С учетом всех изученных в этих условиях свойств почвы, в том числе активности ^{137}Cs в фильтрате, выноса его фильтратом и коэффициента распределения радионуклида в почве, доверительный интервал составил 325±37 мг K_2O/кг почвы, т.е. поведение радиоцезия подчинялось общим закономерностям изменения физико-химических свойств органогенной почвы под влиянием увеличения в ней концентрации калия.

3.5.2 Радиоцезий в растениях

Пшеница выращивалась на данной почве 60 суток после пропускании через почву годового количества осадков. Условия проведения лабораторного опыта не позволили пшенице перейти в фазу выхода в трубку, злаковая культура была убрана в фазе кущения. Отклик растений на дозу калийного удобрения представлен на рис. 3.32.

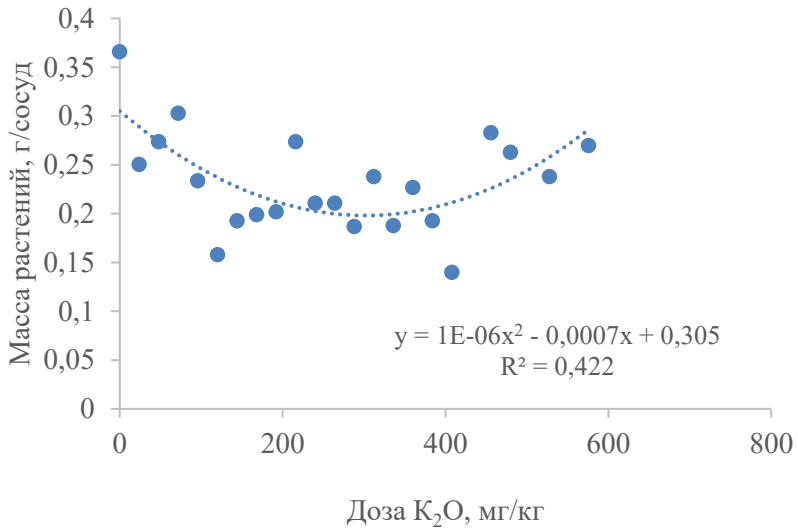


Рисунок 3.32 – Изменение массы пшеницы в фазе кущения при увеличении содержания калия в почве

Изменение их массы можно описать полиномиальной функцией, экстремум которой соответствует дозе калийной соли 350 мг K_2O/кг почвы. При увеличении дозы калия примерно до экстремума масса пшеницы снижалась. Вблизи экстремума отмечены значения массы пшеницы существенно ниже среднего по опыту. Доверительный интервал среднего значения сухой массы растений равен 0,232 ± 0,023 г/сосуд. Почва, через которую после внесения калийной соли пропустили годовое количество осадков, оказалась малопригодной для выращивания пшеницы, по-видимому, в связи с выносом водой растворенных минеральных веществ, необходимых для питания растений, особенно на первом интервале доз калийной соли. Как только водоудерживающая способность почвы начала возрастать с некоторой дозы калийной соли (вероятно, в связи с изменением емкости твердой фазы почвы), масса пшеницы увеличивалась, но не так и не превысила значение, отмеченное в контрольном варианте. Содержание подвижного калия в почве контрольного варианта составляло 408 мг/кг, что согласно классификации торфяных почв [126] соответствует средней обеспеченности почвы подвижным калием.

Активность ^{137}Cs в растениях пшеницы снижалась при увеличении содержания калия в почве на всем исследуемом диапазоне доз удобрения (рис. 3.33). Этот процесс хорошо описывается степенной функцией (R =- 0,832).

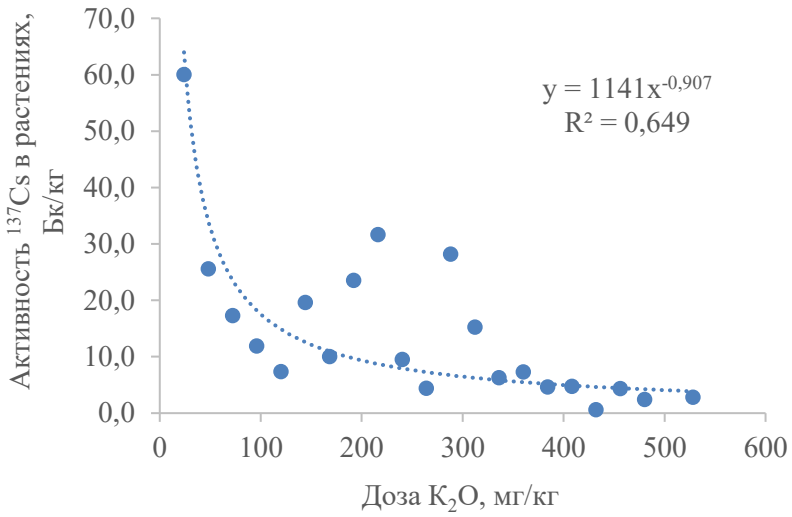


Рисунок 3.33 – Изменение удельной активности ^{137}Cs в растениях пшеницы при увеличении содержания калия в почве

Коэффициент накопления радионуклида в растениях, рассчитанный в данном случае как отношение удельной активности радиоцезия в растениях и его объемной активности в водном растворе почвенного фильтрата, также уменьшался при увеличении содержания калия в почве. Этот процесс наиболее точно можно описать степенной функцией с коэффициентом корреляции -0,763 (рис. 3.34 А). Интересно, что расположение точек на графике функции $КН_{Cs}=f(Ск_{п})$ таково, что возникает предположение о существовании двух зависимостей, описывающих накопление ^{137}Cs растениями из данной почвы (рис. 3.34 Б). Коэффициент корреляции каждой из зависимостей больше, чем в суммарной.

Показатель степени функции, отражающий убыль КН при увеличении концентрации калия в почве на единицу, на втором интервале концентраций калия был в 4 раза больше, чем на первом.

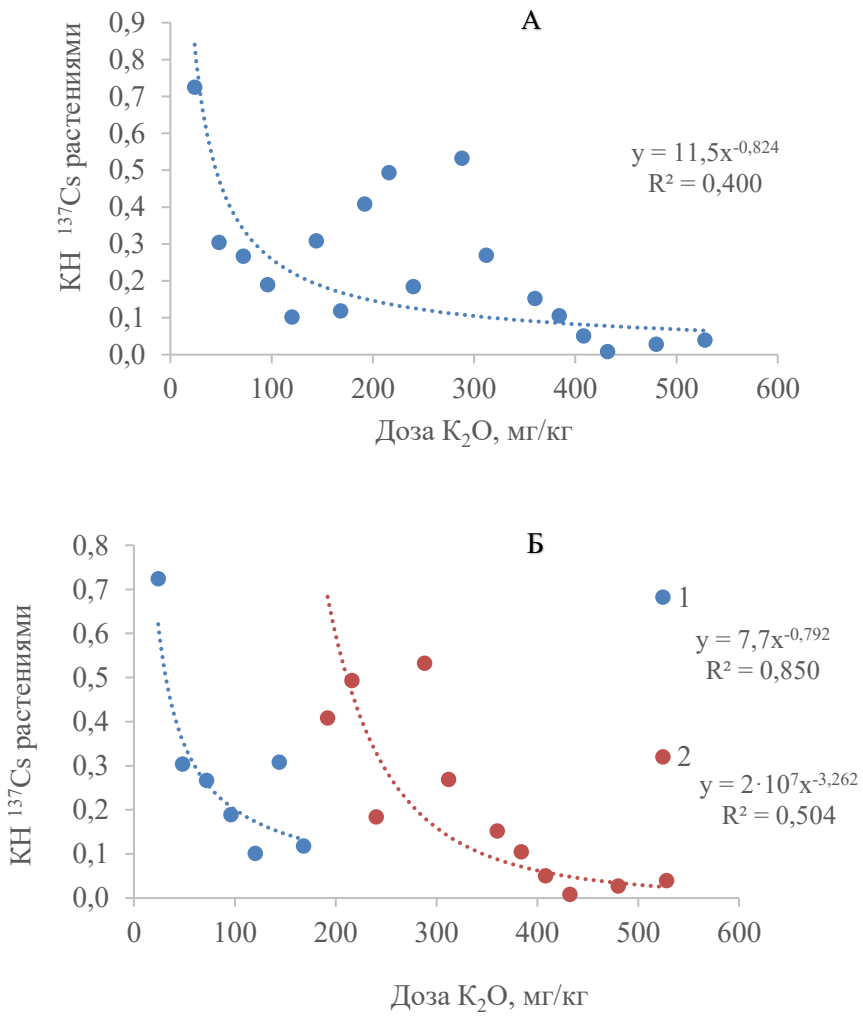


Рисунок 3.34 – Зависимость коэффициента накопления ^{137}Cs в растениях пшеницы от содержания калия в почве

Зависимость обратной величины КН ^{137}Cs в растениях от дозы калийного удобрения, как и во всех предыдущих экспериментах прямолинейна, но состоит из двух частей, каждая из которых расположена под индивидуальным углом по отношению к оси абсцисс, отражающей содержание калия в торфяной почве (рис. 3.35). Согласно полученной зависимости, на первом интервале доз удобрения увеличение содержания калия в почве в 13 раз менее эффективно воздействовало на переход ^{137}Cs из почвенного раствора (условно – почвенный фильтрат) в растения, чем на втором, что хорошо отражено увеличением угла наклона функции$1/КН_{Cs} = f(C_{2K})$. Переход от одного к другому участку зависимости отмечен примерно на уровне содержания калия в почве 333 мг K_2O/кг почвы (точка пересечения прямолинейных функций). Таким

образом, при увеличении водоудерживающей способности торфяной почвы усиливалась конкуренция между калием и ^{137}Cs при накоплении растениями пшеницы.

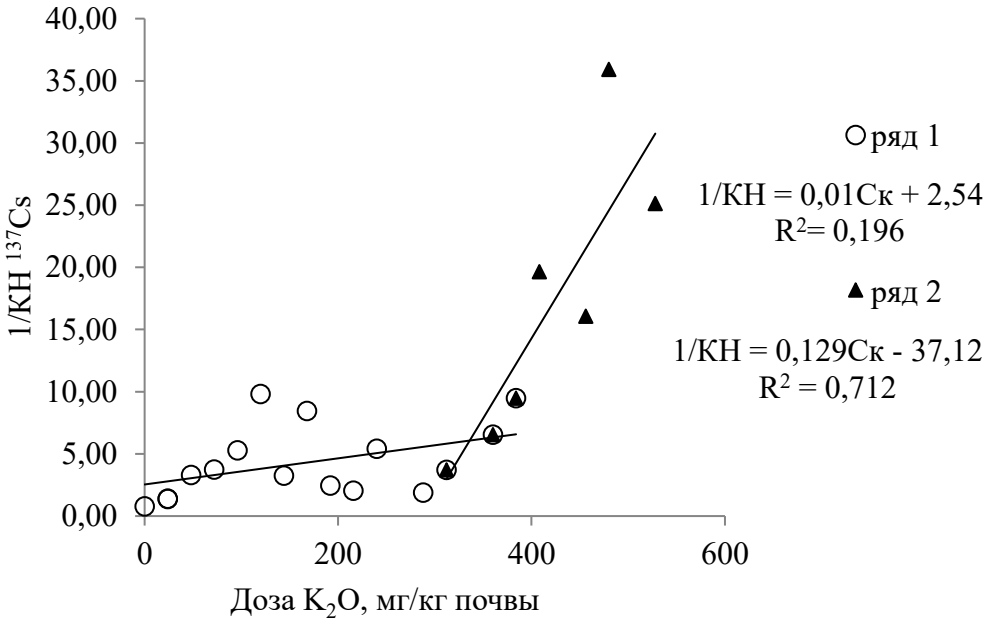


Рисунок 3.35 – Зависимость величины 1/КН ^{137}Cs в растениях пшеницы от содержания калия в почве

Анализ зависимости обратной величины коэффициента накопления ^{137}Cs от содержания калия в почве, согласно уравнению (20), показывает, что коэффициент b исследуемой функции на втором участке зависимости мог повышаться в случае повышения показателя θ_K, снижения значений показателей θ_{Cs} и S_3.

Ориентируясь на содержание ^{40}К в фильтрующихся водах (рис. 3.36), можно отметить, что содержание калия в лизиметрических водах с увеличением дозы калийной соли постепенно снижалось, следовательно, всё больше этого химического элемента оставалось в почве в сорбированном состоянии, а не в почвенном растворе, т.е. показатель θ_K, отражающий соотношение величин прямого и обратного потоков калия от твердой фазы к корню растений, не увеличивался.

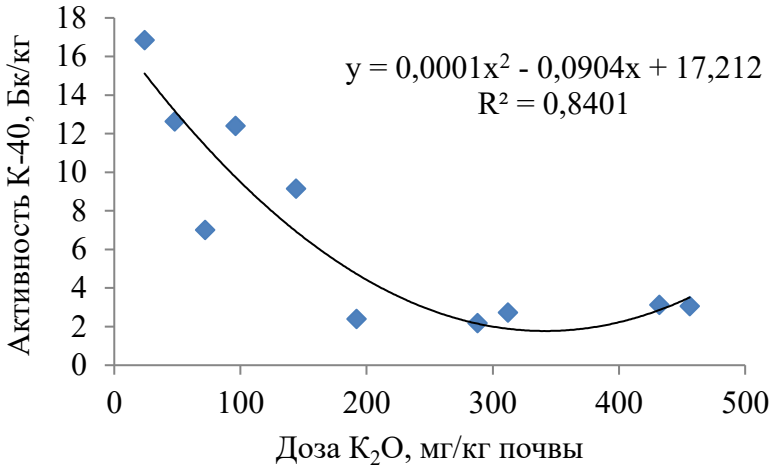


Рисунок 3.36 – Изменение активности ^{40}К в лизиметрических водах при увеличении содержания элемента в почве

Показатель θ_{Cs}, по-видимому, сыграл заметную роль в формировании величины коэффициента b обсуждаемой функции (уравнение 20), так как с дозы калийной соли 315 мг K_2O/кг вынос радиоцезия лизиметрическими водами снижался(рис. 3.30), т.е. наблюдалось увеличение ^{137}Cs в твердой фазе почвы при возрастании количества внесенной соли, т.е. θ_{Cs} снижался.

Вынос ^{137}Cs растениями хорошо описывала степенная функция (рис. 3.37А) Анализируя данные по выносу радиоцезия растениями пшеницы из торфяной почвы, весь диапазон доз хлористого калия аналогично предложенному ранее можно разбить на 2 интервала (рис. 3.37 Б). Показатель степени функции, используемой на большем интервале доз калийного удобрения выше, чем на первом интервале в 2,6 раза, что отражает заметно большую эффективность калия в процессах снижения накопления радиоцезия растениями при высоком содержании макроэлемента в почве. Наличие двух степенных функций в одной системе почва-растение говорит об изменении свойств этой системы при увеличении содержания калия в почве.

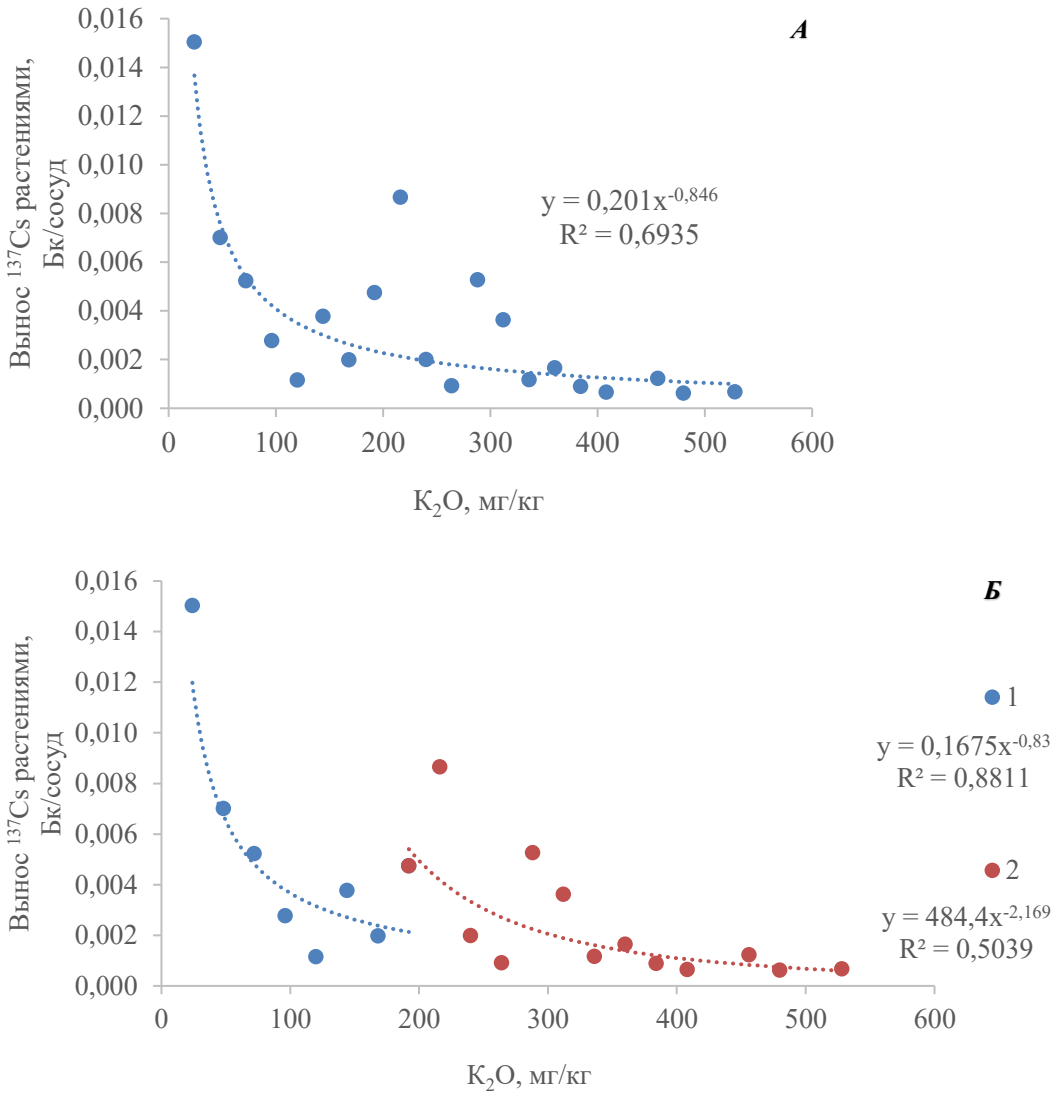


Рисунок 3.37 – Вынос ^{137}Cs пшеницей из торфяной низинной почвы пшеницей:

А – весь объем данных; Б – выборка данных разделена на 2 части

Таким образом, все исследуемые в этом прецизионном лабораторном эксперименте процессы, протекающие в системе почва-растение, связаны между собой. Изменения во взаимодействии катионов Cs^+-K^+ в компартментах системы почва-растение зависят от физико-химического состояния твердой фазы органогенной почвы при увеличении содержания в ней калия. Можно предположить, что увеличение оводненности твердой торфяной фазы за счет изменения содержания в почве калия связано с возрастанием емкости почвенного поглощающего комплекса на величину, достаточную для дополнительной сорбции радиоцезия.

Известно, что в составе биокосных тел (почв, сапропелей, торфов и др.) гуминовые вещества и другие органические вещества находятся в виде надмолекулярных комплексов. Кинетическими единицами таких комплексов рассматривают либо макромолекулы гуминовых кислот, образующие пространственный каркас [74, 215], либо структурированные (ассоциированные) коллоидные мицеллы [201, 292, 495], образующиеся самопроизвольно за счет сил наведенной индукции дифильных молекул гумусовых веществ. Ядро ассоциированной мицеллы гумусового вещества представлено углеводородным комплексом, где молекулы фенольных соединений (включая хиноны) агрегированы силами Ван-дер-Ваальса. В таких молекулярных ассоциатах функциональные группы распределены по всей длине структурных единиц гумусовых веществ, в ядерной части и на периферических участках ассоциатов гумусовых веществ находятся способные к диссоциации функциональные группы. Функциональные группы вокруг полимера обеспечивают высокую связывающую способность с другими полярными соединениями [393]. Посредством функциональных групп структурные фрагменты гумусовых веществ могут быть связаны между собой водородными связями, а также металлическими мостиками, в результате чего сфероидные структуры гумусовых веществ приобретают определенную прочность и агрегированность.

Моделью природного ионообменника, каким является торфяная низинная почва, может быть карбоксильный волокнистый искусственный ионообменник. Согласно литературным данным [278], натриевая форма такого ионообменника (сорбент ВИОН КН-1) сильнее ионизирована, чем магниевая и кальциевая, и имеет большую склонность к гидратации. Используя метод аналогий, можно сказать, что, находясь в калиевой форме, карбоксильный ионообменник сильно ионизирован.

В нашем опыте при увеличении концентрации калия происходил постепенный переход твердой фазы торфяной низинной почвы в калиевую форму. По-видимому, переход в основном завершался на уровне концентраций калия,

соответствующих доверительному интервалу экстремальной точки перегиба всех рассмотренных в опыте полиномиальных функций, 325±37 мг K_2O/кг почвы (табл. 3.29). Начиная с этой концентрации калия возрастала водоудерживающая способность почвы, т.е. ионообменник приобретал склонность к гидратации и был более ионизирован.

С большой степенью вероятности можно сказать, что насыщение торфяной почвы калием приводило к расширению диффузного слоя коллоидных частиц, ассоциированных в твердой фазе почвы, с повышением их электрохимического потенциала и изменением пространственного расположения ассоциатов органических веществ относительно друг друга. Пептизации в полном смысле этого химического понятия в данных условиях быть не может, т.к. твердая фаза торфяной низинной почвы является сложной гетерогенной средой по размеру составляющих элементов и по их свойствам, в ней содержится большое количество различных катионов, в том числе трехвалентных (например, железа). Однако по причине ионного обмена многозарядных ионов на ион калия, по-видимому, происходит некоторая перестройка пространственного каркаса твердой фазы торфяной почвы, в результате чего он становится более рыхлым, приобретает большую площадь поверхности на единицу массы, что способствует удержанию воды в слое твердой фазы почвы.

Подтверждение этой концепции можно обнаружить в трудах [34, 35], где сообщается о влиянии раствора NaCl на переход органоминеральных соединений гуминовых веществ низинного торфа, содержащих в своем составе химически связанные ионы железа, в водный раствор.

Согласно выводам экспериментов [280], проведенных с целью изучения тепло- и воднофизических свойств торфа, при введении солей одновалентных катионов в торф происходит сорбция воды в виде отдельных молекул или их небольших ассоциатов в микропорах между макромолекулами органического вещества, что может сопровождаться его пептизацией.

3.5.3 Кадмий в системах почва-лизиметрические воды и почва-растения

Поведение кадмия в системе торфяная низинная почва – лизиметрические воды не было подобным поведению радиоцезия, скорее, более сочеталось с поведением калия. Так, при увеличении содержания калия в почве концентрация и калия, и кадмия в фильтрующихся водах заметно уменьшалась (рис. 3.36; 3.38 А), при этом коэффициент распределения металла в системе почва-фильтрующиеся воды возрастал в более, чем 10 раз (рис. 3.38 Б).

Обнаружена тесная нелинейная зависимость между этими показателями и дозой внесенной в торфяную почву калийной соли. Можно предположить, что вытеснение ионов Ca^{2+} ионами K^{+} способствовало сорбции Cd^{2+}на вакантных ионообменных позициях, ранее занятых кальцием. Согласно литературным данным [268], коэффициент селективности ионов Cd^{2+}-Ca^{2+} в дерново-подзолистой почве составляет 3,8-4,2, а на черноземе – 17,2-39,2, что указывает на очень высокую вероятность селективного поглощения кадмия в торфяной низинной почве при вытеснении из неё кальция.

По литературным данным [193], вклад высокоселективных центров в поглощении Cd твердой фазой разных почв составляет 1,5-6,5%. По данным [148], по числу координационных узлов в макромолекулярных комплексах гуминовых кислот с ионами металлов последние можно расположить в следующий ряд: Pb<Ni<Zn<Cd<Mn<Ca<Mg.

Таким образом, повышение концентрации калийной соли в почве, может приводить к возрастанию количества специфических сорбционных позиций по отношению к кадмию в твердой фазе торфяной почвы, по-видимому, по причине пространственной трансформации молекул органического вещества. Коэффициенты распределения (Kd) Cd в опыте в среднем меньше, чем Kd ^{137}Cs в 9,3 раза (приложение 6).

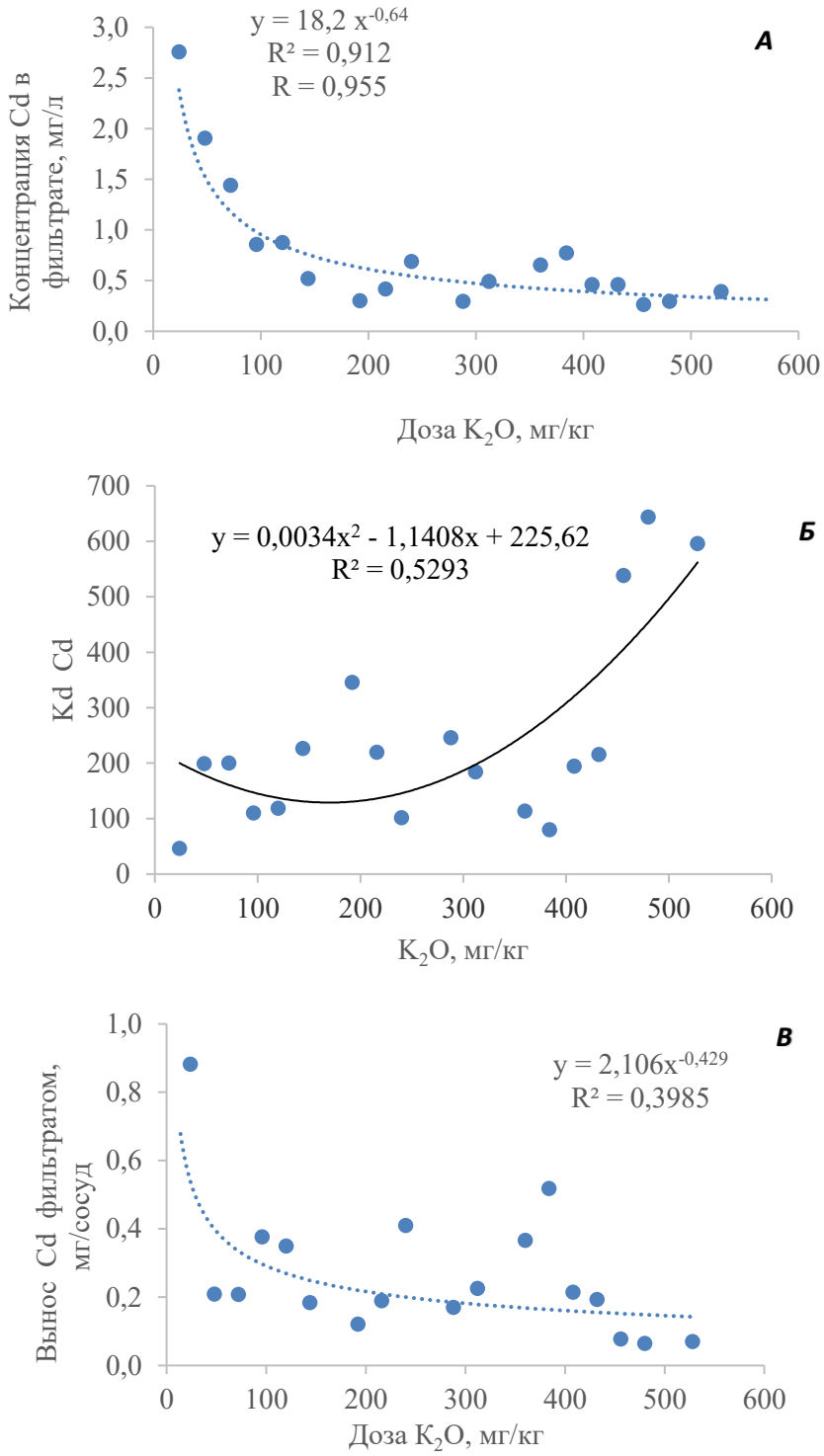


Рисунок 3.38 – Распределение Cd в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор при увеличении содержания калия в торфяной низинной почве:

А – содержание Cd в лизиметрических водах, Б – коэффициент распределения кадмия (Kd) в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор, В - вынос Cd лизиметрическими водами из торфяной низинной почвы

Корреляционная связь коэффициента распределения Cd из почвы с дозой калийной соли хорошо описывается полиномиальной функцией (рис.

3.38Б), экстремум которой соответствует дозе калийного удобрения 168 мг K_2O/кг почвы. После экстремума закрепление кадмия в твердой фазе почвы усиливается.

Вынос Cd фильтрующимися водами при увеличении дозы калийной соли снижался в 5,8 раза, если учитывать контрольный вариант (рис. 3.38 В), однако этот показатель не существенно изменялся в вариантах с разными дозами калийной соли. Среднее значение показателя выноса Cd из почвы равно 0,276±0,094 мг/сосуд, что составляет 0,66% от Cd, внесенного в сосуд при закладке опыта, т.е. кадмий очень прочно удерживался в твердой фазе почвы.

3.5.4 Время нахождения ^{137}Cs и Cd в торфяной низинной почве

Почва постепенно очищается от загрязняющих ее веществ, хотя многие из них, в том числе тяжелые металлы, довольно инертны, и время их пребывания в верхнем корнеобитаемом слое насчитывает сотни и тысячи лет. Согласно литературным данным [106, 147, 169, 311, 347], изменение содержания тяжелых металлов и радионуклидов в почве во времени может быть описано экспоненциальной функцией, важным компонентом которой является период полунахождения химического элемента в почве. Этот показатель зависит от свойств системы почва-растение, климатических факторов и физико-химических свойств элемента.

В радиобиологических исследованиях для оценки очищения корнеобитаемого слоя почвы от радионуклида используются такие показатели как эффективный период ($T_{эфф}$) и экологический период ($T_{эк}$) полунахождения ^{137}Cs в почве. Экологический период полунахождения радиоцезия в почве ($T_{эк}$) – время, за которое количество радионуклидов в корнеобитаемом слое почвы уменьшается в 2 раза за счет всех процессов, за исключением радиоактивного распада. $T_{эфф}$ – время, в течение которого содержание радионуклидов в корнеобитаемом слое почвы уменьшается в 2 раза за всех возможных процессов, включая радиоактивный распад [147, 311, 347]:

$$T_{эфф} = \frac{T_{физ} \cdot T_{эк}}{T_{физ} + T_{эк}}, \quad (29)$$

где $T_{физ}$ – это период полураспада радионуклида.

Этот показатель тесно связан с постоянной скорости выноса элемента из почвы (λ) и средним временем нахождения элемента в почве (τ) [104]:

$$\lambda = \frac{1}{\tau} = \frac{0{,}693}{T} \quad (29а)$$

Оценить показатель τ на основе информации, полученной в лабораторном эксперименте, можно с помощью следующего уравнения [106]:

$$\tau = \frac{M_п}{КН \cdot M_p + \frac{M_в}{k_d}} \quad (30)$$

где τ – среднее время нахождения элемента в почве, КН – коэффициент накопления элемента растениями, k_d – коэффициент распределения элемента в почве, $M_р$ – фитомасса, т/га, $M_п$ – масса почвы т/га, $M_в$ – масса воды (осадков), проходящая через почву в течение года, т/га.

По литературным данным [126, 253, 314, 315], масса торфяной низинной почвы на 1 га (пахотный слой) составляет примерно 400 т ($M_п$), урожайность зерновых культур на этой почве – около 4 т/га ($M_р$). Согласно уравнению (7), масса воды ($M_в$), фильтрующаяся через почву площадью 1 га, ежегодно составляет 2000 т/год. Средний по опыту КН ^{137}Cs в растениях пшеницы в эксперименте составил 0,293 (приложение 7), средний коэффициент распределения ^{137}Cs в системе твердая фаза почвы- фильтрующиеся воды K_d равен 2192 (приложение 6).

В этих условиях среднее время нахождения радиоцезия в торфяной низинной почве, включенной в сельскохозяйственный оборот, с учетом всех процессов выноса элемента из почвы, кроме радиоактивного распада ^{137}Cs, составило 192 года. Тот же показатель для почвы, не используемой в сельскохозяйственном производстве (условия естественной экосистемы), равен 438 лет.

Подставляя последовательно в уравнения (29а) и (29) расчетные значения показателя τ, получаем эффективный ($T_{эфф}$) и экологический ($T_{эк}$) периоды

полуочищения торфяной низинной почвы от ^{137}Cs, их значения представлены в табл. 3.29.

По литературным данным [309], для болотных лугов на торфяниках характерны наименьшие периоды полунахождения ^{137}Cs в почвах: $T_{эк}$=15-21 год; T_{eff}=10-12 лет, причем минимальные значения соответствуют низинным торфяным почвам. По нашим расчетам, значения периодов превышают указанные значения (табл. 3.29).

Таблица 3.29 – Периоды полунахождения радиоцезия и кадмия в корнеобитаемом слое почв, года

^{137}Cs				Cd
Естественная экосистема*		Агроэкосистема		Естественная экосистема
$T_{эк}$	$T_{эфф}$	$T_{эк}$	$T_{эфф}$	$T_{эк}$
304	27	132	24	24

*экосистема без отчуждения продукции растениеводства с поверхности почвы

Тем же расчетным методом по результатам лабораторного опыта был определен период полунахождения Cd в корнеобитаемом слое торфяной почвы для естественной экосистемы. Средний по опыту коэффициент распределения Cd в почве – 236. В результате, период полунахождения Cd в торфяной почве ($T_{эк}$) составил 24 года, среднее время нахождения Cd в верхнем слое почвенного профиля – 47 лет. По данным [170], период полунахождения Cd в почвах разных типов варьирует в пределах 13-110 лет. Полученные в опыте сведения о поведении этого металла в почве хорошо удовлетворяют литературным данным.

Согласно литературным данным [178], энергия сорбции радионуклидов, как элементов, находящихся в почвах в предельно низких концентрациях, в твердой фазе почвы намного выше, чем макроэлементов и микроэлементов. Информация, полученная в опыте, вполне соответствует этому. Экологический период полунахождения Cd в торфяной низинной почве в 5,5 раз короче, чем ^{137}Cs.

3.5.5 Влияние доли органического вещества в почвенном субстрате на накопление ^{137}Cs и Cd растениями

(лабораторный опыт №3, вегетационный опыт №4)

Для уточнения роли органического вещества в распределении ^{137}Cs и Cd в системе почва-растение при увеличении содержания калия в почве были поставлены лабораторный и вегетационный модельные опыты, в которых в качестве субстрата для выращивания растений была использована смесь минеральной почвы и низинного торфа, приготовленная в разных соотношениях.

Накопление цезия-137 тимофеевкой луговой при изменении доли торфяной почвы в субстрате (лабораторный опыт №3)

Тимофеевка луговая выращивалась на пяти субстратах, состоящих из песка, торфяной почвы и их смесей, емкость катионного обмена которых закономерно увеличивалась при возрастании доли органического вещества, различия этого показателями между песком и торфяной почвой составили 100 раз (табл. 3.30). На каждой разновидности почвенной смеси изучалось взаимодействие K и ^{137}Cs при их накоплении растениями. Полная схема опыта представлена в табл. 3.31.

Общая масса почвенного субстрата в лабораторных сосудах (объем 250 мл) изменялась по вариантам (табл. 3.30), в связи с чем содержание подвижного калия в почвенных субстратах после внесения калийных удобрений было рассчитано по уравнению (25).

Таблица 3.30 – Состав почвенных смесей

Состав смеси (% от объема)	Масса, г/сосуд		Емкость катионного обмена почвенной смеси, ммоль(экв)/100 г
	Торф (влажность 80% от абс.с. вещества)	Песок, (влажность12% от абс.с. вещества)	
Торф 100%	220	-	307,5
Торф 75% + песок 25%	140	110	231,4
Торф 50 % + песок 50 %	100	190	155,3
Торф 25% + песок 75%	50	290	79,1
Песок 100%	-	390	3,0

Используемые в опыте дозы калийной соли превышали рекомендованные для выращивания сельскохозяйственных культур в вегетационном опыте

в 3-7 раз [149], однако тимофеевка луговая на торфяной низинной почве хорошо отзывалась на увеличение содержания макроэлемента в почве. Это показали результаты как дисперсионного, так и корреляционного анализов (табл. 3.31). Постепенное увеличение доли песка в почвенном субстрате привело к проявлению негативного влияния калия на рост растений.

При выращивании растений на субстрате, содержащим 50% песка (и более), корреляционная зависимость между массой растений и дозой калия приобрела отрицательный характер. Причина этого явления, по-видимому, заключается в повышении концентрации почвенного раствора из-за низкой емкости катионного поглощения твердой фазы сформированного совместно с песком субстрата (табл. 3.30).

Почвенные субстраты оказались неравномерно загрязнены цезием-137, однако активность почв и их смесей была тщательно измерена, её значения различались в разных вариантах до 9 раз (табл. 3.31). В таких условиях поведение ^{137}Cs в системе почва-растение более точно отражает коэффициент накопления, являющийся отношением активности радионуклида в растениях и в почве.

Активность ^{137}Cs и коэффициенты накопления радионуклида в растениях, выращенных на песке, были самыми высокими в опыте. Увеличение содержания органического вещества в почвенном субстрате уменьшало содержание ^{137}Cs в растениях в десятки раз и более. Причем блоки опыта с выращиванием тимофеевки на торфяной низинной почве и на субстратах с содержанием торфа не менее 50% можно отнести в одну группу, характеризующуюся близкими условиями минимального накопления ^{137}Cs растениями, средний по группе коэффициент накопления составил 1,29 (рис. 3.39).

Таблица 3.31 – Накопление ^{137}Cs тимофеевкой на почвенных субстратах

Схема опыта	Содержание подвижного калия (мг K_2O/кг почвы)	Масса растений (возд. сух.), г/сосуд	Активность ^{137}Cs, Бк/кг возд. сух массы	
			почва	растения
I. Торф 100%				
1. NP – фон	165	0,122	13495	15000
2. Фон + $K_{0.1}$	265	0,127	5819	4650
3. Фон + $K_{0.3}$	465	0,137	5951	2950
4. Фон + $K_{0.5}$	665	0,167	5572	3370
5. Фон + $K_{0.7}$	865	0,172	8033	5100
$НСР_{05}$	-	0,047	-	-
R (с дозой K_2O)	-	0,972	-	-0,544
II. Торф 75% + песок 25%				
1. NP – фон	108	0,100	4121	14600
2. Фон + $K_{0.1}$	202	0,157	3516	16900
3. Фон + $K_{0.3}$	378	0,172	4020	1540
4. Фон + $K_{0.5}$	554	0,157	3624	2510
5. Фон + $K_{0.7}$	730	0,157	2532	1170
$НСР_{05}$	-	0,049	-	-
R (с дозой K_2O)	-	0,517	-	-0,784
III. Торф 50% + песок 50%				
1. NP – фон	78	0,122	2386	6600
2. Фон + $K_{0.1}$	165	0,117	-	110
3. Фон + $K_{0.3}$	317	0,097	2340	950
4. Фон + $K_{0.5}$	469	0,1	2211	1450
5. Фон + $K_{0.7}$	621	0,09	2187	1850
$НСР_{05}$	-	0,046	-	-
R (с дозой K_2O)	-	-0,886	-	-0,731
IV.Торф 25%+ песок 75%				
1. NP – фон	50	0,140	1711	7150
2. Фон + $K_{0.1}$	128	0,112	1474	13550
3. Фон + $K_{0.3}$	270	0,075	1656	10100
4. Фон + $K_{0.5}$	412	0,062	1718	9450
5. Фон + $K_{0.7}$	554	0,035	1711	11900
$НСР_{05}$	-	0,043	-	-
R (с дозой K_2O)	-	-0,957	-	0,314
V. Песок 100%				
1. NP – фон	50	0,050	2305	112200
2. Фон + $K_{0.1}$	106	0,052	1500	104000
3. Фон + $K_{0.3}$	219	0,065	1464	101000
4. Фон + $K_{0.7}$	445	0,065	1515	105100
$НСР_{05}$	-	0,031	-	-

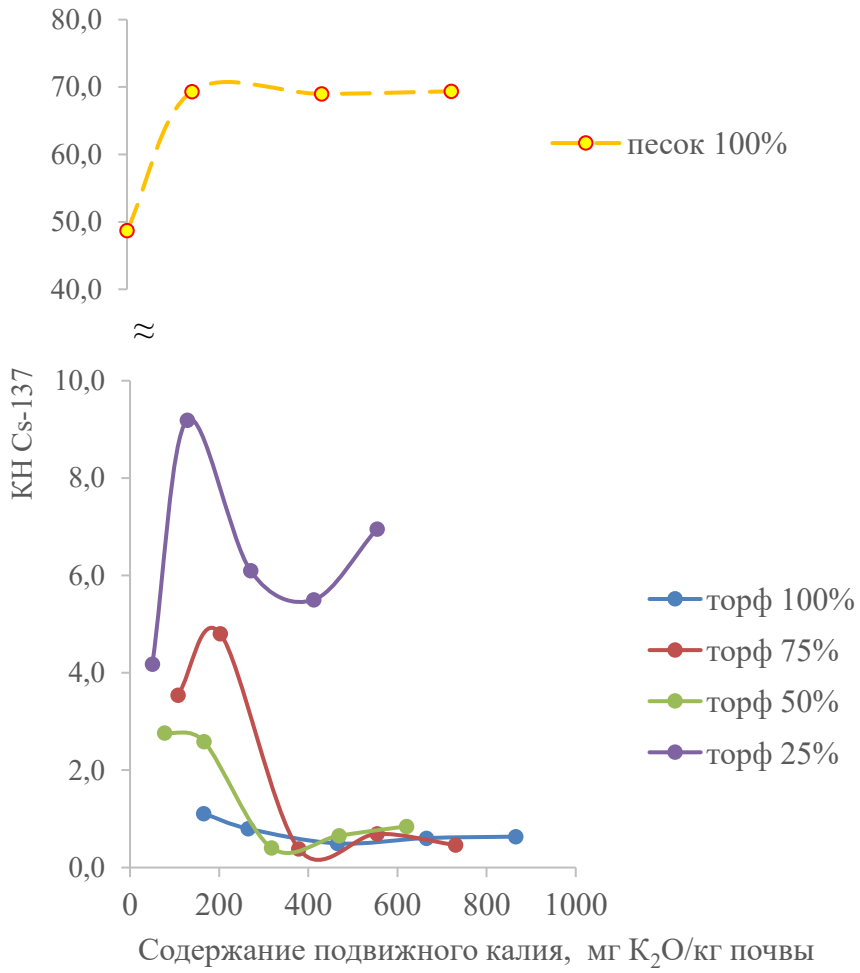


Рисунок 3.39 – Изменение коэффициентов накопления ^{137}Cs тимофеевкой при увеличении содержания подвижного калия в торфяно-песчаных субстратах

Варианты опыта, в которых почвенный субстрат содержал более 50% торфа в своем составе, по всем регистрируемым в опыте показателям отличались от вариантов с меньшей долей органического вещества. При выращивании тимофеевки на почвенном субстрате, содержащем 25% торфа, КН ^{137}Cs в 5 раз превышали соответствующий показатель объединенного блока. Коэффициенты накопления радионуклида в растениях, выращенных на песке, были в 50 раз выше, чем в вариантах, где содержание органического вещества в почвенном субстрате было не менее 50%.

В блоках эксперимента с высоким содержанием органического вещества в почвенном субстрате (не менее 50%) взаимодействие калия и радиоцезия при накоплении тимофеевкой протекало по типу антагонизма, т.к. как между величинами, характеризующими содержание калия в почве (доза удобрения,

содержание подвижного калия в почве), с одной стороны, и показателями накопления ^{137}Cs в растениях (активность в растениях, коэффициент накопления растениями) наблюдалась отрицательная корреляционная связь (табл. 3.31; 3.32).

Таблица 3.32 – Коэффициенты корреляции коэффициентов накопления ^{137}Cs от показателей системы почва-растение (линейная функция)

Вариант	Содержание подвижного калия в почвенном субстрате	Масса растений
1. Торф 100%	-0,697	-0,609
2. Торф 75% + песок 25%	-0,804	-0,492
3. Торф 50 % + песок 50 %	-0,794	0,929
4. Торф 25% + песок 75%	0,081	-0,164
5. Песок 100%	0,596	0,651

Коэффициенты накопления цезия в растениях, выращиваемых на песке, слабо увеличивались при возрастании содержания подвижного калия (R=0,596), что, по-видимому, является результатом конкуренции Cs^+ и K^+ на поверхности песчаной твердой фазы с очень низкой емкостью катионного поглощения, т.е. ионы калия вытесняли ионы Cs^+ с почвенно-поглощающего комплекса.

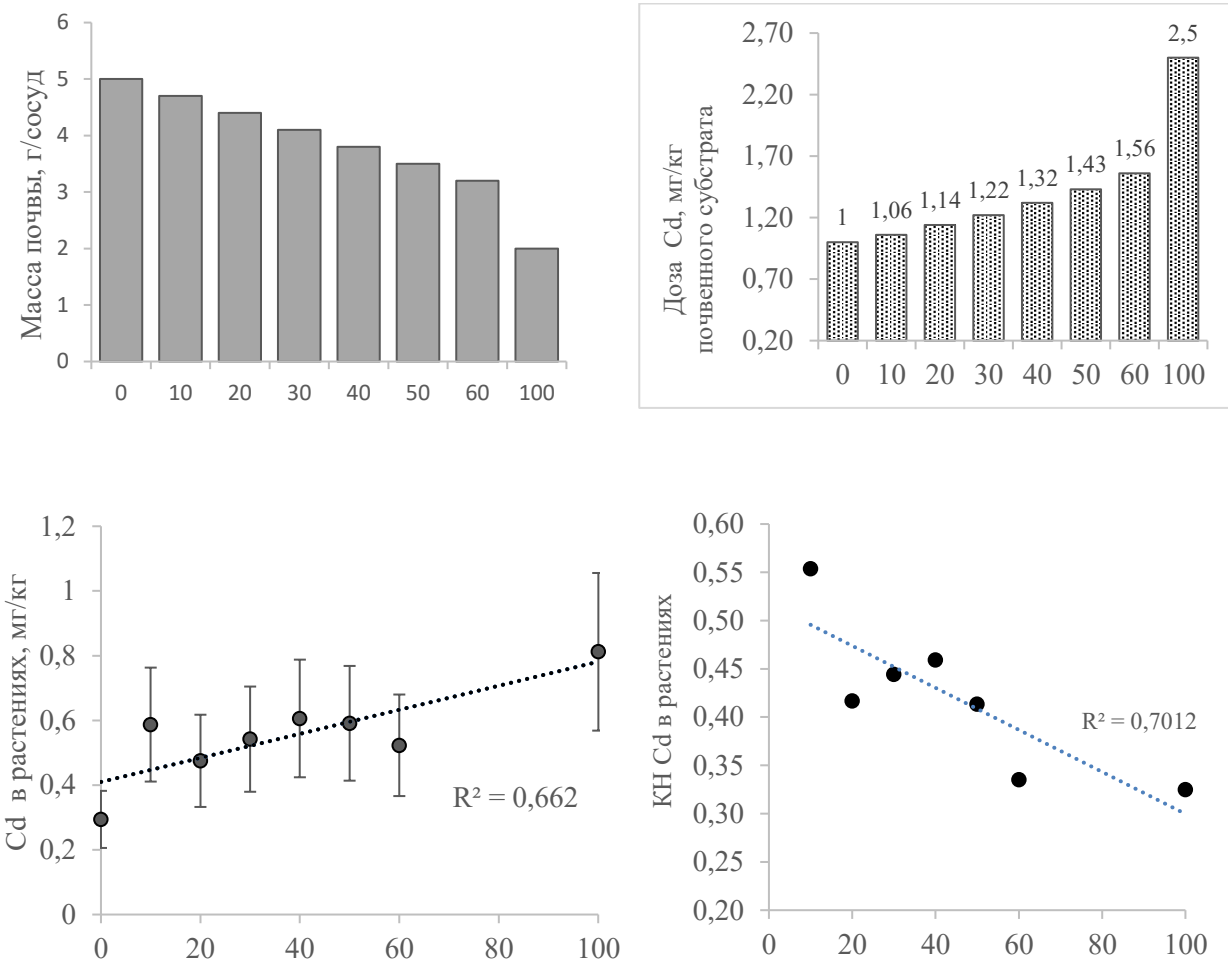
Кроме того, растения, выращиваемые на чистом песке, находились в невыгодных условиях питания, в этой ситуации можно предположить недостаток как микро-, так и макроэлементов питания растений. Находясь в условиях стресса, растения могут пополнять недостаток необходимых элементов питания, увеличивая общий вынос корневой системой химических компонентов почвенного раствора, за счет чего возрастает накопление тимофеевкой радиоцезия.

Таким образом, близкие условия взаимодействия радиоактивного цезия и калия в системе органогенная почва-растение могут складываться при содержании минеральной компоненты с низкой емкостью катионного обмена (песчаная фракция) не более 50% от объема почвенного субстрата.

Накопление кадмия люцерной изменчивой при изменении доли торфяной низинной почвы в субстрате (вегетационный опыт №4)

Роль органического вещества в распределении Cd в системе почва-растение изучалась в вегетационном опыте. Почвенный субстрат, на котором выращивали люцерну изменчивую *(Medicago polymorpha* L.) сорта Луговая 67, состоял из взятых в разных долях дерново-подзолистой и торфяной низинной почв [135]. Доля торфа в субстрате изменялась от 10 до 100% (по объему) на 7 ступенях. Контролем явилась дерново-подзолистая почва. Так как масса почвенного субстрата в каждом сосуде была неодинаковой (снижалась от 5 до 2 кг), вследствие разной плотности минеральной и органогенной почв, то количество внесенного в почву металла (доза Cd), приходящаяся на единицу массы почвы, также различалась по вариантам (рис. 3.40). Несмотря на то, что массовая концентрация кадмия в почвенном субстрате возрастала по мере увеличения содержания органического вещества, концентрация тяжелого металла в люцерне изменчивой в этих условиях достоверно не изменялась в вариантах с добавками торфа (рис. 3.40).

При неоднородной степени загрязнения субстрата наиболее удобным показателем для сравнения данных по накоплению Cd растениями является коэффициент накопления металла из почвы, который рассчитан как отношение концентрации Cd в люцерне и количества металла, внесенного в почву (доза Cd, мг/кг). При внесении в дерново-подзолистую почву органического вещества в количестве 10% от объема субстрата коэффициент накопления этого металла люцерной возрос в 1,9 раза, от 0,294 (на дерново-подзолистой почве) до 0,554 (субстрат, содержащий 10% торфяной почвы). В вариантах, где субстрат являлся смесью минеральной и органогенной почв, обнаружено снижение коэффициента накопления Cd люцерной при увеличении доли торфяной почвы в субстрате от 10 до 100% (рис. 3.40). Статистическая обработка показала тесную достоверную отрицательную корреляционную связь между КН и долей торфяной почвы в субстрате (табл. 3.33).



По горизонтали: доля торфяной низинной почвы в субстрате (%)

Рисунок 3.40 – Зависимость почвенных характеристик и накопления Cd в люцерне от содержания органического вещества в почвенном субстрате

При увеличении доли торфяной низинной почвы в субстрате, по-видимому, возрастала вероятность как обменного поглощения Cd почвой, так и формирования металлорганических комплексов, за счет чего доступность тяжелого металла растениям снижалась.

Таблица 3.33 – Корреляционная связь между показателями накопления Cd растениями и долей органического вещества в почвенном субстрате

Показатель	R
Концентрация Cd в растениях	0,767
КН Cd в растениях (без учета контроля)	-0,837

Суммируя данные двух опытов, в которых растения выращивались на почвенных субстратах с разным количеством органического вещества, можно утверждать, что повышение его доли в почвенной смеси способствует усилению закрепления катионов Cs^+ и Cd^+ в почве и снижению их доступности для растений.

Заключение к Главе 3

Материалы, представленные в главе 3, являются результатом исследований, посвященных решению актуальной научной проблемы, связанной с применением минеральных удобрений на торфяной низинной почве, загрязненной радиоактивным цезием.

1. В полевых опытах, проведенных в Новозыбковском районе Брянской области, на территории, загрязненной радиоактивным цезием после Чернобыльской аварии, исследовано влияние калийных и азотных удобрений на формирование параметров накопления ^{137}Cs многолетними злаковыми травами из торфяной низинной почвы в условиях поверхностного внесения удобрений. Определены следующие параметры накопления радионуклида: активность радиоцезия в вегетативной массе костра безостого, коэффициент накопления и вынос радионуклида растениями из почвы.

Дозы хлористого калия 120-180 кг д.в./га следует считать агрономически эффективными при поверхностном внесении удобрения в посевах костра безостого на фоне применения аммиачной селитры и простого суперфосфата в дозах 90 кг д.в./га. Применение калийных удобрений позволило увеличить урожайность костра безостого в 1,3-1,6 раза по сравнению с фоновым вариантом первых четырех укосов опыта и в 2,5 раза в 5 укосе. Прирост урожайности

многолетних трав на единицу концентрации макроэлемента в почве в пятом укосе выше, чем в остальных в 1,9-3,7 раза, что, по-видимому, связано с постепенным проникновением калия на глубину корнеобитаемого слоя.

Увеличение дозы аммиачной селитры на фоне применения хлористого калия и простого суперфосфата ($P_{90}K_{240}$) также способствовало росту урожайности костра безостого. Наиболее эффективные дозы аммиачной селитры – 60-90 кг д.в./га.

Средние значения воздушно-сухой массы костра безостого в опытах с калийными и азотными удобрениями не имели существенных различий, что подтверждают величины доверительных интервалов урожайности трав (уровень вероятности 0,95): 3,65±0,36 т/га (K-опыт) и 3,72±0,34 т/га (N-опыт).

Поверхностное внесение калийных удобрений в агрономически обоснованных дозах не обеспечивало достоверного снижения содержания радиоактивного цезия в многолетних травах в первый год исследований. Эффективность конкурентного взаимодействия между Cs^+ и K^+ при их накоплении растениями из почвы возросла ко второму году исследований. В этот период проявилась существенная обратная корреляционная связь между дозой хлористого калия и активностью ^{137}Cs в костре безостом.

Увеличение дозы азотного удобрения на фоне применения фосфорного и калийного удобрений также способствовало снижению активности радиоцезия в многолетних травах. Достоверное уменьшение содержания ^{137}Cs в растениях зарегистрировано с таких доз аммиачной селитры (240-300 кг д.в./га), которые превышают агрономически эффективные дозы удобрения на торфяной почве.

В опыте с калийными удобрениями коэффициенты накопления ^{137}Cs в многолетних травах были в среднем в 1,9 раза ниже, чем в опыте с азотными удобрениями. Вынос радиоцезия урожаем костра безостого из почвы на фоне применения азотного удобрения был достоверно выше, чем на фоне применения калийного. Математическое моделирование показало, что эффективность

конкурентного взаимодействия между катионами Cs^+-K^+ в среднем в 4 раза более интенсивное, чем в паре Cs^+-NH_4^+ при их накоплении растениями из почвы.

Обработка результатов полевого опыта на основе сорбционной модели взаимодействия элементов в системе почва-растение, предложенной В.Ф. Дричко, показала, что процесс конкурентного взаимодействия К и ^{137}Cs в системе торфяная низинная почва-растение состоял из двух этапов, каждый из которых соответствовал определенному интервалу доз калийного удобрения и содержания калия в почве.

Согласно результатам опыта, поверхностное внесение калийных удобрений в торфяную низинную почву, загрязненную радиоцезием, в дозах менее 180 кг K_2O/га неэффективно в первый год применения с точки зрения снижения накопления ^{137}Cs в злаковых травах и даже может способствовать возрастанию накопления радионуклида растениями. Внесение калийных удобрений в дозах 180-360 кг K_2O/га способствовало значительному снижению коэффициентов накопления радиоцезия растениями. Вынос радиоцезия урожаем костра безостого из почвы на первом диапазоне доз хлористого калия не изменялся, на втором диапазоне доз удобрения – наблюдалась устойчивая тенденция его снижения от дозы калия, и в среднем по укосам этот показатель был на 35% меньше на втором диапазоне доз калийного удобрения, чем на первом.

Функциональная зависимость обратной величины коэффициента накопления (1/КН) радиоцезия многолетними травами от дозы калийного удобрения состояла из двух прямолинейных участков, отличающихся углом наклона, что, согласно условиям сорбционной модели взаимодействия катионов, является отражением нарушения условий квазиравновесия в системе почва-растение, которое определяется равенством потоков ионов, движущихся из почвенного раствора к корневой системе растений и обратно. Эти нарушения наблюдались при некотором содержании калия в торфяной почве, соответствующем координатам точки перегиба исследуемой прямолинейной зависимости. Анализ

модельной функции показал, что эффективность взаимодействия катионов при их накоплении костром безостым возрастала с дозы 144 кг K_2O/га. На большем интервале доз калийного удобрения взаимодействие между калием и радиоцезием было в 6-76 раз эффективнее, чем на первом.

Результаты агрохимических и радиометрических исследований продемонстрировали увеличение содержания обменного калия в почве до 9 раз при возрастании дозы хлористого калия выше 150 кг K_2O/га, а также увеличение подвижности ^{137}Cs в почве в 2 раза, что подтверждают данные о снижении соотношения подвижной и водорастворимой форм радионуклида.

Величина коэффициента селективности обмена катионов Cs^+–K^+ снизилась в 7,5 раз при увеличении дозы калийного удобрения до 150 кг K_2O/га, а в интервале больших доз практически не изменялась. Таким образом, увеличение дозы хлористого калия привело к снижению избирательной способности торфяной почвы по отношению к радиоцезию. Среднее по вариантам значение коэффициента селективности обмена катионов Cs^+–K^+ в торфяной низинной почве составило 0,55±0,41, что значительно ниже, чем в повах минерального типа.

По нашему мнению, увеличение эффективности взаимодействия катионов Cs^+-K^+ в системе торфяная почва-растение при применении калийного удобрения в высоких дозах является результатом изменения состояния твердой фазы почвы. Известно [182], что торф, будучи полифункциональным ионообменником, никогда не находится в состоянии истинного равновесия, и его обменная емкость является величиной переменной. Можно предположить, что калий оказывает влияние на пространственную сетку молекул органического вещества, формирующих твердую фазу торфяной низинной почвы. В условиях высоких доз калийного удобрения химически активный одновалентный катион K^+ вытесняет ионы Ca^{2+}и Mg^{2+}, находящиеся в составе твердой фазы, по-видимому, не только из ионообменных позиций, но и из иных, связанных с формированием прочных химических связей между молекулами и

объединяющих органические вещества в супрамолекулярные комплексы. Следствием этого явления может быть изменение электроповерхностных характеристик гумусовых веществ, в частности, увеличение их электрокинетического потенциала, в результате чего могут иметь место изменения конфигурации молекул органических веществ, например, нарушения в их вторичной или третичной структуре, сопровождающиеся разрывами химических связей (водородных, ван-дер-ваальсовых, комплексных) и высвобождением сорбционных позиций на молекулах гуминовых веществ. Такие изменения должны сопровождаться увеличением ёмкости обмена твердой фазы органогенной почвы.

2. В диссертационной работе было изучено влияние ионов калия на процессы распределения ионов радиоактивного цезия в системе торфяная низинная почва-злаковые культуры при изменении физико-химических свойств почвы: зольности, кислотности, содержания подвижного калия.

Данные полевого опыта были подтверждены результатами всех вегетационных и лабораторных опытов, поставленных в ходе подготовки диссертационной работы на торфяных низинных почвах, отличающихся по физико-химическим свойствам. Интервальные зависимости, характеризующие разную эффективность взаимодействия катионов K^+-Cs^+ в системе почва-растение, были выявлены как при определении обратной величины коэффициента накопления (1/КН) радиоцезия относительно дозы калийных удобрений, так и относительно содержания подвижного калия в почве.

В высокозольной торфяной почве влияние калия на формирование величины 1/КН ^{134}Cs тимофеевкой луговой на первом диапазоне концентраций калия в почве было в 22 раза слабее, чем на втором диапазоне. В нормальнозольной – различия по эффективности взаимодействия калия и радиоцезия в условиях двух диапазонов содержания макроэлемента в почве составили 4 раза. Координаты точки перегиба исследуемой зависимости величины 1/КН ^{134}Cs от содержания калия в почве на разных почвах не соответствовали друг другу:

изменение эффективности взаимодействия ионов цезия и калия в высокозольной почве отмечено при концентрации подвижного калия, в два раза превышающей аналогичный показатель в условиях нормальнозольной почвы. Таким образом, физико-химический состав твердой фазы почвы играл существенную роль в процессах её трансформации под действием калия: на торфяной почве с более высоким содержанием минеральных веществ в составе твердой фазы калию труднее было сместить ионообменное равновесие и изменить состояние твердой фазы почвы.

Лабораторные исследования накопления калия и ^{137}Cs тимофеевкой луговой из почвенного субстрата, содержащего смесь торфяной низинной почвы и песчаной фракции в разных соотношениях, показали, что проявление близкого механизма взаимодействия между радиоактивным цезием и калием в системе органогенная почва-растение могут складываться при содержании минеральной компоненты с низкой емкостью катионного обмена не более 50% от объема почвенного субстрата.

3. Определено влияние дозы калийных удобрений на изменение концентрации ионов водорода в почвенном растворе, на содержание обменного кальция, подвижного калия, отношение содержания обменного кальция и подвижного калия (Ca/K–отношения) в торфяной низинной почве

Косвенным подтверждением изменения емкости катионного обмена твердой фазы почвы при увеличении содержания калия может быть изменение концентрации ионов водорода в почвенном растворе, концентрации обменного кальция и соотношения содержания обменного кальция и подвижного калия (Ca-K-отношения) в торфяной низинной почве. Результаты продолжительного модельного лабораторного эксперимента с компостированием торфяной почвы показали, что при увеличении дозы калийного удобрения под влияние калия по разным причинам попадает такое количество водорода, которое составляет 0,16-0,76% от гидролитической кислотности почвы или 0,03-0,14% от ёмкости катионного обмена почвы. Однако даже такие изменения

существенно сказываются на процессах взаимодействия элементов аналогов ^{134}Cs–K в системе торфяная почва-растение.

Картина взаимодействий ионов в системе твердая фаза почвы–почвенный раствор заметно усложнилась в условиях жизнедеятельности растений. Содержание подвижного калия и обменного кальция в почве положительно коррелировали с дозой калийного удобрения. Однако данные эксперимента показали, что увеличение содержания подвижного калия до уровня 3-5 ммоль(экв)K^+/кг почвы вызвало достоверное резкое возрастание концентраций обменного кальция в почве и ионов водорода в почвенном растворе. Значение актуальной кислотности почвы в критической точке составило pH_{H2O} 4,80-5,15. В этом же диапазоне концентраций подвижного калия отмечено достоверное уменьшение отношения содержаний обменного кальция и подвижного калия в почве (Ca/K-отношение) в 5,7 раза относительно контроля, величина отношения в этой точке (500 мг K_2O/кг почвы) составила 1,12.

Согласно литературным данным, значительная доля кальция в торфяной почве представлена необменной формой [223]. Это связывают со способностью ионов Ca^{2+} блокировать реакционноспособные группы (-COOH, -OH) в молекулах органического вещества торфа за счет образования прочных комплексных связей с другими близкорасположенными группами и последующего агрегирования компонентов торфа. По-видимому, обмен катионов Ca^{+2}-K^+ в твердой фазе органогенной почвы сопровождается усилением электроотрицательных свойств амфифильных молекул органического вещества, нарушением комплексных и водородных связей, изменением пространственного расположения молекул, что провоцирует заметное повышение концентрации ионов Ca^+ и H^+ в почвенном растворе и увеличение емкости катионного обмена почвы.

4. Проведена оценка влияния Ca/K–отношения в почве на накопление радиоактивного цезия злаковыми культурами.

В условиях вегетационного опыта при увеличении дозы хлористого калия КН ^{134}Cs в тимофеевке снижались по средним данным в 14,5 раза. При этом обнаружена существенная корреляционная связь КН ^{134}Cs растениями с величиной Ca/K – отношения.

Зависимость между КН радиоцезия и величиной Ca/K-отношения в почве с высокой точностью была описана экспоненциальной функцией (R^2 = 0,941) (рис. 3.24). Согласно полученным данным, увеличение Ca/K-отношения в торфяной низинной почве на 1,6 единицы сопровождалось возрастанием КН ^{134}Cs в тимофеевке в 2 раза. Таким образом, результатом химической мелиорации торфяных почвах, недостаточно обеспеченных калием, может быть увеличение коэффициента накопления радиоцезия растениями.

5. Изучено изменение водоудерживающей способности торфяной почвы, состава фильтрующихся вод при увеличении содержания в ней калия.

Органическое вещество твердой фазы торфяных почв в среднем на 50% состоит из гуминовых веществ [126], которые относят к системам с неупорядоченными связями элементов [316, 331], к системам с отсутствием какой-либо определенной более или менее жесткой организации, и их элементы под влиянием тех или иных факторов свободно изменяют свои отношения друг с другом, т.е. они не закреплены какими-либо постоянными и фиксированными связями. Таким образом, гуминовые вещества можно рассматривать как системы вероятностных ограничений.

Результаты длительного лабораторного лизиметрического опыта показали, что увеличение содержания калия в торфяной низинной почве модифицирует физико-химическое состояние её твердой фазы как в условиях компостирования почвы, так и при выращивании на ней растений, что подтверждается достоверным изменением ряда показателей: водоудерживающей способности почвы, общего выноса органических и минеральных веществ, а также ^{137}Cs из почвы лизиметрическими водами, концентрации этих веществ в лизиметрических водах, концентрации ионов H^+ в почвенном растворе,

соотношения подвижного калия и обменного кальция, коэффициентов распределения калия и тяжелых металлов в почве. Причиной этого явления, по-видимому, может быть внедрение иона калия во внутреннее пространство супрамолекулярных комплексов органического вещества твердой фазы почвы и вытеснение многозарядных ионов с их сорбционных позиций, что приводит к увеличению степени его ионизации, возрастанию подвижности каркаса ассоциатов гумусовых веществ, то есть к физико-химическим изменениям в структуре твердой фазы.

6. По данным лизиметрических исследований определены экологические периоды полунахождения ^{137}Cs и Cd в корнеобитаемом слое торфяной низинной почвы, а также эффективный период полунахождения ^{137}Cs в почве, учитывающий радиоактивный распад изотопа.

Согласно литературным данным [178], энергия сорбции радионуклидов, как элементов, находящихся в почвах в предельно низких концентрациях, в твердой фазе почвы намного выше, чем макроэлементов. Данные лизиметрических исследований и результаты математического моделирования показывают, что радиоцезий удерживается в корнеобитаемом слое торфяной низинной почвы в 13 раз прочнее, чем кадмий, т.к. экологические периоды полунахождения ^{137}Cs и Cd в торфяной почве соответственно составили 304 и 24 года в условиях естественной экосистемы. С учетом выноса радионуклида злаковой культурой экологический период полунахождения ^{137}Cs в торфяной почве понизился в 2,3 раза и составил 132 года. Эффективный период полунахождения ^{137}Cs в почве, учитывающий радиоактивный распад изотопа, слабо зависит от способа использования территории и составляет 24-27 лет.

Глава 4. Взаимодействие калия и тяжелых металлов в системе торфяная почва-растение (результаты исследований)

В торфяной низинной почве твердая фаза сформирована водонерастворимыми ассоциатами гуминовых веществ с остатками индивидуальных органических соединений (белка, лигина) и минеральных компонентов [73, 91, 291, 293, 316, 375, 483]. Одной из причин устойчивости этих объединений является образование катионных мостиков между их составляющими. Большую роль в этих химических процессах играют микроэлементы-комплексообразователи, которые обеспечивают не только связь разных молекул, но и способствуют формированию их вторичной и третичной пространственной структуры за счет сворачивания молекул гуминовых веществ в спирали и кольца, образованию прочных супрамолекулярных комплексов [91, 292, 375]. При этом доступность микроэлементов растениям из торфяной низинной почвы невелика.

Согласно литературным данным [25, 123], в сельскохозяйственных культурах, выращиваемых на осушенных торфяниках, наблюдаются симптомы дефицита микроэлементов, при относительно высоком валовом содержании их в почве. Так, концентрации подвижного цинка в торфяно-болотных почвах низинного типа Белоруссии и Калининградской области, определенные химическим методом по Пейве-Ринькису, составляли около 1,5% от валового значения, которое, в свою очередь, было выше, чем аналогичный показатель для минеральных почв этих территорий в 2-5 раз.

Таким образом, поведение тяжелых металлов в органогенных почвах отличается своеобразием. В минеральных почвах основными геохимическими фазами-носителями металлов являются алюмосиликаты, гидроксиды железа, оксиды марганца [60, 62], которые составляют незначительную долю в твердой фазе торфяной низинной почвы по сравнению с содержанием в ней органического вещества. Так, в наших исследованиях изучалось распределение тяжелых металлов в торфяных низинных почвах, зольность которых составляла не более 18% (приложение 8).

Несмотря на ряд методологических и практических проблем, государственное нормирование содержания тяжелых металлов в минеральных почвах Российской Федерации отличается строгостью и является важным механизмом обеспечения экологической безопасности и сохранения плодородия земель. В то же время нормирование содержания токсичных химических элементов в торфяных почвах, которые традиционно используются в сельском хозяйстве после мелиорации, не проведено. В связи с этим исследования накопления тяжелых металлов в сельскохозяйственных культурах из торфяных низинных почв с разными физико-химическими свойствами, результаты которых представлены в главе 4 диссертационной работы, являются актуальными. В задачи этих исследований, так же, как и предыдущих радиоэкологических, входила оценка вклада калия в распределение экотоксикантов в системе почва-растение. В двух вегетационных опытах было изучено накопление кадмия, цинка, меди, никеля овсом из торфяных низинных почв в сильной степени загрязненных одним из этих металлов. Содержание Cd и Zn в торфяных почвах опыта превосходило ориентировочно-допустимую концентрацию тяжелых металлов, приведенную в нормативном документе для минеральной почвы с pH_{KCl}<5,5, в 10-20 раз, Cu – в 1,5-3,0 раза, Ni – в 3,8-7,5 раза [313].

Для характеристики поведения тяжелых металлов в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор были рассчитаны коэффициенты распределения металлов в почве и коэффициенты накоплениях элементов в растениях.

Опыты были поставлены в 2004-2005 гг. совместно с аспирантом кафедры агрохимии и агроэкологии Санкт-Петербургского аграрного университета А.Н. Губиным.

4.1 Влияние калия на накопление тяжелых металлов овсом из низкозольной торфяной низинной почвы

(вегетационный опыт №5)

В вегетационном опыте изучалось накопление тяжелых металлов: кадмия, цинка, меди и никеля, растениями овса из низкозольной торфяной

низинной почвы при увеличении дозы сульфата калия по схеме: 1) NP - контроль, 2) NP+K_{200}, 3) NP+K_{400}, 4) NP+K_{600}. При закладке опыта были созданы 2 высоких уровня загрязнения почвы каждым из тяжелых металлов.

Масса овса, произрастающего на загрязненной тяжелыми металлами торфяной низинной почве, достоверно зависела от дозы калийного удобрения (приложение 10). Сравнение доверительных интервалов средних значений массы овса в разных вариантах подтверждает существенные различия по изучаемому признаку между всеми вариантами и контролем, а также – существенных различий по массе овса между вариантами с минимальной и максимальной дозой калийного удобрения. (рис. 4.1).

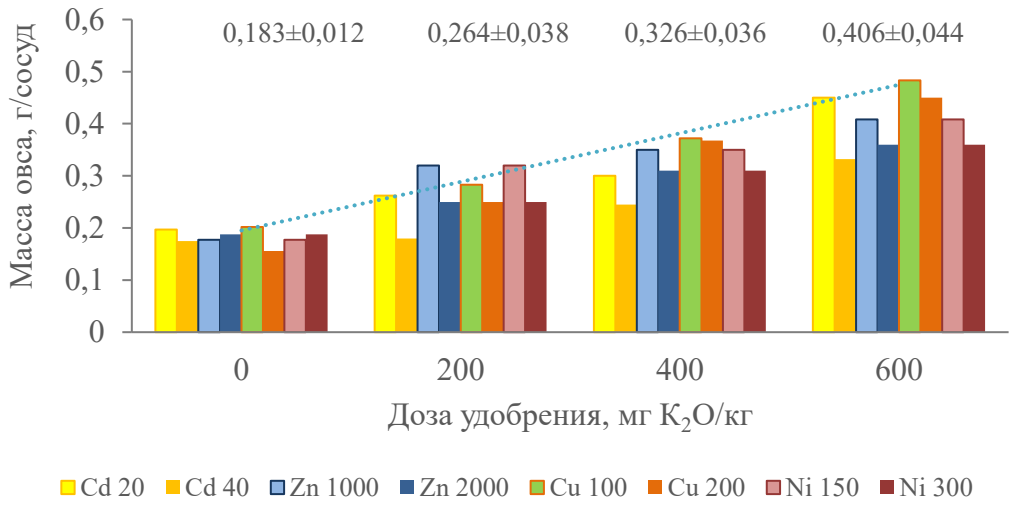


Рисунок 4.1 – Масса овса при увеличении содержания калия в торфяной низинной почве

Масса овса в сосудах с загрязнением почвы различными тяжелыми металлами внутри одного варианта в основном не имела достоверных отличий, что нашло отражение в ширине доверительных интервалов среднего значения массы овса в каждом варианте опыта (приложение 10). Корреляционный анализ показал, что средняя масса овса, рассчитанная в каждом варианте при объединении в одну выборку всех вариаций практикуемых в опыте загрязнений разными тяжелыми металлами

(объединенная выборка), тесно зависела от дозы калийного удобрения, R = 0,998 (табл. 4.1).

Масса овса суммированной по вариантам с тяжелыми металлами выборки тесно зависела от содержания подвижного калия в почве, взятого также в среднем по вариантам, R = 0,989.

В вариантах с загрязнением почвы разными тяжелыми металлами содержание подвижного калия существенно не различалось (рис. 4.2). Среди других выделяются варианты с загрязнением почвы медью, где содержание подвижного калия в почве было заметно меньше, чем в остальных вариантах опыта, и, чем в среднем по опыту, а масса растений при этом – несколько больше.

Таблица 4.1 – Средние показатели массы овса, концентрации подвижного калия в почве и его содержания в растениях в зависимости от дозы калийного удобрения

Варианты	Масса овса, г/сосуд	Подвижный калий, мг K_2O/кг почвы	Содержание калия в растениях, %
K_0	0,183±0,012*	52,5±11,4	1,75±0,10
K_{200}	0,264±0,038	158,4±22,3	2,60±0,14
K_{400}	0,326±0,036	215,6±35,0	2,88±0,12
K_{600}	0,406±0,044	273,1±45,5	3,18±0,12
R (от дозы удобрения)	0,998	0,986	0,958

*В таблице приведены доверительные интервалы среднего арифметического значения показателей во всех вариантах с загрязнением почвы тяжелыми металлами, полученные на конкретной дозе калийного удобрения

Увеличение дозы сульфата калия приводило к возрастанию его содержания в злаковой культуре, что хорошо описала полиномиальная функция. Менее всего овес накапливал калий при загрязнении почвы цинком. В вариантах с цинком уровень содержания калия в растениях ниже, чем в других варианатах, и ниже, чем в среднем по опыту.

Среднее по суммированной выборке содержание калия в овсе существенно прирастало во всех вариантах и зависело как от дозы удобрения,

R = 0,958 (табл. 4.1), так и от содержания подвижного калия, R = 0,992 (рис. 4.3).

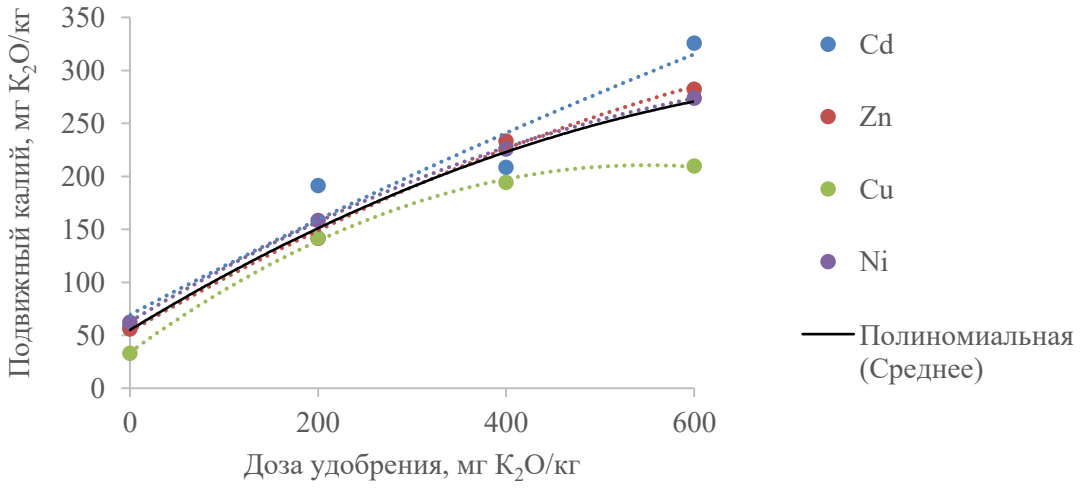


Рисунок 4.2 – Содержание подвижного калия в торфяной низинной почве

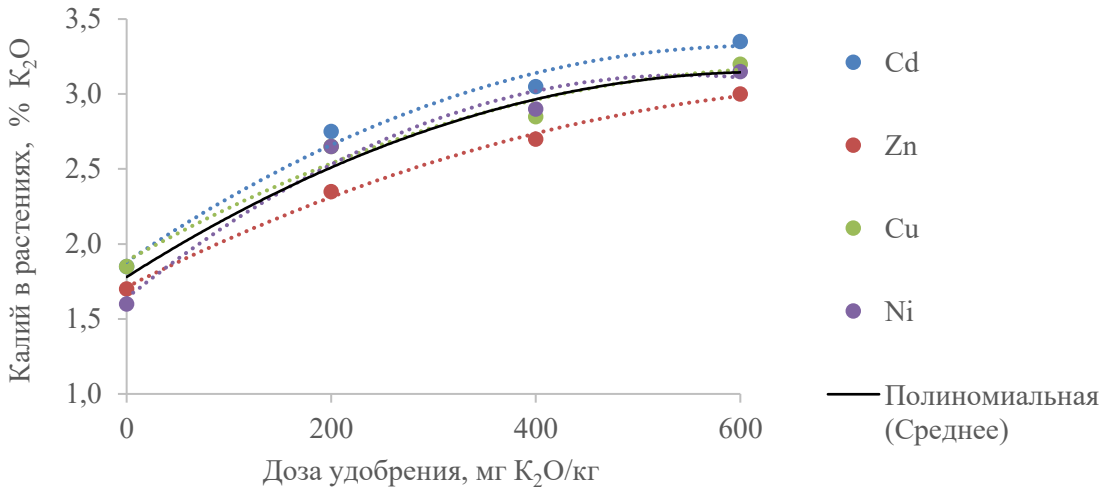


Рисунок 4.3 – Содержание калия в растениях овса в зависимости от дозы калийного удобрения

Коэффициенты накопления калия и тяжелых металлов овсом из торфяной почвы были рассчитаны двумя путями, во-первых, как отношение концентрации металлов в растениях к их валовому содержанию в почве ($КН_В$); во-вторых, как отношение концентрации металлов в растениях к содержанию подвижной формы химических элементов в почве ($КН_п$).

Внесение в почву калийного удобрения в минимальной дозе, по-видимому, сильно активизировало рост овса, усилилась поглотительная способность корневой системы растений, что нашло свое отражение в

величине коэффициента накопления калия в растениях ($КН_В$), который в варианте NP + K_{200} существенно выше, чем аналогичный показатель в контрольном варианте (рис. 4.4). При дальнейшем увеличении дозы сульфата калия $КН_В$ элемента снижались, снова достигая уровня контрольного варианта. Этот показатель накопления калия слабо зависел от дозы удобрения (R = -0,346) и от массы растений (R = -0,316).

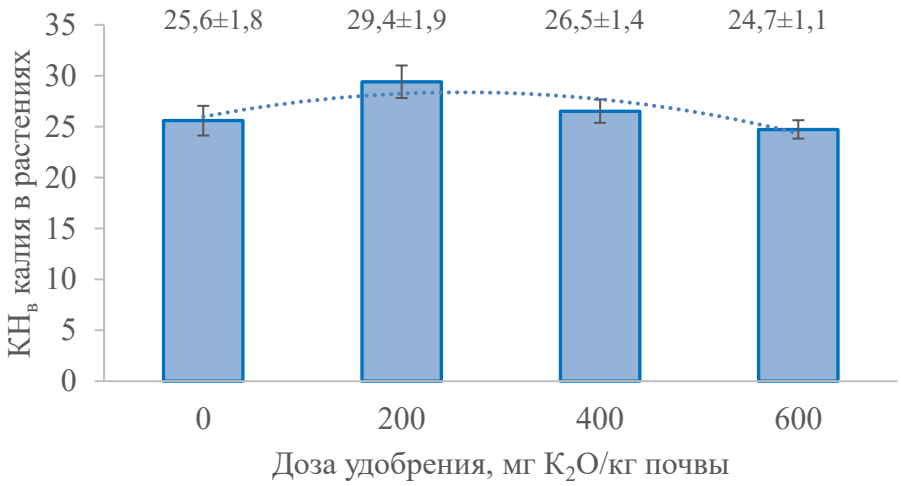


Рисунок 4.4 – Влияние дозы калийного удобрения на коэффициенты накопления калия овсом, рассчитанные в среднем по вариантам с загрязнением почвы тяжелыми металлами

*доверительный интервал средних значений $КН_В$ по каждому варианту на уровне вероятности 0,95

Коэффициенты накопления калия овсом, рассчитанные в отношении содержания подвижного калия в почве ($КН_п$), изменялись иначе, чем $КН_в$. Максимальные коэффициенты накопления макроэлемента были зарегистрированы в контрольном варианте, при увеличении дозы калийного удобрения $КН_п$ снижался по гиперболе (рис. 4.5). В вариантах с применением сульфата калия средние значения $КН_п$ всех металлов статистически неразличимы.

Связь между средними $КН_п$ калия овсом по вариантам и дозой калийного удобрения тесная, но несущественна на уровне вероятности 0,95 (R = -0,872),

подобным образом можно охарактеризовать зависимость между между $КН_п$ и массой растений (R = -0,882).

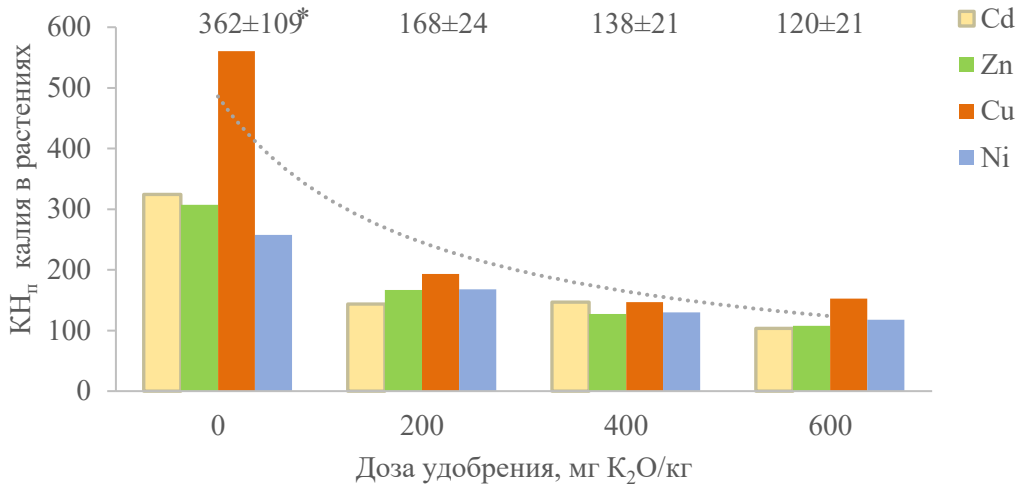


Рисунок 4.5 – Изменение коэффициентов накопления калия $КН_п$, рассчитанных с учетом содержания подвижного калия в торфяной почве, при возрастании дозы калийного удобрения (данные усреднены для двух степеней загрязнения торфяной низинной почвы тяжелыми металлами)

*доверительный интервал средних значений $КН_п$ в каждом варианте на уровне вероятности 0,95

Максимальные коэффициенты накопления калия отмечены в вариантах с загрязнением торфяной почвы медью. Это явление хорошо выражено во всех вариантах, но особенно ярко в контроле, где калийное удобрение не применялось.

Содержание Cd, Zn, Ni в растениях слабо зависело от дозы калийного удобрения. Содержание Cu резко возрастало при увеличении дозы удобрения более 400 мг $К_2О$/кг почвы (рис. 4.6). Следует отметить, что в этих же условиях содержание подвижной формы меди в почве заметно увеличивалось, в среднем по вариантам с разной степенью загрязнения почвы этим металлом, – почти в 2 раза в варианте $NP+K_{600}$ по сравнению с предыдущим вариантом (приложение 10).

Медь накапливалась растениями овса очень интенсивно из подвижной фазы, о чем говорят высокие значения её коэффициентов накопления ($КН_п$),

рассчитанных с учетом подвижной формы элемента в почве, по сравнению с $КН_п$ других тяжелых металлов (рис. 4.7). Это связано с высокой физиологической потребностью злаковых растений в этом микроэлементе питания на торфяной почве [124].

Графический анализ данных показал, что зависимость коэффициентов накопления тяжелых металлов, рассчитанных с учетом валового содержания элементов в почве, как от дозы калийного удобрения, так и от содержания подвижной формы макроэлемента в почве не была прямолинейной. Точнее других её описала полиномиальная функция (парабола) (рис. 4.8, табл. 4.2).

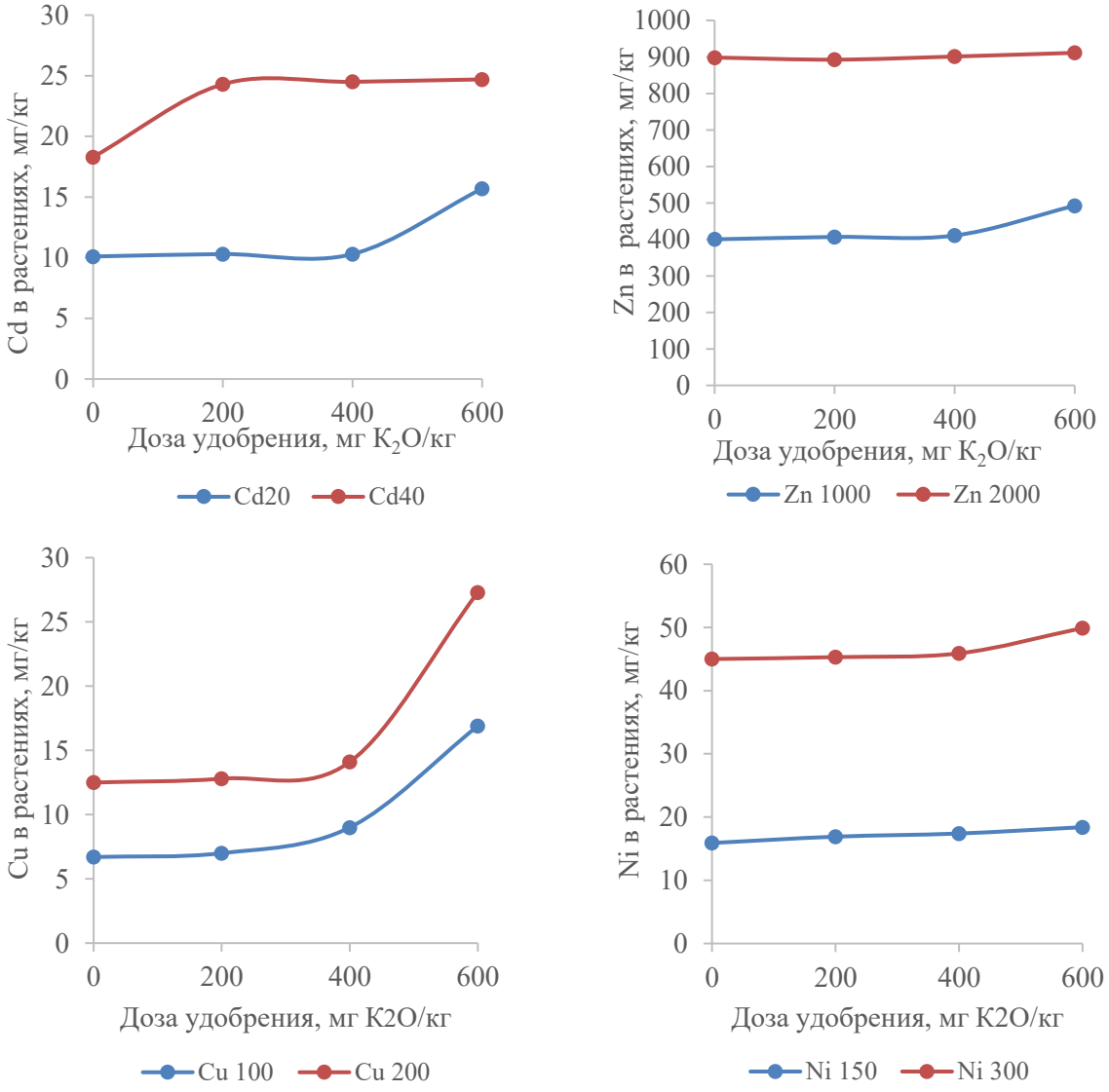


Рисунок 4.6 – Содержание тяжелых металлов в растениях овса

Используя экстремумы полиномиальной функции, можно зарегистрировать содержание калия в торфяной низинной почве (дозу калийного удобрения), при котором характер изменения коэффициентов накопления тяжелых металлов в растениях меняется. Во всех случаях $КН_в$ ТМ снижались до экстремума, а затем начинали возрастать.

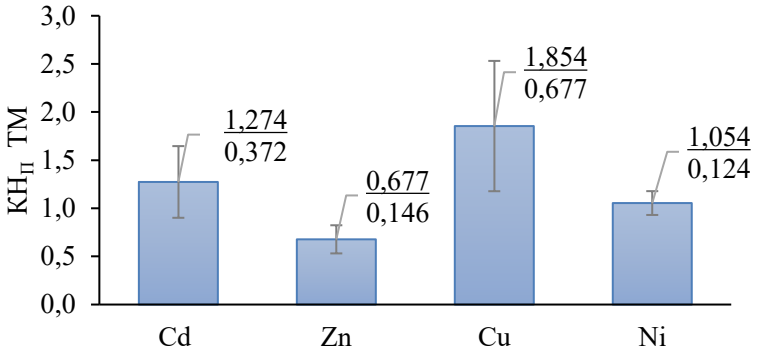


Рисунок 4.7 – Коэффициенты накопления тяжелых металлов в растениях овса (в пересчете на подвижную форму), усредненные по вариантам с разными дозами калийного удобрения и степени загрязнения почвы тяжелым металлом:

над чертой – среднее арифметическое значение ряда, под чертой – погрешность $t_{05}S_{\bar{x}}$

Повышение значений коэффициентов накопления ТМ, после экстремума функции, соответствующего определенному количеству калия в почве, то есть более эффективное использование их растением из почвы может быть связано с падением устойчивости комплексных соединений ТМ с молекулами органического вещества.

Наиболее ярко происходило изменение коэффициентов накопления меди и цинка после экстремальной точки полиномиальной функции, когда доступность этих металлов заметно возрастала (рис. 4.8). Такой подход в первую очередь дает возможность объяснить поведение меди в системе почва-растение. Известно, что медь образует прочные координационные комплексы с органическим веществом [266, 268]. Нелинейное увеличение её подвижности в системе почва-растение при возрастании дозы калийного удобрения может указывать на изменение конфигурации органических соединений, разрыве химических связей.

Литературные данные относительно формирования соединений цинка в почве многочисленны. Помимо явного сродства цинка с алюмосиликатами имеются сведения о формировании этим металлом комплексных соединений с органическими веществами почвы [206, 208, 340, 357, 411, 449]. Доказано образование Zn-органических соединений в гидроморфных почвах [61], прочность которых, вероятно, изменяется в зависимости от содержания в почве калия.

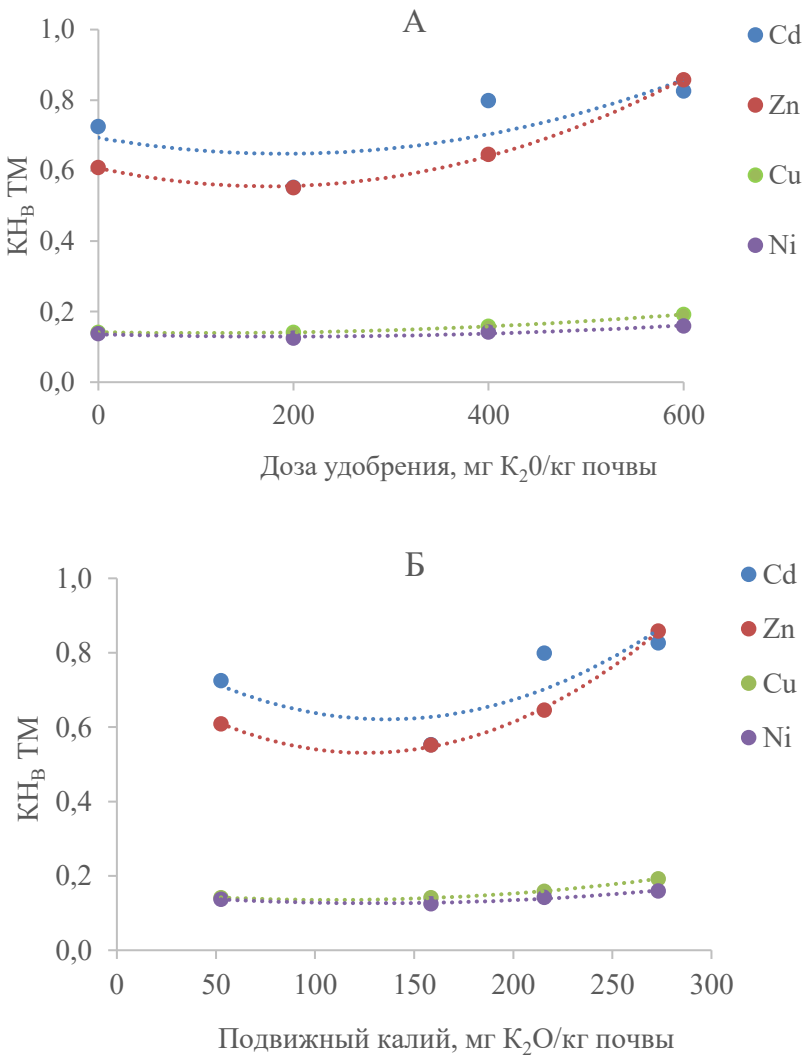


Рисунок 4.8 – Влияние дозы калийного удобрения (А) и содержания подвижного калия в торфяной низинной почве (Б) на коэффициенты накопления тяжелых металлов (КН$_в$), усредненные по вариантам с разной степенью загрязнения почвы тяжелым металлом

Экстремумы полиномиальной функции были рассчитаны для почвы, загрязненной каждым металлом в отдельности, а также значения, усредненные по четырем ТМ (табл. 4.2).

Таблица 4.2 – Связь между $КН_В$ металлов растениями и показателями содержания калия в торфяной низинной почве, описанная полиномиальной функцией

Металл	Функция	R^2	Значение экстремума, мг $К_2О$/кг почвы
Связь между $КН_В$ и дозой калийного удобрения			
Cd	$y = 0{,}000001x^2 - 0{,}0005x + 0{,}693$	0,553	250
Zn	$y = 0{,}000002x^2 - 0{,}0006x + 0{,}607$	0,999	150
Cu	$y = 0{,}0000002x^2 - 0{,}00005x + 0{,}142$	1,0	125
Ni	$y = 0{,}0000002x^2 - 0{,}00007x + 0{,}136$	0,926	175
		Среднее*	175±86
Связь между $КН_В$ и содержанием подвижного калия в почве			
Cd	$y = 0{,}00001x^2 - 0{,}0035x + 0{,}860$	0,639	175
Zn*	$y = 0{,}00001x^2 - 0{,}0037x + 0{,}764$	0,999	185
Cu	$y = 0{,}000002x^2 - 0{,}0005x + 0{,}16$	0,999	125
Ni	$y = 0{,}000002x^2 - 0{,}0004x + 0{,}156$	0,961	100
		Среднее	146±64
Связь между $КН_В$ и содержанием валового калия в почве			
Cd	$y = 0{,}000001x^2 - 0{,}0022x + 1{,}603$	0,553	1100
Zn	$y = 0{,}000002x^2 - 0{,}0029x + 1{,}797$	0,999	725
Cu	$y = 0{,}0000002x^2 - 0{,}0003x + 0{,}274$	1,0	750
Ni	$y = 0{,}0000002x^2 - 0{,}0003x + 0{,}270$	0,926	750
		Среднее	831±286
Связь между $КН_В$ калия и дозой калийного удобрения			
К	$y = 0{,}00004x^2 - 0{,}0184x + 25{,}97$	0,755	230

*Приведен доверительный интервал среднего арифметического значения, уровень вероятности 0,95

Полученные данные позволяют отметить, что состояние твердой фазы слабоокультуренной низкозольной торфяной низинной почвы с низким содержанием подвижного калия изменялось при применении сульфата калия в дозе 175±86 мг $К_2О$/кг почвы, содержании подвижного калия – 146±64 мг $К_2О$/кг (3,1 ммоль(экв)$К^+$ /кг почвы), содержании валового калия – 831±286 мг $К_2О$/кг.

Значения экстремумов, отмеченных для каждого металла в отдельности, позволяют составить ряд устойчивости поведения ТМ в системе почва-растение при изменении дозы калийного удобрения: Cu-Zn-Ni-Cd. С точки зрения

воздействия калия поведение кадмия в системе более однообразно и устойчиво, чем других металлов, экстремальная точка полиноминальной зависимости $КН_в$ этого металла от дозы сульфата калия имеет наибольшее значение среди других металлов (табл. 4.2). Однако значения экстремальных точек полиномиальных функций всех четырех тяжелых металлов входят в один доверительный интервал суммированной выборки, что указывает на большую вероятность ошибки в очередности расстановки металлов в указанном выше ряду.

Опираясь на данные по содержанию подвижной и валовой формы металлов в торфяной низинной почве, были определены коэффициенты распределения в ней тяжелых металлов и калия (Kd). Коэффициенты распределения химических элементов в почве определялись следующим путем:

$$K_d = (\mathrm{C_{вал}} - \mathrm{C_{подв}}) \Big/ \mathrm{C_{подв}}, \quad (31)$$

где $\mathrm{C_{вал}}$ – валовое содержание элемента в почве, мг $К_2О$ (или ТМ)/кг; $\mathrm{C_{подв}}$ – содержание элемента в почве в подвижной форме. мг $К_2О$ (ТМ)/кг почвы; разность $\mathrm{C_{вал}} - \mathrm{C_{подв}}$ отвечает за количество калия, удерживаемое твердой фазой почвы.

Металлы по мере увеличения величины их Kd в почве можно расположить в ряд: Cd<Zn<K=Ni<Cu (табл. 4.3).

Для калия максимальные коэффициенты распределения в почве характерны в вариантах с загрязнением почвы медью. Они достоверно выше, чем те, что сформированы в условиях загрязнения торфяной почвы другими тяжелыми металлами. Как было предположено ранее, при увеличении содержания калия в органогенной почве происходит трансформация молекул гуминового вещества, их взаимного расположения в связи с пептизацией некоторого их количества. По-видимому, реакции разрушения/образования комплексных соединений меди с органическим веществом позволяют калию более прочно сорбироваться в поровых пространствах твердой фазы почвы.

Коэффициенты распределения тяжелых металлов снижались при применении калийного удобрения, независимо от степени загрязнения почвы тяжелым металлом (рис. 4.9). Изменение Kd Cd, Zn, Cu и Ni в торфяной почве от дозы удобрения хорошо описала прямолинейная функция.

Таблица 4.3 – Коэффициенты распределения калия и тяжелых металлов в торфяной низинной почве

Вариант	Cd_{20}	Cd_{40}	Zn_{1000}	Zn_{2000}	Cu_{100}	Cu_{200}	Ni_{150}	Ni_{300}
Тяжелые металлы								
K_0	0,98	1,19	1,50	1,23	13,93	15,00	8,43	5,67
K_{200}	0,94	0,65	1,46	1,24	13,29	14,63	7,88	5,62
K_{400}	0,94	0,63	1,43	1,22	10,11	13,18	7,62	5,54
K_{600}	0,27	0,62	1,03	1,19	4,92	6,33	7,15	5,01
Среднее	0,78	0,77	1,36	1,22	10,56	12,28	7,77	5,46
	0,78±0,01*		1,29±0,08		11,42±1,02		6,62±1,37	
Калий								
K_0	12,68	9,21	12,68	10,03	19,73	19,73	9,21	10,79
K_{200}	3,42	3,83	5,65	4,89	6,56	4,29	4,89	4,29
K_{400}	4,42	4,00	5,49	2,61	4,42	4,74	4,42	3,30
K_{600}	3,28	2,65	4,14	3,08	5,42	4,84	4,51	3,08
Среднее	5,95	4,92	6,99	5,15	9,03	8,40	5,76	5,37
	5,44±0,61		6,07±1,09		8,72±0,37		5,57±0,23	
	6,45±0,56*							

*доверительный интервал среднего на уровне вероятности 0,95, n=8

**доверительный интервал среднего на уровне вероятности 0,95, n=32

Изменение коэффициента распределения калия при увеличении дозы калийного удобрения не имело прямолинейного характера, а более точно описывалось полиномиальной зависимостью второй степени (рис. 4.10).

Суммируя результаты, можно отметить, что при увеличении дозы калийного удобрения наблюдалось снижение закрепления металлов в твердой фазе торфяной низинной почвы и увеличение содержания подвижной формы тяжелых металлов в почве.

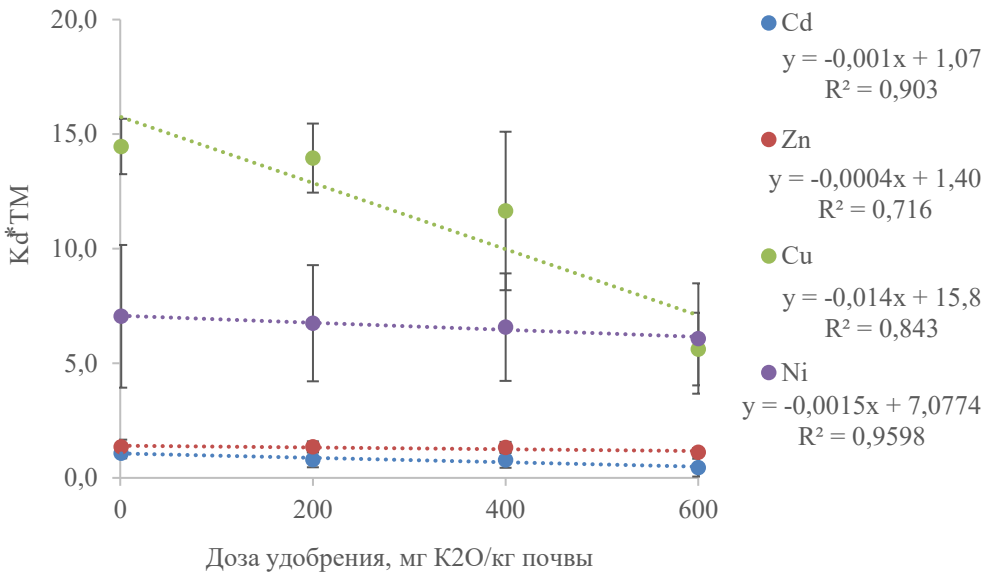


Рисунок 4.9 – Коэффициенты распределения ТМ в торфяной низинной почве Литошицкого болота (Ленинградская область) в зависимости од дозы калийного удобрения

*представлены коэффициенты распределения тяжелых металлов, усредненные по двум степеням загрязнения почвы

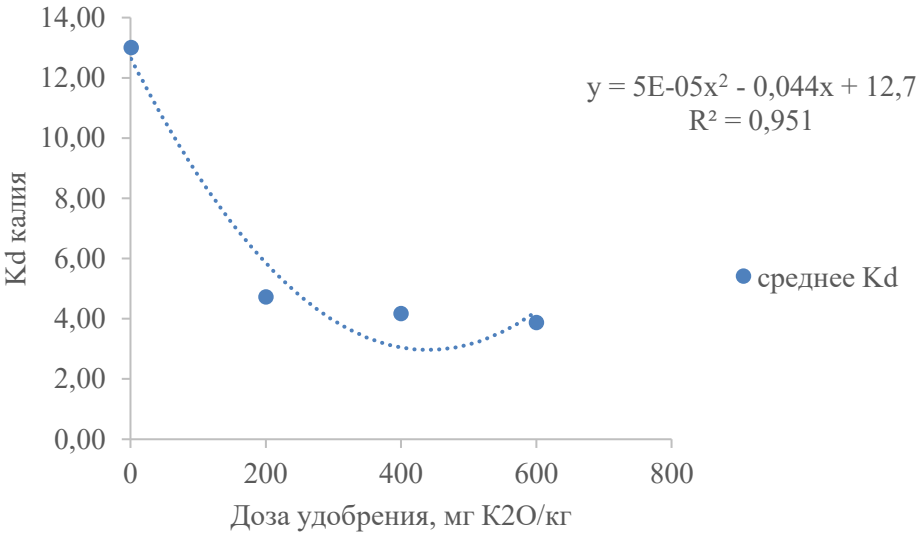


Рисунок 4.10 – Зависимость коэффициента распределения калия в торфяной низинной почве Литошицкого болота (Ленинградская область) от дозы калийного удобрения

Корреляционный анализ зависимости между коэффициентами распределения калия и тяжелых металлов в почве был проведен при объединении показателей, полученных для каждого металла на двух степенях загрязнения почвы (n=8, уровень вероятности 0,95), в одну выборку. Коэффициенты корреляции были положительными: 0,622 (Cd), 0,533 (Zn), 0,476 (Cu), 0,264 (Ni), корреляционная связь между показателями – статистически не значима.

Была определена корреляционная связь между коэффициентами распределения ТМ в почве и коэффициентами их накопления, рассчитанными двумя методами (табл. 4.3-1). Значения коэффициентов корреляции указывают на существование тесной зависимости между этими показателями для двух металлов: цинка и меди. Следует отметить, что для меди знак зависимости изменяется от выбора способа расчета коэффициента накопления тяжелого металла растениями, для цинка знак коэффициента корреляции остается отрицательным в любом случае.

Таблица 4.3-1 – Корреляционная связь между коэффициентами распределения ТМ в почве и коэффициентами их накопления при увеличении дозы калийного удобрения

Вид зависимости	Cd_{20}	Cd_{40}	Zn_{1000}	Zn_{2000}	Cu_{100}	Cu_{200}	Ni_{150}	Ni_{300}
КНв=f (Kd)	-0,501	-0,206	**-0,990***	**-0,980**	**-0,992**	**-0,981**	-0,661	-0,930
КНп=f(Kd)	0,458	0,679	**-0,965**	**-0,976**	**0,981**	**0,997**	-0,321	-0,110

*жирным шрифтом помечены коэффициенты корреляции, значения которых превышают критические на уровне вероятности 0,95, n=4

Таким образом, распределение цинка и меди в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор тесно и достоверно связано с накоплением этих металлов растениями овса при изменении концентрации калия в торфяной почве. Связь между коэффициентами накопление кадмия и никеля в растениях и распределением металлов в почве не установлена.

Коэффициенты распределения калия в почве в вариантах с внесением удобрений существенно не различались, но были значительно ниже, чем Kd калия в контрольном варианте (рис. 4.10). Графически лучше всего (с наиболее высоким коэффициентом детерминации данных) эту ситуацию описывает

полиномиальная функция. На рисунке представлены средние по вариантам коэффициенты распределения калия, учитывающие все виды и степени загрязнения торфяной почвы тяжелыми металлами. Экстремум функции соответствует дозе калийного удобрения 441 мг K_2O/кг почвы.

Между коэффициентами распределения калия в торфяной почве и коэффициентами накопления этого элемента овсом не обнаружено сколько-нибудь значимой корреляционной связи.

4.2 **Взаимодействие калия и тяжелых металлов в торфяных низинных почвах с разными физико-химическими свойствами** (вегетационный опыт №6)

Вегетационный опыт с разными дозами калийного удобрения был поставлен по одной схеме на трех торфяных низинных почвах, искусственно загрязненных тяжелыми металлами и значительно отличающихся по химическому составу. Почвы были отобраны с территорий опытно-болотной станции «Минская» (Белоруссия), опытно-мелиоративной станции «Новгородская» (Новгородская область), опытного поля «Тоома» (Эстония). Срок освоения почв на момент отбора составил 55-70 лет. Почвы имели близкую степень разложения торфа, содержали много азота, но значительно различались по таким химическим и физико-химическим свойствам как зольность, кислотность солевой вытяжки, емкость катионного обмена, содержание химических элементов в минеральной части (приложение 8, 9). Так среди зольных элементов торфяной почвы «Минская» доминировали кремний, кальций и железо, в почве «Новгородская» – кремний, железо и алюминий, «Тоома» – кальций. Содержание оксида кальция в кислой почве «Новгородская» в 3 раза, а оксида магния в 7 раз меньше, чем в остальных почвах. В почве «Тоома» кремнезема содержалось в 3 раза меньше, а оксида железа в 2 раза меньше, чем в двух других торфяных почвах. По своим свойствам эта почва очень близка к низкозольной торфяной почве с осушенных территорий болота «Литошицкое», описанной выше.

Таким образом, при изучении взаимодействия калия и тяжелых металлов в системе торфяная низинная почва–растение на фоне неоднородности химического состава и физико-химических свойств этих почв планировалось получить данные, дополняющие научные представления о протекающих в торфяной почве процессах.

Общая биомасса овса сильно зависела от дозы калийных удобрений на всех трех почвах (приложение 11), коэффициенты корреляции находились в пределах 0,97-0,99. Максимальная масса овса получена на почве ОБС «Минская», минимальная – на наиболее кислой торфяной почве ОМС «Новгородская».

Согласно данным [86, 143], содержание подвижной формы тяжелых металлов в загрязненных нами почвах возрастало с увеличивалась дозы калийного удобрения на 19% (ОБС «Минская»), 29% (ОМС «Новгородская»), 30% (ОП «Тоома») (приложение 12). Торфяная почва ОБС «Минская» характеризовалась наименьшей кислотностью среды, более высокой зольностью, что, по-видимому, было причиной сравнительно низкой подвижности металлов в почве.

Коэффициенты распределения тяжелых металлов (Kd), рассчитанные как отношение общего содержания металла в почве к содержанию его подвижной формы (уравнение 31), увеличивались в ряду Cd – Zn – Ni – Cu (табл. 4.4). Этот порядок не противоречит данным предыдущего опыта и литературным данным [90, 112, 268], согласно которым медь имеет наибольшую константу сродства с гуминовыми кислотами почвы и формирует прочные комплексные соединения с органическим веществом, а кадмий очень подвижен и характеризуется наименьшей константой сродства с гуминовыми веществами.

Интересно, что медь и цинк прочнее всего удерживались в твердой фазе высокозольной торфяной почвы ОБС «Минская» и низкозольной почвы ОП «Тоома». Между коэффициентами распределения этих металлов в указанных почвах в среднем не отмечено существенных различий. При серьезных

отличиях в физико-химических свойствах этих почв можно выделить показатель, характерный для каждой из них – относительно высокое содержание CaO в составе золы (приложение 9).

Таблица 4.4 – Коэффициенты распределения тяжелых металлов в торфяных низинных почвах

Место отбора почвы	Варианты	Cd	Zn	Cu	Ni
ОБС «Минская»	NP+K_0	0,89	1,69	6,94	4,51
	NP+K_{200}	0,87	1,63	6,87	4,26
	NP+K_{400}	0,68	1,60	6,58	4,03
	NP+K_{600}	0,63	1,56	5,99	4,02
	NP+K_{800}	0,59	1,23	5,41	3,50
	Среднее*	0,73±0,17	1,54±0,22	6,36±0,80	4,07±0,46
ОМС «Новгородская»	NP+K_0	0,71	1,16	5,29	3,69
	NP+K_{200}	0,61	1,12	4,99	3,45
	NP+K_{400}	0,54	1,11	4,95	3,23
	NP+K_{600}	0,49	1,08	4,56	2,98
	NP+K_{800}	0,32	1,01	4,13	2,73
	Среднее	0,54±0,18	1,10±0,07	4,78±0,56	3,22±0,47
ОП «Тоома»	NP+K_0	0,79	1,29	6,58	3,78
	NP+K_{200}	0,57	1,27	6,25	3,67
	NP+K_{400}	0,52	1,43	5,49	3,48
	NP+K_{600}	0,46	1,25	4,95	3,39
	NP+K_{800}	0,37	1,11	4,85	3,27
	Среднее	0,54±0,19	1,27±0,14	5,62±0,95	3,52±0,26

*приведен доверительный интервал среднего, уровень вероятности 0,95

Коэффициенты распределения тяжелых металлов снижались линейно при увеличении дозы сульфата калия (рис. 4.11).

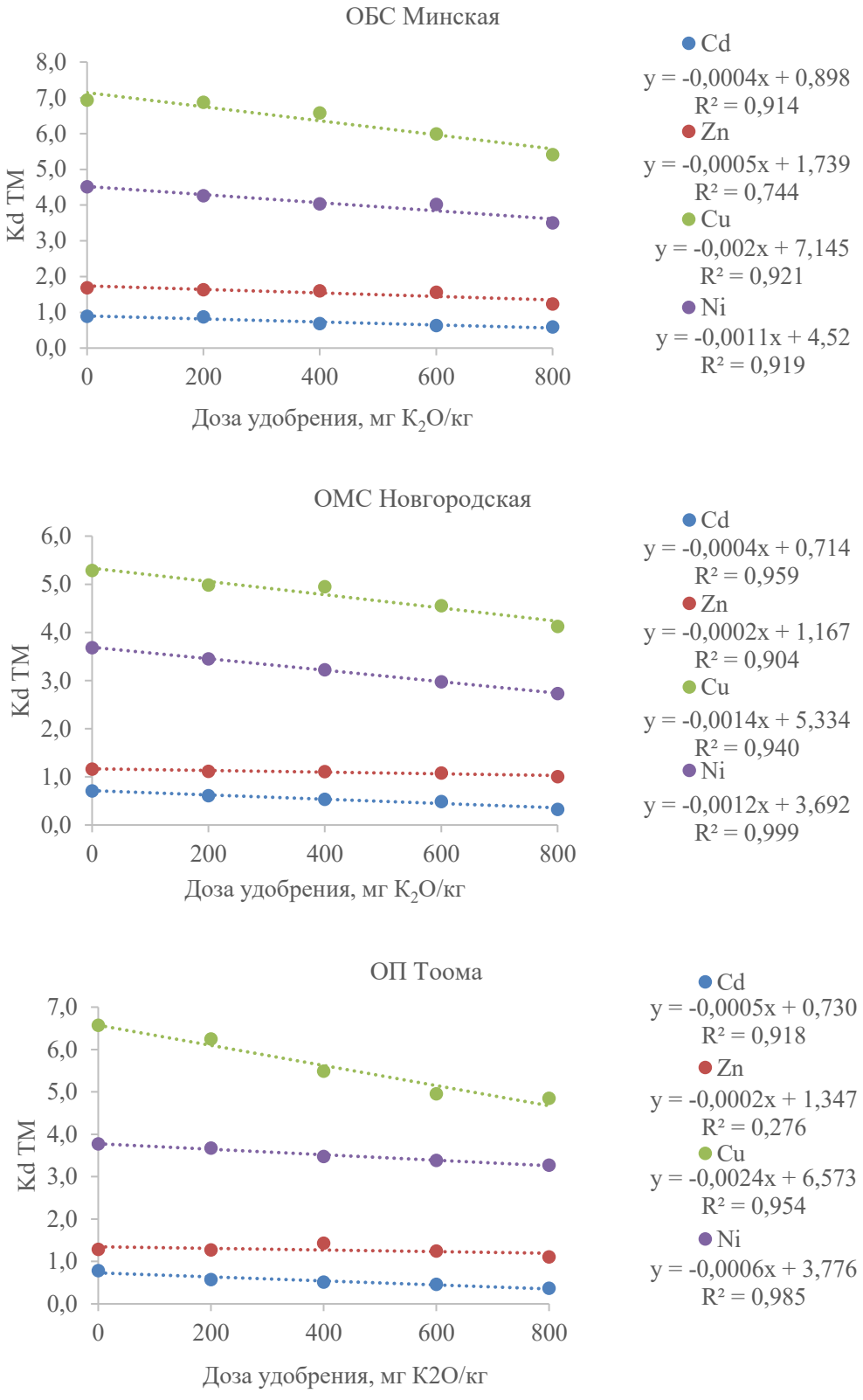


Рисунок 4.11 – Изменение коэффициента распределения тяжелых металлов при увеличении дозы калийного удобрения

На всех торфяных почвах из четырех металлов более отзывчива к воздействию калия была медь, т.к. функция описывающая зависимость коэффициента распределения этого металла в почве имела наибольший наклон.

Используя данный аргумент, можно определить, что максимальную эффективность в отношении распределения меди в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор калий показал на низкозольной торфяной низинной почве «Тоома», которая характеризовалась минимальным содержанием валового и подвижного калия и максимальным количеством кальция и магния в минеральной части почвы. Как было предположено ранее, калий может вытеснять кальций из твердой фазы почвы, нарушая условия равновесия, сложившегося между агрегатами, составляющими твердую фазу органогенной почвы, и создавая условия для разрушения комплексных соединений меди с органическим веществом почвы.

По-видимому, влияние калия распространяется и на Mg, содержащийся в агрегатах твердой фазы торфяной почвы. Для сравнения, в предыдущем вегетационном опыте, на торфяной низинной почве болота «Литошицкое»(Ленинградская область), в золе которой было выявлено наибольшее относительное количество Mg (приложение 9), наклон графика зависимости коэффициента распределения меди от дозы калия был в 6 раз больше, чем в данном опыте на почве БС «Тоома». Вероятно, медь проявляет химическую толерантность к органическим соединениям, в состав которых входит магний, образуя с ними комплексные соединения. В свою очередь, калий нарушает пространственную структуру почвенных агрегатов, вытесняет из них катионы магния, что может снижать степень сорбции меди органическими молекулами. Следует отметить, что минимальные значения коэффициентов распределения меди отмечены также в почве «Тоома» (приложение 14).

Коэффициенты распределения Ni в твердой фазе трех исследуемых почв существенно не различались. Увеличение содержания К в торфяных почвах способствовало заметному снижению степени закрепления никеля в их

твердой фазе (рис. 4.11). Функции, описывающие зависимость коэффициентов распределения никеля в «Минской» и «Новгородской» почвах от дозы калийного удобрения, имеют наклон в 2 раза больше, чем в почве «Тоома», что может быть связано с высоким содержанием железа в двух первых почвах. Согласно литературным данным [382], количество Ni в твердой фазе почвы зависит от содержания в этой фазе реакционноспособных оксидов железа. В минеральной части почвы «Тоома» содержание железа было в 2 раза меньше, чем в двух других торфяных почвах. Увеличение концентрации калия на более обогащенных железом почвах способствовало снижению прочности закрепления Ni в твердой фазе почвы, то в этих почвах, вероятно, калий разрушал комплексные соединения гуминовых веществ с железом, на которых мог быть сорбирован никель.

Прямолинейная зависимость коэффициентов распределения Cd и Zn в почвах от дозы калийного удобрения имела незначительный наклон по сравнению с подобными зависимостями распределения меди и никеля (рис. 4.11). Это может объясняться меньшей зависимостью устойчивости комплексных соединений этих металлов с органическим веществом от концентрации калия в почве. Можно предположить, что большая доля цинка в торфяной почве находится во внешнесферных комплексах с органическим веществом, пространственная трансформация молекул гуминовых веществ в твердой фазе под действием калия не оказывает значительного влияния на распределение этого микроэлемента в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор.

Коэффициенты распределения кадмия достоверно выше в высокозольной торфяной почве ОБС «Минская», чем в двух других торфяных почвах. Фазой-носителем кадмия считают оксиды марганца [60, 62], по данным других исследований [340, 357, 411, 449], – относительное сродство кадмия к гуминовым веществам превосходит сродство цинка. Известно, что кадмий образует хорошо растворимые в воде комплексные соединения с фульвокислотами [268, 357], на которые калий, по-видимому, не оказывает влияния с позиций

рассматриваемой гипотезы пространственных изменений в торфяной почве. Из данных нашего опыта (приложение 14), следует, что калий оказал минимальное воздействие на величину подвижной формы кадмия и его коэффициенты распределения в торфяных почвах по сравнению с другими ТМ.

Содержание подвижного калия в торфяных почвах при увеличении дозы удобрения достоверно возрастало (рис. 4.12). Изменение концентрации подвижной формы элемента достаточно точно описала экспоненциальная функция. Доза калийного удобрения, способствующая удвоению исследуемого показателя, составила 380±62 мг K_2O/кг почвы.

В контрольном варианте опытов, заложенных на почвах ОБС «Минская» и ОМС «Новгородская», коэффициент распределения калия был заметно выше, чем в низкозольной почве ОП «Тоома» (рис. 4.13).

Изменение K_d калия в этих почвах в зависимости от дозы сульфата калия характеризовалось общими и специфическими особенностями, связанными с химическим составом изучаемых почв.

При добавлении калийного удобрения в торфяные почвы коэффициент распределения калия сначала снижался, а затем возрастал с некоторой дозы удобрения. Этот эффект был общим торфяных низинных почв, включая почву Литошицкого болота (Ленинградская область).

Графическая обработка результатов показала, что наиболее достоверно (с максимальным коэффициентом детерминации) изменение K_d калия в почвах может описать полиномиальная функция (рис. 4.13). Значение дозы калийного удобрения, соответствующее экстремуму полиномиальной зависимости коэффициента распределения калия от дозы удобрения, повышалось в ряду (табл. 4.5): низкозольная почва ОП «Тоома» (240±96 мг K_2O/кг), нормальнозольная торфяная почва ОМС «Новгородская» (575±71 мг K_2O/кг почвы), высокозольная почва ОБС «Минская» (611±60 мг K_2O/кг). Таким образом, чем выше зольность торфяной почвы, тем выше доза калийного удобрения, при которой была

отмечена ситуация изменения направленности влияния калийного удобрения на степень закрепления макроэлемента в твердой фазе почвы.

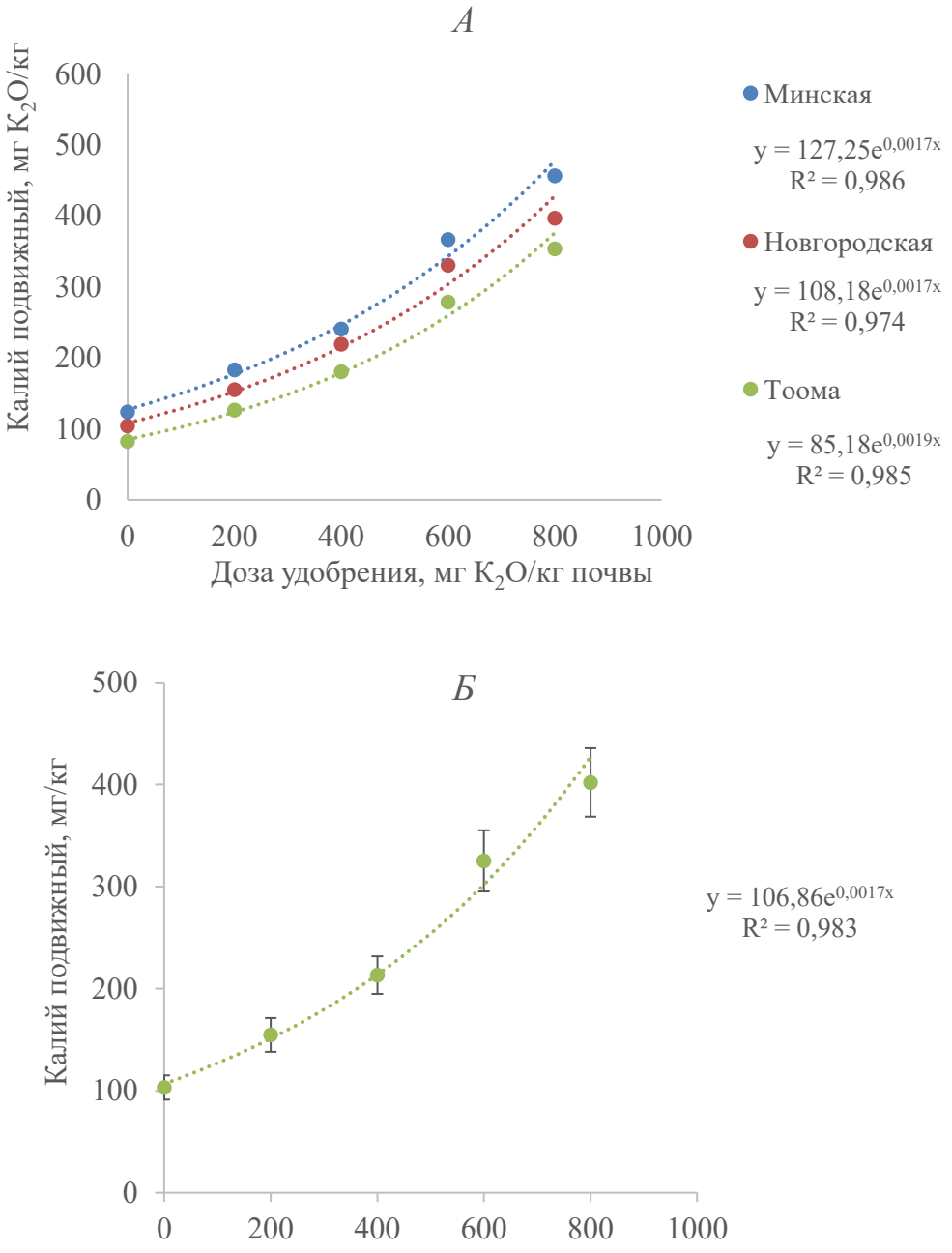


Рисунок 4.12 – Зависимость содержания подвижного калия в почве от дозы калийного удобрения: А – содержание подвижного калия в торфяных почвах разного химического состава, Б – содержание подвижного калия в среднем в торфяных почвах

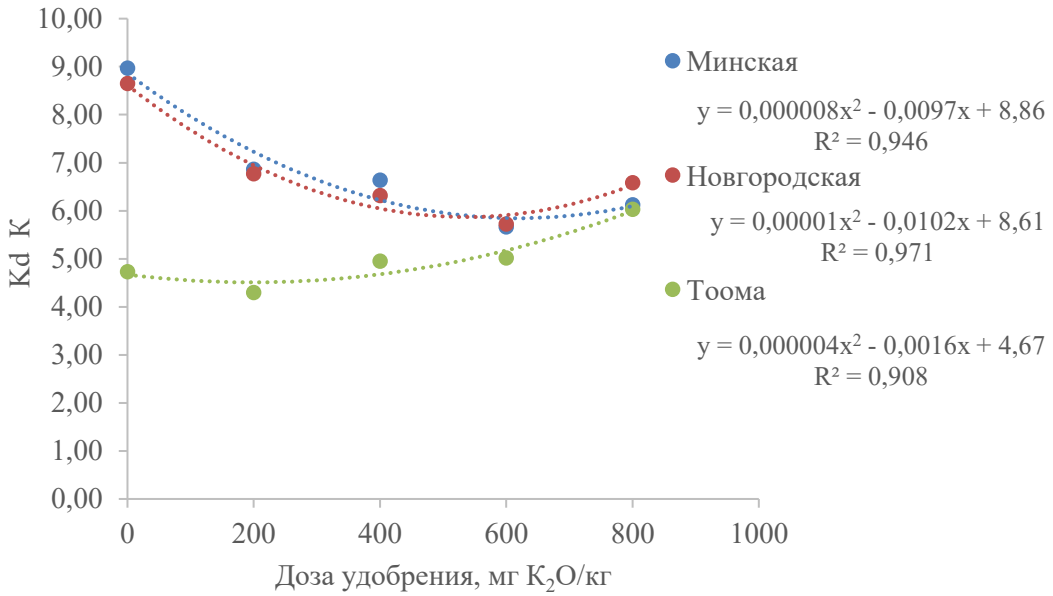


Рисунок 4.13 – Зависимость коэффициента распределения калия в почве от дозы калийного удобрения

Таблица 4.5 – Взаимосвязь между K_d калия в торфяных низинных почвах и дозой калийного удобрения

Металл	Функция	R^2	Значение экстремума, мг K_2O/кг почвы
ОБС «Минская»			
Cd	$y = 9 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0109x + 8{,}69$	0,954	605
Zn	$y = 1 \cdot 10^{-5}x^2 - 0{,}0119x + 9{,}36$	0,968	595
Cu	$y = 6 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}008x + 8{,}45$	0,879	666
Ni	$y = 7 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0081x + 8{,}93$	0,923	579
		Среднее*	611±60
ОМС «Новгородская»			
Cd	$y = 1 \cdot 10^{-5}x^2 - 0{,}011x + 8{,}28$	0,826	550
Zn	$y = 1 \cdot 10^{-5}x^2 - 0{,}0136x + 9{,}49$	0,985	680
Cu	$y = 1 \cdot 10^{-5}x^2 - 0{,}011x + 8{,}60$	0,903	550
Ni	$y = 5 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0052x + 8{,}07$	0,922	520
		Среднее	575±71
ОП «Тоома»			
Cd	$y = 5 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0024x + 4{,}23$	0,930	240
Zn	$y = 8 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0048x + 5{,}43$	0,900	300
Ni	$y = 5 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0018x + 4{,}65$	0,942	180
		Среднее	240±96

*Приведен доверительный интервал среднего значения $X_{ср} \pm t_{05}S_{\bar{X}}$

Отмеченное явление может быть связано с возрастанием емкости сорбирующей поверхности или с увеличением энергии связи элемента с почвенно-

поглощающим комплексом после экстремальной точки полиномиальной функции и соответствующей ей дозы калийного удобрения. Так как для калия характерен только ионообменный тип сорбции на органическом веществе, то более вероятным является предположение о возрастании емкости катионного обмена органогенной почвы.

Согласно литературным данным [315, 441], для стабилизации почвенного органического вещества и формирования почвенных агрегатов необходим начальный контакт биомолекул с поверхностью минерала. В слое органического вещества, присоединенного к минеральной части, выделяют 3 зоны: контактную зону, зону гидрофобных взаимодействий и внешнюю область (кинетическую зону) [316]. В контактной зоне амфифильные биомолекулы прочно сцеплены с минеральными поверхностями. В гидрофобной и особенно в кинетической зонах молекулы органических веществ собраны менее плотно и удерживаются посредством водородных связей, силами Ван-дер-Ваальса и поперечных межмолекулярных взаимодействий. Биомолекулы кинетической зоны могут обмениваться катионами с окружающим почвенным раствором и имеют короткое время существования.

В торфяной низинной низкозольной почве (ОП «Тоома») с невысоким содержанием минеральных веществ, но с наиболее высокой емкостью катионного обмена, количество органических веществ, приходящееся на единицу удельной поверхности минерального вещества выше, чем в органогенных почвах с более высокой зольностью, следовательно, плотность упаковки органических молекул во внешних областях (гидрофобная и кинетическая зона) супрамолекулярного ансамбля – меньше. В связи с этим пространственные изменения в твердой фазе этой почвы, приводящие к изменению емкости ее катионного обмена, например, за счет частичной пептизации коллоидов, протекали при меньшем содержании калия в торфяной почве, чем в высокозольных почвах.

В торфяных низинных почвах ОБС «Минская» и ОМС «Новгородская» с большей зольностью, значительно большей концентрацией кремнезема и оксидов железа и алюминия, чем в почве «Тоома», органическое вещество, вероятно, более плотно упаковано вокруг минеральных компонентов, которыми могут служить, например, смектит или каолинит [316]. Сама структура супрамолекулярного органоминерального ансамбля таких почв должна быть более стабильна, чем в низкозольных почвах. Её устойчивость обусловлена многочисленными межмолекулярными взаимодействиями внутри почвенного поглощающего комплекса. Высокие коэффициенты распределения калия, определенные для этих почв в контрольном варианте опыта, по-видимому, можно объяснить проникновением калия в поры между слоями органического вещества твердой фазы почвы, размеры которых должны быть меньше, чем в низкозольной почве. Это обеспечивает более прочное закрепление химического элемента в твердой фазе почв с большей зольностью, чем у почвы ОП «Тоома» (рис. 4.13). Помимо этого, более высокая плотность органического вещества в кинетической и гидрофобной зонах органоминерального ансамбля высокозольных почв противостоит пространственным изменениям в этой области, которые, возможны при заметно больших концентрациях калия в почве, чем в низкозольной почве.

Определение среднего значения экстремума полиномиальной функции для всей выборки экспериментально полученных данных зависимости Kd калия от дозы удобрения показывает доверительный интервал дозы сульфата калия, в рамках которого изменяется структура твердой фазы торфяной почвы – 497±117 мг K_2O/кг почвы.

Изменение K_d калия от содержания подвижного калия также хорошо описывается полиномиальной функцией, как и для зависимости от дозы удобрения (рис. 4.14). Экстремум функции в среднем по трем почвам соответствует содержанию подвижного калия в почве 252±319 мг K_2O/кг почвы. Этот показатель зависит от свойств торфяной низинной почвы. В низкозольной почве

ОП «Тоома» экстремум составил 127 мг K_2O/кг, в нормальнозольной почве ОМС «Новгородская» – 300, в высокозольной почве ОБС «Минская» – 350 мг K_2O/кг почвы. Таким образом, величина коэффициента распределения калия в почве изменяет характер своего движения относительно содержания подвижного калия в экстремальной точке. До экстремальной точки коэффициент распределения калия снижался, после – возрастал. Такая перемена характерна для почв разной зольности, но в низкозольной почве она отмечается на наименьшем уровне подвижного калия в почве по сравнению с другими торфяными почвами.

Коэффициенты накопления тяжелых металлов растениями из торфяной низинной почвы, рассчитанные на валовое содержание металла в почве ($КН_В$), имели тенденцию возрастать при увеличении дозы сульфата калия (приложение 13). Однако существенных различий по вариантам между $КН_В$ Zn, Cu, Ni не обнаружено. Выявлено значимое увеличение $КН_В$ Cd на максимальной дозе калийного удобрения ($К_{800}$) по сравнению с другими вариантами опыта (в среднем по трем почвам) (рис. 4.15).

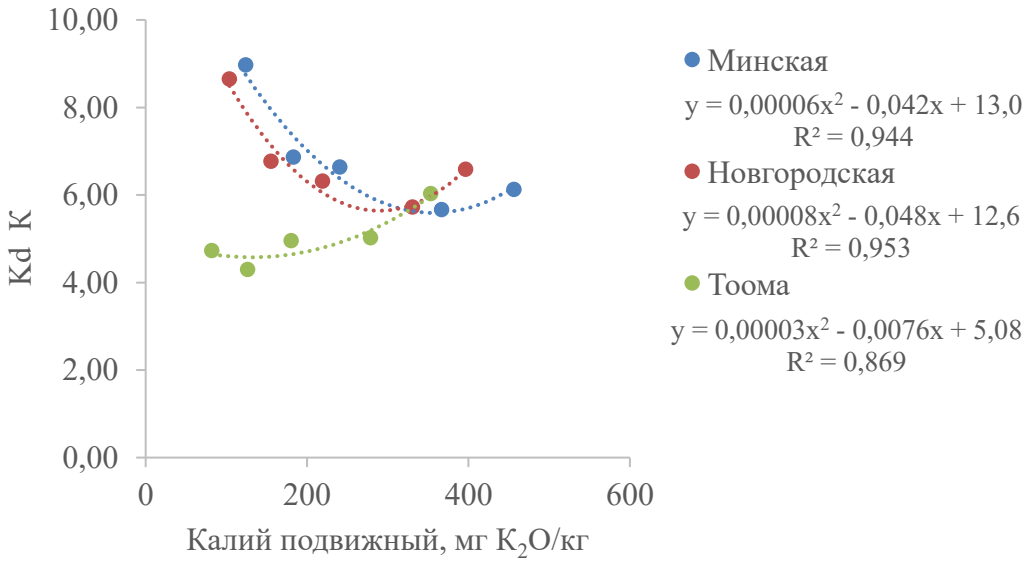


Рисунок 4.14 – Зависимость коэффициента распределения калия от содержания этого элемента в почве в подвижной форме

(данные усреднены по вариантам с разными тяжелыми металлами)

Полиномиальная функция, наиболее точно описывающая взаимосвязь между $КН_В$ тяжелого металла овсом из торфяной низинной почвы и дозой калийного удобрения (по отношению к другим математическим функциям), имеет экстремум, вероятнее всего, отражающий дозу, при которой структура твердой фазы изменяется наиболее очевидно под действием катиона калия, хотя в реальной обстановке содержание калия, при котором наблюдаются изменения в твердой фазе торфяной почвы, должно быть представлено диапазоном значений, зависящем от свойств почвы.

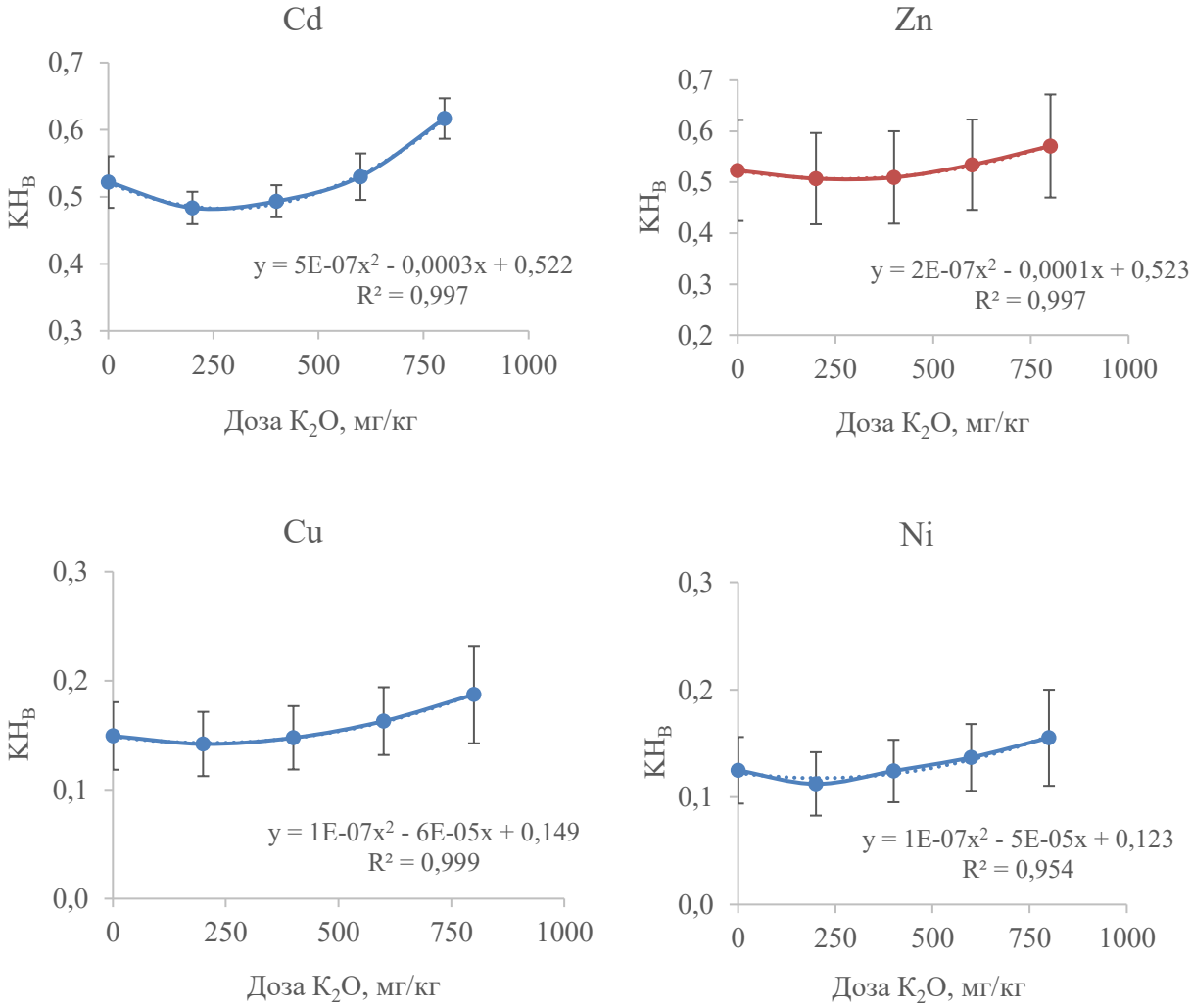


Рисунок 4.15 – Взаимосвязь коэффициентов накопления тяжелых металлов и дозы калийного удобрения (в среднем по трем почвам)

Экстремум зависимости $КН_В$ Cd от дозы удобрения составил в среднем по трем торфяным почвам 300 мг $К_2О$/кг, Zn – 250, Cu – 300, Ni – 250 мг $К_2О$/кг. Таким образом, полученные значения экстремумов близки, что важно для количественной характеристики происходящих в торфяных почвах процессов. В среднем по опыту – 275±46 мг $К_2О$/кг почвы. В этот доверительный интервал значений попадает величина соответствующего показателя, полученного на торфяной почве болота «Литошицкое» (вегетационный опыт 5).

Коэффициенты накопления тяжелых металлов растениями овса из торфяных почв были рассчитаны также и по отношению к содержанию подвижной формы металлов в почве – $КН_п$ (приложение 13). Их зависимость от дозы калийных удобрений, содержания валового калия и подвижных форм калия в почве также как в случае с $КН_В$ также хорошо описала полиномиальная функция (рис. 4.16, табл. 4.6).

Экстремумы полиномиальной зависимости КН тяжелых металлов от содержания калия в почве были рассчитаны для трех почв (табл. 4.7). Их значения зависели от свойств почвы. Например, на низкозольной почве ОП «Тоома» экстремумы, пересчитанные на показатель содержания калия в почве, меньше, чем на других торфяных почвах.

Таким образом, процессы, протекающие в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор при увеличении содержания в ней калия, находят свое отражение в накоплении тяжелых металлов растениями из этой почвы. Согласно полученным данным, в почве происходит некоторая пространственная реорганизация структуры твердой фазы, сопровождающаяся, по-видимому, увеличением её пористости и катионной емкости, изменением подвижности тяжелых металлов в системе почва-растение.

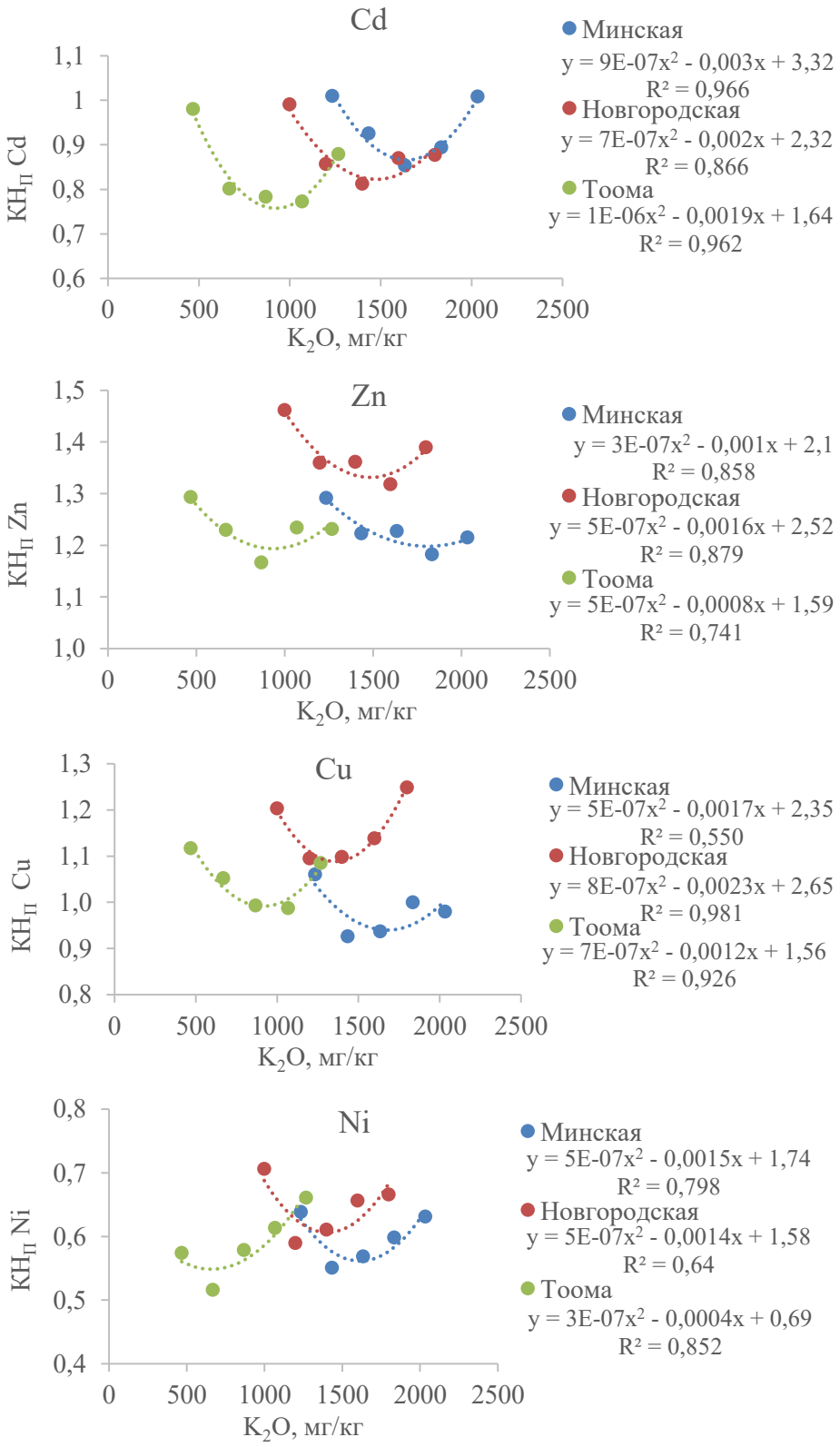


Рисунок 4.16 – Взаимосвязь коэффициентов накопления тяжелых металлов, рассчитанных на подвижную форму элемента в почве, и валового содержания калия в почве

Результаты расчетов экстремумов для всей выборки данных, в которую включены все части опыта на всех почвах, показывают, что изменение структуры твердой фазы торфяной низинной почвы можно ожидать при увеличении дозы калийного удобрения до 401±60 мг K_2O/кг почвы, содержания валового калия в ней до 1306±240, подвижного калия – 253±37 мг K_2O/кг почвы (табл. 4.7).

Таблица 4.6 – Функции, описывающие связь между $КН_П$ металлов растениями овса и показателями содержания калия в торфяной низинной почве

Металл	Функция	R^2
Связь между $КН_п$ и содержанием подвижного калия в почве*		
ОБС «Минская»		
Cd	$y = 5 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0031x + 1{,}32$	0,992
Zn	$y = 2 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0013x + 1{,}42$	0,871
Cu	$y = 2 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0013x + 1{,}16$	0,330
Ni	$y = 4 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0018x + 0{,}79$	0,686
ОМС «Новгородская»		
Cd	$y = 6 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0036x + 1{,}30$	0,951
Zn	$y = 4 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}002x + 1{,}61$	0,806
Cu	$y = 6 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0028x + 1{,}42$	0,963
Ni	$y = 4 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0019x + 0{,}83$	0,377
ОП «Тоома»		
Cd	$y = 8 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0041x + 1{,}26$	0,898
Zn	$y = 5 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0023x + 1{,}42$	0,755
Cu	$y = 6 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0028x + 1{,}30$	0,976
Ni	$y = 3 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0007x + 0{,}60$	0,827
Связь между $КН_п$ и дозой калийного удобрения		
ОБС «Минская»		
Cd	$y = 9 \cdot 10^{-7}x^2 - 0{,}0007x + 1{,}02$	0,966
Zn	$y = 3 \cdot 10^{-7}x^2 - 0{,}0003x + 1{,}29$	0,858
Cu	$y = 5 \cdot 10^{-7}x^2 - 0{,}0004x + 1{,}04$	0,550
Ni	$y = 5 \cdot 10^{-7}x^2 - 0{,}0003x + 0{,}63$	0,798
ОМС «Новгородская»		
Cd	$y = 7 \cdot 10^{-7}x^2 - 0{,}0007x + 0{,}98$	0,866
Zn	$y = 5 \cdot 10^{-7}x^2 - 0{,}0005x + 1{,}46$	0,879
Cu	$y = 8 \cdot 10^{-7}x^2 - 0{,}0006x + 1{,}20$	0,981
Ni	$y = 5 \cdot 10^{-7}x^2 - 0{,}0004x + 0{,}69$	0,640
ОП «Тоома»		
Cd	$y = 1 \cdot 10^{-6}x^2 - 0{,}0009x + 0{,}97$	0,962
Zn	$y = 5 \cdot 10^{-7}x^2 - 0{,}0004x + 1{,}29$	0,741
Cu	$y = 7 \cdot 10^{-7}x^2 - 0{,}0006x + 1{,}13$	0,926
Ni	$y = 3 \cdot 10^{-7}x^2 - 0{,}0001x + 0{,}56$	0,852

*– зависимости определены с учетом индивидуальных значений $КН_п$ тяжелых металлов овсом и подвижного калия в почве по каждому варианту без усреднений

Таблица 4.7 – Экстремумы полиномиальной зависимости $КН_п$ тяжелых металлов от содержания калия в торфяной низинной почве и дозы калийного удобрения

Почвы	Cd	Zn	Cu	Ni	Среднее*
Доза сульфата калия, мг $К_2О$/кг почвы					
ОБС «Минская»	389	500	400	300	397±113
ОМС «Новгородская»	500	500	375	400	443±91
ОП «Тоома»	450	400	429	167	362±181
				среднее	401±60
Валовое содержание калия в почве, мг $К_2О$/кг почвы					
ОБС «Минская»	1667	1666	1700	1500	1633±124
ОМС «Новгородская»	1429	1600	1438	1400	1467±124
ОП «Тоома»	950	800	857	667	818±163
				среднее	1306±240
Содержание подвижной формы калия, мг $К_2О$/кг почвы					
ОБС «Минская»	310	325	325	225	296±66
ОМС «Новгородская»	300	250	233	238	255±42
ОП «Тоома»	256	230	233	116	208±87
				среднее	253±37

* - приведены доверительные интервалы средних значений по выборке, $X_{ср} \pm t_{05} S_{\bar{X}}$

Коэффициенты накопления калия овсом ($КН_в$) из торфяной почвы несущественно изменялись по вариантам на почвах ОБС «Минская» и ОМС «Новгородская» (рис. 4.17, приложение 14), но были достоверно ниже, чем КН калия на почве ОП «Тоома», что соответствует степени закрепления калия в почве, выраженной через коэффициент распределения элемента в почве. В свою очередь, КН калия овсом на почве Тоома по значениям сопоставимы с аналогичными показателями, полученными при выращивании овса на низкозольной торфяной почве Литошицкого болота (Ленинградская область) (рис. 4.10).

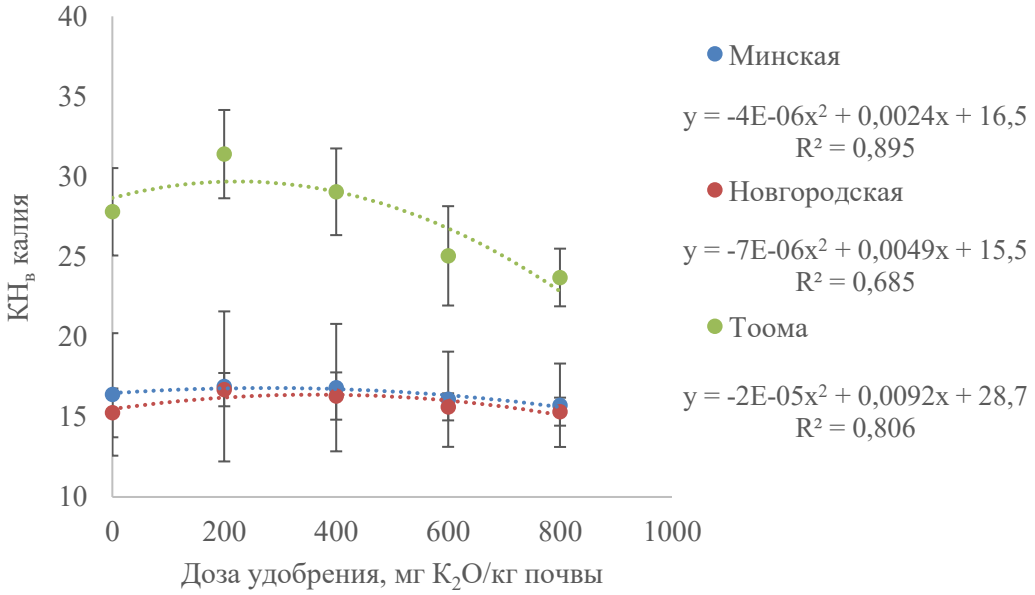


Рисунок 4.17 – Зависимость коэффициентов накопления калия овсом из торфяной низинной почвы от дозы калийного удобрения

Тесная обратная корреляционная связь между КН калия овсом и Kd калия в торфяной почве обнаружена на низкозольной торфяной почве ОП «Тоома» (табл. 4.8).

Таблица 4.8 – Коэффициенты корреляции между коэффициентами накопления калия растениями из торфяных низинных почв и коэффициентами его распределения в почвах (линейная функция)

Почвы	Загрязняющие почву ТМ				Для средних данных
	Cd	Zn	Cu	Ni	
ОБС «Минская»	0,174	0,461	0,078	0,495	0,303
ОМС «Новгородская»	-0,202	-0,454	0,048	-0,402	-0,356
ОП «Тоома»	-0,888	-0,757	-0,672	-0,744	-0,869*

*- связь достоверна на уровне вероятности 0,95

По-видимому, на других торфяных почвах эта связь не может быть столь явной из-за усложнения физико-химического состава твердой фазы почв и увеличения количества факторов, определяющих поведение калия в системе почва-растение.

Заключение к Главе 4

В результате постановки вегетационных опытов была определена взаимосвязь между содержанием калия в торфяной низинной почве, коэффициентами распределения тяжелых металлов: Cd, Zn, Cu, Ni в почве и коэффициентами их накопления в овсе посевном.

Возрастание дозы калийного удобрения (сульфата калия) привело к достоверному увеличению содержания подвижного калия в почве, возрастанию массы растений овса и содержания в них калия. Таким образом, доза калийного удобрения была эффективным фактором, влияющим на процессы, протекающие в системе торфяная низинная почва–растение.

Согласно величине коэффициентов распределения, прочность закрепления металлов в твердой фазе торфяной почвы увеличивалась в ряду: Cd<Zn<Ni<Cu.

При возрастании содержания калия в торфяной почве, независимо от её химического состава и физико-химических свойств, концентрация тяжелых металлов в подвижной форме увеличивалась, коэффициенты их распределения в почве (Kd) снижались. Максимальная эффективность калия проявилась в отношении распределения меди в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор. Наиболее сильно калий воздействовал на поведение меди на низкозольной торфяной низинной почве опытного поля «Тоома», которая характеризовалась минимальным содержанием валового и подвижного калия и максимальным количеством кальция и магния в золе по сравнению с другими используемыми в опыте торфяными почвами. По нашему мнению, калий может вытеснять щелочноземельные элементы из твердой фазы почвы, нарушая условия равновесия, сложившегося между агрегатами, составляющими твердую фазу органогенной почвы, тем самым способствуя разрушению комплексных соединений тяжелых металлов с органическим веществом почвы.

Тесная существенная корреляционная связь между коэффициентами распределения тяжелых металлов в почве и их коэффициентами накопления в

овсе обнаружена только для Cu и Zn, удельное накопление которых в растениях больше, чем Cd и Ni. Согласно литературным данным, вероятность формирования комплексных соединений Cu и Zn с органическим веществом выше, чем Cd и Ni, в связи с этим можно предположить, что хорошо выраженная корреляция между коэффициентами распределения металлов в почве и коэффициентами их накопления растениями связана с разрушением металлорганических комплексов тяжелых металлов с гуминовыми веществами при непосредственном участии калия удобрений.

Коэффициенты накопления Cu, Zn, Ni, Cd, K овсом, а также коэффициенты распределения калия в почве были тесно связаны полиномиальной зависимостью с содержанием макроэлемента в торфяной почве (доза калийного удобрения, содержание подвижного и валового калия). Экстремумы математической функции соответствовали такому количеству калия в почве, при котором наблюдалась инверсия доступности тяжелых металлов растениям и характера распределения калия в системе твердая фаза почвы-почвенный раствор.

Согласно нашим предположениям, при увеличении содержания калия в торфяной низинной почве происходит трансформация молекул гуминового вещества и их взаимного расположения в связи с пептизацией некоторого их количества, что сопровождается разрывом химических связей, в том числе металлорганических комплексных соединений. Такие изменения должны приводить к увеличению сорбционных позиций на освободившихся ионогенных группах молекул гуминовых веществ и возрастанию емкости твердой фазы почвы.

Показана тенденция повышения значения экстремальной точки полиномиальной зависимости «коэффициент распределения калия в почве – доза удобрения» при возрастании зольности торфяной низинной почвы.

Усреднение экстремальных значений полиномиальных функций, описывающих как изменение КН металлов растениями, так и коэффициентов

распределения калия в почве, показывает, что некоторые явления перестройки пространственной структуры твердой фазы торфяной низинной почвы можно ожидать при увеличении дозы калийного удобрения в доверительном интервале 401±60 мг K_2O/кг почвы, валового содержания калия в почве – 1306±240, подвижного калия – 253±37 мг K_2O/кг почвы.

Глава 5. Динамика накопления химических элементов сельскохозяйственными культурами семейства Злаковые (Gramineae) из почвы при внесении калийных удобрений (результаты исследований)

Описание накопления химических элементов растениями в онтогенезе с использованием математической модели, представленной в работах В.Ф. Дричко с соавторами [100, 103, 107], дает ценную научную информацию, позволяющую сравнить удельную скорость поступления макро- и макроэлементов в растения из почвы, оценить влияние эдафических и биотических факторов на этот процесс. В связи с этим был поставлен ряд вегетационных опытов по изучению динамики выноса элементов питания, тяжелых металлов и радиоцезия злаковыми культурами из торфяной низинной и дерново-подзолистой почв, а также минерального тяжелосуглинистого почвогрунта со щелочной реакцией среды. Большое внимание в этих исследованиях было уделено влиянию содержания в почве калия на динамику процессов накопления радиоцезия, макро- и микроэлементов растениями. Во всех опытах изучалась динамика набора массы злаковыми культурами.

Использование математической модели [103], основанной на логистической функции (уравнения 21 и 24), позволило определить следующие показатели динамики роста злаковых культур: максимально возможную массу растений в условиях опыта (M_{max}), удельную скорость накопления массы растений (μ), массу растений (M_0), необходимую для инициации процесса их роста; а также показатели динамики выноса химических элементов растениями из почвы: удельную скорость выноса химических элементов (ε) в экспоненциальный период роста растений, максимально возможный вынос элемента в условиях опыта (A_{max}), начальный вынос элемента растениями (A_0).

Для определения значений этих показателей была использована программа OriginLab 70 на базе операционной системы Microsoft Windows. Данные, полученные в экспериментах, были обработаны на основе шаблона сигмоидальной логистической функции:

$$y = \frac{a}{1+be^{-kx}} \quad (32)$$

Сопоставление показателей шаблона этой функции и математической функции [103], предложенной В.Ф. Дричко для описания динамики роста растений и динамики выноса химических элементов растениями из почвы (уравнение 21), позволило определить искомые показатели.

Следует отметить, что при анализе динамики роста растений принимаются равенства: $M_{max} = a$, $\mu = k$, $M_0 = \frac{a}{b+1}$. В левой части каждого равенства приведены показатели функции (21), справа – показатели шаблона сигмоидальной логистической функции.

При анализе выноса химического элемента растениями из почвы принимаются равенства: $A_{max} = a$, $\varepsilon = k$, $A_0 = \frac{a}{b+1}$.

5.1 Накопление ^{134}Cs тимофеевкой луговой в процессе онтогенеза (вегетационный опыт №3)

Накопление массы тимофеевки луговой и вынос ^{134}Cs растениями из торфяной низинной почвы хорошо аппроксимировались логистическими S-образными функциями (рис. 5.1, 5.2). Коэффициенты детерминации данных имели высокие значения (приложение 15). Показатели динамики роста тимофеевки луговой и выноса ею радиоцезия приведены в таблице 5.1.

Согласно своим математическим свойствам, логистическая кривая симметрична относительно точки t_{max}, это время от начала прорастания растений, соответствующее максимальной скорости изменения изучаемого параметра и рассчитанное, согласно свойствам сигмоидальной функции:

$$t_{max} = \frac{\ln b}{k}. \quad (32)$$

На этой временной экспозиции величина исследуемого показателя равна половине его максимального значения ($M_{max}/2$), что подтверждено литературными данными [320].

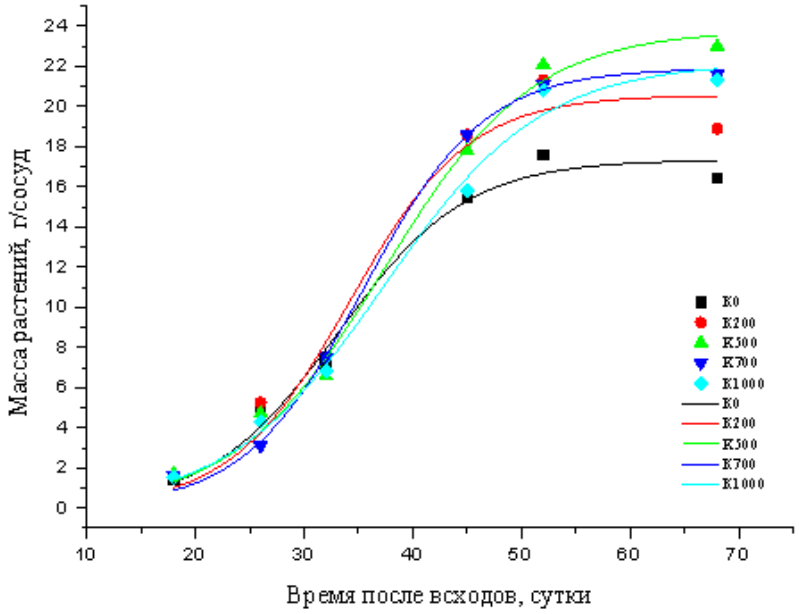


Рисунок 5.1 – Динамика увеличения массы тимофеевки луговой в процессе роста и развития (вегетационный опыт №3)

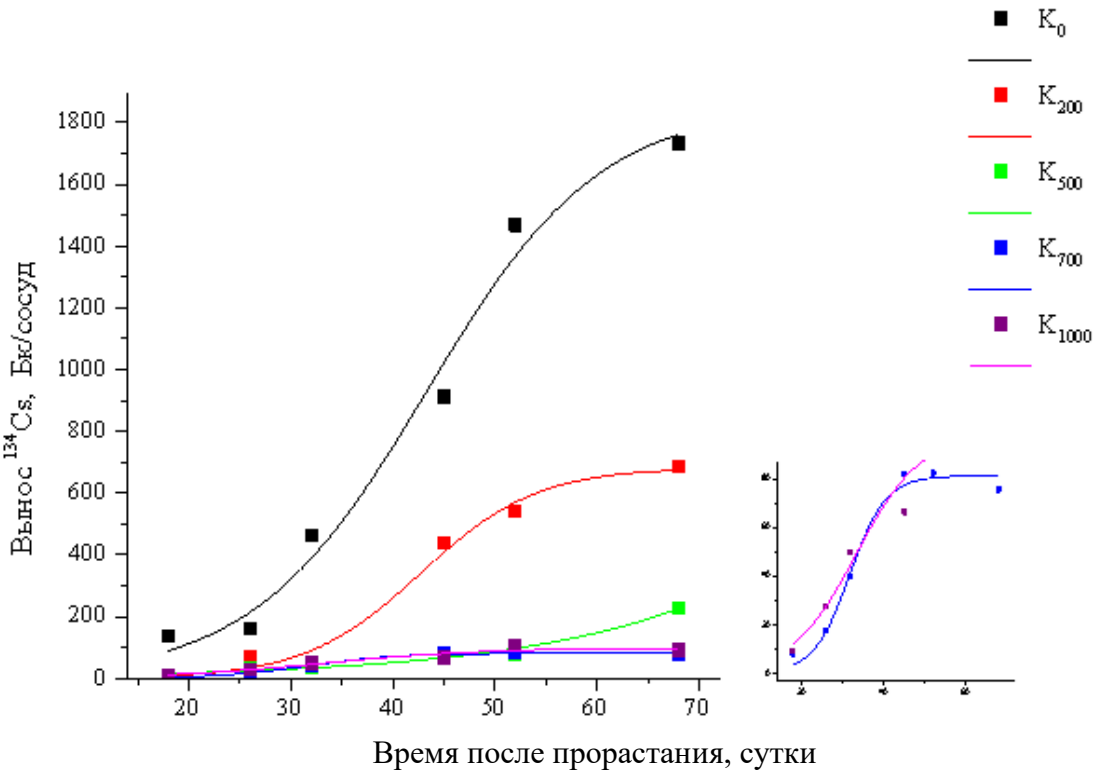


Рисунок 5.2 – Динамика выноса ^{134}Cs тимофеевкой луговой из почвы: по данным вегетационного опыта №3
(на оси абсцисс представлено время после появления всходов)

Рост растений на двух временных отрезках: от начала развития растений до t_{max}, и от точки t_{max} до набора максимальной массы (максимального

выноса химического элемента растениями из почвы) описывается экспоненциальными функциями. Сумма этих двух временных отрезков дает представление о продолжительности наиболее активного периода роста сельскохозяйственной культуры. Анализ полученных данных позволяет утверждать, что промежуток времени от начала роста и развития тимофеевки луговой до точки t_{max} составил в среднем по вариантам 35,4±2,3 суток от начала прорастания (табл. 5.2), и соответствовал фенологической фазе тимофеевки – выход в трубку. Таким образом, первый экспоненциальный период роста тимофеевки заканчивается в фазу выхода в трубку.

Таблица 5.1 – Показатели изменения массы тимофеевки луговой и выноса растениями ^{134}Cs в процессе их роста

Доза калия, мг K_2O/кг	Динамика массы растений			Динамика выноса ^{134}Cs		
	M_0, г/25 растений	μ, сутки$^{-1}$	M_{max}, г/25 растений	A_0, Бк/25 растений	ε, сутки$^{-1}$	A_{max}, Бк/25 растений
0	0,066	0,168±0,039	17,4±1,0	26,95	0,092±0,047	1733±533
200	0,040	0,183±0,036	20,6±1,0	14,17	0,096±0,054	686±192
500	0,101	0,146±0,021	23,8±1,2	5,80	0,072±0,063	228±177
700	0,035	0,182±0,03	21,9±1,0	17,98	0,034±0,172	82±315
1000	0,123	0,139±0,021	22,2±1,8	12,53	0,053±0,075	106±98
$\bar{x} \pm tS_{\bar{x}}$*	0,073±0,048	0,164±0,025	21,2±3,0	15,5±9,7	0,069±0,032	567±864
R	0,506	-0,517	0,714	-0,513	-0,833	-0,858

*$\bar{x} \pm tS_{\bar{x}}$ – доверительный интервал, уровень вероятности – 0,95, R – коэффициент корреляции между показателем динамики и дозой калийного удобрения, достоверен на уровне вероятности 0,95, если его значение по модулю превышает 0,878.

По результатам статистической обработки удельная скорость роста тимофеевки в экспоненциальный период достоверно не изменялась при увеличении содержания калия в торфяной низинной почве (табл. 5.1). С удельной скоростью роста растений тесно связаны период удвоения их массы ($T_{1/2}$) на первой экспоненциальной фазе развития растений, вычисляемый по уравнению (23), и среднее время роста (τ) тимофеевки (табл. 5.2):

$$\tau = {}^{1}/_{\mu} \quad (33)$$

В среднем по вариантам масса тимофеевки удваивалась на экспоненциальной фазе роста каждые 4,3±0,7 суток, среднее время роста составило 6,2 суток.

Величина массы растений (M_0), соответствующая началу развития ростовых процессов, в среднем по вариантам составила 0,073±0,048 г/25 растений (табл. 5.2). В пересчете на 1000 растений тимофеевки величина M_0 составит 2,9 г, что значительно больше массы 1000 семян, которая по справочным данным составляет 0,42 г. Можно предположить, что показатель M_0, соответствуя началу представленных наблюдений, представляет собой массу проростков (зеленая масса пшеницы на момент всходов).

Таблица 5.2 – Показатели $T_{1/2}$ и τ при описании динамики роста тимофеевки луговой и выноса ^{134}Cs растениями из торфяной низинной почвы

Доза калия, мг K_2O/кг	Динамика массы растений			Динамика выноса ^{134}Cs		
	$T_{1/2}$	τ	t_{max}	$T_{1/2}$	τ	t_{max}
	сутки					
0	4,1	6,0	33	7,6	10,9	45
200	3,8	5,5	34	7,3	10,5	40
500	4,7	6,8	37	9,7	13,9	51
700	3,8	5,5	36	20,4	29,5	37
1000	5,0	7,2	37	13,2	19,0	38
$\bar{x} \pm tS_{\bar{x}}$*	4,3±0,7	6,2±1,0	35,4±2,3	11,6±6,8	16,8±9,8	42,2±7,2

Корреляционный анализ показал наличие тенденции положительной зависимости максимальной массы тимофеевки луговой (M_{max}), выращиваемой на торфяной низинной почве, от дозы калийного удобрения (R = 0,714).

Увеличение дозы хлористого калия способствовало снижению максимального выноса радиоактивного цезия (A_{max}) с урожаем тимофеевки по отношению к контролю (табл. 5.1). Между дозой удобрения и величиной A_{max} наблюдалась тесная линейная, но не существенная корреляционная связь (R= -0,858).

Увеличение дозы калийного удобрения отрицательно коррелировало с изменением удельной скорости выноса ^{134}Cs растениями из почвы (ε), однако

различия этого показателя по вариантам не достоверны (табл. 5.1). Среднее значение удельной скорости выноса ^{134}Cs тимофеевкой по вариантам 0,069±0,032 сутки$^{-1}$ сопоставимо с данными, полученными на торфяной почве в более ранних исследованиях [107], где она находилась в диапазоне от 0,05 до 0,21 сутки$^{-1}$. В рассматриваемом опыте период удвоения массы растений примерно в 2 раза короче, чем период удвоения выноса радиоцезия растениями из почвы (табл. 5.2). Это указывает на эффект биологического разбавления содержания радионуклида в растениях.

В.Ф. Дричко предложил трактовать показатель A_0 как содержание элемента в «активной» части зародыша семени [103]. В данном эксперименте при математической обработке данных за начальную точку отсчет роста и развития растений принято появление всходов тимофеевки, поэтому A_0 характеризует количество ^{134}Cs, накопленного только что появившимися проростками тимофеевки. Показатель A_0 сильно варьировал и имел тенденцию снижаться при увеличении дозы калийного удобрения (R = -0,513).

Согласно величине показателя t_{max}, период выноса ^{134}Cs тимофеевкой из почвы от начала прорастания до набора максимальной скорости выноса радионуклида травами составил 42,2±7,2 суток, что сопоставимо с периодом роста тимофеевки от начала появления проростков до набора этой культурой своей максимальной скорости роста в фазу выхода в трубку 35,4±2,3 (табл. 5.2).

5.2 Динамика накопления Cd и макроэлементов питания растений (K, N, P) пшеницей из почв разных типов

(вегетационные опыты №7, 8)

Показатели динамики накопления Cd злаковыми культурами из торфяной низинной почвы были изучены при сравнении этого процесса с ситуацией, складывающейся на дерново-подзолистой почве. В обоих случаях изменяемым фактором было содержание калия в почве.

В каждом опыте было сделано не менее 9 отборов проб растений в течение периода их роста и развития (убирали 3 сосуда с растениями). Содержание

элементов (K, Cd, P, N) в растениях и масса растений в динамике приведены в приложениях 16-20. На торфяной низинной почве текущая масса растений достоверно зависела от дозы калийного удобрения не с начала их роста, а через 39-55 суток от начала прорастания злаковой культуры (приложение 16). На дерново-подзолистой почве с высоким начальным содержанием подвижного калия такой зависимости не найдено.

Динамика изменения массы пшеницы и выноса растениями Cd и макроэлементов минерального питания растений описывалась S-образной кривой, аппроксимируемой логистической функцией, что подчеркивают высокие значения коэффициентов детерминации данных (табл. 5.3 – 5.6).

Возрастание дозы калийного удобрения положительно сказалось на величине максимальной массы пшеницы (M_{max}) на обеих почвах (табл. 5.3). Однако только на органогенной почве корреляционная зависимость между дозой удобрения и величиной M_{max} была существенной. Показатель M_{max} был обратно пропорционален удельной скорости роста пшеницы (μ), на торфяной почве R = -0,613, на дерново-подзолистой R = -0,876.

Удельная скорость роста пшеницы (μ) на экспоненциальной стадии жизненного цикла и начальная масса растений (M_0) не зависели от дозы калийного удобрения на каждой из двух почв.

Показатель максимально возможного выноса калия пшеницей (A_{max}) был прямолинейно связан с дозой калийного удобрения как на торфяной почве, так и на дерново-подзолистой (табл. 5.4).

При увеличении дозы сульфата калия возрастали показатель максимального выноса Cd пшеницей (A_{max}) и показатель первичного выноса элемента ювенильными растениями (A_0), однако существенная корреляционная связь с этими параметрами выявлена только на органогенной почве (табл. 5.5).

Обработка параметров логистической функции выноса макроэлементов пшеницей из почвы показала отсутствие какой-то существенной корреляционной зависимости между показателями динамики выноса фосфора и азота

растениями ($A_{max,}$ ε) с одной стороны и дозы калийного удобрения с другой (табл. 5.6).

Таблица 5.3 – Показатели динамики наземной массы пшеницы

Торфяная низинная почва					Дерново-подзолистая почва				
Варианты	M_0	M_{max}	μ	R^{2***}	Варианты	M_0	M_{max}	μ	R^2
	г/100 растений		сутки$^{-1}$			г/100 растений		сутки$^{-1}$	
NP – фон	1,26	30,2* / 1,9	0,125 / 0,021	0,973	NP + $К_{20}$	0,47	247 / 4,2	0,146 / 0,007	0,999
$NP + К_{50}$	1,37	44,6 / 11,1	0,143 / 0,087	0,799	NP + $К_{40}$	1,14	245 / 12,2	0,126 / 0,015	0,993
$NP + К_{100}$	1,10	50,8 / 3,55	0,168 / 0,035	0,970	NP + $К_{60}$	0,04	216 / 23,5	0,226 / 0,086	0,958
$NP + К_{150}$	2,46	69,0 / 5,6	0,109 / 0,017	0,981	NP + $К_{80}$	0,38	250 / 10,9	0,152 / 0,018	0,993
$NP + К_{200}$	1,34	60,2 / 4,45	0,133 / 0,018	0,989	NP + $К_{100}$	1,42	247 / 21,8	0,124 / 0,016	0,992
$NP + К_{250}$	2,46	75,6 / 5,45	0,119 / 0,020	0,978	NP + $К_{140}$	0,90	259 / 9,8	0,136 / 0,013	0,995
$NP + К_{350}$	3,58	93,3 / 11,2	0,095 / 0,017	0,975	NP + $К_{180}$	1,80	263 / 21	0,111 / 0,016	0,988
$NP + К_{450}$	1,41	65,6 / 5,75	0,134 / 0,029	0,961	NP + $К_{220}$	0,79	261 / 12	0,136 / 0,015	0,993
$NP + К_{550}$	1,29	78,3 / 9,65	0,140 / 0,044	0,925		-	-	-	-
$NP + К_{650}$	0,97	86,8 / 13,4	0,060 / 0,024	0,880		-	-	-	-
R (от дозы)**	-0,05	0,787	-0,01	-		0,440	0,640	-0,370	-

*– в ячейках над чертой указано среднее значение показателя, под чертой – стандартное отклонение; ** - коэффициент корреляции между дозами калийного удобрения и показателями динамики изучаемого параметра *(*корреляционная связь достоверна на уровне вероятности 0,95 для торфяной низинной почвы при $R \geq 0{,}632$, для дерново-подзолистой почвы при $R \geq 0{,}707$); *** – коэффициент детерминации данных логистической функцией (R^2).

Выборки данных внутри каждой временной экспозиции были объединены по вариантам и проанализированы математически с целью получения показателей логистической функции (приложение 21). Полученные функциональные зависимости динамики средних значений массы растений и выноса химических элементов пшеницей так же хорошо описывались логистической функцией, как и в отдельных вариантах на конкретных дозах калия (приложение 22, 23).

Таблица 5.4 – Показатели динамики выноса K пшеницей из почвы

Торфяная низинная почва					Дерново-подзолистая почва				
Варианты	A_0	A_{max}	ε	R^2	Варианты	A_0	A_{max}	ε	R^2
	г K_2O/100 растений		сутки$^{-1}$			г K_2O/100 растений		сутки$^{-1}$	
NP-фон	0,017	0,10* / 0,01	0,135 / 0,044	0,935	$NP + K_{20}$	0,005	3,00 / 0,13	0,227 / 0,060	0,968
$NP + K_{50}$	0,003	0,36 / 0,06	0,318 / 0,337	0,705	$NP + K_{40}$	-	3,16 / 0,11	0,527 / 0,127	0,968
$NP + K_{150}$	0,001	0,88 / 0,05	0,396 / 0,158	0,943	$NP + K_{60}$	-	3,70 / 0,54	0,354 / 0,329	0,770
$NP + K_{200}$	0,006	1,15 / 0,06	0,262 / 0,059	0,986	$NP + K_{80}$	-	3,97 / 0,31	0,211 / 0,082	0,933
$NP + K_{250}$	0,005	1,52 / 0,08	0,281 / 0,082	0,984	$NP + K_{100}$	-	4,03 / 0,45	-	0,845
$NP + K_{350}$	0,010	1,53 / 0,135	0,238 / 0,098	0,977	$NP + K_{140}$	-	4,74 / 0,10	0,37 / 0,068	0,986
$NP + K_{450}$	0,007	1,53 / 0,12	0,228 / 0,070	0,992	$NP + K_{180}$	-	4,11 / 0,38	-	0,827
$NP + K_{550}$	0,010	1,66 / 0,12	0,235 / 0,078	0,968	$NP + K_{220}$	-	4,46 / 0,44	0,351 / 0,250	0,804
$NP + K_{650}$	0,003	1,67 / 0,18	0,309 / 0,183	0,955		-	-	-	-
R (от дозы)**	-	0,878	0,050	-		-	0,826	0,06	-

*– в ячейках над чертой указано среднее значение показателя, под чертой – стандартное отклонение; ** - коэффициент корреляции между дозами калийного удобрения и показателями динамики изучаемого параметра (корреляционная связь достоверна на уровне вероятности 0,95 для торфяной низинной почвы при $R \geq 0{,}632$, для дерново-подзолистой почвы при $R \geq 0{,}707$).

Анализ усредненных данных динамики набора массы пшеницы показал, что на минеральной и органогенной почвах растения чувствовали себя не одинаково (табл. 5.7). На дерново-подзолистой почве зерновая культура проходила развитие дольше: период от прорастания растений пшеницы до набора ею максимальной скорости роста (t_{max}) на дерново-подзолистой почве составил 42 дня, тогда как на торфяной низинной почве всего 30 дней. В обоих случаях эти сроки соответствовали фазе выхода в трубку. При этом удельная скорость набора массы культуры (μ) на дерново-подзолистой почве была больше, а период удвоения надземной массы был достоверно короче, чем на торфяной почве, составляя соответственно 5,1±0,5 и 6,4±0,6 суток. Интересно, что

тимофеевка луговая удваивала свою массу на торфяной почве за более короткое время, чем пшеница (табл. 5.2), периоды удвоения массы этих культур различались достоверно.

Таблица 5.5 – Показатели динамики выноса Cd пшеницей из почвы

Торфяная низинная почва					Дерново-подзолистая почва				
Варианты	A_0	A_{max}	ε	R^2	Варианты	A_0	A_{max}	ε	R^2
	мкг/100 растений		сутки$^{-1}$			мкг/100 растений		сутки$^{-1}$	
NP-фон	6,5	71* 5	0,130 0,033	0,935	NP + $К_{20}$	0,10	607 30	0,268 0,065	0,976
NP + $К_{50}$	8,4	163 62	0,120 0,097	0,705	NP + $К_{40}$	0,47	654 46	0,236 0,080	0,955
NP + $К_{100}$	5,5	188 26	0,145 0,048	0,931	NP + $К_{60}$	0,33	892 116	0,229 0,108	0,919
NP + $К_{150}$	8,1	276 47	0,103 0,029	0,943	NP + $К_{80}$	0,68	668 25	0,190 0,030	0,982
NP + $К_{200}$	8,4	256 35	0,105 0,017	0,986	NP + $К_{100}$	0,01	904 88	0,365 0,162	0,943
NP + $К_{250}$	16,4	543 104	0,081 0,014	0,984	NP + $К_{140}$	0,19	960 29	0,256 0,036	0,992
NP + $К_{350}$	18,0	489 98	0,080 0,016	0,977	NP + $К_{180}$	1,00	808 40	0,204 0,040	0,982
NP + $К_{450}$	5,0	269 24	0,149 0,039	0,992	NP + $К_{220}$	0,24	789 30	0,256 0,046	0,987
NP + $К_{550}$	14,7	483 90	0,090 0,020	0,968	-	-	-	-	-
NP + $К_{650}$	20,2	519 378	0,073 0,027	0,955	-	-	-	-	-
R(от дозы)**	0,646	0,766	-0,490	-	-	0,440	0,640	-0,370	-

*– в ячейках над чертой указано среднее значение показателя, под чертой – стандартное отклонение; ** - коэффициент корреляции между дозами калийного удобрения и показателями динамики изучаемого параметра *(*корреляционная связь достоверна на уровне вероятности 0,95 для торфяной низинной почвы при $R \geq 0{,}632$ (*n=10*), для дерново-подзолистой почвы при $R \geq 0{,}707$) (*n=8*)

Таблица 5.6 – Показатели динамики выноса P и N пшеницей из почвы

Торфяная низинная почва					Дерново-подзолистая почва				
Варианты	A_0	A_{max}	ε	R^2	Варианты	A_0	A_{max}	ε	R^2
	г/100 растений		$сутки^{-1}$			г/100 растений		$сутки^{-1}$	
Фосфор									
NP-фон	0,027	0,59* 0,021	0,160 0,023	0,978	$NP + К_{20}$	0,170	1,155 0,048	0,113 0,013	0,994
$NP + К_{50}$	-	0,680 0,100	0,256 0,160	0,788	$NP + К_{40}$	-	1,045 0,149	0,102 0,048	0,914
$NP + К_{100}$	-	0,690 0,060	0,209 0,070	0,901	$NP + К_{60}$	-	0,960 0,210	0,173 0,157	0,786
$NP + К_{150}$	0,205	0,694 0,041	0,156 0,032	0,960	$NP + К_{80}$	-	1,146 0,111	0,129 0,042	0,956
$NP + К_{200}$	0,140	0,601 0,019	0,172 0,017	0,992	$NP + К_{100}$	-	0,921 0,830	0,227 0,115	0,927
$NP + К_{250}$	0,009	0,643 0,070	0,219 0,110	0,805	$NP + К_{140}$	-	0,986 0,074	0,162 0,063	0,933
$NP + К_{350}$	0,100	1,091 0,570	0,062 0,034	0,854	$NP + К_{180}$	-	1,208 0,717	-	0,707
$NP + К_{450}$	0,100	0,618 0,040	0,200 0,055	0,931	$NP + К_{220}$	-	1,094 0,134	0,118 0,055	0,909
$NP + К_{550}$	0,016	0,838 0,078	0,165 0,053	0,914	-	-	-	-	-
$NP + К_{650}$	0,024	0,693 0,038	0,072 0,024	0,982	-	-	-	-	-
R(от дозы)**	-0,34	0,33	-0,53	-		-	0,16	0,10	-
Азот									
NP-фон	0,032	0,50* 0,047	0,166 0,070	0,839	$NP + К_{20}$	0,037	3,70 0,11	-	0,992
$NP + К_{50}$	0,068	0,956 0,376	0,111 0,095	0,673	$NP + К_{40}$	0,108	3,72 0,50	0,114 0,061	0,884
$NP + К_{100}$	0,014	0,902 0,050	0,242 0,062	0,48	$NP + К_{60}$	0,040	3,81 1,34	-	0,560
$NP + К_{150}$	0,072	1,134 0,120	0,117 0,036	0,915	$NP + К_{80}$	0,038	3,92 0,50	0,140 0,070	0,894
$NP + К_{200}$	0,043	0,930 0,087	0,145 0,040	0,943	$NP + К_{100}$	-	-	-	-
$NP + К_{250}$	0,100	1,586 0,188	0,099 0,025	0,946	$NP + К_{140}$	-	3,35 0,15	0,402 0,131	0,945
$NP + К_{350}$	0,213	-	0,044 0,019	0,944	$NP + К_{180}$	-	3,06 0,21	0,429 0,214	0,876
$NP + К_{450}$	0,021	1,220 0,129	0,179 0,072	0,873	$NP + К_{220}$	0,604	5,51 5,11	-	0,853
$NP + К_{550}$	0,044	1,416 0,146	0,133 0,038	0,930	-	-	-	-	-
$NP + К_{650}$	0,101	1,220 0,260	0,100 0,041	0,910	-	-	-	-	-
R (от дозы)**	-	0,65	-0,30	-		-	0,38	-	-

*– в ячейках над чертой указано среднее значение показателя, под чертой – стандартное отклонение; ** - коэффициент корреляции между дозами калийного удобрения и показателями динамики изучаемого параметра *(*корреляционная связь достоверна на уровне вероятности 0,95 для торфяной низинной почвы при $R \geq 0{,}632$ (*n=10*), для дерново-подзолистой почвы при $R \geq 0{,}707$) (*n=8 или n=7*)

Быстрый набор массы пшеницей на дерново-подзолистой почве привел к положительным результатам: максимально возможная надземная масса растений (M_{max}) на этой почве оказалась в 4 раза больше, чем на торфяной почве. Для формирования такой значительной надземной массы на дерново-подзолистой почве пшенице потребовалось большое количество элементов минерального питания.

Показатели максимального выноса K, N, P растениями (A_{max}) из дерново-подзолистой почвы в 2-3 раза больше, чем из торфяной низинной (табл. 5.7). Максимальный вынос Cd растениями из дерново-подзолистой почвы также был существенно (в 2 раза) выше, чем из торфяной низинной, что согласуется с более высокой удельной скоростью выноса Cd растениями (ε) из минеральной почвы (в 3 раза). Удельная скорость выноса этого тяжелого металла ниже, чем калия, но существенные отличия между ними отмечены только на торфяной почве.

Сравнение показателей удельной скорости выноса Cd пшеницей и ^{134}Cs тимофеевкой луговой из торфяной низинной почвы, полученных в двух разных опытах, показало, что они существенно не различались.

Показатели удельной скорости выноса Cd пшеницей сорта Ленинградская 97 из дерново-подзолистой почвы можно сравнить с соответствующими показателями выноса пшеницей других химических экотоксикантов – мышьяка и свинца из почвы этого типа. Опыты были проведены по аналогичной методике. Почва была загрязнена одним из токсикантов в период закладки опыта одновременно с внесением минеральных удобрений в рекомендованных для вегетационного опыта дозах [140]. В сосудах Кирсанова выращивалась пшеница сорта Ленинградская 6. Удельные скорости выноса As и Pb пшеницей в этих опытах составили соответственно 0,284±0,053 и 0,203±0,043сутки$^{-1}$, не

существенно отличаясь от результатов по удельной скорости выноса Cd пшеницей на дерново-подзолистой почве 0,265±0,045 сутки$^{-1}$ (табл. 3.52). При этом максимальный вынос свинца и кадмия зеленой массой пшеницы (A_{max}) в разных опытах существенно не различались между собой по значениям, составляя соответственно 835±73 и 764±27 мкг/100 растений, тот же показатель для мышьяка был достоверно ниже, составляя 35±1 мкг/100 растений. По-видимому, такое соотношение накопления микроэлементов определяется генетическими особенностями растений.

Таблица 5.7 – Показатели динамики набора массы пшеницы и выноса химических элементов растениями из почвы, полученные для объединенной выборки данных

Показатели	M_0	M_{max}	μ	A_0	A_{max}	ε	$T_{1/2}$	t_{max}
	г/100 растений		сутки$^{-1}$	г/100 растений		сутки$^{-1}$	сутки	сутки
Торфяная низинная почва								
Масса пшеницы	2,39* / 0,48	68,4 / 3,4	0,109 / 0,011	-	-	-	6,4 / 0,6	30
Вынос K	-	-	-	$5\cdot10^{-3}$	1,11 / 0,06	0,264 / 0,066	2,6 / 0,6	20
Вынос Cd	-	-	-	$14\cdot10^{-6}$	$354\cdot10^{-6}$ / $48\cdot10^{-6}$	0,084 / 0,015	8,2 / 1,5	38
Вынос N	-	-	-	$81\cdot10^{-3}$	1,20 / 0,09	0,109 / 0,020	6,4 / 1,2	24
Вынос P	-	-	-	$27\cdot10^{-3}$	0,591 / 0,021	0,160 / 0,023	4,3 / 0,6	19
Дерново-подзолистая почва								
Масса пшеницы	2,39 / 0,48	251 / 9	0,135 / 0,013	-	-	-	5,1 / 0,5	42
Вынос K	-	-	-	-	3,84 / 0,18	0,399 / 0,131	1,7 / 0,6	-
Вынос Cd	-	-	-	$0,15\cdot10^{-6}$	$764\cdot10^{-6}$ / $27\cdot10^{-6}$	0,265 / 0,045	2,6 / 0,4	32
Вынос N	-	-	-	$57\cdot10^{-3}$	3,51 / 0,24	0,145 / 0,053	4,8 / 1,7	28
Вынос P				$23\cdot10^{-3}$	1,06 / 0,10	0,119 / 0,041	5,8 / 2,0	32

*– в ячейках над чертой указано среднее значение показателя, под чертой – стандартное отклонение

При сравнении удельных скоростей выноса (ε) макроэлементов минерального питания растений оказалось (табл. 5.7), что на почвах двух типов удельная скорость выноса калия существенно выше, чем удельная скорость выноса других макроэлементов минерального питания растений (NP).

Период удвоения выноса калия пшеницей ($T_{1/2}$) был достоверно ниже, чем период удвоения массы растений, между удельными скоростями выноса калия и набора массы было обнаружено обратное соотношение. Для фосфора и азота различия между этими показателями не найдены на обеих почвах.

Изменение концентрации химического элемента в растении в процессе онтогенеза обусловлено несовпадением удельной скорости его накопления (ε) и удельной скорости накопления биомассы (μ). Превышение ε над μ ведет к росту концентрации элемента в тканях растений [102]. Это прежде всего относится к калию. Для N и P характерно отсутствие различий между этими показателями, что указывает на поддержание неизменной концентрации этих элементов в растительных клетках на экспоненциальной стадии роста.

Концентрация кадмия в зеленой массе пшеницы в период активного её роста (экспоненциальная фаза) на торфяной низинной почве должна была оставаться стабильной при условии отсутствия достоверных различий между значениями показателей ε и μ [103], что хорошо подтверждается полученными в опыте данными содержания Cd в пшенице, представленными на рисунке 5.3. Экспоненциальная фаза выноса Cd продолжалась до 36±8 суток от начала всходов пшеницы (табл. 5.8).

Удельная скорость выноса Cd растениями из дерново-подзолистой почвы (ε) в экспоненциальный период (продолжительность 29±10 суток) достоверно выше, чем удельная скорость набора биомассы (μ), следовательно, концентрация кадмия должна расти [103], что нашло отражение в результатах экспериментальных исследований в виде достоверных различий между содержанием микроэлемента в растениях пшеницы на разных временных экспозициях (рис. 5.3).

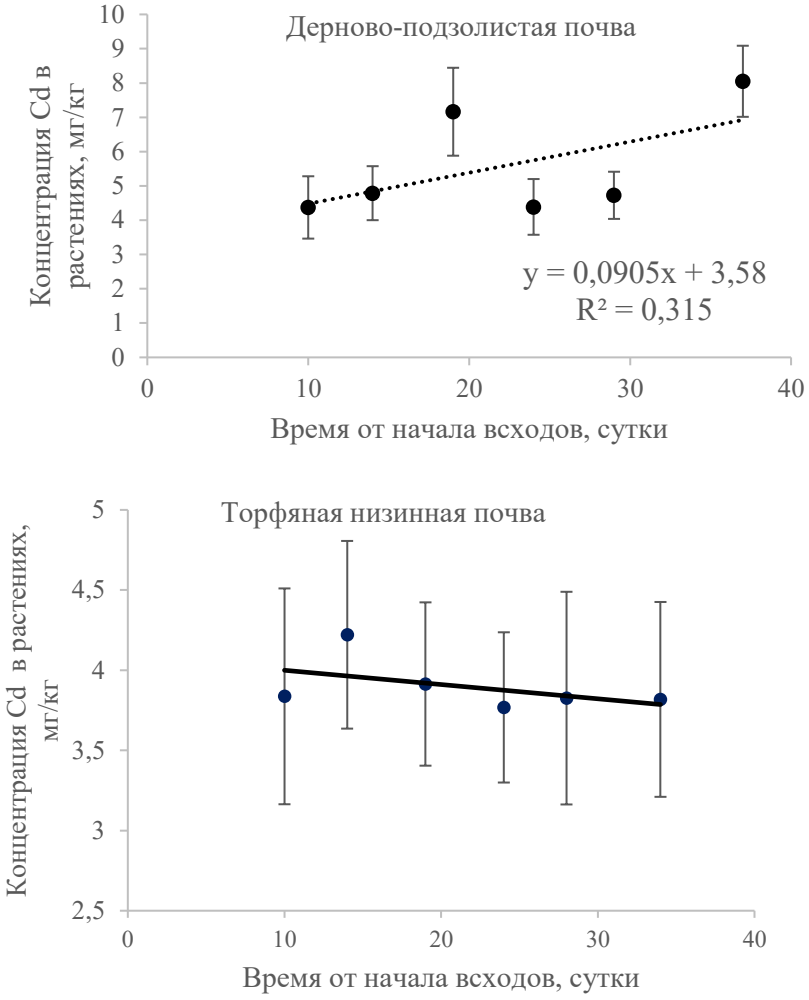


Рисунок 5.3 – Динамика содержания Cd в растениях пшеницы на торфяной низинной почве и дерново-подзолистой почвах в экспоненциальный период роста

(средние значения концентрации кадмия, полученные по всем вариантам с калийными удобрениями с указанием доверительных интервалов на уровне вероятности 0,95)

Используя усредненные данные таблицы 5.9, можно отметить, что общая рассчитанная продолжительность периода активного роста пшеницы от минимума её массы до максимума, соответствующая двум экспоненциальным промежуткам роста культуры составила 52 суток на торфяной низинной почве и 92 суток на дерново-подзолистой. При этом на минеральной почве максимальная масса надземных частей пшеницы оказалась в 3,8 раза больше, чем на

органогенной (табл. 5.7), что можно объяснить достоверно большей удельной скоростью роста культуры в экспоненциальный период.

Таблица 5.8– Продолжительность экспоненциальной фазы набора массы пшеницы и выноса химических элементов (сутки)

Торфяная низинная почва				Дерново-подзолистая почва		
Доза K_2O, мг/кг	**Набор массы**	**Вынос**		**Доза K_2O, мг/кг**	**Набор массы**	**Вынос**
		K	Cd			Cd
0	19	-	19	20	37	19
50	-	-	-	40	47	37
100	19	-	34	60	47	47
150	24	-	34	80	37	37
200	24	24	34	100	47	19
250	28	24	46	140	47	19
350	39	34	46	180	57	37
450	28	28	28	220	47	19
550	28	28	46	-		-
650	-	34	-	-		-
Среднее*	$\frac{26}{6}$	$\frac{28}{4}$	$\frac{36}{8}$	-	$\frac{46}{5}$	$\frac{29}{10}$

над чертой – среднее арифметическое значение выборки, под чертой – погрешность $tS_{\bar{x}}$

5.3 Взаимодействие калия и кадмия при их накоплении пшеницей из почв разных типов в течение вегетационного периода

(вегетационные опыты №7, 8)

Изменение концентрации Cd в растениях пшеницы в течение её роста

При изучении влияния дозы калийного удобрения на концентрацию Cd в пшенице было обнаружено, что на торфяной низинной почве между этими показателями существует тесная корреляционная связь на экспозициях, расположенных по временной оси позднее 28 суток от появления всходов (приложение 18). К этому же периоду относится тесная положительная корреляционная связь между концентрациями Cd и K в растениях (табл. 5.9).

Это явление можно попытаться объяснить с физиологической точки зрения. Так, примерно к 28 суткам у яровой пшеницы заканчивается фаза кущения, в это время у злака интенсивно развиваются вторичные, или узловые, корни, растущие из подземных узлов главного и боковых побегов [97, 199, 413]. Общее число таких корней при благоприятных условиях достигает

нескольких десятков против 4-7 штук первичной корневой системы. Узловые корни более разветвленные, с их появлением поглотительная способность корневой системы пшеницы резко возрастает.

Таблица 5.9 – Коэффициенты корреляции между концентрацией Cd в растениях, их массой и содержанием в растениях макроэлементов в течение роста пшеницы

Торфяная низинная почва									
Время*, сутки	10	14	19	24	28	34	39	46	55
Масса	-0,213	0,064	-0,309	0,433	-0,015	0,708	0,375	0,785	0,879
K	0,716	0,232	-0,186	0,531	0,357	0,841	0,906	0,819	0,786
P	0,731	-0,476	0,293	-0,533	-0,378	-0,773	-0,430	-0,744	-0,513
N	-0,207	0,033	-0,418	0,126	0,127	-0,171	0,543	0,225	0,555
Дерново-подзолистая почва									
Время, сутки	10	14	19	24	29	37	47	57	67
Масса	0,097	-0,372	-0,494	0,185	0,259	0,352	0,164	-0,057	0,519
K	-	-	-	-0,440	-0,284	0,239	0,621	0,639	0,147
P	-	-	-	0,118	-0,045	0,452	0,123	-0,634	-0,213
N	-	-	-	0,352	-0,474	0,161	-0,180	-0,323	-0,616

*– время от начала фазы всходов пшеницы

Согласно литературным данным [46], ионы K^+ и Cd^{2+} могут накапливаться в корнях растений пассивно через ионные каналы в цитоплазматической мембране клетки, однако этот путь, по-видимому, специфический. Предполагают, что кадмий может использовать кальциевые каналы. Общее увеличение количества кальциевых каналов в связи с увеличением объема корня может способствовать возрастанию накопления кадмия в растениях.

На дерново-подзолистой почве наблюдалась иная ситуация: масса пшеницы в течение 67 суток от начала прорастания не зависела от дозы сульфата калия (приложение 17); на любой временной точке корреляционная связь между содержанием кадмия в растениях и массой растений, произрастающих на этой почве, была слабой (табл. 5.9).

Таким образом, методом сравнения взаимодействия ионов Cd^{2+} и K^+ в системе минеральная почва-растение и органогенная почва-растение удалось установить, что органическое вещество твердой фазы торфяной почвы играет

существенную роль в обеспечении пшеницы доступным кадмием, увеличение концентрации калия в почве за счет внесения удобрений прямолинейно воздействует на величину накопления Cd в растениях. Это явление, обоснованное конкурентным взаимодействием ионов Cd^{2+} и K^{+} на почвенном поглощающем комплексе торфяной низинной почвы, не обнаружено на дерново-подзолистой почве.

Изучение зависимости обратной величины коэффициентов накопления Cd пшеницей из почвы от дозы калийного удобрения в динамике роста культуры

На дерново-подзолистой почве средний по опыту коэффициент накопления Cd пшеницей составил 4,96±1,82, на торфяной низинной – 1,94±0,33, что в 2,6 раза меньше (приложение 24).

Зависимость $1/КН_{Cd}$ от дозы калийного удобрения на обеих почвах можно описать прямолинейной функцией (рис. 5.5), что соответствует условиям математической сорбционной модели [102].

Используемая математическая модель [102] принимает во внимание только быстрые процессы обмена ионов химического элемента на сорбционных центрах твердой фазы почвы и корня растений, из которых чаще всего складывается взаимодействие химических элементов в системе почва-растение. Таким образом, взаимодействующие элементы участвуют в процессах сорбции и десорбции на твердой фазе почвы и корневой системе растений. Между химическими элементами, обладающими похожими химическими свойствами, возникают конкурентные отношения за сорбционные места. Однако химические свойства калия и кадмия значительно различаются. Кадмий может образовывать прочные комплексные соединения с минеральными и органическими веществами почвы [100, 191].

На торфяной почве отмечен высокий коэффициент корреляции между изучаемыми показателями (для средних по всем временным точкам значений), на дерново-подзолистой – низкий. Если рассмотреть взаимосвязь между

величиной, обратной коэффициенту накопления кадмия растениями (1/КН), и содержанием калия в почве более подробно, в динамике роста и развития растений, то мы увидим, что на торфяной почве зависимость между этими показателями отсутствовала до возраста пшеницы «34 суток» (рис. 5.6), когда коэффициент детерминации данных (R^2) превысил 0,5 и не опускался ниже этого значения до конца наблюдений (55 суток).

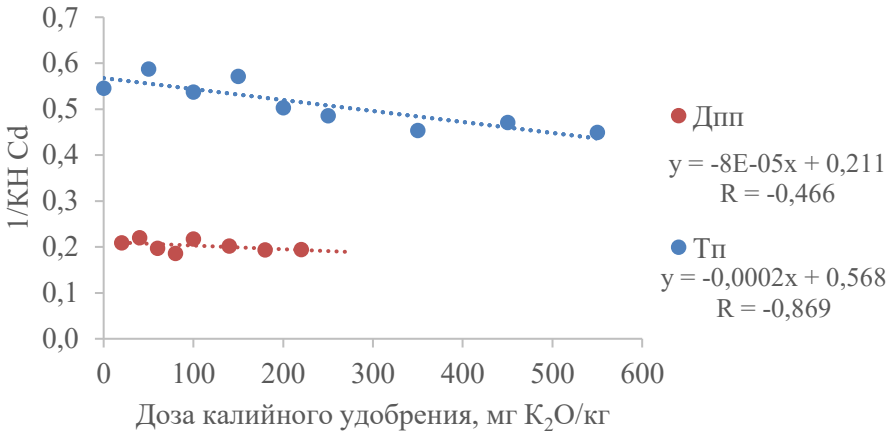
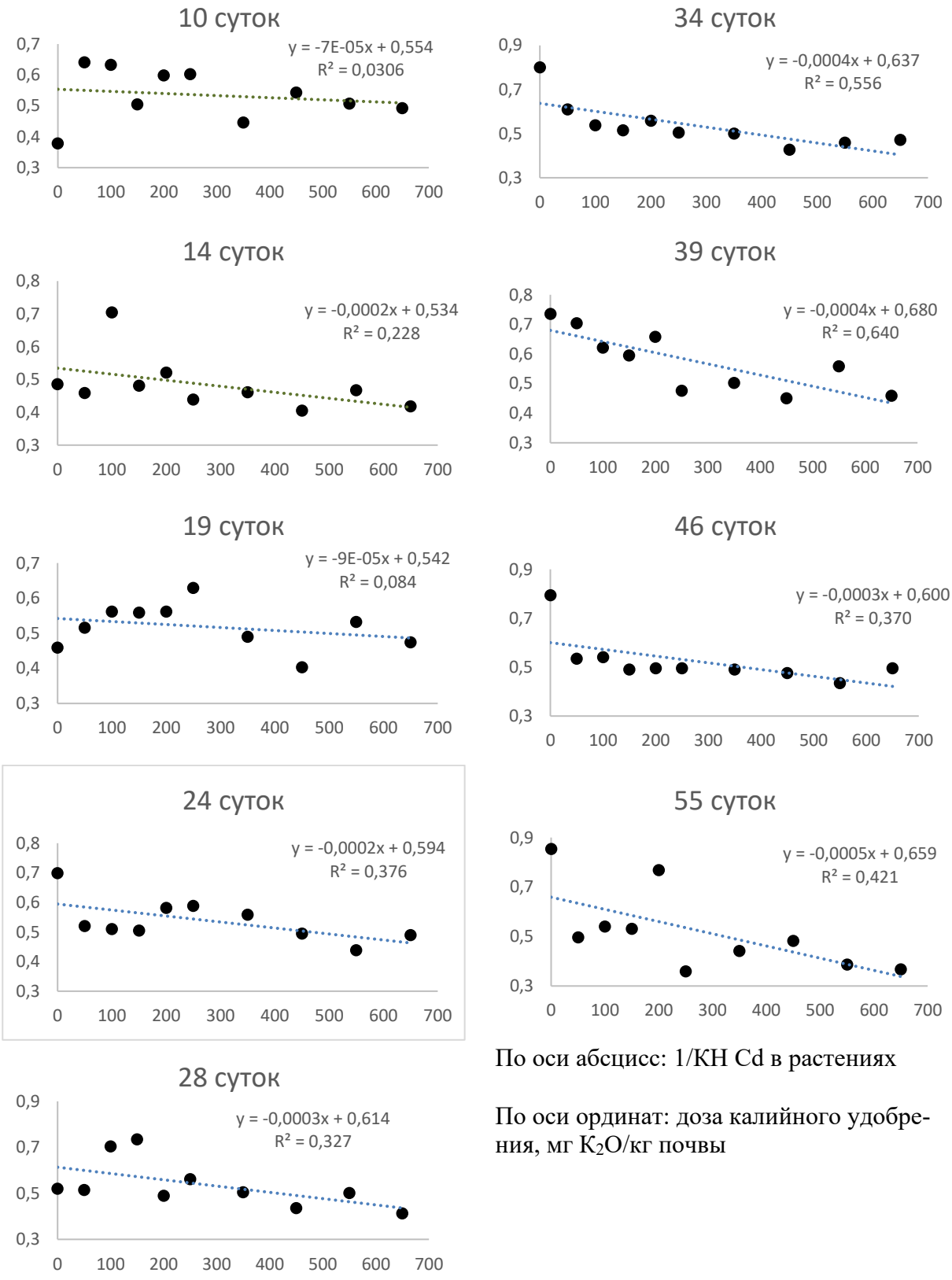


Рисунок 5.5– Зависимость обратной величины коэффициента накопления Cd пшеницей от дозы калийного удобрения на торфяной низинной и дерново-подзолистой почвах (зависимости приведены по средним данным)

На дерново-подзолистой почве коэффициент R^2 рассматриваемой зависимости 1/КН Cd от содержания калия был ниже 0,5 на всех точках (кроме экспозиции «47 суток») (рис. 5.7). Таким образом, в условиях минеральной почвы влияние калия на поведение кадмия в системе почва-растение очень слабое, на уровне тенденций.

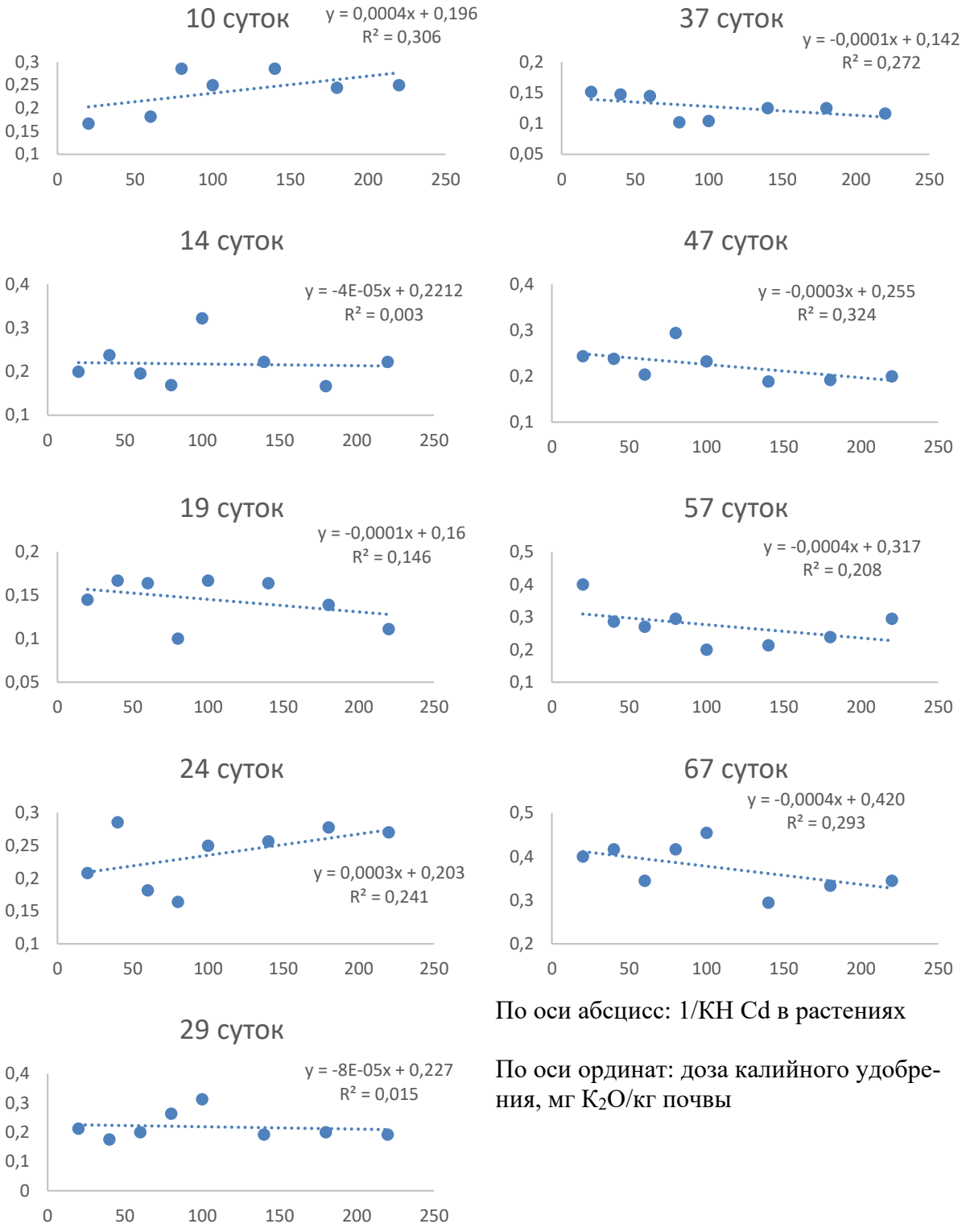
Отрицательная корреляционная связь между содержанием калия в почве и показателем обратной величины КН Cd растениями сформирована в основном процессами ионного обмена K^+-Cd^{2+} на поверхности твердой фазы почвы. Калий вытесняет кадмий в почвенный раствор, откуда он поглощается корневой системой растений. Это физико-химическое взаимодействие легче протекает на твердой фазе торфяной почвы, более ярко проявляясь, согласно полученным данным, начиная с 34 суток от начала прорастания пшеницы.



По оси абсцисс: 1/КН Cd в растениях

По оси ординат: доза калийного удобрения, мг K_2O/кг почвы

Рисунок 5.6 – Зависимость обратной величины коэффициента накопления Cd пшеницей (1/КН) от дозы калийного удобрения на торфяной низинной почве



По оси абсцисс: 1/КН Cd в растениях

По оси ординат: доза калийного удобрения, мг K_2O/кг почвы

Рисунок 5.7 – Зависимость обратной величины коэффициента накопления Cd пшеницей (1/КН) от дозы калийного удобрения на дерново-подзолистой почве

Дерново-подзолистая почва опыта имела нейтральную pH среды, низкое содержание органического вещества в своем составе и небольшую, по сравнению с торфяной почвой, емкость поглощения катионов. В такой почве значительное количество Cd, фазой носителем которого в почве являются оксиды марганца [61], может входить в комплексные соединения с её минеральной частью. В загрязненной при закладке опыта тяжелым металлом дерново-подзолистой почве количество обменного кадмия в почве не определялось, но, по-видимому, было представлено настолько небольшим пулом, что между ионами K^{+}-Cd^{2+} наметилась только тенденция взаимодействия (рис. 5.15). Вероятно, в основном микроэлемент в минеральной почве закреплялся по типу прочного химического поглощения.

Таким образом, взаимодействие ионов калия и кадмия в торфяной низинной почве носило ярко выраженный ионообменный характер, который слабо проявился в дерново-подзолистой почве. Несмотря на это, эффективность использования кадмия пшеницей в процессе роста из минеральной почвы была значительно выше, чем из органогенной, что подтверждено более высокими значениями показателей динамики выноса этого микроэлемента растениями из дерново-подзолистой почвы.

5.4 Показатели динамики роста злаковых культур и выноса растениями Cd из техногенного минерального почвогрунта

(вегетационный опыт №9)

Показатели динамики выноса Cd были также изучены при выращивании злаковых культур на техногенном минеральном почвогрунте, отличительной чертой которого была высокая щелочность среды (pH_{KCl} 7,85) и тяжелый гранулометрический состав (приложение 25).

Показатель максимальной биомассы (M_{max}) пшеницы, выращенной на почвогрунте, занял среднее положение между соответствующими показателями биомассы этой культуры на торфяной низинной и дерново-подзолистой почвах (табл. 5.7; 5.10), отличаясь от них достоверно.

Таблица 5.10 – Показатели динамики роста овса и пшеницы и накопления растениями Cd из техногенного минерального почвогрунта [139, 140]

Показатели	M_0	M_{max}	μ	A_0	A_{max}	ε	$T_{1/2}$	t_{max}	R^2
	г/100 растений		сутки$^{-1}$	г/100 растений		сутки$^{-1}$	сутки		
Масса пшеницы	3,08	120,2* / 8,04	0,079 / 0,011	-	-	-	8,8	46	0,980
Масса овса	0,159	89,8 / 13,2	0,125 / 0,019	-	-	-	5,5	-	0,950
Вынос Cd пшеницей	-	-	-	-	$92\cdot10^{-6}$ / $32\cdot10^{-6}$	0,130 / 0,122	5,3	-	0,865
Вынос Cd овсом	-	-	-	$0,02\cdot10^{-6}$	$90,2\cdot10^{-6}$ / $7,2\cdot10^{-6}$	0,244 / 0,086	2,8	34	0,960

*– в ячейках над чертой указано среднее значение показателя, под чертой – стандартное отклонение

Рост и развитие пшеницы на минеральном грунте протекали медленнее, чем на торфяной низинной и дерново-подзолистой почвах. Так, показатель удельной скорости роста этой культуры на почвогрунте был существенно ниже, чем на почвах; период удвоения массы растений на минеральном грунте был в 1,4 раза длиннее, чем на органогенной почве и в 1,7 раз длиннее, чем на дерново-подзолистой почве (табл. 5.7, 5.10). Период роста пшеницы от начала всходов до момента набора культурой максимальной скорости изменения биомассы (t_{max}) оказался более продолжительным на минеральном почвогрунте с неблагоприятными агрохимическими свойствами, чем на почвах, но во всех этих случаях заканчивался в фазу выхода пшеницы в трубку. Таким образом, сравнение показателей динамики роста растений, предлагаемых логистической функцией, подтверждает, что минеральный тяжелосуглинистый почвогрунт со щелочной реакцией среды является для произрастания пшеницы более неблагоприятной средой, чем дерново-подзолистая среднесуглинистая почва. Однако сравнение динамики роста сельскохозяйственной культуры на разных почвенных средах по показателю максимально возможного набора массы (M_{max}) указывает на тот факт, что на торфяной почве пшеница в конце вегетативного периода выходит на плато с минимальным значением массы.

Известно, что для роста и развития пшеницы наиболее оптимальна почва с pH_{KCl} 5,0-6,0 [379], примерно в этом же диапазоне отмечается высокая подвижность Cd в системе почва-растение [63, 169]. При возрастании щелочности почвенной среды подвижность кадмия снижается. Изучение динамики выноса Cd злаковыми культурами показало, что максимальный вынос Cd пшеницей (A_{max}) из щелочного почвогрунта оказался значительно ниже, чем из почв двух типов (рис. 5.8).

Факторами, препятствующими накоплению тяжелого металла растениями пшеницы из почвогрунта, можно назвать высокую щелочность почвенной среды, тяжелый гранулометрический состав грунта, низкую степень его плодородия.

Параллельно пшенице на минеральном почвогрунте выращивали овес, динамика роста и развития которого характеризовалась существенно более высоким показателем удельной скорости роста на экспоненциальной фазе (μ) (табл. 5.10). Максимальная надземная биомасса овса была на 34% ниже, чем M_{max} пшеницы, что объясняется генетическими различиями двух культур. Удельная скорость выноса кадмия овсом была в 1,9 раза выше, чем этот же показатель для пшеницы, однако статистически различие подтвердить не удалось.

На фоне большой неопределенности величины ε на минеральном почвогрунте (табл. 5.10) нельзя найти существенные различия в удельных скоростях выноса Cd пшеницей (ε) на минеральном почвогрунте, торфяной низинной и дерново-подзолистой почвах.

Нужно отметить, что в трех случаях, на торфяной низинной почве, дерново-подзолистой почве и минеральном почвогрунте, выращивалась пшеница разных сортов, соответственно: Красноуфимская-100, Ленинградская-97, Дарья. Различие в генетических особенностях растений пшеницы разных сортов могло сказаться на величине показателей роста и развития и требует дальнейшего изучения.

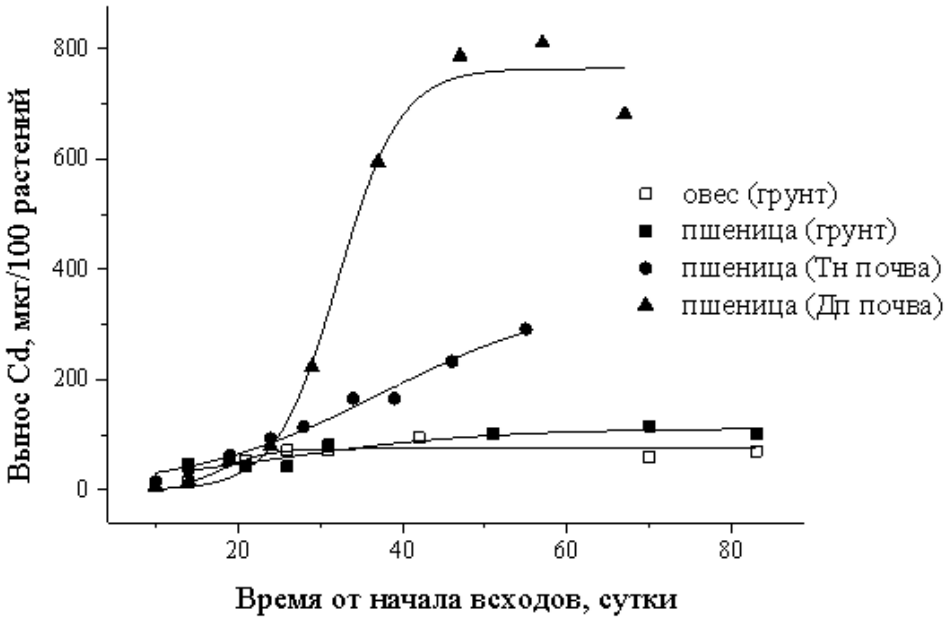


Рисунок 5.8 – Динамика выноса Cd злаковыми культурами

(грунт – минеральный техногенный почвогрунт, Дп – дерново-подзолистая почва, Тн – торфяная низинная почва)

Исследование отзывчивости злаковых культур на различные эдафические условия при аппроксимации динамики набора массы растений и динамики выноса химических элементов логистической функцией может способствовать подбору культур для рекультивации территорий, загрязненных кадмием, другими тяжелыми металлами и радионуклидами.

Заключение к Главе 5

Применение математической модели на основе логистической функции позволило оценить влияние эдафических факторов на показатели динамики роста злаковых культур и динамики выноса ими химических элементов (Cs, Cd, K, Cd, N, P) из почвы. Наиболее благоприятной средой для выращивания пшеницы показала себя дерново-подзолистая почва, на которой была получена наибольшая биомасса злаковой культуры, в 4 раза превышающая биомассу этой культуры на торфяной низинной почве. При этом на дерново-подзолистой почве отмечен более длительный экспоненциальный период роста пшеницы (от прорастания растений до набора ими максимальной скорости роста (t_{max}) – 42 дня, тогда как на торфяной почве он составил всего 30 суток. В этот период на минеральной почве биомасса пшеницы возрастала более интенсивно, чем на органогенной. Так, периоды удвоения массы пшеницы ($T_{1/2}$) на этих почвах составили 5,1±0,5 и 6,4±0,6 суток соответственно. Тимофеевка луговая удваивала свою массу на торфяной почве за более короткое время (4,3±0,7 суток) чем пшеница мягкая, что, по-видимому, определяется особенностями генетического потенциала этих растений и требует дополнительного изучения.

Удельная скорость выноса К пшеницей (ε) из дерново-подзолистой почвы, существенно превышает величину аналогичного показателя на торфяной низинной почве и превышает аналогичный показатель выноса N и P из обеих почв: торфяной низинной и дерново-подзолистой.

Оценка удельных скоростей выноса Cd пшеницей и ^{134}Cs тимофеевкой луговой из торфяной низинной почвы, полученных в двух разных опытах, показала отсутствие существенных различий между ними.

Удельная скорость выноса Cd пшеницей из дерново-подзолистой почвы была в 3 раза больше, а величина максимально возможного выноса микроэлемента биомассой растений (A_{max}) – в 2 раза больше, чем из торфяной низинной. Однако сравнительный анализ выноса Cd пшеницей из различных почвенных

сред, проведенный с участием техногенного минерального тяжелосуглинистого почвогрунта, показал, что минимальная величина максимально возможного выноса микроэлемента растениями ($А_{мах}$), обусловленная комплексом эдафических факторов, была зарегистрирована именно на почвогрунте с pH_{KCl} 7,85. По-видимому, подвижность Cd в техногенном почвогрунте и его доступность для пшеницы были ограничены тяжелым гранулометрическим составом почвы, высокой его щелочностью.

При выращивании пшеницы в условиях стресса на техногенном минеральном почвогрунте с неблагоприятными агрохимическими и агрофизическими свойствами её рост и развитие протекали медленнее, чем на торфяной низинной и дерново-подзолистой почвах. Так, период удвоения массы растений был продолжительнее, чем на этих почвах в 1,4 раза и 1,7 раза соответственно. На почвогрунте была зафиксирована наибольшая продолжительность экспоненциального периода роста пшеницы – 46 суток. Максимальная биомасса пшеницы ($М_{мах}$) при выращивании культуры на естественных почвах и техногенном почвогрунте достоверно снижалась в следующем порядке: дерново-подзолистая почва > минеральный почвогрунт > торфяная низинная почва.

Период наиболее активного участия калия в формировании массы пшеницы и накопления Cd растениями из торфяной почвы начинался в фазе выхода пшеницы в трубку, спустя 30-34 суток от появления всходов растений (отмеченный тип взаимодействия элементов – синергизм), по-видимому, после увеличения объема вторичной корневой системы в почве. Было установлено, что взаимодействие ионов калия и кадмия в торфяной низинной почве носило более ярко выраженный ионообменный характер, чем в дерново-подзолистой почве, что, по-видимому, связано с химическим поглощением микроэлемента твердой фазой минеральной почвы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты экспериментальной работы и их теоретический анализ показали, что применение калийных удобрений на торфяной низинной почве играет существенную роль в распределении в почве радиоактивного цезия и тяжелых металлов (Cd, Zn, Cu, Ni) и их накоплении злаковыми культурами.

В полевом опыте было установлено, что параметры накопления ^{137}Cs многолетними злаковыми травами из торфяной низинной почвы при поверхностном внесении возрастающих доз калийного и азотного удобрений: содержание радионуклида в растениях, коэффициенты накопления и вынос, – зависят от вида и дозы удобрений, способа их внесения, физико-химических свойств торфяной почвы. Эффективность калийных удобрений, с точки зрения снижения накопления ^{137}Cs костром безостым, значительно возрастала при их использовании в дозах 180-360 кг K_2O/га, по сравнению с их эффективностью на интервале меньших доз. Установлено снижение коэффициентов селективности обмена пары ионов Cs^+–K^+ при увеличении дозы хлористого калия.

В вегетационных и лабораторных опытах в условиях равномерного перемешивания удобрений с почвой было изучено распределение радиоактивного цезия в системе торфяная низинная почва – злаковые культуры при возрастании дозы калийного удобрения с учетом зольности, кислотности почвы, содержания в ней подвижного калия. На торфяных почвах разной зольности и кислотности подтверждено наличие двух интервалов доз калийного удобрения и двух интервалов содержания подвижного калия, на которых эффективность взаимодействия катионов K^+-Cs^+ в системе почва-растение изменяется в 4-21 раз, что, по нашему мнению, является результатом влияния калия на пространственную структуру твердой фазы торфяной почвы и ёмкость её обменного поглощения.

Установлено изменение концентрации ионов водорода в почвенном растворе, содержания обменного кальция, подвижного калия, Ca/K-отношения в торфяной низинной почве при возрастании содержания подвижного калия в почве на фоне увеличения дозы калийного удобрения. Так, возрастание

содержания подвижного калия до 3-5 ммоль(экв)K^+/кг почвы вызвало достоверное увеличение концентраций обменного кальция в почве и ионов водорода в почвенном растворе, достоверное уменьшение отношения содержаний обменного кальция и подвижного калия в почве (Ca/K-отношение).

Коэффициенты накопления ^{134}Cs злаковыми культурами из торфяной низинной почвы возрастали при увеличении величины Ca/K–отношения в почве. Эту зависимость с высокой точностью описала экспоненциальная функция ($R^2 = 0,941$). Полученные сведения необходимо учитывать при химической мелиорации торфяных почв, загрязненных радиоактивным цезием.

Увеличение дозы калийного удобрения способствовало изменению водоудерживающей способности торфяной низинной почвы, состава фильтрующихся вод, общего выноса органических и минеральных веществ, выноса ^{137}Cs и Cd из почвы лизиметрическими водами. Применение полиномиальной функции для описания этих зависимостей позволило установить содержание калия в почве, при котором происходят физико-химическим изменениям в структуре её твердой фазы.

По данным лизиметрических исследований определены экологические периоды полунахождения ^{137}Cs и Cd в корнеобитаемом слое торфяной низинной почвы и эффективный период полунахождения ^{137}Cs в почве, учитывающий радиоактивный распад изотопа.

Повышение содержания калия в торфяной низинной почве при внесении удобрений, независимо от её химического состава и физико-химических свойств, сопровождалось увеличением концентрации Cd, Zn, Cu, Ni в подвижной форме, снижением коэффициентов распределения тяжелых металлов в почве. Коэффициенты накопления Cu, Zn, Ni, Cd овсом были тесно связаны полиномиальной зависимостью с дозой калийного удобрения (содержанием калия в почве). Положение экстремума функции соответствует такому содержанию калия в торфяной низинной почве, при котором можно ожидать изменение пространственной структуры её твердой фазы. Для валового

содержания калия в почве значение этой величины находится в интервале 1306±240, подвижного калия – 253±37 мг K_2O/кг почвы, для дозы калийного удобрения – 401±60 мг K_2O/кг почвы.

Исследована динамика выноса калия, радиоцезия и кадмия злаковыми культурами в процессе их роста из торфяной низинной почвы, дерново-подзолистой почвы и минерального техногенного почвогрунта с контрастными физико-химическими свойствами (тяжелосуглинистого, со щелочной реакцией среды). Проведена сравнительная оценка следующих показателей: удельной скорости роста злаковых культур, максимально возможной массы растений в условиях опыта, удельной скорости выноса К, ^{134}Cs и Cd растениями из почвы; величины максимально возможного выноса химических элементов злаковыми культурами.

Определены периоды роста и развития пшеницы, в течение которых взаимодействие между калием и кадмием проявляется максимально.

В перспективе научные исследования, проводимые на торфяных низинных повах, могут включать полевые и лизиметрические опыты по изучению изменения структуры органического вещества, величины обменной емкости торфяной почвы, состава фильтрующихся вод при увеличении дозы калийных удобрений, применяемых под различные сельскохозяйственные культуры, выращиваемые в полевых севооборотах на мелиорированных территориях. Можно ожидать, что такие исследования приведут к разработке агротехнических мероприятий, способствующих сохранению осушенных торфяных почв как генетического типа.

По результатам проведенных исследований сделаны следующие выводы:

ВЫВОДЫ

1. Увеличение содержания калия в торфяной низинной почве способствует снижению накопления радиоактивных изотопов цезия в злаковых культурах, однако эффективность взаимодействия калия и радиоцезия в системе торфяная почва – растения значительно изменяется на двух интервалах концентрации макроэлемента в почве. В полевом опыте при поверхностном внесении калийного удобрения под костер безостый (*Bromus inermis* L.) в дозах от 90 до 180 кг д.в./га отмечено в 6-76 раз менее эффективное снижение накопления ^{137}Cs в растениях, чем при увеличении дозы калийных удобрений от 180 до 360 кг д.в./га. Причина этого явления заключается в усилении конкуренции между радиоцезием и калием за места сорбции на корневой системе растений за счет резкого увеличения (в 9 раз) содержания обменного калия в торфяной почве на втором интервале более высоких доз калийного удобрения.

2. Взаимодействие между калием и радиоцезием в торфяной низинной почве при внесении минеральных удобрений формировалось на фоне неселективной сорбции радиоцезия её твердой фазой. Среднее значение коэффициента селективности обмена пары ионов Cs^+–K^+ в полевом опыте составило 0,54±0,46.

3. В вегетационных опытах, также как и в полевом опыте, эффективность взаимодействия К и ^{134}Cs при их накоплении тимофеевкой луговой (*Phleum pratense* L.) из торфяной низинной почвы существенно различалась на двух интервалах содержания калия в почве и зависела от физико-химических свойств органогенной почвы. Содержание подвижного калия в высокозольной торфяной почве, соответствующее границе двух интервалов, в 1,5-2,0 раза больше, чем в нормальнозольной почве с большей кислотностью. Применение математической сорбционной модели позволило установить, что при переходе содержания калия в высокозольной торфяной почве от первого ко второму интервалу эффективность взаимодействия ионов K^+–Cs^+ при их накоплении растениями увеличивалась в 21 раз, а в нормальнозольной почве – в 4 раза.

4. Увеличение содержания калия в торфяной низинной почве модифицирует физико-химическое состояние её твердой фазы как в условиях компостирования почвы, так и при выращивании на ней растений, что подтверждается достоверным изменением ряда показателей: водоудерживающей способности почвы, общего выноса органических и минеральных веществ, а также ^{137}Cs из почвы лизиметрическими водами, концентрации этих веществ в лизиметрических водах, активности ионов H^+ в почвенном растворе, соотношения подвижного калия и обменного кальция, коэффициентов распределения калия и тяжелых металлов в почве. Причиной этого явления может быть внедрение иона калия во внутреннее пространство супрамолекулярных комплексов органического вещества твердой фазы почвы и вытеснение многозарядных ионов с их сорбционных позиций, что приводит к увеличению степени ионизации каркаса ассоциатов гумусовых веществ и возрастанию его подвижности, то есть к физико-химическим изменениям в структуре твердой фазы почвы.

5. Содержание калия в почве, в пределах которого происходит изменение физико-химических свойств её твердой фазы, зависит от зольности почвы и химического состава золы. Почвы с повышенной зольностью более устойчивы к физической дестабилизации органического вещества твердой фазы. Экстремальные изменения состояния твердой фазы торфяной низинной почвы отмечены при содержании подвижного калия в диапазоне от 4 до 18 ммоль(экв)K^+/кг почвы.

6. Коэффициенты накопления ^{134}Cs тимофеевкой луговой (*Phleum pratense* L.) тесно связаны с величиной отношения между содержанием обменного Ca и подвижного калия (Ca/K отношения) в торфяной низинной почве экспоненциальной зависимостью. Коэффициенты накопления радиоцезия в тимофеевке возрастали в 2 раза при увеличении Ca/K отношения в почве на 1,6 единицы. Увеличение Ca/K-отношения в результате химической мелиорации загрязненных радиоцезием торфяных почв, недостаточно обеспеченных

калием, может создать условия для увеличения накопления радиоцезия растениями.

7. Поверхностное внесение аммиачной селитры в возрастающих дозах от 60 до 300 кг д.в./га на фоне применения фосфорного и калийного удобрений в дозах 90 и 240 кг д.в./га в полевом опыте приводило к достоверному снижению содержания радионуклида в костре безостом по сравнению с фоновым вариантом в 2-5 раз, однако эффективные с этой точки зрения дозы аммиачной селитры были выше, чем агрономически полезные для многолетних трав на торфяной низинной почве. Взаимодействие между катионами Cs^+ и NH_4^+ при их накоплении злаковыми травами из торфяной низинной почвы протекало по типу конкуренции, однако в среднем оно в 4 раза менее интенсивное, чем между катионами Cs^+ и K^+.

8. По данным лизиметрических исследований, эффективный период полунахождения ^{137}Cs в торфяной низинной почве, учитывающий как радиоактивный распад изотопа, так и процессы его миграции в природных средах, составляет 24-27 лет. Экологический период полунахождения Cd в торфяной низинной почве также равен 24 годам, при этом кадмий удерживается в корнеобитаемом слое торфяной низинной почвы в 13 раз слабее, чем радиоактивный цезий.

9. Коэффициенты распределения тяжелых металлов в торфяной низинной почве возрастали в ряду: Cd-Zn-Ni-Cu. Повышение концентрации калия в почве способствовало снижению коэффициентов распределения тяжелых металлов (Cd, Zn, Ni, Cu) в почве и возрастанию коэффициентов накопления этих элементов злаковыми культурами: овсом (*Avena sativa* L.) и пшеницей (*Triticum aestivum* L.). В условиях увеличения содержания калия в торфяной почве установлена тесная достоверная связь между коэффициентами распределения меди и цинка в системе твердая фаза почвы – почвенный раствор и коэффициентами накопления этих металлов растениями.

10. Применение динамической модели накопления химических элементов растениями из почвы, основанной на логистической функции, позволило установить, что изменение содержания калия в торфяной низинной почве определяет максимально возможный вынос ^{134}Cs и Cd злаковыми культурами, но не оказывает влияния на величину удельной скорости выноса этих элементов растениями в экспоненциальный период их роста. При этом средняя удельная скорость выноса Cd яровой пшеницей из торфяной низинной почвы составила 0,084±0,015 сутки$^{-1}$, что ниже, чем из дерново-подзолистой почвы и минерального тяжелосуглинистого техногенного почвогрунта со щелочной реакцией среды в 3,1 и 1,6 раза соответственно. Средняя удельная скорость выноса ^{134}Cs тимофеевкой луговой из торфяной почвы составила 0,069±0,032 сутки$^{-1}$.

11. Исследование динамики роста пшеницы яровой на торфяной низинной почве показало, что влияние калия на накопление Cd этой культурой достоверно проявилось в период от начала фенологической фазы выхода в трубку до полного набора надземной массы злаковой культурой. При этом калий способствовал увеличению накопления кадмия растениями. Это явление, обоснованное конкурентным взаимодействием ионов Cd^{2+} и K^{+} на почвенном поглощающем комплексе почвы, не обнаружено на дерново-подзолистой почве.

12. Полученные результаты могут быть использованы для обоснования технологий землепользования, формирования системы применения удобрения, подготовки рекомендаций по химической мелиорации торфяных низинных почв на территориях, загрязненных радиоактивным цезием и тяжелыми металлами, для обеспечения продовольственной радиационной и экологической безопасности в рамках реализации национальных целей развития Российской Федерации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аветов, Н. А. Почвы олиго-мезотрофных и мезотрофных болот бореального пояса Западной Сибири: возможности геоботанической диагностики в рамках типа торфяных мезотрофных почв / Н. А. Аветов, О. Л. Кузнецов, Е. А. Шишконакова // Почвоведение. – 2021. – № 5. – С. 568-581. – DOI 10.31857/S0032180X21030023. – EDN OCQYWR.
2. Агапкина, Г. И. Органические соединения радионуклидов в почвенных растворах и их роль в поступлении элементов в растения // Г. И. Агапкина, Ф. А. Тихомиров // Экология. – 1991. – № 6. – С. 22-28.
3. Агапкина, Г. И. Содержание и органические формы соединений техногенных радионуклидов в почвенных растворах луговых и болотных экосистем / Г. И. Агапкина, А. И .Щеглов, Ф. А. Тихомиров // Вестн. МГУ. Сер. Почвоведение. – 2001. – №. 4. – С. 2-12.
4. Агапов, И. О. Свойства фаз полимерных гелей на основе сшитого полистирола и влияние на них состава внешнего раствора / И. О. Агапов, Н. Б. Ферапонтов, Н. Г. Толмачев [и др.] // Вестник Московского ун-та. Серия 2. Химия. – 2019.– Т.60. – №5. – С. 279-287.
5. Агафонов, Е. В. Тяжелые металлы в черноземах Ростовской области // Тяжелые металлы и радионуклиды в агроэкосистемах: материалы научн.-практ. конференции, Москва, 21-24 декабря 1992. – Москва : Агроэколас, 1994. – С. 22-26.
6. Акатова, А. А. Влияние физико-химических свойств песчаных почв Лужской возвышенности на распределение Cs-137 в почвенном профиле / А. А. Акатова, М. А. Ефремова, Т. В. Родичева // Современные проблемы радиобиологии, радиоэкологии и агроэкологии : сборник докладов международной молодежной конференции, Обнинск, 03–04 октября 2019 года. – Обнинск: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии», 2019. – С. 117-120. – EDN DIQDAG.

7. Акатова, А. А. Распределение никеля, меди и кадмия в дерново-подзолистых и подзолистых почвах северо-востока Лужской возвышенности / А. А. Акатова, М. А. Ефремова, Т. В. Родичева // Агрофизика. – 2021. – № 2. – С. 1–9. – DOI 10.25695/
8. Александрова, Л. Н. О механизме взаимодействия глинистых минералов с гуминовыми кислотами и продуктами разложения растительных остатков/ Л. Н. Александрова, Ю. Н. Фомин // Зап. Ленингр. с.-х. ин-та. – 1972. – Т. 165. – №. 2. – С. 7-11.
9. Александрова, Л. Н. Органическое вещество почвы и процессы его трансформации. Л., 1980. – 288 с.
10. Алексахин, Р. М. Агрохимия ^{137}Cs и его накопление сельскохозяйственными растениями/ Р. М. Алексахин, И. Т. Моисеев, Ф. А. Тихомиров // Агрохимия. – 1977. – № 2. – С. 129-142.
11. Алексахин, Р. М. Радиоактивное загрязнение почв как тип их деградации //Почвоведение. – 2009. – №. 12. – С. 1487-1498.
12. Алексахин, Р. М. Сельскохозяйственная радиоэкология / Р. М. Алексахин, А. В. Васильев, В. Г. Дикарев: под ред. Р. М. Алексахина, Н. А. Корнеева. – Москва: Экология, 1992. – 400 с.
13. Алексахин, Р. М. Сельскохозяйственная радиоэкология: этапы эволюции и некоторые итоги / Р. М. Алексахин, // Вопросы радиационной безопасности. – 2007. – № S. – С. 4-12. – EDN JUUSXT.
14. Алексахин, Р. М. Ядерная энергия и биосфера/ Р. М. Алексахин.– М.: Энергоиздат. 1982.– 215 с.
15. Алексеев, А. А. Диффузия кадмия в почвах / А. А. Алексеев, Н. Г. Зырин // Почвоведение. – 1980. – № 3. – С. 66-73.
16. Алексеев, Ю. В. Качество растениеводческой продукции. - Ленинград : Колос. Ленингр. отд-ние, 1978. – 255 с.
17. Алексеев, Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях / Ю. В. Алексеев. – Ленинград: Агропромиздат: Ленинградское отделение, 1987. – 142 с.

18. Алексеенко, В. А. Цинк и кадмий в окружающей среде / В. А. Алексеенко, Л. В. Алещукин, Л. Е. Безпалько [и др.]. – Москва : Федеральное государственное унитарное предприятие "Академический научно-издательский, производственно-полиграфический и книгораспространительский центр "Наука", 1992. – 200 с.
19. Анисимов, А. С. Исследование миграционной способности Zn в системе дерново-подзолистая почва–кормовые бобы в условиях вегетационного опыта / В. С. Анисимов, Л. Н. Анисимова, Л. М. Фригидова [и др.] // Агрохимия. – 2019. – № 3. – С. 72-84.
20. Анисимов, В. С. Влияние калия и кислотности на состояние ^{137}Cs в почвах и его накопление проростками ячменя в вегетационном опыте / В. С. Анисимов, С. В. Круглов, Р. М. Алексахин [и др.] // Почвоведение. – 2002. – N 11. – С. 1323-1332.
21. Анисимов, В. С. Оценка миграционной способности и фитотоксичности Zn в системе почва-растение / В. С. Анисимов, Н. И. Санжарова, Л. Н. Анисимова, [и др.] // Агрохимия. – 2013. – № 1. – С. 64-74.
22. Анисимов, В. С. Подвижность и параметры миграции Zn в системе чернозем типичный–растения ячменя / В. С. Анисимов, Л. Н. Анисимова, Л. М. Фригидова [и др.] // Агрохимия. – 2020. – № 12. – С. 50-63.
23. Анисимов, В. С. Формы нахождения ^{137}Cs в почвах в ближний и отдаленные периоды после аварии на ЧАЭС / В. С. Анисимов, Н. И. Санжарова, В. К. Кузнецов [и др.] // Радиоэкологические последствия радиационных аварий: к 35-ой годовщине аварии на ЧАЭС : Сборник докладов международной научно-практической конференции, Обнинск, 22–23 апреля 2021 года. – Обнинск: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии», 2021. – С. 29-33.
24. Анненков, В. И. Основы сельскохозяйственной радиологии/ В. И. Анненков, Е. В. Юдинцева. – М.: Агропромиздат, 1991. – 288 с.

25. Анспок, П. И. Микроудобрения: Справочник. Л.: Агропромиздат, 1990. – 272 с.
26. Антипов-Каратаев, И. Н. О формах и условиях миграции веществ в почвенном профиле / И. Н Антипов-Каратаев, И. Г. Цюрупа // Почвоведение. – 1961.– № 8. – С. 3-12.
27. Антониадис, В. Доступность тяжелых металлов, внесенных в почву с осадками сточных вод / В. Антониадис, К. В. Тсадилас, В. Самарас // Микроэлементы в окружающей среде: биогеохимия, биотехнология и биоремедиация. Под ред. М.Н. В. Прасада, К.С. Саджвана, Р. Найду. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – С. 66-91.
28. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ. 1970. 488 с.
29. Архипов, Н. П. Почвенная химия и корневое накопление искусственных радионуклидов в урожае сельскохозяйственных растений / Н. П. Архипов, Е. А. Федоров, Р. М. Алексахин [и др.] // Почвоведение. – 1975. – № 11. – С. 40-52.
30. Базин, Е. Т. Закономерности поглощения и передвижения компонентов минеральных удобрений в торфе / Е. Т. Базин, В. Н. Иванов, Д. Ф. Шульгин // Торфяная промышленность. – 1983. – № 9. – С. 22-25.
31. Байдакова, Е. В. Оценка продуктивности сельскохозяйственных культур и накопление в урожае ^{137}Cs тяжелых металлов на техногенно загрязненных почвах Нечерноземной зоны / Е. В. Байдакова // Проблемы энергообеспечения, автоматизации, информатизации и природопользования в АПК : Сборник материалов международной научно-технической конференции, Брянск, 22–24 апреля 2021 года. – Брянск: Брянский государственный аграрный университет, 2021. – С. 11-16.
32. Бакунов, Н. А. К вопросу о накоплении ^{137}Cs в растениях и специфике его поведения в почвах/ Н. А. Бакунов // Агрохимия. – 1989. – № 5. – С. 94-99.

33. Бакунов, Н. А. К вопросу о снижении накопления ^{137}Cs в растениях при обогащении почв природными сорбентами/ Н. А. Бакунов, Е. В. Юдинцева // Агрохимия. – 1989. – № 6. – С. 90-96.
34. Бамбалов, Н. Н. Агрогенная эволюция осушенных торфяных почв / Н. Н. Бамбалов // Почвоведение. – 2005. – № 1. – С. 29-37.
35. Бамбалов, Н. Н. Особенности молекулярной структуры водорастворимых гуминовых кислот низинного торфа / Н. Н. Бамбалов, В. В. Смирнова, С. В. Пармон, В. П. Стригуцкий // Известия Национальной академии наук Беларуси. Серия химических наук. – 2011. – № 3. – С. 118-123.
36. Баранова, З. А. Доступность стронция-90 и цезия-137 растениям пшеницы из различных фракций органического вещества почвы / З. А. Баранова, Н. А. Величко, Н. Ф. Зубарева, М. К. Мельникова //Агрохимия. – 1985. – №5. – С. 86-88.
37. Барбер, С. А. Биологическая доступность питательных веществ в почве : механистический подход / С. А. Барбер ; пер. с англ. Ю. Я. Мазеля ; под ред. и с предисл. Э. Е. Хавкина. - Москва : Агропромиздат, 1988. - 375 с.
38. Бахнов, В. К. Биогеохимические аспекты болотообразовательного процесса. –Новосибирск: Наука.– 1986. – 192 с.
39. Безносиков, В. А. Оценка фоновых концентраций тяжелых металлов в почвах Северо-Западной части Европейской территории России / В. А. Безносиков, , Е. Д. Лодыгин, В. М. Кондратенок // Почвоведение. – 2007. – №9. – С. 1065-1070.
40. Белковский, В. И. Плодородие и использование торфяных почв / В. И. Белковский, В. М. Горошко – Минск. Ураджай – 1991. – 295 с.
41. Белковский, В. Н. Изменение плодородия и продуктивности торфяных почв в зависимости от системы их использования / В. И. Белковский, В. С. Жилина, Н. Г. Барилова, Е. И. Овчерук // Агрохимия. – 1984.– №7. – 59-65.
42. Белоголова, Г. А. Закономерности распределения и формы нахождения тяжелых металлов в техногенно- трансформированных черноземах Южного

Приангарья и Северо-Восточного Китая / Г. А. Белоголова, О. Н. Гордеева, П. В. Коваль[и др.] // Почвоведение. –2009. – № 4. – С. 429-440.

43. Белозерцева, И. А. Загрязнение почв урбанизированных территорий Байкальского региона / И. А. Белозерцева, И. Б. Воробьева, А. А. Сороковой, Д. Н. Лопатина // Почвоведение. – 2022. – № 1. – С. 119-132.

44. Белоус, Н. М. Влияние длительного комплексного применения удобрений и агротехнических приемов на размеры накопления ^{137}Cs урожаем сельскохозяйственных культур в отдаленный период после аварии на ЧАЭС / Н. М. Белоус, Г. П. Малявко, В. Ф. Шаповалов [и др.] // Проблемы агрохимии и экологии. – 2009. – № 1. – С. 25-31.

45. Белоус, Н. М. Радиационная оценка применения минеральных удобрений на естественных кормовых угодьях / Н. М. Белоус, В. Ф. Шаповалов, Е. В. Смольский, С. В. Чесалин // Проблемы агрохимии и экологии. – 2013. – № 1. – С. 9-15.

46. Битюцкий, Н. П. Минеральное питание растений: учебник / Н. П. Битюцкий – Санкт-Петербург : Изд-во С.-Петерб. ун-та, 2014. – 540 с.

47. Богатырев, Л. Г. Микроэлементный состав некоторых почв и почвообразующих пород южной тайги Русской равнины / Л. Г. Богатырев, Д. В. Ладонин Д.В., О. В. Семенюк // Почвоведение. – 2003. – № 5. – С. 568-576.

48. Бойд, Г.Е. Равновесие при обмене ионов / Г. Е. Бойд, Ф. Шуберт, А. У. Адамсон // Хроматографический метод разделения ионов: Под ред. Е. Н. Гапона. – Москва: Изд-во иностр. лит., 1949. – С. 257–291.

49. Бокий, Г. Б. Кристаллохимия/ Б. Г. Бокий. – М.: Наука. – 1971. – 400 с.

50. Бондарь, Ю. И. Доступность ^{137}Cs и ^{90}Sr растениям из различных компонентов почвы / Ю. И. Бондарь, Г. С. Шманай, Л. С. Ивашкевич [и др.] // Почвоведение. – 2000. – №. 4. – С. 439-445.

51. Важенин, И.Г. О формах калия в почвах и калийном питании растений/ И.Г. Важенин, Г.И. Карасева // Почвоведение. – 1959. – № 3. – С. 11-21.

52. Васбиева, М. Т.Тяжелые металлы в системе почва-растения при утилизации осадков сточных вод в качестве удобрения / М. Т. Васбиева, А. И. Косолапова //Агрохимия. – 2018. – №. 3. – С. 83-89.
53. Вернадский, В. И. Биогеохимические очерки (1922–1932)/ В. И. Вернадский. – М.-Л.: Изд-во АН СССР. 1940. – 250 с.
54. Вернадский, В. И. История природных вод. Избранные сочинения. М.: Изд.-во АН СССР. – 1960. – Том 4. – Кн. 2. – 494 с.
55. Вильгусевич, И. П. Особенности поглощения и превращения калия в дерново-подзолистых и торфяно-болотных почвах/ И.П. Вильгусевич // В сб. тр. БелНИИЗ. – 1961. – Вып.7. – С. 36-46.
56. Виноградов, А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах / А. П. Виноградов. – М.: Изд-во АН СССР, 1982. – 283 с.
57. Вирченко, Е. П. Радионуклид-органические соединения в почвах зоны влияния Чернобыльской АЭС / Е. П. Вирченко, Г. И. Агапкина // Почвоведение. – 1993. – № 1. – С 11-13.
58. Витковская, С. Е. Закономерности формирования биомассы и элементного состава растений ячменя в полевом опыте / С. Е. Витковская // Агрохимия. – 2015. – № 1. – С. 63-72.
59. Витковская, С. Е. Оценка скорости нарастания биомассы сельскохозяйственных культур /С. Е. Витковская, В. Ф. Дричко, О. В. Хофман // Доклады Российской академии сельскохозяйственных наук. – 2014. – № 1. – С. 50-53. – EDN RWZYWJ.
60. Водяницкий, Ю. Н. Загрязнение почв тяжелыми металлами и металлоидами и их экологическая опасность (аналитический обзор)/ Ю. Н. Водяницкий // Почвоведение. – 2013. – №. 7. – С. 872-872.
61. Водяницкий, Ю. Н. Свойства тяжелых металлов и металлоидов в почвах / Ю. Н. Водяницкий // Агрохимия. – 2009. – № 8. – С. 85-94.

62. Водяницкий, Ю. Н. Экотоксикологическая оценка опасности тяжелых металлов и металлоидов в почве/ Ю. Н. Водяницкий //Агрохимия. – 2012. – №. 2. – С. 75-84.

63. Возбуцкая, А. Е. Химия почв/ А. Е. Возбуцкая. – Москва : Высшая школа. 1968. – 120 с.

64. Волков, С. Н. Техногенная биогеохимия кадмия в окружающей среде как явление современного развития биосферы (литературный обзор) / С. Н. Волков // Геохимия природных и техногенно измененных биогеосистем. Москва: Научный мир.– 2006. – С. 179-202.

65. Волосевич, А. Н. Эколого-агрохимическое состояние пахотных земель Ленинградской и Псковской областей / А. Н. Волосевич, А. М. Малинин, П. А. Суханов, П. И. Яковлева. – Санкт-Петербург: Изд-во СПбГУСЭ, 2007. – 103 с.

66. Вомперский, С. Э. Оценка площади болотных и заболоченных лесов России / С. Э. Вомперский, А. А. Сирин, А. А. Сальников, О. П. Цыганова [др.] // Лесоведение. – 2011. – №. 5. – С. 3-11.

67. Воронина, А. В. Влияние гуминовых кислот на сорбцию цезия и стронция природными и модифицированными алюмосиликатами в условиях реабилитации радиоактивно загрязнённых почв/ А. В. Воронина, М. О. Блинова, В. С. Семенищев //Вопросы радиационной безопасности. – 2020. – №. 3. – С. 43-50.

68. Гагарин, А. Н. Влияние энергии гидратации ионов на степень набухания геля сшитого поливинилового спирта/ А. Н. Гагарин, М. Г. Токмачев, Х. Т. Тробов, Н. Б. Ферапонтов// Журнал физической химии. – 2020. – Т. 84. – № 1. – С. 82-88.

69. Гаевский, Е. Е., Оптимизация свойств дерново-подзолистой песчаной почвы при внесении торфо-навозного компоста и суглинка / Е. Е. Гаевский, Я. К. Куликов // Агрохимия. – 2009. – № 2. – С. 5-10.

70. Галиулин, Р. В. Распределение бенз(а)пирена, мышьяка, и тяжелых металлов в системе почва-растение-вода-донные отложения / Р. В. Галиулин, Р. А. Галиулина, В. М. Возняк // Агрохимия. – 2009. – № 3. – С. 66-70.
71. Галиулин, Р. В. Техногенное загрязнение окружающей среды канцерогенными веществами / Р. В. Галиулин, Р. А. Галиулина, Б. И. Кочуров // Теоретическая и прикладная экология. – 2015. – № 2. – С. 42. – EDN UFEZTB.
72. Гамаюнов, Н. И. Ионный обмен в гуминовых кислотах / Н. И. Гамаюнов, Б. И. Масленников, Ю. А. Шульман // Химия твердого топлива. – 1991. – № 3. – С. 32–39.
73. Гамаюнов, Н. И. К теории ионного обмена и электрокинетических явлений в торфе // Физико-химические свойства торфа: Ионообменные и электрокинетические свойства торфа / Н. И. Гамаюнов – Калинин. Изд-во Калин. ун-та. – 1974.– С. 4-32.
74. Гамаюнов, Н. И. Равновесие и кинетика ионного обмена на гуминовых кислотах / Н. И. Гамаюнов, Б. И. Масленников, Ю. А. Шульман // Почвоведение. – 1986. – № 11. – С. 52-57.
75. Гамаюнов, Н.И. Ионный обмен в почвах // Почвоведение. – 1985. – № 8. – С. 38-44.
76. Гедройц, К. К. Учение о поглотительной способности почв / К. К. Гедройц. – Пг.: Ред.-изд. ком. Нар. ком. Земледелия. – 1922. – 56 с.
77. Гераськин, С. А. Дифференциация сортов ячменя по устойчивости к кадмию сохраняется на протяжении всего жизненного цикла растений / С. А. Гераськин, А. В. Дикарев, М. А. Лыченкова М. // Агрохимия. – 2021. – №. 2. – С. 78-85.
78. Горбатов, В. С. Адсорбция почвой цинка, свинца, кадмия / В. С. Горбатов, Н. Г. Зырин, А. И. Обухов // Вести МГУ. – Сер. 17. Почвоведение. – 1988. – № 1. – С.10-16

79. Горбатов, В. С. Динамика трансформации малорастворимых соединений цинка, свинца и кадмия в почвах / В. С. Горбатов, А. И. Обухов // Почвоведение. – 1989. – № 6. – С.129-133.

80. Горбунов, Н. И. Минералогия и физическая химия почв /Н. И. Горбунов. – М.: Наука. – 1978. – 275 с.

81. Горбунов, Н. И. Почвенные коллоиды и их значение для плодородия / Н. И. Горбунов.– М. – 1967 – 160 с.

82. Гребенщикова, Н. В. Поведение радионуклидов ^{137}Cs в дерново-подзолистых почвах Гомельской области / Н. В. Гребенщикова, Н. И. Самусев, А. А. Новик // Третья Всесоюзн. конф. по с.-х. радиологии. – Обнинск, 1990. – Т.1. – С. 18-19.

83. Гринберг, А. А. Введение в химию комплексных соединений /А. А. Гринберг. – Л.: Химия. – 1971. – 632 с.

84. Губин, А. Н. Влияние возрастающих доз калийных удобрений на поведение никеля в системе торфяная низинная почва-растение / А. Н. Губин, М. А. Ефремова, В. Н. Ефимов // Агрохимия. – 2007. – № 8. – С. 83-86.

85. Губин, А. Н. Кадмий в системе: торфяная низинная почва - растение / А. Н. Губин, М. А. Ефремова, В. Н. Ефимов // Плодородие. – 2007. – № 2(35). – С. 34-35.

86. Губин, А. Н. Тяжелые металлы (кадмий, цинк, медь, никель) в системе торфяная низинная почва – растение : специальность 06.01.04 «Агрохимия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук / Губин Алексей Николаевич ; Санкт-Петербургский государственный аграрный университет. – Санкт-Петербург-Пушкин, 2007. – 207 с.

87. Гулякин, И. В. Накопление ^{134}Cs и ^{90}Sr в растениях при выращивании их в полевых и вегетационных опытах / И. В. Гулякин, Е. В.Юдинцева, С. Д. Соколова // Агрохимия. – 1977.– № 10. – С. 118-124.

88. Гулякин, И. В. Сельскохозяйственная радиобиология : учебное пособие / И. В. Гулякин, Е. В. Юдинцева – Москва : Колос, 1973. – 271 с.

89. Дампилова, Б. В. Формы нахождения тяжелых металлов в почвах и техноземах полиметаллического месторождения / Б. В. Дампилова, С. Г. Дорошкевич, О. К. Смирнова // Динамика и взаимодействие геосфер земли : Материалы Всероссийской конференции с международным участием, посвященной 100-летию подготовки в Томском государственном университете специалистов в области наук о Земле. В 3-х томах, Томск, 08–12 ноября 2021 года. Том III. – Томск: Издательство Томского ЦНТИ, 2021. – С. 229-231.
90. Дину, М. И. Влияние гуминовых кислот и фульвокислот на геохимическую миграцию ионов тяжелых металлов / М. И. Дину, В. О. Заитова // Естественные и технические науки. – 2014. – №. 11-12. – С. 92-96.
91. Дмитриева, Е. Д. Изучение влияния ионов тяжёлых металлов на агрегацию гуминовых веществ на слюде методом атомно-силовой микроскопии / Е. Д., Дмитриева, М. М. Леонтьева, К. В. Осина // Вестник Санкт-Петербургского университета. Физика. Химия. – 2018. – Т. 5. – №. 2. – С. 127-137.
92. Добровольский, В. В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние/ В. В. Добровольский. – Москва : Мысль, 1983. – 272 с.
93. Добровольский, Г. В. Мониторинг и охрана почв / Г. В. Добровольский // Почвоведение. –1986. – № 12. – С. 14-17.
94. Доброхотов, С. А. Содержание тяжёлых металлов в почве и их поступление в продукцию овощных культур / С. А. Доброхотов, Ф. Адимале, М. А. Ефремова // Почвы в биосфере : Сборник материалов Всероссийской научной конференции с международным участием, посвященной 50-летию Института почвоведения и агрохимии СО РАН, Новосибирск, 10 сентября 2018 года / Ответственный редактор А.И. Сысо. Том Часть 2. – Новосибирск: Национальный исследовательский Томский государственный университет, 2018. – С. 199-203.
95. Довыденков, С. В. Поступление радиоцезия в растения из низинной торфяной почвы при внесении азотных удобрений и ингибиторов

нитрификации / С. В. Довыденков, В. Ф. Дричко, М. А. Ефремова, Е. Н. Волкова // Доклады РАСХН. – 1999. – № 2. – С.19-22.

96. Донских, И. Н. Динамика содержания калия в почвенных растворах торфяных низинных почв Северо-Запада РСФСР/ И. Н. Донских, М. М. Фогель, И. А. Костина// Записки ЛСХИ. – 1975. – Т. 278. – С. 76-84.

97. Дорофеев, В. Ф. Пшеница в Нечерноземье / В. Ф. Дорофеев, К. И. Саранин, А. И. Степанов. – Ленинград: Колос, Ленинград. отд-ние, 1983. – 192 с.

98. Доспехов, Б. А. Методика полевого опыта : (с основами статистической обработки результатов исследований) : учебник для студентов высших сельскохозяйственных учебных заведений по агрономическим специальностям / Б. А. Доспехов. - Изд. 6-е, стер., перепеч. с 5-го изд. 1985 г. - Москва : Альянс, 2011. – 350 с.

99. Дричко, В. Ф. Взаимодействие Ca и Sr при переходе из дерново-подзолистой почвы в растения пшеницы сорта Ленинградская-97 / В. Ф. Дричко, Д. Н. Юзмухаметов, Б. Ф. Говоренков, А. И. Маслова // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. – 2010. – № 19. – С. 92-97.

100. Дричко, В. Ф. Влияние возрастающих доз извести на урожай и скорость роста растений рапса и овса / В. Ф. Дричко, А. А. Изосимова // Агрохимия. – 2005. – №8. – стр. 1-5.

101. Дричко, В. Ф. Зависимость урожая сельскохозяйственных культур от дозы удобрений (функция отклика) / В. Ф. Дричко // Плодородие. – 2010. – № 2(53). – С. 25-27.

102. Дричко, В. Ф. Математическая модель накопления радионуклидов и тяжелых металлов растениями из почвы / В. Ф. Дричко, М. А. Ефремова, А. А. Изосимова //Радиационная биология. Радиоэкология. – 2009. – Т. 49. – №. 2. – С. 166-171.

103. Дричко, В. Ф. Методика определения удельных скоростей роста растений и выноса ими химических элементов из почвы : методические

рекомендации / В. Ф. Дричко, А. А. Изосимова. – Санкт-Петербург : АФИ, 2011. – 24 с.

104. Дричко, В. Ф. Миграция химических элементов в биосфере и эколого-санитарные проблемы применения удобрений. – Ленинград : Изд-во ЛСХИ, 1990. – 31 с.

105. Дричко, В. Ф. Накопление ^{134}Cs травами из торфяной почвы при возрастающих дозах калийных и азотных удобрений / В. Ф. Дричко, Т. М. Поникарова, М. А. Ефремова // Радиационная биология. Радиоэкология. – 1996. – Т. 36. – Вып.4. – С.524-529.

106. Дричко, В. Ф. Оценка скорости очищения загрязненных почв методом фитомелиорации / В. Ф. Дричко // Почвоведение. – 2006. – № 9. – С. 1144-1149.

107. Дричко, В. Ф. Поступление ^{134}Cs из торфяной почвы в тимофеевку луговую в онтогенезе / В. Ф. Дричко, М. А. Ефремова, Т. М. Поникарова //Радиационная биология. Радиоэкология. – 1994. – Т. 34. – Вып. 4-5. – С.. 723-727.

108. Дричко, В. Ф. Сорбционная модель поступления радионуклидов из почвы в растения / В. Ф. Дричко, В. В. Цветкова // Почвоведение. – 1990. – № 10. – С. 35-40.

109. Дричко, В. Ф. Экспоненциальная модель накопления химических элементов в почве при внесении удобрений // Почвоведение. –1990 – № 3. – С. 354-358.

110. Дроздова, Т. В. Внутрикомплексные соединения меди с гуминовыми кислотами / Т.В. Дроздова, М. П. Емельянова // Доклады АН СССР. – 1960. – Т. 131.– №3. – С. 651-654.

111. Дроздова, Т. В. Роль гуминовых кислот в геохимии почв/ Т. В. Дроздова // Почвоведение. – 1963. – №8. –С. 40-47.

112. Дымов, А. А. Оценка комплексообразования органического вещества почв с медью методом аффинной хроматографии / А. А. Дымов, Е. Ю. Милановский // Почвоведение. – 2020. – № 2. – С. 178-187.

113. Евсеев, Е. Б. Определение влияния применения минеральных удобрений на накопление цезия-137 многолетними среднеспелыми злаковыми травами на антропогенно-преобразованной торфяной почве / Е. Б. Евсеев, В. С. Филипенко //Вестник Полесского государственного университета. Серия природоведческих наук. – 2016. – №. 2. – С. 39-46.
114. Евтюхин, В. Ф. Влияние многолетнего применения минеральных удобрений на некоторые агрохимические и экологические показатели серой лесной тяжелосуглинистой почвы / В. Ф. Евтюхин, Т. К. Никушина // Проблемы агрохимии и экологии. – 2008. – № 2. – С. 13-18.
115. Елпатьевский, П. В. Геохимия миграционных потоков в природных и природно-техногенных геосистемах/ П. В. Елпатьевский, –Москва.: Наука, 1993. – 252 с.
116. Елькина, Г. Я. Влияние тяжелых металлов на урожайность и физиологические показатели овса / Г. Я. Елькина, Г. Н. Таболенкова, С. В. Куренкова // Агрохимия. – 2001. – № 8. – С.73-78.
117. Елькина, Г. Я. Поведение меди в системе почва-растение в условиях европейского Северо-Востока / Г. Я. Елькина // Агрохимия. – 2008. – № 6. – С. 72-79.
118. Елькина, Г. Я. Реакция растений на полиэлементное загрязнение подзолистых почв тяжелыми металлами / Г. Я. Елькина // Агрохимия. – 2017. – № 7. – С. 78-85.
119. Елькина, Г.Я Поведение цинка в системе почва-растение в условиях Европейского Северо-Востока/ Г. Я. Елькина // Агрохимия. – 2009. – № 11. – С. 57-64.
120. Ендовицкий, А. П. Термодинамическое состояние кадмия и свинца в почвах каштаново-солонцового комплекса / А. П. Ендовицкий, В. П. Калиниченко, В. Б. Ильин, А. А. Иваненко // Агрохимия. – 2008. – № 9. – С. 59-65.

121. Ермаков, Е. И. Аспекты управления круговоротом органического вещества в системе почва-растение / Е. И. Ермаков, А. И. Попов // Вестн. Россельхозакадемии. – 2001. – № 1. – С. 58-62.
122. Ефимов, В. Н. Пособие к учебной практике по агрохимии / В. Н. Ефимов, М. Л. Горлова, Н. Ф. Лунина. – М.: Колосс. – 2004.– 192 с.
123. Ефимов, В. Н. Содержание и формы калия в торфяных почвах/ В. Н. Ефимов, Н. Ф. Лунина // Агрохимия. – 1986. – № 11. – С. 24-29.
124. Ефимов, В. Н. Торф в сельском хозяйстве Нечерноземной зоны: справочник / В. Н. Ефимов, И. Н. Донских И.Н., Л. М. Кузнецова [и др.]– Ленинград: Агропромиздат. Ленингр. отд-ние, 1987. – 303 с.
125. Ефимов, В. Н. Торфяные почвы / В. Н. Ефимов. – Москва : Россельхозиздат. – 1980. – 120 с.
126. Ефимов, В. Н. Торфяные почвы и их плодородие / В. Н. Ефимов – Ленинград : Агропромиздат, 1986. – 316 с.
127. Ефимова, З. С. Химический состав вод некоторых торфяных почв Ленинградской области : специальность 06.01.04 «Агрохимия» ; диссертация на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук/ Ефимова Зарема Степановна ; Ленинградский сельскохозяйственный институт. – Ленинград- Пушкин, 1972. – 134 с.
128. Ефремова, М. А. Взаимодействие калия и радиоактивного цезия при возделывании злаковых культур на торфяной низинной почве / М. А. Ефремова, К. И. Цивка, В. М. Буре // Плодородие. – 2024. – № 6(141). – С. 103-109.
129. Ефремова, М. А. Взаимодействие калия и тяжелых металлов в системе торфяная почва-растение / М. А. Ефремова, А. Н. Губин, В. Н. Ефимов // Агрохимия. – 2007. – № 9. – С. 58-63.
130. Ефремова, М. А. Взаимодействие между ^{134}Cs и K в системе торфяная почва-растения при увеличении концентрации макроэлемента в почве / М.

А. Ефремова, В. Ф. Дричко, Т. М. Поникарова, Т. О. Скородумова // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2000. – Вып. 40, № 1. – С. 113-117.

131. Ефремова, М. А. Взаимодействие цинка, свинца и кадмия при их переходе из торфяной низинной почвы в тимофеевку луговую / М. А. Ефремова, А. А. Уткин // Прогрессивные технологии в аграрной науке : сборник научных трудов / Министерство сельского хозяйства Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный аграрный университет; Редактор И. Н. Донских. – Санкт-Петербург, Пушкин : Санкт-Петербургский государственный аграрный университет, 2005. – С. 92-95. – EDN XYBBKB.
132. Ефремова, М. А. Влияние калийных удобрений на динамику роста пшеницы сорта Ленинградская-97 на почве, загрязненной тяжелыми металлами / М. А. Ефремова, В. Ф. Дричко, А. А. Изосимова // Крупный и малый бизнес в АПК: роль, механизмы взаимодействия, перспективы : международный агропромышленный конгресс: материалы для обсуждения, Санкт-Петербург, 21–31 августа 2009 года / Министерство сельского хозяйства Российской Федерации, Санкт-Петербургский государственный аграрный университет, ОАО "Ленэкспо". – Санкт-Петербург: Ленэкспо, 2009. – С. 100-101.
133. Ефремова, М. А. Влияние калия на распределение Cs-137 в дерново-подзолистой среднесуглинистой почве / М. А. Ефремова, А. А. Акатова, К. И. Цивка // Гумус и почвообразование. Том № 21. – Санкт-Петербург-Пушкин: Санкт-Петербургский государственный аграрный университет, 2017. – С. 124-128.
134. Ефремова, М. А. Влияние калия на физико-химические свойства торфяной низинной почвы / М. А. Ефремова, В. Ф. Дричко // Агрохимия. – 2010. – № 4. – С. 3-10.
135. Ефремова, М. А. Влияние органического вещества почвы на накопление кадмия сельскохозяйственными растениями / М. А. Ефремова, И. В. Ельшаева, А. С. Пинаева //Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. – 2023. – №. 4 (73). – С. 33-45.

136. Ефремова, М. А. Динамика накопления кадмия и калия растениями пшеницы на дерново-подзолистой и торфяной низинной почвах / М. А. Ефремова, Н. А. Сладкова, А. С. Вяльшина // Агрохимия. – 2013. – № 11. – С. 86-96.
137. Ефремова, М. А. Динамика накопления кадмия овсом в опытах с водной и почвенной культурами / М. А. Ефремова, В. В. Митрофанов // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. – 2017. – № 48. – С. 35-39.
138. Ефремова, М. А. Динамика накопления кадмия растениями пшеницы из торфяной низинной почвы / М. А. Ефремова, Н. А. Сладкова, В. И. Дубовицкая // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. – 2011. – № 25. – С. 34-39.
139. Ефремова, М. А. Динамика накопления кадмия, цинка и ртути пшеницей при изменении физико-химических и биологических факторов почвы / М. А. Ефремова, А. А. Лохматова, В. В. Митрофанов // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. – 2020. – № 58. – С. 88-96.
140. Ефремова, М. А. Динамика накопления мышьяка и свинца пшеницей яровой из дерново-подзолистой почвы при использовании Мизорина / М. А. Ефремова, А. С. Вяльшина, Е. М. Наумов // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. – 2016. – № 44. – С. 50-56.
141. Ефремова, М. А. Исследование механизма взаимодействия радиоцезия и калия в системе торфяная почва – растение : специальность 03.00.01 «Радиобиология» : диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Ефремова Марина Анатольевна; Санкт-Петербургский государственный аграрный университет. – 140 с. – Место защиты: ВНИИ сельскохоз. радиологии и агроэкологии – Обнинск, 1994.

142. Ефремова, М. А. Накопление кадмия и ртути в пшенице при известковании дерново-подзолистой почвы / М. А. Ефремова, В. В. Митрофанов, А. А. Лохматова, А. А. Акатова //Агрофизика. – 2020. – №. 1. – С. 8-16.

143. Ефремова, М. А. Накопление макроэлементов овсом на фоне возрастающих концентраций кадмия и цинка / М. А. Ефремова, А. Н. Губин, В. Н. Ефимов // Агро XXI. – 2008. – № 4-6. – С. 40-42.

144. Ефремова, М. А. Накопление ^{134}Cs тимофеевкой луговой (Phleum pratense L.) при изменении содержания подвижного калия и обменного кальция в торфяной низинной почве / М. А. Ефремова, Т. О. Скородумова, В. М. Буре // Проблемы агрохимии и экологии. – 2025. – № 3. – С. 37-43.

145. Ефремова, М. А. Применение калийных удобрений на загрязненной радиоактивным цезием торфяной почве / М. А. Ефремова // Приоритеты развития АПК в условиях цифровизации и структурных изменений национальной экономики : Материалы Международной научно-практической конференции профессорско-преподавательского состава, посвященной академику почвоведу и первому ректору университета К.Д. Глинке (к 120-летию ФГБОУ ВО СПбГАУ), Санкт-Петербург - Пушкин, 01 января – 31 2024 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный аграрный университет, 2024. – С. 123-127.

146. Ефремова, М. А. Тяжелые металлы Cd, Zn, Ni, Cu в системе торфяная низинная почва - растение / М. А. Ефремова, А. Н. Губин // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. – 2005. – № 2. – С. 35-40.

147. Ефремова, Т. Т. Формализованный анализ гумусного состояния горных торфяных почв на уровне высотных поясов / Т. Т. Ефремова, С. П. Ефремов, Н. В. Мелентьева, А. Ф. Аврова // Почвоведение. – 2019. – № 8. – С. 923-934.

148. Жоробекова, Ш. Ж. Особенности комплексообразования гуминовых кислот с ионами металлов/ Ш. Ж. Жоробекова, Г. М. Мальцева, К. А. Кыдралиева //Биологические науки. – 1991. – №. 10. – С. 71-75.

149. Журбицкий, З. И. Теория и практика вегетационного опыта / З. И. Журбицкий. – Москва : Наука. – 1968. – 266 с.
150. Занилов, А. Х. Динамика распределения тяжелых металлов в торфяных низинных почвах в зависимости от их фосфатного уровня : специальность 06.01.04 «Агрохимия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук / Занилов Амиран Хабидович ; Санкт-Петербургский государственный аграрный университет. – Санкт-Петербург-Пушкин, 2005. – 173 с.
151. Золотарева, Б. Н. Тяжелые металлы в почвах Верхнеокского бассейна / Б. Н. Золотарева // Почвоведение. – 2003. – №2. – С. 173-182.
152. Зорина-Тихонова, Е. Н. Влияние радиуса иона металла на строение комплексов SrII-ZnII и SrII-CdII с анионами циклобутан-1,1-дикарбоновой кислоты / Е. Н. Зорина-Тихонова, Н. В. Гоголева, А. С. Чистяков [и др.] // Известия Академии наук. Серия химическая. – 2023. – № 1. – С. 184–192.
153. Иванов, В. Н. Процессы переноса и поглощения компонентов минеральных удобрений в торфе: специальность 05.15.05 «Технология и комплексная механизация торфяного производства» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Иванов Валерий Николаевич. – Калинин, 1984. – 252 с.
154. Иващенко, К. В. Биомасса и дыхательная активность почвенных микроорганизмов в антропогенно-измененных экосистемах (Московская область) / К. В. Иващенко, Н. Д. Ананьева, В. И. Васенев [и др.] // Почвоведение. – 2014. – № 9. – С. 1077. – DOI 10.7868/S0032180X14090056. – EDN SJDIJH
155. Ивлев, А. М. Биогеохимия : Учеб. для ун-тов по спец. "Почвоведение и агрохимия" / А. М. Ивлев. - Москва : Высш. шк., 1986. - 125 с.
156. Изосимова, А. А. Оценка удельной скорости роста растений пшеницы в условиях полевого и вегетационного опытов / А. А. Изосимова, В. Ф. Дричко, М. А. Ефремова [и др.] // Продукционный процесс растений: теория

и практика эффективного и ресурсосберегающего управления : Труды Всероссийской конференции с международным участием, посвященные памяти академика РАСХН Ермакова Е.И., Санкт-Петербург, 01–03 июля 2009 года. – Санкт-Петербург: Агрофизический научно-исследовательский институт РАСХН, 2009. – С. 326-327.

157. Израэль, Ю. А. Глобальное и региональное радиоактивное загрязнение цезием-137 европейской территории бывшего СССР // Ю. А. Израэль. Е. В. Квасникова, И. М. Назаров, Ш. Д. Фридман/ Метеорология и гидрология. – 1994. – № 5. – С. 5-9.

158. Израэль, Ю. А. Радиоактивное загрязнение природных сред в зоне аварии на Чернобыльской электростанции / Ю.А. Израэль, В. Н. Петров, С. И. Авдюшин // Метеорология и гидрология. – 1987. – № 2. – С. 5-18.

159. Ильин, В. Б. Биогенная и техногенная аккумуляция химических элементов в почве/ В. Б. Ильин // Почвоведение. – 1988. – №. 7. – С. 124-132.

160. Ильин, В. Б. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области / В. Б. Ильин, А. И. Сысо. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2001. – 229 с.

161. Ильин, В. Б. Фоновое количество тяжелых металлов юга Западной Сибири / В. Б. Ильин, А. И. Сысо, Н. Л. Байдина [и др.]// Почвоведение. – 2003. – № 5. – С. 550-556.

162. Инишева, Л. И. Биохимические факторы формирования состава болотных вод и миграция веществ в системе геохимически сопряженных ландшафтов олиготрофных болот / Л. И. Инишева, Н. В. Юдина, А. В. Головченко, А. В. Савельева // Почвоведение. – 2021. – № 4. – С. 420-428.

163. Инишева, Л. И. Геохимические особенности вод верховых болот / Л. И. Инишева, А. Д. Строителев, Н. Г. Инишев //Рудные месторождения. Минералогия. Геохимия. – 2000. – С. 132-138.

164. Инишева, Л. И. К вопросу о химической классификации торфов для сельскохозяйственного использования / Л. И. Инишева, Л. Шайдак // Сибирский вестник сельскохозяйственной науки. – 2015. – № 2(243). – С. 5-12.

165. Инишева, Л. И. Критерии оценки свойств торфов при их использовании в сельском хозяйстве / Л. И. Инишева, Т. В. Дементьева, С. Г. Маслов // Агрохимия. – 2017. – № 5. – С. 48-55.

166. Инишева, Л. И. Содержание тяжелых металлов в торфах Западной Сибири / Л. И. Инишева, Т. Н. Цыбукова // Тяжелые металлы и радионуклиды в агроэкосистемах. Матер. научн.-практ. конф. Москва. 21Е-24 декабря 1992. – Москва : Минтопэнерго. 1994. – С. 76-78.

167. Инишева, Л. И. Характеристика гуминовых кислот представительных видов торфов / Л. И. Инишева, Н. В. Юдина, И. В. Соколова, Г. В. Ларина // Химия растительного сырья. – 2013. – № 4. – С. 179-185.

168. Исидоров, В. А. Введение в химическую экотоксикологию : Учебное пособие / В. А. Исидоров. – Санкт-Петербург : ХИМИЗДАТ, 2016. – 143 с.

169. Кабата-Пендиас А. Проблемы современной биогеохимии микроэлементов //Российский химический журнал. – 2005. – Т. 49. – №. 3. – С. 15-19.

170. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М.: Мир, 1989. – 439 с.

171. Кагановский, А. М. Влияние электролитов на мицеллообразование гуминовых и апокреновых кислот и на адсорбцию их из водных растворов/ А.М. Кагановский// Коллоид. Журнал. – 1962. – Т. 24. – №1. – С. 34-41.

172. Караванова, Е. И. Влияние подстилок на подвижность соединений цинка, меди, марганца и железа в верхних горизонтах подзолистых почв / Е. И. Караванова, Л. А. Белянина, А. Д. Шапиро, А. А. Степанов // Почвоведение. – 2006.– № 1. – С. 43-51.

173. Карпухин, А.И. Распределение тяжелых металлов по молекулярно-массовым фракциям гуминовых кислот почв длительных полевых опытов / А. И. Карпухин, Н. Н. Бушуев // Почвоведение. – 2007. – № 3. – С. 292-301.

174. Кауричев, И. С. Почвоведение : учебник для вузов по спец. "Агрохимия и почвоведение" / И. С. Кауричев, Н. П. Панов, Н. Н. Розов [и др.]; Под ред. И. С. Кауричева. - 4-е изд., перераб. и доп. - Москва : Агропромиздат, 1989. - 718 с.

175. Кидин, В. В. Особенности питания и удобрения овощных культур и картофеля : учебное пособие : для студентов высших учебных заведений, обучающихся по направлению подготовки 35.03.04 "Агрономия" / В. В. Кидин ; М-во сельского хоз-ва Российской Федерации, Российский гос. аграрный ун-т - МСХА им. К. А. Тимирязева. - Москва : ИНФРА-М, 2017. – 200 с.

176. Классификация и диагностика почв России / Под ред. Л. Л. Шишова. – Смоленск: Изд-во Ойкумена. – 2004. – 342 с.

177. Клечковский, В. М. Поведение в почвах и растениях микроколичеств стронция, цезия, рутения и циркония/ В. М. Клечковский, И. В. Гулякин // Почвоведение. – 1958. – № 3. – С.1-15.

178. Клечковский, В.М. О поведении радиоактивных продуктов деления в почвах, их поступлении в растения и накоплении в урожае // XXXVII Радиоэкологические чтения, посвященные действительному члену ВАСХНИЛ В. М. Клечковскому: материалы Междун. конф. (27 ноября 2008 г.) / Под ред. Р. М. Алексахина. – Обнинск: ГНУ ВНИИСХРАЭ, 2009. – С. 83-267.

179. Климашевский, Э. Л. Генетический аспект минерального питания растений / Э. Л. Климашевский. – Москва: Агропромиздат, 1991. – 414 с.

180. Кожевникова, Н. М. Динамика содержания кадмия в микрозонах прикорневого слоя почвы лапчатково-мелкозлакового сообщества в период вегетации / Н. М. Кожевникова // Агрохимия. – 2011. – № 7. – С. 80-83.

181. Кокотов, Ю. А. Некоторые вопросы термодинамического описания почв как сложных ионообменных систем // Почвоведение. – 1986. – № 11. – С. 15-25.

182. Кокотов, Ю. А. Теоретические основы ионного обмена. Сложные ионообменные системы / Ю. А. Кокотов, П. П. Золотарев, Г. Е. Елькин. – Ленинград : Издательство Химия, 1986.

183. Комиссаров, И. Д. Структурная схема и моделирование макромолекул гуминовых кислот / И. Д. Комиссаров, Л. Ф. Логинов // Гуминовые препараты : науч. труды Тюмен. с.-х. ин-та. Т. 14. – Тюмень, 1971. – С. 131-142.

184. Кононова, М. М. Органическое вещество почвы : Его природа, свойства и методы изучения / Акад. наук СССР. Почв. ин-т им. В. В. Докучаева. - Москва : Изд-во Акад. наук СССР, 1963. – 314 с.

185. Коноплев, А. В. Обменный коэффициент распределения ^{90}Sr и ^{137}Cs в системе почва-вода / А. В. Коноплев, А. А. Булгаков // Атомная энергия. – 2000. – Т. 88. – №. 2. – С. 152-158.

186. Коноплев, А. В. Параметризация перехода ^{137}Cs из почвы в растения на основе ключевых почвенных характеристик/ А. В. Коноплев, И. В. Коноплева// Радиационная биология. Радиоэкология. – 1999. – Т. 39. – № 4. – С. 455-461.

187. Копцик, Г. Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) / Г. Н. Копцик // Почвоведение. – 2014. – № 7. – С. 851-868.

188. Корнилович, Б. Ю. Структура и поверхностные свойства механохимически активированных силикатов и карбонатов/ Б. Ю. Корнилович. – Киев : Наукова думка, 1992. – 128 с.

189. Корте, Ф. Экологическая химия. Основы и концепции / Ф. Корте, В. Бахадир, В. Клайн и др. / Пер. с нем. В. В. Соболя. – Москва : Мир, 1997. – 395 с. ISBN 5-03-003081-6 : Б. ц.

190. Костромина, Н. А. Химия координационных соединений /Н. А. Костромина, В. Н. Кумок, Н. А. Скорик – М.: Высш. Школа. – 1990. – 432 с.

191. Кравченко, А. Л. Образование комплесов тяжелых металлов с гуминовыми и фульвокислотами / А. Л. Кравченко, А. М. Филякин // Актуальные

проблемы ветеринарной медицины, зоотехнии, биотехнологии и экспертизы сырья и продуктов животного происхождения : Сборник трудов 2-й Научно-практической конференции, Москва, 23 июня 2023 года / Под общей редакцией С.В. Позябина, Л.А. Гнездиловой. – Москва: Сельскохозяйственные технологии, 2023. – С. 416-417.

192. Круглов, С. В. Влияние возрастающих концентраций K^+ и NH_4^+ на сорбцию радиоцезия дерново-подзолистой песчаной почвой и черноземом выщелоченным / С. В. Круглов, Л. Г. Суслина, В. С. Анисимов, Р. М. Алексахин // Почвоведение. – 2005. – № 2. – С. 161-171.

193. Круглов, С. В. Параметры селективной сорбции Co, Cu, Zn и Cd дерново-подзолистой почвой и черноземом / С. В. Круглов, В. С. Анисимов, Г. В. Лаврентьева, Л. Н. Анисимова // Почвоведение. – 2009. – № 4. – С. 419-428.

194. Круглов, С. В. Показатели специфической сорбционной способности почв и минеральных сорбентов в отношении ^{137}Cs / С. В. Круглов, В. С. Анисимов, Л. Н. Анисимова, Р. М. Алексахин // Почвоведение. – 2008. – № 6. – С. 693-703.

195. Кузнецов В. А. Метод постадийных вытяжек при геохимических исследованиях / В. А. Кузнецов, Г. А. Шимко. – Минск: Наука и техника, 1990. – 88 с.

196. Кузнецов, В. К. Оценка влияния длительного применения минеральных удобрений на свойства почв, качество продукции и накопление ^{137}Cs урожаем зерновых культур / В. К. Кузнецов, Н. И. Санжарова, С. В. Серегин [и др.] // Агрохимия. – 2017. – № 2. – С. 64-72.

197. Кузнецова, Е. А. Содержание тяжелых металлов в почвах типичного агроландшафта Орловской области и их накопление в зерне сельскохозяйственных культур / Е. А. Кузнецова // Агрохимия. – 2009. – № 8. – С. 60-64.

198. Кукушкин, Ю. Н. Реакционная способность координационных соединений/ Ю. Н. Кукушкин. – Ленинград : Химия, 1987. – 288 с.

199. Кумаков, В. А. Физиология яровой пшеницы / В. А. Кумаков. – М.: Колос, 1980. – 207 с.

200. Курочкина, Г. Н. Механизм адсорбционного взаимодействия высокомолекулярных поверхностно-активных веществ с синтетическими аналогами почвенных алюмосиликатов / Г. Н. Курочкина, Д. Л. Пинский // Почвоведение. – 2002. – № 10. – С. 1181-1193.

201. Кухаренко, Т. А. Гуминовые кислоты торфов и особенности их структуры / Т.А. Кухаренко. – Труды института торфа АН БССР. – 1954. – Т. 3. – С. 67-72.

202. Кябелева, Г. К. Влияние минеральных удобрений на калийный режим торфяных низинных почв Карелии и урожайность многолетних трав: автореф. дис. …канд. с.-х. наук: 06.01.04/ Кябелева Галина Константиновна. – Ленинград-Пушкин. 1987. – 16 с.

203. Лаврентьева, Г. В. Динамика катионного состава почвенного раствора известкованной дерново-подзолистой почвы при загрязнении Co и Cd и изменении pH / Г. В. Лаврентьева, С. В. Круглов, В. С. Анисимов // Почвоведение. – 2008.– № 9. – С. 1092-1100.

204. Лаврищев, А. В. Стабильный стронций в агроэкосистемах : монография / А. В. Лаврищев, А. В. Литвинович. — Санкт-Петербург : Лань, 2022. — 192 с.

205. Лавров, С. А. Основные гидрофизические параметры осушенных болот Республики Карелия и Мурманской области / С. А. Лавров, И. Л. Калюжный //Водное хозяйство России: проблемы, технологии, управление. – 2020. – №. 2. – С. 23-36.

206. Ладонин, Д. В. Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами/ Д. В. Ладонин, С. Е. Марголина // Почвоведение. – 1997. – № 7. – С. 806-811.

207. Ладонин, Д. В. Влияние железистых и глинистых минералов на поглощение меди, цинка, свинца и кадмия в конкреционном горизонте подзолистой почвы / Д. В. Ладонин // Почвоведение. – 2003. – № 10. – С.1197-1206.

208. Ладонин, Д. В. Изучение механизмов поглощения Cu(II), Zn(II) и Pb(II) дерново-подзолистой почвой / Д. В. Ладонин, О. В. Пляскина // Почвоведение. – 2004. – № 5. – С. 537-545.

209. Ладонин, Д. В. Конкурентные взаимоотношения ионов при загрязнении почвы тяжелыми металлами / Д. В. Ладонин // Почвоведение. – 2000. – № 10. – С.1285-1293.

210. Ладонин, Д. В. Фракционный состав соединений никеля, меди, цинка и свинца в почвах, загрязненных оксидами и растворимыми солями металлов / Д. В. Ладонин, М. М. Карпухин // Почвоведение. – 2011. – № 8. – С. 953-965.

211. Лактионов, Н. И. Гуматная часть почвенного поглощающего комплекса. Лекция. Харьков: Изд-во Харьков. СХИ, 1980. – 28 с.

212. Лактионов, Н. И. Формы связей гумуса с минеральной частью почв //Генезис и плодородие почв: сб. науч. тр. Харьковского с.-х. ин-та. – 1982. – С. 34-36.

213. Литвинович, А. В. Возможность загрязнения кадмием яровых зерновых культур при мелиорации кислых почв / А. В. Литвинович, А. О. Ковлева, Ю. В. Хомяков, А. В. Лаврищев [и др.] //Агрохимия. – 2014. – №. 4. – С. 80-87.

214. Лиштван, И. И. Особенности формирования органической части верхового торфа в условиях европейского севера России / И. И. Лиштван, А. С. Орлов, С. Б. Селянина [и др.] // Химия твердого топлива. – 2018. – № 4. – С. 5-10.

215. Лиштван, И. И. Физико-химическая механика гуминовых веществ /. И. И. Лиштван, Н. Н. Круглицкий, В. Ю. Третинник – Минск. Наука и техника. – 1976. – 264 с.

216. Лиштван, И. И., Король Н.Т. Основные свойства торфа и методы их определения / И. И. Лиштван, Н. Т. Король – Минск: Наука и техника. –1975.– 318с.

217. Лукин, С. В. Динамика агроэкологического состояния почв Белгородской области при длительном сельскохозяйственном использовании / С. В. Лукин // Почвоведение. – 2023. – № 12. – С. 1671-1685.

218. Лукин, С. В. Мониторинг содержания марганца, цинка и меди в почвах и растениях Центрально-Черноземного района России / С. В. Лукин, Д. В. Жуйков // Почвоведение. – 2021. – № 1. – С. 60-69.

219. Лукин, С. В. Экологическая оценка содержания кобальта, никеля и хрома в лесостепных агроценозах Центрально-Черноземных областей / С. В. Лукин, Р. М. Хижняк // Агрохимия. – 2016. – № 4. – С. 37-45.

220. Лукин, С.В. Динамика содержания подвижных форм цинка и марганца в пахотных почвах Белгородской области / С. В. Лукин, П. М. Авраменко, С. В. Меленцова // Агрохимия. – 2006. – № 7. –С. 5-8.

221. Лыткин, И. И. Агроэкологическая роль удобрений и извести в агроценозах торфяных почв в процессе их окультуривания/ И. И. Лыткин // Агрохимия. – 2007. – №5. – С. 17-26.

222. Лыткин, И. И. Изменение свойств мезотрофной торфяной почвы в зернопропашном севообороте под влиянием удобрений и извести/ И. И. Лыткин //Бюллетень Почвенного института им. В.В. Докучаева. – 2012. – №. 70. – С. 56-67.

223. Лыткин, И. И. Интегрированная диагностика плодородия торфяных почв: автореферат дис. ... доктора сельскохозяйственных наук : 06.01.03 / Лыткин Иван Иванович; [Место защиты: Почвенный институт имени В.В. Докучаева]. - Москва, 2005. - 54 с.

224. Макаров, Д. В. Моделирование взаимодействия искусственных геохимических барьеров с раствором сульфата никеля / Д. В. Макаров, С. И.

Мазухина, А. А. Нестерова [и др.] // Химия в интересах устойчивого развития. – 2009. – Т. 17, № 3. – С. 283-288.

225. Маликов, В. Г. Видовые и сортовые различия растений в накоплении радиостронция и радиоцезия из почвы / В. Г. Маликов, Л. В. Перепелятникова, Б. И. Жуков // Агрохимия. –1981. –№ 8. –С. 94-99.
226. Манджиева, С. С. Фракционно-групповой состав соединений цинка и свинца как показатель экологического состояния почв / С. С. Манджиева, Т. М. Минкина, Г. В. Мотузова [и др.] // Почвоведение. – 2014. – № 5. – С. 632.
227. Манская С. М. Связывание меди различными формами природных органических соединений/ С. М. Манская, Т. В. Дроздова, М. П. Емельянова// Почвоведение. – 1958.– №6. – С. 41-48.
228. Матвеева, Н. В. Смачиваемость поверхности твердой фазы почв как диагностический маркер их состояния // Мониторинг, охрана и восстановление почвенных экосистем в условиях антропогенной нагрузки. – 2022. – С. 419-425.
229. Махонько, К. П. К вопросу о миграции загрязняющих веществ в экосистеме // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах. – Л.: Гидрометеоиздат, 1985. – С. 8-17.
230. Мееровский, А. С. Осушенные торфяные почвы Белорусского Полесья в начале XXI в / А. С. Мееровский, Н. М. Авраменко // Мелиорация. – 2021. – №. 2. – С. 58-69.
231. Мееровский, А. С. Проблемы использования и сохранения торфяных почв / А. С. Мееровский, В. П. Трибис // Новости науки и технологий. – 2012. – №. 4. – С. 3-9.
232. Мельничук, Ю. П. Влияние ионов кадмия на клеточное деление и рост растений/ Ю. П. Мельничук. – Киев: Наукова думка, 1990. – 148 с.
233. Методические рекомендации по санитарному контролю за содержанием радиоактивных веществ в объектах внешней среды / Министерство здравоохранения СССР; [сост. А. Н. Марей и др.]. – Москва, 1980. - 336 с.

234. Методические указания по анализу торфа и торфяной продукции для сельского хозяйства / ВНИИ торф. пром-сти; [Составители Л.М. Кузнецова, А.А. Галактионова, В.И. Бакушева и др.]. — 4-е изд., перераб.. — Ленинград : ВНИИТП, 1980. — 82 с.

235. Методические указания по определению стронция-90 и цезия-137 в почвах и растениях. Центральный институт агрохимического обслуживания сельского хозяйства МСХ СССР (ЦИНАО), 1985 – Москва, 1985.

236. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства / Центр. ин-т агрохим. обслуж. сел. хоз-ва; [Подгот. А. В. Кузнецов и др.]. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва : ЦИНАО, 1992. - 61 с.

237. Милановский, У. Ю. Лиофильно-лиофобные свойства органического вещества и структура почвы / У. Ю. Милановский, Е В. Шеин, А. А. Степанов // Почвоведение. – 1993. – № 6. – С. 122-126.

238. Милащенко, Н. З. Устойчивое развитие агроландшафтов : [монография] : в 2 т. Т.1 / Н. З. Милащенко, О. А. Соколов, Т. Брайсон, В. А. Черников ; отв. ред. В. Ф. Ладонин. - Пущино, 2000. – 313 с. : ил., табл.; ISBN 5-201-14445-4.

239. Минеев, В. Г. Влияние последействия систем удобрения на барьерные функции растений ячменя на дерново-подзолистой почве, загрязненной свинцом и кадмием / В. Г. Минеев, Л. А. Лебедева, А. В. Арзамазова // Агрохимия. – .2009. – № 9. – С. 60-68.

240. Минеев, В. Г. Экологические проблемы агрохимии/ В. Г. Минеев. – М.: Изд-во МГУ, 1988. – 285 с.

241. Минкин, М. Б. Актуальные вопросы физической и коллоидной химии почв / М. Б. Минкин, Н. И. Горбунов, П. А. Садименко. – Ростов-на-Дону: Изд-во: Ростовского гос. ун-та. – 1982. – 277 с.

242. Минкина, Т. М. Групповой состав соединений тяжелых металлов в почвах агроценозов, загрязненных аэрозольными выбросами Новочеркасской

ГРЭС / Т. М. Минкина, О. Г. Назаренко, Г. В. Мотузова [и др.] // Агрохимия. – 2011. – № 6. – С. 68-77. – EDN NURDUL.

243. Минкина, Т. М. Накопление тяжелых металлов растениями ячменя на черноземе и каштановой почве / Т. М. Минкина, Г. В. Мотузова, О. Г. Назаренко [и др.] // Агрохимия. – 2009. – № 10. – С. 53-63. – EDN LDTROF.

244. Минкина, Т. М. Особенности содержания и подвижность тяжелых металлов в почвах поймы реки Дон / Минкина, Т. М., Федоров, Ю. А., Невидомская, Д. Г., Манджиева [и др.] // Аридные экосистемы. – 2016. – Т. 22, № 1(66). – С. 86-98. – EDN VWBZEV.

245. Митсиос, И. К. Биодоступность микроэлементов и ее связь с модификацией ризосферы корнями / И. К. Митсиос, Н. Г. Даналатос // Микроэлементы в окружающей среде: биогеохимия, биотехнология и биоремедиация; под ред. М.Н. В. Прасада, К.С. Саджвана, Р. Найду. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – С. 51-66.

246. Митяшина, С. Н. Влияние последействия различных систем применения удобрений на гумусовое состояние и подвижность тяжелых металлов в дерново-подзолистых суглинистых почвах: специальность 03.02.13 «Почвоведение» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук: / Митяшина Светлана Николаевна; Санкт-Петербургский государственный аграрный университет. – Санкт-Петербург-Пушкин, 2005. – 21 с.

247. Мишустин, Е. Н. Почвенные типы и их микробное население // Е. Н. Мишустин, В. Т. Емцев// Известия ТСХА. – 1974. – Вып. 4. – С. 73-86.

248. Моисеев, И. Т. Влияние минеральных удобрений на поступление радиоцезия в сельскохозяйственные культуры и агрохимические показатели почв/ И. Т. Моисеев, Ф. А. Тихомиров, Л. А. Рерих, В. И. Рерих [и др.] // Агрохимия. – 1990. – № 3. – С. 100-107.

249. Моисеев, И. Т. Влияние свойств почвы и времени инкубации ^{137}Cs на динамику его форм и доступность растениям/ И. Т. Моисеев, Ф. А. Тихомиров, Р. М. Алексахин, Л. А. Рерих //Агрохимия. – 1982. – № 8. – С. 109-113.

250. Моисеев, И. Т. Изучение поведения ^{137}Cs в почвах и его поступления в сельскохозяйственные культуры в зависимости от различных факторов / И. Т. Моисеев, Г. И. Агапкина, Л. А. Рерих// Агрохимия. – 1994.–№ 2. – С. 103-109.

251. Моисеев, И. Т. К вопросу о влиянии минеральных удобрений на доступность ^{137}Cs из почв сельскохозяйственным растениям / И. Т. Моисеев, Л. А. Рерих, Ф. А. Тихомиров // Агрохимия. – 1986. – № 2. – С.86-94.

252. Моисеев, И. Т. Оценка параметров накопления ^{137}Cs в зависимости от их видовых особенностей, внесения удобрений и свойств почв / И. Т. Моисеев, Ф. А. Тихомиров, Л. А. Рерих // Агрохимия. – 1982. – №2. – С.94-99.

253. Моторин, А. С. Влагообеспеченность многолетних трав на осушаемых торфяных почвах Северного Зауралья // Аграрный вестник Урала. – 2017. – №. 12-1 (166). – С. 48-52.

254. Моторин, А. С. Калий в осушаемых торфяных почвах Северного Зауралья / А. С. Моторин //Сибирский вестник сельскохозяйственной науки. – 2014. – №. 2. – С. 5-12.

255. Моторин, А. С. Плодородие торфяных почв Западной Сибири / А. С. Моторин // Мелиорация и водное хозяйство. – 2020. – № 1. – С. 16-22. – EDN YDAAKP.

256. Мотузова, Г. В. Принципы и методы почвенно-химического мониторинга /Г. В. Мотузова. – Москва: Изд-во Московского гос. университета. – 1988. – 101 с.

257. Мотузова, Г. В. Экологический мониторинг почв. / Г. В. Мотузова, О. С. Безуглова. – Москва : Академический проспект, 2007. – 237 с.

258. Назарова, А. В. Взаимодействие гуминовых кислот различного происхождения с глинистыми минералами // Труды ЛСХИ. – 1978. – Т. 354. – С.35-39.

259. Назарюк, В. М. Почвенно-экологические основы оптимизации питания растений. Новосибирск: Изд-во СО РАН. 2007. 364 с.

260. Най, П. Х. Движение растворов в системе почва – растение / П. Х. Най, П. В. Тинклер; пер. с англ. О. М. Кветной, М. В. Петровой; под ред. О. Г. Усьярова. – Москва : Колос, 1980. – 365 с.

261. Никитина, Л. В. Калий в питании растений и эффективность калийных удобрений / Л. В. Никитина, М. В. Беличенко // Плодородие. – 2023. – №6. – С.5-8.

262. Нифонтова, М. Г. ^{90}Sr и ^{137}Cs в торфяных отложениях низинного болота в зоне влияния Белоярской АЭС/ М. Г. Нифонтова, В. И. Маковский, Н. В. Куликов // Экология. – 1986. – № 3. – С. 46-51.

263. Нифонтова, М. Г. Радиоэкологическое изучение природных систем в зоне атомных электростанций/ М. Г. Нифонтова, Н. В. Куликов, Г. И. Таршис, А. П. Дьяченко // Экология. – 1988. – № 3. – С. 40-45.

264. Новогородова, Г. Г. Влияние гумусного состояния низинных торфяно-болотных почв на рост елей при внесении калийных удобрений / Г. Г. Новогородова, П. Залитис // Леса Урала и хозяйство в них. – 1995. – №. 18. – С. 141-149.

265. Овчаренко, М. М. Влияние известкования и кислотности почвы на поступление в растения тяжелых металлов / М. М. Овчаренко, И. А. Шильникова, Д. К. Полякова, Г. А. Графская [и др.] // Агрохимия. – 1996. – № 1. – С. 74-85.

266. Орлов, Д. С. Гумусовые кислоты почв и общая теория гумификации/ Д.С. Орлов. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1990. – 325 с.

267. Орлов, Д. С. Физическая химия и проблемы почвоведения // Почвоведение. – 1986. – №11. – С. 6-14.

268. Орлов, Д. С. Химия почв : учебник для вузов по спец. "Агрохимия и почвоведение" / Д. С. Орлов. - 2-е изд., перераб. и доп. - Москва : Изд-во МГУ, 1992. – 399 с.

269. Осинцева, Л. А. Распределение тяжелых металлов в цепи пыльценосные растения-пыльцевая обножка медоносных пчел / Л. А. Осинцева, К. Я. Мотовилов, В. И. Коркина // Агрохимия. – 2009. – № 10. – С. 64-69.

270. ОСТ 10071–95. Методика определения ^{137}Cs в почвах сельхозугодий : стандарт отрасли: издание официальное : утвержден и введен в действие заместителем министра сельского хозяйства и продовольствия Российской Федерации 14.04.1995 г. : дата введения 01-01-1995. – Москва, 1995. – 15 с.

271. Павлоцкая, Ф. И. Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах/ Ф. И. Павлоцкая. – Москва : Атомиздат, 1974. – 215 с.

272. Пакшина, С. М. Механизмы формирования удельной активности ^{137}Cs в зерне озимой ржи / С. М. Пакшина, Г. П. Малявко, И. Н. Белоус // Вестник Брянской государственной сельскохозяйственной академии. – 2018. – №. 2 (66). – С. 12-19.

273. Пакшина, С. М. Расчет коэффициента накопления ^{137}Cs фитомассой мятликовых трав / С. М. Пакшина, Н. М. Белоус, Е. В. Смольский, А. Л. Силаев // Вестник Брянской государственной сельскохозяйственной академии. – 2018. – №. 6 (70). – С. 21-32.

274. Пампура, Т. В. Сопряженный анализ изотерм сорбции и форм, сорбированных черноземом меди и цинка / Т. В. Пампура //Тяжелые металлы в окружающей среде: материалы. междун. симпозиума. – Пущино, 1997. – С. 266-281.

275. Панов, А. В. Изменение эффективности защитных мероприятий по снижению накопления ^{137}Cs сельскохозяйственными растениями в различные периоды после аварии на Чернобыльской АЭС / А. В. Панов, Р. М. Алексахин, А. А. Музалевская //Радиационная биология. Радиоэкология. – 2011. – Т. 51. – №. 1. – С. 134-153.

276. Парамонова, Т. А. Тяжелые металлы в городских почвах Приволжского федерального округа: сопряженный анализ официальных данных / Т. А. Парамонова, Г. М. Черногаева, Н. Н. Лукьянова, М. С. Парамонов // Почвоведение. – 2023. – № 11. – С. 1472-1488. – DOI 10.31857/S0032180X23600300. – EDN MGZLIZ.

277. Паренюк, Е. Ю. Влияние почвенной микрофлоры на переход ^{137}Cs в растения / Е. Ю. Паренюк, Е. Е. Шаванова, В. В. Ильенко [и др.] // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2015. – Т. 55, № 1. – С. 51-56. – DOI 10.7868/S0869803115010105. – EDN TJFSWV.

278. Перегудов, Ю. С. Изменение термодинамических характеристик гидратации карбоксильного волокнистого сорбента при обменен катионов магния и кальция / Ю. С. Перегудов, Л. П. Бондарева, А. В. Астапов, С. И. Нифталиев [и др.]// Известия вузов. Химия и хим. технология. – 2020. – Т. 63. – Вып. 4. – С 42-48.

279. Перельман, А. И. Геохимия / А. И. Перельман. – Москва: Изд-во Высшая школа, 1989. – 527 с.

280. Петрунина, В. А. Тепло- и воднофизические свойства торфа и торфоминеральных удобрений / В. А. Петрунина, Н. И. Гамаюнов, С. Р. Испирян //Агрохимический вестник. – 2012. – №. 3. – С. 16-18.

281. Пинский, Д. Л. Закономерности сорбции цинка и кадмия почвами и почвенными компонентами / Д. Л. Пинский // Цинк и кадмий в окружающей среде / Алексеенко, В. А., Добровольский, В. В., Яншин А. Л. И др. – Москва : Наука, 1992. - С. 106-118.

282. Пинский, Д. Л. Формы соединений цинка и кадмия в естественных и загрязненных почвах / Д. Л. Пинский // Цинк и кадмий в окружающей среде / Алексеенко, В. А., Добровольский, В. В., Яншин А. Л. И др. – Москва : Наука, 1992. – С. 74-83.

283. Плеханова В.А. Взаимосвязанная транслокация кадмия и цинка в растения озимой пшеницы в гидропонной культуре// Агрохимия. –2006. – № 4. – С. 72-77.

284. Плеханова, И. О. Влияние ризосферных бактерий на фракционный состав соединений тяжелых металлов в системе почва–растение / И. О. Плеханова, В. О. Куликов, В. П. Шабаев // Почвоведение. – 2022. – № 9. – С. 1179-1186. – DOI 10.31857/S0032180X22090143. – EDN EIQXCR.

285. ПНДФ 14.1:24.261-2010. Количественный химический анализ вод. Методика измерений массовой концентрации сухого и прокаленного остатка в пробах питьевых, природных и сточных вод гравиметрическим методом : методика измерений аттестована Центром метрологии и сертификации «СЕРТИМЕТ» Уральского отделения РАН (Аттестат аккредитации № RA.RU.310657 от 12.05.2015), рассмотрена и одобрена федеральным бюджетным учреждением «Федеральный центр анализа и оценки техногенного воздействия» (ФБУ «ФЦАО») 13 ноября 2015 г.

286. Погода и климат – URL: http://www.pogodaiklimat.ru/archive.php

287. Подоляк, А. Г. Эффективность минеральных удобрений при возделывании многолетних бобово-злаковых травосмесей на загрязненных ^{137}Cs и ^{90}Sr торфяных почвах / А. Г. Подоляк, Т. Ф. Персикова // Агрохимический вестник. – 2023. – № 5. – С. 28-32. – DOI 10.24412/1029-2551-2023-5-005. – EDN RRXVLH.

288. Поляков Ю.А. Радиоэкология и дезактивация почв / Ю.А. Поляков. – Москва : Атомиздат, 1970. – 303 с.

289. Понизовский, А. А. Химические процессы и равновесия в почвах /А. А. Понизовский, Д. Л. Пинский, Л. А. Воробьева. – Москва : Изд-во Моск. Университета, 1986. – 102 с.

290. Поникарова, Т. М. Роль органического вещества и минеральной части торфов в сорбции радиоцезия / Т. М. Поникарова, В. Н. Ефимов, В. Ф.

Дричко, М. Е. Рябцева // Почвоведение. – 1995. – № 9. – С. 1096-1100. – EDN VUGXJP.

291. Поникарова, Т. М. Сорбция радиоцезия торфяными почвами / Т. М. Поникарова, М. Е. Рябцева, В. Ф. Дричко, В. Н. Ефимов // Радиоэкология торфяных почв: Материалы международной конференции, Санкт-Петербург, 07–11 июня 1994 года. – Санкт-Петербург: Санкт-Петербургский государственный аграрный университет, 1994. – С. 126-127. – EDN ZRZALV.
292. Попов, А. И. Гуминовые вещества: свойства, строение, образование / А. И. Попов — Санкт-Петербург : Изд-во Санкт-Петербургского гос. университета, 2004. – 248 с.
293. Попов, А. И. Оценочные и диагностические показатели качественного состава органического вещества постагрогенных почв Ярославского Поволжья на фоне современных изменений климата / А. И. Попов, А. И. Русаков, Ю. В. Симонова, К. И. Цивка // Деградация земель и опустынивание: проблемы устойчивого природопользования и адаптации : материалы международной научно-практической конференции, Москва, 09–11 ноября 2020 года. – Москва: ООО "МАКС Пресс", 2020. – С. 169-175. – DOI 10.29003/m1702.978-5-317-06490-7/169-175. – EDN FJIWXP.
294. Попов, А. И. Биологическая активность и биохимия гуминовых веществ. Часть 1. Биохимический аспект (обзор литературы) / А. И. Попов, В. Н. Зеленков, Т.В. Теплякова // Вестник Российской академии естественных наук. – 2016. – Т. 16. – №. 1. – С. 11-18.
295. Почвенно-географическая база данных России. – URL: https://soil-db.ru/soilatlas/razdel-5-pochvennyy-pokrov
296. Прасад, М. Н. В. Использование злаков (Poaceae) для стабилизации, ремедиации и комплексного воспроизводства загрязненных металлами экосистем / М.Н. В. Прасад // Микроэлементы в окружающей среде: биогеохимия, биотехнология и биоремедиация. Под ред. М.Н. В. Прасада, К.С. Саджвана, Р. Найду. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2009. – С. 464- 486.

297. Прасад, М. Н. В. Растения, аккумулирующие и/или исключающие токсичные микроэлементы, и их роль в фиторемедиации / М. Н. В. Прасад // Микроэлементы в окружающей среде: биогеохимия, биотехнология и биоремедиация; под ред. М. Н. В. Прасада, К. С. Саджвана, Р. Найду. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – С. 592-621.

298. Прокошев, В. В. О методах определения доступных форм калия в почве/ В. В. Прокошев, И. П. Дерюгин, Е. Н. Ефремов // Плодородие. – 2005. – №. 5. – С. 15-18.

299. Протасова, Н. А. Микроэлементы (Cr, V, Ni, Mn, Zn, Cu, Co, Ti, Zr, Ga, Be, Sr, Ba, B, I, Mo) в черноземах и серых лесных почвах Центрального Черноземья / Н. А. Протасова, А. П. Щербаков – Воронеж: Изд-во ВГУ, 2003. – 368 с.

300. Прохоров, В. М. Миграция радиоактивных загрязнений в почвах / В. М. Прохоров // Физико-химические механизмы и моделирование. – Москва: Энергоатомиздат, 1981. – 98с.

301. Пчелин, А. А. Динамика калия в поглощающем комплексе почвы / А. А. Пчелин // Почвоведение. – 1941. – № 1. – С. 28-31.

302. Пчелкин, В. У. Почвенный калий и калийные удобрения / В. У. Пчелкин. – М.: Колос. –1966. – 336 с.

303. Радиоактивное загрязнение районов АЭС / Под ред. И.И. Крышева. – М: ЯО СССР, – 1991. – 126 с.

304. Радиоэкологические последствия Чернобыльской аварии / Под. ред. И.И. Крышева. – Москва : ЯО СССР. 1991. – 172 с.

305. Садовникова, Л. К. Тяжелые металлы / Л. К. Садовникова // Почвенно-экологический мониторинг ; под ред. Д. С. Орлова, В. Д. Васильевой. – Москва : Изд-во МГУ, 1994. – С. 105-127.

306. Самуэльсон, О. Ионообменные разделения в аналитической химии / Перевод с англ. А. Б. Шейнина ; Под ред. С. М. Черноброва. - Москва ; Ленинград : Химия. [Ленингр. отд-ние], 1966. - 416 с.

307. Санжарова, Н. И. Динамика биологической доступности ^{137}Cs в системе почва-растение после аварии на Чернобыльской АЭС / Н. И. Санжарова, С. В. Фесенко, Р. М. Алексахин // Доклады академии наук. – 1994. – Т. 338. – № 4. – С.564-566.

308. Санжарова, Н. И. Радиологические аспекты возвращения территорий Российской Федерации, пострадавших в результате аварии на Чернобыльской АЭС, к условиям нормальной жизнедеятельности / Н. И. Санжарова, С. В. Фесенко, И. К. Романович [и др.] // Радиационная биология. Радиоэкология. – 2016. – Т. 56, № 3. – С. 322-335. – DOI 10.7868/S0869803116030140. – EDN WHZXZH.

309. Санжарова, Н. И. Радиоэкологический мониторинг агроэкосистем и ведение сельского хозяйства в зоне взаимодействия атомных электростанций: специальность 03.00.01 «Радиобиология» : диссертация на соискание ученой степени доктора биологических наук /Санжарова Наталья Ивановна ; Всероссийский научно-исследовательский институт сельскохозяйственной радиологии и агроэкологии. – Обнинск – 1997. — 366 с.

310. Санжарова, Н. И. Радиоэкология луговых экосистем: теоретические и прикладные аспекты / Н. И. Санжарова, О. А. Шубина, Е. В. Гордиенко // XLVIII международные радиоэкологические чтения, посвященные действительному члену ВАСХНИЛ В.М. Клечковскому, Обнинск, 28 ноября 2019 года. – Обнинск: Федеральное государственное бюджетное научное учреждение «Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии», 2019. – С. 26-49. – EDN LBBQON.

311. Санжарова, Н. И. Формы нахождения в почвах и динамика накопления ^{137}Cs в сельскохозяйственных культурах после аварии на Чернобыльской АЭС/ Н. И. Санжарова, С. В. Фесенко, К. В. Лисянский, В. К. Кузнецов [и др.] // Почвоведение. – 1997. – №2. – С.159-164.

312. Санжарова, Н. И. Эволюция представлений о подвижности ^{137}Cs в системе почва-растение и роли калия в этих процессах / Н. И. Санжарова, Н. В. Белова, Н. В. Андреева // Агрохимия. – 2014. – №. 5. – С. 79-93.

313. СанПиН 1.2.3685-21 "Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания"

314. Семененко, Н. Н. Агрогенная эволюция фракционного состава калия торфяных почв Полесья/ Н. Н. Семененко // Мелиорация. – 2015. – №. 1. – С. 111-121.

315. Семененко, Н. Н. Торфяно-болотные почвы Полесья: трансформация и пути эффективного использования/ Н. Н. Семененко. – Минск : Беларуская Навука. – 2015. – 282 с. ISBN 978-985-68-1896-6.

316. Семенов, В. М. Почвенное органическое вещество / В. М. Семенов, Б. М. Когут ; Почвенный институт им. В.В. Докучаева. – Москва : Издательство ГЕОС, 2015. – 233 с. – ISBN 978-5-89118-702-3. – EDN VQNCVL.

317. Серегин И. В. Физиологические аспекты токсического действия кадмия и свинца на высшие растения / И. В. Серегин, В. Б. Иванов // Физиология растений. – 2001. – Т. 48. – №. 4. – С. 606-630.

318. Серегин, И. В. Усиление накопления и ростингибирующего действия никеля и свинца на проростки амаранта в присутствии кальция / И. В. Серегин, А. Д. Кожевникова / Физиология растений. – 2009. – Т.56. – №1. – С. 92-96.

319. Сивов, А. А. Трансформация азотного фонда и продуктивность торфяных низинных почв разной интенсивности антропогенного воздействия : специальность 06.01.04 «Агрохимия» ; автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата сельскохозяйственных наук : / Сивов Алексей Андреевич; [Место защиты: С.-Петерб. гос. аграр. ун-т]. - Санкт-Петербург, 2008. - 22 с.

320. Синдирева, А. В. Экологическая оценка содержания меди в почвенном покрове на юге Тюменской области / А. В. Синдирева, С. Г. Котченко, О. И.

Елизаров // Вестник Нижневартовского государственного университета. – 2022. – № 1(57). – С. 82-90. – DOI 10.36906/2311-4444/22-1/09. – EDN VGADIA.

321. Скородумова, Т. О. Закономерности накопления ^{134}Cs тимофеевкой луговой из торфяной низинной и дерново-подзолистой почвы в течение вегетации на фоне возрастающей концентрации калия : специальность 03.00.01 «Радиобиология» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Татьяна Олеговна Скородумова ; [Место защиты: ВНИИСХРАЭ].- Обнинск, 2001. – 102 с.
322. Скрынникова, И. Н. Исследование и использование торфяных почв/ И. Н. Скрынникова // Почвоведение. – 1967. – N 12. – С. 12-23.
323. Сладкова, Н. А. Распределение цинка и кадмия в системе торфяная почва - растение под влиянием фосфорных и калийных удобрений : специальность 06.01.03 «Агрофизика» : диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Сладкова Надежда Анатольевна. [Место защиты: Агрофизический НИИ] – Санкт-Петербург-Пушкин, 2016. – 152 с.
324. Соколов, Д. А. Содержание и подвижность металлов в олиготрофных торфяных почвах криолитозоны Западной Сибири / Д. А. Соколов, И. С. Иванова, Т. И. Сиромля // Почвоведение. – 2023. – № 12. – С. 1612-1627. – DOI 10.31857/S0032180X23600786. – EDN YYWLLN.
325. Соколов, О.А. Экологическая безопасность и устойчивое развитие. Книга 1. Атлас распределения тяжелых металлов в объектах окружающей среды / О. А. Соколов, В. А. Черников. – Пущино : ОНТИ ПНЦ РАН, 1999. – 164 с.
326. Соколова, Т. А. Сорбционные свойства почв. Адсорбция. Катионный обмен / Т. А. Соколова, С. Я. Трофимов – Тула: Гриф и К. – 2009. – 172 с.
327. Спиридонов, С. И. Моделирование миграции ^{137}Cs в системе почва - растения на территории Семипалатинского испытательного полигона / С. И. Спиридонов, И. А. Гонтаренко, М. К. Мукушева // Актуальные проблемы регулирования природной и техногенной безопасности в XXI веке :

Материалы десятой Международной научно-практической конференции по проблемам защиты населения и территорий от чрезвычайных ситуаций, Москва, 19–21 апреля 2005 года / МЧС России. – Москва: Ин-октаво, 2005. – С. 330-336. – EDN VMTLPB.

328. Ступин, Д. Ю. Загрязнение почв и новейшие технологии их восстановления : учебное пособие для студентов, обучающихся по направлению 110100 "Агрохимия и агропочвоведение" / Д. Ю. Ступин. – Санкт-Петербург : Лань, 2009. – 428 с. – ISBN 978-5-8114-0836-8. – EDN QLAFON.

329. Суслина, Л. Г. Накопление Cu, Zn, Cd и Pb ячменем из дерново-подзолистой и торфяной низинной почв при внесении калия и различном pH / Л. Г. Суслина, Л. Н. Анисимова, С. В. Круглов, В. С. Анисимов // Агрохимия. – 2006. – № 6. – С. 69-79

330. Танганов, Б. Б. Взаимодействия в растворах электролитов: моделирование сольватационных процессов, равновесий в растворах полиэлектролитов и математическое прогнозирование свойств химических систем / Б. Б. Танганов. – Москва : Академия Естествознания. – 2009. – 141 с.

331. Тахтаджян, А. Л. Principia tektologica. Принципы организации и трансформации сложных систем: эволюционный подход. / А. Л. Тахтаджян. - Санкт-Петербург : С.-Петерб. гос. хим.-фармацевт. акад., 1998. - 117 с.; 21 см.; ISBN 5-8085-0008-7

332. Тейт, Р. Органическое вещество почвы/ Р. Тейт III; Пер. с англ. О. Д. Масаловой, Д. С. Орлова. - Москва : Мир, 1991. - 399 с.

333. Тихомиров, Ф. А. Теоретические и прикладные вопросы охраны почвенно-растительного покрова от радиоактивного загрязнения / Ф. А. Тихомиров // Доклады высш. школы. Биолог. науки. – 1980. – № 4. – С. 18-28.

334. Тихомирова, В. Я. Взаимодействие магния, кальция и калия при поступлении в молодые растения льна-долгунца / В. Я. Тихомирова, О. Ю. Сорокина // Агрохимия. – 2007. – № 3. – С. 28-33. – EDN IAAPPB.

335. Товстик, Е. В. Влияние почвенной кислотности на миграцию цинка и кадмия в системе почва - растение / Е. В. Товстик, А. А. Казакова // Тенденции развития науки и образования. – 2019. – № 50-1. – С. 40-43. – DOI 10.18411/lj-05-2019-12. – EDN HAETNU.

336. Трошичева, Т. В. Некоторые результаты анализа минеральной части в системе "растение- торф" / Т. В. Трошичева, И. В. Мокроусова // Почвоведение. – 1971 – №8. – С. 56-68.

337. Тулина, А. С. Закономерности поступления ^{137}Cs в растения из дерново-подзолистой песчаной почвы при внесении азотных удобрений / А. С. Тулина, Н. Г. Ставрова, В. М. Семенов // Агрохимия. – 2007. – № 11. – С. 61-70. – EDN IBBOZP.

338. Тюрно, К. Роль арбускулярной микоризы и ассоциативных микроорганизмов в фиторемедиации загрязненных тяжелыми металлами участков / К. Тюрно, А. Юркевич, Г. Лингуа, Ж. М. Бареа [и др.] // Микроэлементы в окружающей среде: биогеохимия, биотехнология и биоремедиация: под ред. М. Н. В. Прасада, К.С. Саджвана, Р. Найду. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2009. – С. 277-298.

339. Тяжелые металлы в агроценозах: миграция, действие, нормирование / Под ред. Н. И. Санжаровой, П. Г. Цыгвинцева. – Обнинск : ФГБНУ ВНИИСХРАЭ, 2019. – 398 с.

340. Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение / Центр. ин-т агрохим. обслуживания сел. хоз-ва; Под общ. ред. М. М. Овчаренко. - Москва : Пролетар. светоч, 1997. - 290 с.

341. Уланов, А. Н. Азотный фонд торфяных почв и продуктивность многолетнего культурного пастбища при применении удобрений в условиях Северо-Востока Европейской части РФ / А. Н. Уланов, В. П. Царенко, А. С. Горский // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. – 2017. – №. 2 (47). – С. 69-74.

342. Ульяненко, Л. Н. Эффективность предпосевной обработки семян яровой пшеницы микробиологическим препаратом бисолбисан в условиях загрязнения почвы кадмием / Л. Н. Ульяненко, А. С. Филипас, Н. Н. Лой [и др.] // Агрохимия. – 2009. – № 3. – С. 76-83. – EDN JWUKSP.

343. Уоринг, Ф. Рост растений и дифференцировка / Ф. Уоринг, И. Филлипс; пер. с англ. Н. Л. Клячко, И. А. Смирнова – Москва : Мир, 1984. – 512 с.

344. Учватов, В. П. Геохимические потоки и геохимический баланс тяжелых металлов как показатели направленности эволюции почв и их устойчивости к антропогенным воздействиям / В. П. Учватов // Проблемы эволюции почв : Тезисы докладов, Пущино, 09–12 апреля 2001 года / Институт физико-химических и биологических проблем почвоведения РАН, Докучаевское общество почвоведов. – Пущино: ПОЛТЕКС, 2001. – С. 197-199. – EDN XDHWSV.

345. Федорец, Н. Г. Тяжелые металлы в почвах Карелии / Н. Г. Федорец, О. Н. Бахмет, М. В. Медведева. – Петрозаводск : Карельский научный центр РАН, 2015. – 222 с.

346. Фесенко, С. В. Анализ факторов, определяющих снижение биологической доступности ^{137}Cs для включения в сельскохозяйственные пищевые цепочки / С. В. Фесенко, В. М. Алексахин, Н. И. Санжарова, С. И. Спиридонов // Доклады академии наук. – 1995. – Т. 343. – № 5.– С. 715-718.

347. Фесенко, С. В. Моделирование биологической доступности ^{137}Cs в почвах, подвергшихся загрязнению после аварии на Чернобыльской АЭС / С. В. Фесенко, С. И. Спиридонов, Н. И. Санжарова, В. М. Алексахин // Радиационная биология. Радиоэкология. – 1996. – Т.36. – Вып. 4.– С. 479-487.

348. Филэп, Д. Термодинамический анализ процессов катионного обмена в системе почва-раствор / Д. Филэп, И. Харгитай // Почвоведение. – 1974. – № 9. – С. 79-88.

349. Фокин, А. Д. Влияние радиологии на развитие почвоведения, агрохимии и экологии // XXXVII Радиоэкологические чтения, посвященные

действительному члену ВАСХНИЛ В.М. Клечковскому». Обнинск, 27 ноября 2008 г. / под общ. ред. Р.М. Алексахина. – Обнинск: ГНУ ВНИИСХРАЭ, 2009. – С. 10-55.

350. Фокин, А. Д. Формирование первичных градиентов концентраций ^{137}Cs в почвах на агрегатном уровне / А. Д. Фокин, С. П. Торшин, М. Каупенйохан // Почвоведение. – 2003. –№8. – С. 921-928.

351. Фокин, А. Д. Эмпирический подход к прогнозу перемещения токсикантов в почвах / А. Д. Фокин // Труды ИЭМ. – 1982 – № 12-96.– С. 41-45.

352. Фрид, А. С. Миграционная подвижность тяжелых металлов в сильнозагрязненных почвах в окрестностях комбината «Североникель» (Мурманская область) / А. С. Фрид, Т. И. Борисочкина // Почвоведение. – 2020. – № 9. – С. 1144–1154. – DOI 10.31857/S0032180X20090051.

353. Фрид, А. С. Миграция меди, цинка и кадмия в аридных почвах Египта, орошаемых природными и городскими сточными водами / А. С. Фрид, М. А. Гома Ботхина Саад, Т. И. Борисочкина // Агрохимия. – 2014. – № 11. – С. 62–73.

354. Фридрихсберг, Д. А. Курс коллоидной химии/ Д. А. Фридрихсберг. – Ленинград : Химия. Ленинградское отделен. – 1984 – 367 с.

355. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсионные системы / Ю.Г. Фролов. – Москва : Химия. – 1982. – 400 с.

356. Харина, Г. В. Аккумуляция тяжелых металлов в почвах Свердловской области / Г. В. Харина, Л. В. Алешина // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. – 2022. – Т. 333, № 2. – С. 173-183.

357. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / Под ред. Зырина Н. Г., Садовниковой Л. К. – Москва : Изд-во Московского гос. университета, 1985. – 208 с.

358. Царенко, В. П. Изменение агрохимических свойств освоенных торфяных почв при длительном возделывании сельскохозяйственных культур / В. П.

Царенко, А. Н. Уланов, А. С. Горский // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. – 2018. – №. 2 (51). – С. 99-103.

359. Царенко, В. П. Органическое вещество и азот торфяной почвы под пастбищем длительного использования / В. П. Царенко, А. Н. Уланов, А. С. Горский // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. – 2019. – №. 3 (56). – С. 81-86.

360. Царенко, В. П. Сравнительная оценка продуктивности и сработки торфяной почвы под сельскохозяйственными культурами при их длительном бессменном возделывании / В. П. Царенко, А. Н. Уланов, А. С. Горский // Известия Санкт-Петербургского государственного аграрного университета. – 2020. – №. 1 (58). – С. 96-102.

361. Цыбукова, Т. Н. Характеристика элементного состава торфяного сырья олиготрофного болота / Т. Н. Цыбукова, Л. И. Инишева, О. К. Тихонова, Л. Л. Зейле [и др.]. // Химия растительного сырья. – 2000. – № 4. – С. 29-34. – EDN HYRIEJ.

362. Чавес, М. К. А. Г. Арбускулярно-микоризные грибы и тяжелые металлы: механизмы толерантности и возможность использования в биоремедиации / М. К. А. Г. Чавес, Ж. Вангронсвельд, Ж. Колпаер, К. Лейваль // Микроэлементы в окружающей среде: биогеохимия, биотехнология и биоремедиация; под ред. М. Н. В. Прасада, К. С. Саджвана, Р. Найду. – Москва : ФИЗМАТЛИТ. – 2009. – С. 249-276.

363. Чарыков, А. К. Карбоновые кислоты и карбоксилатные комплексы в химическом анализе / А. К. Чарыков, Н. Н. Осипов. - Ленинград : Химия : Ленингр. отд-ние, 1991. – 234с

364. Черных, Н. А. Экотоксикологические аспекты загрязнения почв тяжелыми металлами / Н. А. Черных, Н. З. Милащенко, В. Ф. Ладонин. — Москва : Агроконсалт, 1999. — 175 с.

365. Шабанов М. В. Адсорбция Zn, Cd, Pb, Cu в почвах, подверженных техногенной активности, на примере Красноуральского промузла / М. В.

Шабанов, М. С. Маричев //Russian journal of ecosystem ecology. – 2020. – Т. 5. – №. 1. – С. 79-89.

366. Шаповалов, В. Ф. Продуктивность одновидовых и смешанных посевов многолетних трав, возделываемых в условиях радиоактивного загрязнения / В. Ф. Шаповалов, Н. М. Белоус, Г. П. Малявко, Л. П. Харкевич, [и др.]. // Кормопроизводство. – 2015. – № 5. – С. 17-21. – EDN TTZZLZ. никуда еще не вставила

367. Шашко А. В., Возделывание многокомпонентных бобово-злаковых травяных смесей на загрязненных радионуклидами торфяных почвах белорусского Полесья / А. В. Шашко, Л. Н. Шашко // Вестник Полесского государственного университета. Серия природоведческих наук. – 2015. – №. 1. – С. 31-35.

368. Шкутов Э. Н. Эволюция свойств осушенных торфяных почв Белорусского Полесья и их плодородие / Э. Н. Шкутов Л. Н. Лученок Л. Н. // Мелиорация. – 2011. – №. 1. – С. 137-147.

369. Шоу, Б. П. Механизмы детоксикации и защиты растений, подвергнутых воздействию металлов / Б. П. Шоу., М. Н. В. Прасад, В. К. Джа, Б. Б. // Микроэлементы в окружающей среде: биогеохимия, биотехнология и биоремедиация. Под ред. М. Н. В. Прасада, К. С. Саджвана, Р. Найду. – Москва: ФИЗМАТЛИТ, 2009. – С. 66-91.

370. Штангеева, И. Фиторемедиация зерновыми культурами загрязненных микроэлементами почв: роль удобрений и бактерий в биодоступности / И. Штангеева // Микроэлементы в окружающей среде: биогеохимия, биотехнология и биоремедиация: под ред. М. Н. В. Прасада, К. С. Саджвана, Р. Найду. – Москва : ФИЗМАТЛИТ, 2009. – С. 621-654.

371. Шутов, В. Н. Влияние свойств почвы на поступление ^{137}Cs и ^{90}Sr в естественные травы / В. Н. Шутов, Т. А. Бекяшева, Л. Н. Басалаева, Г. Я. Брук [и др.] // Почвоведение. – 1993. – № 8. – С. 67-72.

372. Шутов, В.Н. Зависимость констант обмена элементов щелочноземельной группы в почве от их атомного номера / В. Н. Шутов, В. Ф. Дричко, Д. К. Попов // Почвоведение. –1976. – № 10. – С. 122-125.

373. Экологические аспекты мелиорации земель юга Нечерноземья/ Под общей ред. Ю. А. Можайского, В. И. Железо. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 2003. –319 с.

374. Эколого-экономические основы и рекомендации по известкованию, адаптированные к конкретным почвенным условиям / Рос. акад. с.-х. наук. Сев.-Зап. науч. центр Рос. акад. с.-х. наук. Сев.-Зап. науч.-исслед. ин-т сел. хозва (СЗНИИСХ) [и др.]; [Выполн.: А.Н. Небольсин и др.]. – Москва ; СПб. : ЦИНАО, 2000. – 79 с.

375. Юдина, Н. В. Влияние механохимической модификации гуминовых кислот на формирование коллоидов в растворе / Н. В. Юдина, А. В. Савельева // Химия твердого топлива. – 2023. – №. 5. – С. 22-26.

376. Юдинцева, Е. В. Агрохимия радиоактивных изотопов стронция и цезия./ Е. В. Юдинцева, И. В. Гулякин. – Москва : Атомиздат. 1968. – 472 с.

377. Юдинцева, Е. В. О роли калия в доступности Cs-137 растениям / Е. В. Юдинцева, Э. М. Левина // Агрохимия. – 1982. – № 4. – С.75-81.

378. Юриков, П. И. Переход ^{137}Cs в растения из почвы при применении калийных удобрений / П. И. Юриков, Н. В. Белова, Н. И. Санжарова, Л. А. Воробьева [и др.] // Плодородие. – 2007. – № 6(39). – С. 34-36. – EDN KUCLFV.

379. Ягодин, Б. А. Агрохимия : учебник / Б. А. Ягодин, Ю. П. Жуков, В. И. Кобзаренко; под ред. Б. А. Ягодина. - Москва : Колос, 2002. - 582 с.; ISBN 5-10-003588-9

380. Ягодин, Б. А. Практикум по агрохимии : учеб. пособие по спец. "Агрохимия и почвоведение" / Б. А. Ягодин и др.; Под ред. Б. А. Ягодина. - Москва : Агропромиздат, 1987. – 511 с.

381. Якименко, В. Н. Калий в агроценозах Западной Сибири/ В. Н. Якименко. – Новосибирск: Изд-во СО РАН. – 2003.– 227 с.

382. Alloway, B. J., Jackson, A. P. The behaviour of heavy metals in sewage sludge-amended soils // Science of the Total Environment. – 1991. – V. 100. – P. 151–176.

383. Andreu, V., Gimeno, E. Total content and extractable fraction of cadmium, cobalt, copper, nickel, lead, and zinc in calcareous orchard soils // Communications in Soil Science and Plant Analysis. – 1996. – V. 27. – P. 2633–2648.

384. Atkinson H. J., Wright J. R. Chelation and the vertical movement of soil constituents// Soil Sci. – 1957. – V. 84. –N 1.

385. Aziz, K. N., Ahmed, K M., Omer, R. A., Qader, A. F. and Abdulkareem, E. I. "A review of coordination compounds: structure, stability, and biological significance" Reviews in Inorganic Chemistry (2024). https://doi.org/10.1515/revic-2024-0035

386. Bar-Yosef, B. pH-dependent Zn adsorption by soils. // Soil Science Society of America Journal. – 1979. – V. 43. – P. 1095-1099.

387. Basnakova, G., Macaskie, L.E. Accumulation on zirconium and nickel by Citrobacter sp. // Journal Chem. Technol. Biotechnol. – 1999. – V.74. – P.509.

388. Beaton, J.D., Sekhon, G.S. Potassium nutrition of wheat and other small grains // Potassium in Agriculture. – Madison, Wisc.: Amer. Soc. Agronomy. – 1985. – P. 701-752.

389. Beckwith R. S. Metal complexes in soils //Australian Journal of Agricultural Research. – 1955. – V. 6. – №. 5. – P. 685-698.

390. Benedicto A., Missana T., Fernandez A.M. Interlayer collapse affects on caessium adsorption onto illite // Environmental Science & Technology. – 2014. –V. 48. – N9. – P. 4909-4915.

391. Bert V., Macnair M.R., Delaguerie P., SaumitouLaprade P., Petit D. Zinc tolerance and accumulation in mettalicolous and non-metallicolous populations of Arabidopsis halleri (Brassicaceae) // The New Phytologist. – 2000. – V. 146. – P. 225–233.

392. Beveridge T.J., Fyfe W.S. Metal fixation by bacterial cell walls // Canadian Journal of Earth Sciences. – 1985. – V.22. – P. 1893-1898.
393. Beyer L. The chemical composition of soil organic matter in classical humic compound fractions and in bulk samples a review// Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde. – 1996. – V. 159. – Is. 6. – P. 527-539.
394. Biasioli M., Barberis R., Ajmone-Marsan F. The influence of a large city on some soil properties and metals content //Science of the Total Environment. – 2006. – V. 356. – №. 1-3. – P. 154-164.
395. Blaylock M.J. Field demonstration of phytoremediations of lead contaminated soils / Phytoremediation of contaminated soil and water / Ed. by N. Terry, G. Banuelos. – Boca Ration, FL: Lewis publishers, 2000. – Chap.1. – P. 1-12.
396. Bolt G.N., Sumner M.E., Kamphorst A. A study of the equilibria between three categories of potassium in an illitic soil // Soil Sci. Soc. Am. Proc. – 1963. – V. 27. – N 3. – P. 294-299.
397. Brouwer E., Baeyens B., Maes A., Cremers A. Caesium and rubidium ion equilibria in illite clay // Journal of Phisical Chem. – 1983. – V. 87. – P. 1213-1219.
398. Cairney J.W.G., Mehard A.A. Influences of anthropogenic pollution on mycorrhizal fungal communities // Environmental. Polltution – 1999. – V. 106. – P.169-182.
399. Ceccanti B., Calcinai M., Bonmati-Pont M. et al. Molecular size distribution of soil humic substances with ionic strength // Sci. Total Environ. – 1989. – V. 81–82. P. 471-479.
400. Choudhary M., Bailey L. D., Grant C. A., Leisle D. Effect of Zn on the concentration of Cd and Zn in plant tissue of two durum wheat lines // Canadian Journal of Plant Science. – 1995. – V. 75.– №2 – P. 445-448.
401. Cihlář Z., Vojtová L., Conte P., Nasir S., Kučerík J. Hydration and water holding properties of cross-linked lignite humic acids // Geoderma. – 2014. – V. 230. – P. 151-160.

402. Cook R. L., Langford C. H. A Biogeopolymeric View of Humic Substances with Application to Paramagnetic Metal Effects on ^{13}C NMR// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. Cambridge, 1999.
403. Cremers A., Elsen A., de Peter P., Maes A. Quantitative analyses of radiocaesium retention in soil // Nature. – 1988. – V. 335. – N 6187. – P. 247-249.
404. Crowley D.E., Wang Y.C., Reid C.P.P., Szaniszlo P.J. Mechanisms of iron acquisition from siderophores by microorganisms and plants // Plant and Soil. – 1991. – V. 130. – P. 179–198.
405. Kuffner M., Puschenreiter M., Wieshammer G., Gorfer M., & Sessitsch A. Rhizosphere bacteria affect growth and metal uptake of heavy metal accumulating willows // Plant and soil. – 2008. – V. 304. – P. 35-44.
406. Cunningham R. K. Cation anion relationships in crop nutrition: III. Relationships between the ratios of sum of the cations: sum of the anions and nitrogen concentrations in several plant species // The Journal of Agricultural Science. – 1964. – V. 63. – P.109-111.
407. Dijkstra F.A., Geibe C., Holmstrom S., Lundstrom U.S., van Breemen N. The effect of organic acids on base cation leaching from the forest floor under six North American tree species // European Journal of Soil Science. – 2001. – V. 52. – №2 – P. 205-214.
408. Donisa C., Mocanu R., Steinnes E. Distribution of some major and minor elements between fulvic and humic acid fractions in natural soils // Geoderma. – 2003. – V. 111. – №1-2. – P. 75–84.
409. Effects of root exudates on the activation and remediation of cadmium ion in contaminated soils/ Li, Z., Li, S., Deng, N., & Mei, P. // Environmental Science and Pollution Research. – 2019 – V. 27(3) – P. 2926–2934.
410. Ellerbrock R.H., Gerke H.H., Bachmann J., Goebel M.O. Composition of organic matter fractions for explaining wettability of three forest soils // Soil Science Society of America Journal. – 2005. – V. 69. – № 1. – P. 57-66.

411. Elliott H. A., Liberati M. R., Huang C. P. Competitive adsorption of heavy metals by soils. – American Society of Agronomy, Crop Science Society of America, and Soil Science Society of America, 1986. – V. 15. – №. 3. – P. 214-219.
412. Fischer K. Removal of heavy metals from soil components and soil by natural chelating agents. Part 1: Displacement from clay minerals and peat by L-cysteine and L-penicillamine // Water, Air, and Soil Pollution. – 2002. – V. 137. – P. 267-286.
413. Fischer R. A. Wheat physiology: a review of recent developments //Crop and Pasture Science. – 2011. – V. 62. –Is. 2. – P. 95-114.
414. Flemming H.C. Sorption sites in biofilms // Water Science and Technology. – 1995. – V.32. – P.27-33.
415. Gadd G.M. Bioremedial potential of microbial mechanisms of metal mobilization and immobilization // Current opinion in biotechnology. – 2000. – V. 11. – №3 – P. 271-279.
416. Gadd G. M. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation //Microbiology. – 2010. – V. 156. – №. 3. – P. 609-643.
417. Gao S.A. Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant // Water, air, and soil pollution. – 1997. – V. 93. – P. 331-345.
418. Galicia-Andrés E. et al. Soil organic matter stabilization at molecular scale: The role of metal cations and hydrogen bonds/ E. Galicia-Andrés, Y. Escalona, C. Oostenbrink, D. Tunega, M. H. Gerzabek //Geoderma. – 2021. – V. 401. – P. 115237.
419. Garcia-Mina J. M. Stability, solubility and maximum metal binding capacity in metal–humic complexes involving humic substances extracted from peat and organic compost //Organic Geochemistry. – 2006. – V. 37. – №. 12. – P. 1960-1972.

420. Giles C.H., Smith D., Huitson A. A general treatment and classification of the solute adsorption isotherm // Journal Colloid. Interface Sci. – 1974. – V. 47. –P. 755-765.

421. Gobran G.R., Glegg S.A. A conceptual model for nutrient availability in the mineral soil-root system // Celanadian Journal of Soil Science. – 1996. –V. 76. – № 2 – P. 125-131.

422. Gussarsson M., Adalsteinsson S., Jensen P., Asp P. Cadmium and cooper interactions on the accumulation and distribution of Cd and Cu in birsh (Betula pendula Roth) seedlings // Plant and Soil. – 1995. – V. 171. – P. 185-187.

423. Gutierrez M., Fuentes H.R. Competitive adsorption of cesium, cobalt and strontium in conditioned clayey soil suspensions // J. Environ. Radioactivity. – 1991. V. 13. – P.271-282.

424. Gzyl, J. Soil protection in Central and Eastern Europe // Journal of Geochem. Exploration. – 1999. – V. 66. – P. 333–337.

425. Hamon R.E., McLaughlin M.J., Naidu R., Correll R. Long-term changes in cadmium bioavailability in soil // Environmental Science Technology. – 1998. – V. 32. – P. 3699-3703.

426. Hardiman R. T., Jacoby B. Absorption and translocation of Cd in Bush Beans (Paseolus vulgaris) // Physiologia Plantarum. – 1984. – V. 61. – P. 670-674.

427. Harter R.D., Baker D. E. Application and misapplication of the Langmuir equation to soil adsorption phenomena // Soil Sci. Soc. Am. Journal – 1977. – V. 41. – P. 1077-1088.

428. Hasegawa H., Rahman I. M. M., Rahman M. A. (ed.). Environmental remediation technologies for metal-contaminated soils. – Minato, Japan: Springer Japan, 2016.

429. Himes F. L., Barber S. A. Chelating ability of soil organic matter// Soil Sci. Soc. Amer. Proc. – 1957. – Vol. 27.

430. Hird A.B., Rimmer D.L., Livens F.R. Factors affecting the sorption and fixation of caesium in acid organic soil // European Soil Sci. – 1996. – V. 47. – P. 97-104.
431. Hird A.B., Rimmer D.L., Livens F.R. Total caesium-fixing potential of acid organic soils // J. Environ. Radioact. – 1995. – V. 26. – P. 103-118.
432. Hodgson J.F., Geering H.R., Norvell W.A. Micronutrient cation complexes in soil solution: Partition between complexed and uncomplexed forms by solved extraction. // Soil Science Society of America Journal. – 1965. – V. 29. – №6 – P. 665-669.
433. Hormann V., Fischer H. W. Estimating the distribution of radionuclides in agricultural soils–Dependence on soil parameters //Journal of environmental radioactivity. – 2013. – T. 124. – P. 278-286.
434. Iurian A. R., Phaneuf M. O., Mabit L. Mobility and bioavailability of radionuclides in soils //Radionuclides in the Environment: Influence of chemical speciation and plant uptake on radionuclide migration. – 2015. – P. 37-59.
435. Ivan Wandruska R. Humic Acid Pseudomicelles in Dilute Aqueous Solution: Fluorescence and Surface Tension Measurements// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ R. van Wandruska., R. R. Engebretson, L. M. Yates III. Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. Cambridge, 1999. – P. 782.
436. Ivanov Yu. A., Lewyckyj N., Levchuk S.E., Prister B.S., Firsakova S.K., Arhipov N.P., Arhipov A.N., Kruglov S.V., Alexakhin R.M., Sandalls J., Askbrant S. Migration of ^{137}Cs and ^{90}Sr from Chernobyl fallout in Ukrainian, Belarussian and Russian soils // J. Environ. Radioactivity. – 1997. - V. 35. – N 1. – P. 1-21.
437. Izosimova, A. Modeling the interaction between Calcium and Nickel in the soil-plant system. Landbauforschung Volkenrode FAL Agricultural Research. 2005. – P. 100.

438. Jarvis S. C., Jones L. H. P., Hopper M. J. Cadmium uptake from solution by plants and its transport shoots // Plant and Soil. – 1976. – V. 44.– P. 179-191.
439. Jastrow J. D. Soil aggregate formation and accrual of particulate and mineral-associated organic matter //Soil biology and biochemistry. – 1996. – V. 28. – №. 4-5. – P. 665-676.
440. Kawasaki T., Moritsugu M. Effect of calcium on the absorbtion and translocation of heavy metals in excised barley roots: multi-compartment transport box experiment // Plant and Soil. – 1987. – V. 100.– P. 21-34.
441. Kidd P. et al. Trace element behaviour at the root–soil interface: implications in phytoremediation //Environmental and Experimental Botany. – 2009. – V. 67. – №. 1. – P. 243-259.
442. Kleber M., Sollins P., Sutton R. A conceptual model of organo-mineral interactions in soils: self-assembly of organic molecular fragments into zonal structures on mineral surfaces // Biogeochemistry. – 2007. – V. 85. – P. 9-24.
443. Knight B., Zhao F.L., McGrath S.P., Shen Z.G. Zink and cadmium uptake by the hyperaccumulator Thlaspi caerulescens in contaminated soils and its effect on the concentration and chemical speciation of metals in soil solution // Plant and Soil. – 1997. – V. 197. – P. 71-78.
444. Lebeau T., Braud A., Jézéquel K. Performance of bioaugmentation-assisted phytoextraction applied to metal contaminated soils: a review //Environmental pollution. – 2008. – T. 153. – №. 3. – P. 497-522.
445. Ledin M. Accumulation of metals by microorganisms – processes and importance for soil systems // Earth-Science Reviews. 2000. V.51 (1-4) – P. 1-31.
446. Li T.Q., Yang X.E., He Z.L., Yang J.Y. Root morphology and Zn2+ uptake kinetics of the Zn hyperaccumulator of Sedum alfredii Hance // Journal of Integrative Plant Biology.– 2005. – V. 47.– P. 927–934.
447. Li C. H., Zuo J. L. Self-healing polymers based on coordination bonds //Advanced Materials. – 2020. – V. 32. – №. 27. – P. 1903762.

448. Lindsay, W.L. Zink in soils and plants nutrition // Advances in Agronomy. – 1972. – V.24. – P. 147-186.

449. Linehan D.J. Organic matter and trace metals in soils // Soil organic matter and biological activity. Ed. by D. Vaugham and R.E. Malcolm. – Dordrecht: Springer Netherlands, 1985. – P. 403-421.

450. Liu C., Huang P. M. Atomic Force Microscopy of pH, Ionic Strength and Cadmium Effects on Surface Features of Humic Acid// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. – Cambridge, 1999.

451. Lloyd R., Lovley D.R. Microbial detoxification of metals and radionuclides // Environ. Biotechnol. 2001. – V. 12. – P. 248-253.

452. Loaec M., Olier R., Guezennec J. G. Uptake of lead, cadmium and zinc by a novel bacterial exopolysaccharide // Water Res. – 1997. – V.31. – P. 1171-1179.

453. Lorenz S.E., Hamon R.E., McGrath S.P. Differences between soil solutions obtained from rhizosphere and non-rhizosphere soils by water displacement and soil centrifugation // Eur. J. Soil Sci. – 1994. – V. 45. – P. 431–438.

454. Manceau, A., Marcus, M. A., Tamura, N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques //Reviews in mineralogy and geochemistry. – 2002. – V. 49. – №. 1. – P. 341-428.

455. Marschner H. Mineral nutrition in higher plants. London: Academic Press. 1986. – 674 p.

456. Martell A. E., Calvin M. Chemistry of the metal chelate compounds. – LWW, 1952. – V. 74. – №. 5. – P. 403.

457. McBride M.B. Reactions controlling heavy metal solubility in soils // Adv. Soil Sci. – 1989. – V. 10. – P. 2-47.

458. McBride, M. B., Blasiak, J. J. Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil // Soil Science Society of America Journal. – 1979. – V. 43. – №. 5. – P. 866-870.

459. McLaughlin, M. J., Tiller, K. G. Naidu, R., Stevens, D. P. Review: The behavior and environmental impact of contaminants in fertilizers // Soil Research. – 1996. – V. 34. –P. 1-5.

460. Mench M. L., Fargues S. Metal uptake by iron-efficient and inefficient oats // Plant and Soil. – 1994. – V. 165. – P. 227-233.

461. Mesquita M. E., e Silva J. M. V. Preliminary study of pH effect in the application of Langmuir and Freundlich isotherms to Cu–Zn competitive adsorption // Geoderma. – 2002. – V. 106. – №. 3-4. – P. 219-234.

462. Morel J.-L. Bioavailability of trace elements to terrestrial plants // Soil ecotoxicology. Ed. by J. Tarradellas, G. Bitton, D. Rossel. Boca Raton: CRS Press. 1997. – P. 141-179.

463. Morselt A.F.W., Smiths W.T.M., Limonard T. Histochemical demonstration of heavy metal tolerance in ectomycorrhizal fungi // Plant and Soil. – 1986. – V. 96. – P. 417-420.

464. Mortvedt, J. J. Heavy metal contaminants in inorganic and organic fertilizers // Fertilizer Research. – 1996. – V.43. – P. 55–61.

465. Murphy E.M., Zachara J.M., Smith S.C., Phillips J.L., Wletsma T.W. Interaction of hydrophobic organic compounds with mineral-bound humic substances // The Sci. Total Environ. – 1994. – V. 28. – P. 1291-1299.

466. Murphy EM., Zachara J.M., Smith S.C., Phillips J.L. The sorption of humic acids to mineral surfaces and their role in contamination binding // The Sci. Total Environ. 1992. – V. 117/118. – P. 413-423.

467. Naidu R., Harter R.D. Effect of different organic ligands on Cd sorption by extractability from soils // Soil Science Society of America Journal. – 1998. – V.62. №3. – P. 644-651.

468. Nan, Z. Relations between soil properties and selected heavy metal concentrations in spring wheat (Triticum aestivum L.) grown in contaminated soils / Z..Nan, C. Zhao, J. Li, F. Chen, W. Sun //Water, Air, and Soil Pollution. – 2002. – V. 133. – P. 205-213.

469. Nicholson, F.A., Smith, S.R., Alloway, B.J., Carlton-Smith C., Chambers, B.J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales // The Sci. of the Total Environ. – 2003. – V. 311. – P. 205–219.
470. Nye P.H., Tinker P.B. Solute movement in the soil-root system. Studies in Ecology. Volume 4. Blackwell Scientific, Oxford. 1977. – P. 342.
471. Oliver, M. A. Soil and human health: A review // Europ. J. of Soil Sci. – 1997. – V. 48. – P. 573–592.
472. Olsen R.A., Joner E., Bakken L.R. Soil fungi and the fate of radiocaesium in the soil ecosystem: a discussion of possible mechanisms involved in radiocaesium accumulation in fungi, and the role of fungi as a Cs-sink in the soil // Transfer of radionuclides in natural and semi-natural environments. Ed. by G. Desmet, P. Nassimbeni, M. Belli. London-N.Y.: Elsevier Applied Science. – 1990. – P. 657-663.
473. Pandey A. K., Pandey S. D., Misra V. Stability constants of metal–humic acid complexes and its role in environmental detoxification //Ecotoxicology and environmental safety. – 2000. – V. 47. – №. 2. – P. 195-200.
474. Peris M., Recatalá L., Micó C., Sánchez R., Sánchez J. Increasing the knowledge of heavy metal contents and sources in agricultural soils of the european mediterranean region // Water Air Soil Pollution. – 2008. – V. 192. – P. 25–37.
475. Piccolo A. New insights on the conformational structure of humic substances as revealed by size exclusion chromatography //The role of humic substances in the ecosystems and environmental protection, 8th Meeting IHSS, Poland. – 1997. – P. 19-34.
476. Prasad R., Shivay Y. S., Mandi S. Phytosiderophores and absorption of iron and other cations by plants //Cation Transporters in Plants. – Academic Press, 2022. – P. 385-399.
477. Prusty B. A. K., Azeez P. A. Humus: The natural organic matter in the soil system //J. Agril. Res. & Dev. – 2005. – V. 1. – P. 1-12.

478. Rascio N., Navari-Izzo F. Heavy metal hyperaccumulating plants: how and why do they do it? And what makes them so interesting? //Plant science. – 2011. – V. 180. – №. 2. – P. 169-181.
479. Robinson B.H. Cadmium adsorption by rhizobacteria: implications for New Zealand pastureland // Agric. Ecosyst. Environ. –2001. –V. 87. –P. 315-321.
480. Rotting T.S., Cama J., Ayora C., Cortina J.-L., de Pablo J. Use of caustic magnesia to remove cadmium, nickel, and cobalt from water in passive treatment systems: column experiments // Environmental science & technology – 2006. –V. 40. – №20 – P. 6438-6443.
481. Salt D. E., Blaylock M., Kumar P. B. A. N., Dushenkov V., Ensley B. D., Chet L., Raskin L. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants // Biogeochemistry. – 1995. – V.13. – P. 468-474.
482. Sawhney B.L. Selective sorption and fixation of cations by clay minerals: a review // Clays and Clay Miner. – 1972. – V. 20. – P. 93-100.
483. Schulten, H.-R. The three-dimensional structure of humic substances and soil organic matter studied by computational analytical chemistry// Fresenius J. Anal. Chem. 1995. – V. 351.– P. 62-73.
484. Shand, C.A., Cheshire M.V., Smith S., Vidal M., Rauret G.J. Distribution of radiocaesium in organic soil // J. Environ. Radioact. – 1994 – V. 23. – P. 285-302.
485. Sheoran V., Sheoran A. S., Poonia P. Phytomining: a review //Minerals Engineering. – 2009. – V. 22. – №. 12. – P. 1007-1019.
486. Sheppard M.I. Radionuclide partitioning coefficients in soil and plant and their correlations // Health Phys. 1985. V.49. P. 106-111.
487. Schnitzer M. Humic substances: chemistry and reactions //Developments in soil science. – Elsevier, 1978. – V. 8. – P. 1-64.
488. Shinta Y. C., Zaman B., Sumiyati S. Citric acid and EDTA as chelating agents in phytoremediation of heavy metal in polluted soil: a review //IOP Conference

Series: Earth and Environmental Science. – IOP Publishing, 2021. – V. 896. – №.1. – P. 012023.

489. Six J., Elliott E. T., Paustian K. Soil structure and soil organic matter II. A normalized stability index and the effect of mineralogy //Soil Science Society of America Journal. – 2000. – V. 64. – №. 3. – P. 1042-1049.

490. Smolders E., Brans K., Főldi A., Merkx R. Cadmium fixation in soils measured by isotopic dilution // Soil Science Society of America Journal. – 1999. – V. 63. – P.78-85.

491. Spark, K. M.; Wells, J. D.; Johnson, B. B. The interection of a humic acid with heavy metals //Australian Journal of Soil Research. – 1997. – V. 35. – №1. – P. 89-101.

492. Sposito, G. 2008. The Chemistry of Soils. 2nd Ed. Oxford University Press, New York. – 330 p.

493. Stevenson F.L. Stability constants of Cu^{2+}, Pb^{2+} and Cd^{2+} complexes with humic acids //Soil Sci. Soc. Am. J. – 1976. – V.40. – P. 665-672/

494. Sureshkumar P., Rattan R. K., Singh A. K. Chemical forms of zinc in soils and their contribution to available pool //Journal of the Indian Society of Soil Science. – 2004. – T. 52. – №. 4. – P. 421-425.

495. Swift, R.S. Organic Matter Characterization// Methods of Soil Analysis. Part 3. Chemical Methods/ SSSA Book Series. V. 5, 1996. – P. 1011-1069.

496. Tarradellas J., Bitton G. Chemical pollutants in soil // Soil ecotoxicology. Ed. by J. Tarradellas, G. Bitton, D. Rossel. Boca Raton: CRS Press.1997. – P. 3-33.

497. Tessier A., Cambell P.G.C., Bission M. Sequential extraction procedure for the spesiation of particulate trace metals // Analytical Chemistry. – 1979. – № 51. – P. 844-851.

498. Texier A.C., Andres Y., Le Cloirec P. Selecive biosorbtion of lantanide (La, Eu, Yb) ions by Pseudomonas aeruginosa // Environ. Sci. Technol. 1999. – V. 33. – P. 489.

499. The influence of organic matter on limiting the bioavailability of heavy metals / A. Maciejewska, J. Kwiatkowska-Malina // 19th International Multidisciplinary Scientific GeoConference SGEM 2019: Conference proceedings. SOILS; FOREST ECOSYSTEMS, Albena, 30 июня – 06 2019 года. Vol. 19. – Sophia: SGEM. – 2019. – P. 515–522.

500. Tiller, K.G., Oliver, D.P., McLaughlin, M.J., Merry, R.H., Naidu, R. Managing cadmium contamination of agricultural land / Remediation of Soils Contaminated with Metals. Advances in Environmental Science Ed. by I.K. Iskandar, D.C. Adriano. – 1997. – P. 225-255.

501. Tjell J. C. et al. Prediction of cadmium concentrations in Danish soils //Characterization, Treatment and Use of Sewage Sludge: Proceedings of the Second European Symposium held in Vienna, October 21–23, 1980. – Springer Netherlands, 1981. – P. 652-664.

502. Tombácz, E. Changes of Colloidal State in Aqueous Systems of Humic Acids// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ E. Tombácz, J. A. Rice. –. Cambridge. – 1999. – P. 69-78.

503. Tombacz, E.; Regdon, I. / Humic Substances in the Global Environment and Implications on Human Health/ Ed. by N. Senesi, T.M. Miano. Elsevier Science: Amsterdam, 1994. –139.

504. Turnau K., Kottre I., Oberwinkler R. Element localization in micorrhizal roots of Pteridium aquilinum L.Kuhn collected from experimental plots treated with cadmium dust // New Phytologyst. -1993. – V. 123. – P. 313-324.

505. Uematsu S. et al. Predicting radiocaesium sorption characteristics with soil chemical properties for Japanese soils //Science of the Total Environment. – 2015. – V. 524. – P. 148-156.

506. Vamerali T. et al. Long-term phytomanagement of metal-contaminated land with field crops: Integrated remediation and biofortification //European Journal of Agronomy. – 2014. – V. 53. – P. 56-66.

507. van Wandruska R., Engebretson R. R., Yates III L. M. Humic Acid Pseudomicelles in Dilute Aqueous Solution: Fluorescence and Surface Tension Measurements// Understanding Humic Substances. Advanced Methods, Properties and Applications/ Eds E. A. Ghabbour, G. Davies. Cambridge, 1999.
508. Varadachari C., Mondal A.H., Ghosh K. The influence of crystal edges on clay-humus complexation // Soil Science. 1995. – V.159. – № 3. – P. 185-190.
509. von Lutzow M., Kogel-Knabner I., Ludvig B. et al. Stabilization mechanisms of organic matter in four temperate soils: Development and application of a conceptual model // Journal of Plant Nutrition and Soil Science. – 2008. – V. 171. – №. 1. – P. 111-124.
510. Wang, Q. R., Cui, Y. S., Liu, X. M., Dong, Y. T., & Christie, P. Soil contamination and plant uptake of heavy metals at polluted sites in China //Journal of Environmental Science and Health, Part A. – 2003. – V. 38. – №. 5. – P. 823-838.
511. Wang, Y. Available heavy metals concentrations in agricultural soils: Relationship with soil prorerties and tota; heavy metals concentrations in difficult industries / Y.Wang, Z. Zhang, Y. Li, C. Liang, H. Huang, S. Wang // Journal of Hazardous Materials. – V. 471. – 2024. – P. 134410
512. Webber, J. Trace metals in agriculture / Effect of heavy metal pollution on plants. Metals in the environment. Ed. by N.W. Lepp. Englewood: Applied Science, 1981. – V. 2. – P. 159–184.
513. Weber, J. Preface: humic substances in the environment / J. Weber, Y. Chen, E. Jamroz, T. Miano //Journal of Soils and Sediments. – 2018. – V. 18. – №. 8. – P. 2665-2667.
514. Yamamura K.,Fujimura S., et al. A statistical model for estimating the rediocesium transfer factor from soil to brown rice using the soil extengeable potassium content //Jornal of Environmental Radioactivity.-2018.-V.195.–P.114-125.

515. Zulkernain N. H., Uvarajan T., Ng C. C. Roles and significance of chelating agents for potentially toxic elements (PTEs) phytoremediation in soil: A review // Journal of environmental management. – 2023. – V. 341. – P. 117926.
516. Zhang L., Gao Y, et al. Frayed adge sites and basal plaanes: Distinct roles in caesium sorption at low and high concentrations // Journal of Hazardows Materials. – 2024.–V. 465. – P. 133445.

ПРИЛОЖЕНИЯ

Приложение 1

Воздушно-сухая масса костра безостого по укосам (т/га)

Вари-анты	K-опыт					N-опыт			
	1 укос	2 укос	3 укос	4 укос	5 укос	1 укос	2 укос	3 укос	4 укос
1.	1,60	2,44	3,47	2,21	1,89	3,21	2,53	2,04	2,31
2.	1,76	2,94	4,32	2,51	2,39	3,63	2,89	3,02	2,94
3.	2,24	2,56	5,11	2,96	3,58	4,04	3,02	4,19	3,20
4.	2,40	3,52	5,52	2,91	4,22	5,04	3,58	4,67	3,34
5.	2,24	3,14	5,60	3,63	4,45	5,39	3,99	4,42	3,03
6.	2,58	3,58	6,04	3,78	4,90	4,97	3,81	4,33	3,49
7.	2,58	3,23	6,02	3,14	4,66	5,02	3,93	4,68	3,56
8.	2,58	3,36	5,68	3,49	4,38	-	-	-	-
9.	2,86	3,30	5,70	3,86	5,43	-	-	-	-
10.	2,72	3,68	5,40	3,71	5,99	-	-	-	-
Сред-нее	2,36	3,18	5,29	3,22	4,19	4,47	3,39	3,91	3,12
σ^*	0,33	0,44	0,74	0,45	0,59	0,63	0,48	0,55	0,44
$НСР_{05}$	0,32	0,57	0,67	0,65	0,53	0,48	0,51	0,60	0,43
R^*	0,913	0,637	0,600	0,808	0,943	0,642	0,785	0,652	0,861

σ^*- стандартное отклонение, R^*- коэффициент корреляции между массой растений и дозой калийного или азотного удобрений без учета чистого контроля, корреляционная связь существенная при $R \geq 0,666$ (K-опыт, n=9), $R \geq 0,811$ (N-опыт, n=6) на уровне вероятности 0,95.

Приложение 2

Расчетные показатели содержания доступного растениям калия в почве после внесения минеральных удобрений

Варианты опыта	Вегетационный опыт				Лабораторный опыт
	Почва 1		Почва 2		Почва 2
	мг K_2O/кг почвы	ммоль(экв)K^+/кг почвы	мг K_2O/кг почвы	ммоль(экв)K^+/кг почвы	ммоль(экв)K^+/кг почвы
NP - фон	430	9,1	120	2,5	2,5
NP + K_{200}	630	13,4	320	6,8	6,8
NP + K_{250}	680	14,4	370	7,9	-*
NP + K_{300}	730	15,5	420	8,9	8,9
NP + K_{350}	780	16,5	470	10,0	-
NP + K_{400}	830	17,6	520	11,0	11,0
NP + K_{450}	880	18,7	570	-*	12,1
NP + K_{500}	929	19,7	619	13,2	13,2
NP + K_{550}	980	20,8	770	-	14,2
NP + K_{600}	1030	21,9	720	15,3	-
NP + K_{700}	1130	24,0	820	17,4	17,4
NP + K_{800}	-*	-	920	-	19,5
NP + K_{1000}	-	-	1120	-	23,8
NP + K_{2000}	-	-	2120	-	45,1

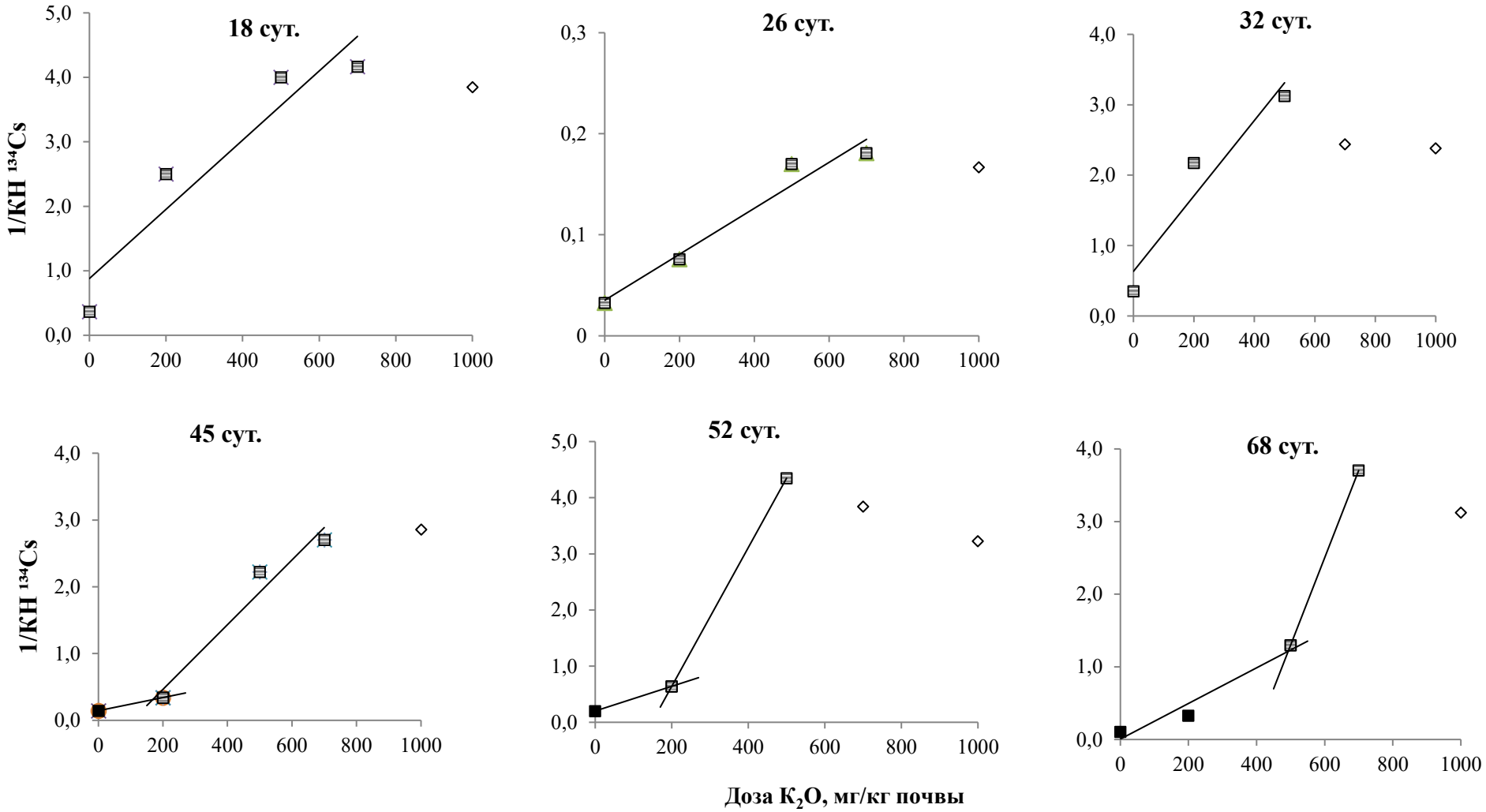
*– варианты отсутствуют в схеме конкретного опыта

Приложение 3

Динамика Ca/K отношения в торфяной низинной почве и содержание ^{134}Cs в растениях тимофеевки луговой

Доза K_2O мг/кг почвы **(D)**	Период роста тимофеевки, сутки						Среднее значение
	18	26	32	45	52	68	
Содержание ^{134}Cs в почве, n·10³ Бк/кг							
0	35,4	18,6	22,6	8,5	16,8	11,3	-
200	16,0	15,7	15,7	8,0	17,3	11,9	-
500	15,2	16,9	17,8	10,0	15,7	12,9	-
700	20,8	16,3	12,9	11,9	15,0	13,0	-
1000	23,5	20,6	17,4	12,0	16,5	13,4	-
Содержание ^{134}Cs в растениях, n·10³ Бк/кг							
0	97,0	33,4	64,2	58,9	83,4	105,7	73,8
200	6,4	13,7	7,2	23,5	25,3	36,3	18,7
500	3,8	6,6	5,7	4,5	3,6	9,9	5,7
700	5,0	5,7	5,3	4,4	3,9	3,5	4,6
1000	6,1	6,4	7,3	4,2	5,1	4,3	5,6
Вынос ^{134}Cs растениями, Бк/сосуд							
0	136,8	159,0	460,3	913,0	1467,8	1733,4	811,7
200	10,0	71,8	48,8	437,1	538,9	686,1	298,8
500	6,4	31,2	37,5	80,1	79,6	227,7	77,1
700	8,2	17,6	39,9	81,84	82,3	75,6	50,9
1000	9,3	27,5	49,8	66,4	106,1	91,6	58,4

Приложение 4 Динамика обратной величины КН ^{134}Cs в тимофеевке при увеличении концентрации калия в почве



Приложение 5

Состав раствора, профильтровавшегося через торфяную почву (лабораторный опыт)

Вариант	Доза K_2O, мг/кг почвы	Объем фильтрата, мл	pH фильтрата	H^+, $n \cdot 10^{-6}$, моль/л	Сухой остаток, мг/сосуд	Прокаленный остаток, мг/сосуд	Орган. вещество, мг/сосуд
1	0	225	5,03	9,333	0,333	0,108	0,225
2	24	320	7,07	0,085	-	-	-
3	48	110	7,02	0,095	0,290	0,070	0,220
4	72	145	6,2	0,631	0,267	0,087	0,180
5	96	440	6,63	0,234	0,352	0,088	0,264
6	120	400	7,48	0,033	0,528	0,176	0,352
7	144	355	6,96	0,110	0,525		
8	168	350	7,56	0,028	0,532	0,168	0,364
9	192	400	7,02	0,095	0,320	0,112	0,208
10	216	455	7,51	0,031	0,528	0,146	0,382
11	240	595	6,71	0,195	0,405	0,214	0,190
12	264	300	7,33	0,047	0,408	0,132	0,276
13	288	575	6,8	0,158	0,414	0,184	0,230
14	312	460	6,61	0,245	0,368	0,110	0,258
15	336	430	7,35	0,045	0,533	0,155	0,378
16	360	560	6,5	0,316	0,470	0,134	0,336
17	384	670	6,83	0,148	0,322	0,161	0,161
18	408	465	7,52	0,030	0,539	0,149	0,391
19	432	420	6,94	0,115	0,470	0,118	0,353
20	456	295	7,38	0,042	0,389	0,118	0,271
21	480	220	6,98	0,105	0,229	0,088	0,141
22	528	180	6,61	0,245	0,223	0,050	0,173
23	576	190	-	-	0,198	0,068	0,129
Доверительный интервал*		$\frac{372}{65}$	$\frac{6,84}{-}$	$\frac{0,144}{0,062}$	$\frac{0,393}{0,050}$	$\frac{0,126}{0,019}$	$\frac{0,261}{0,038}$
Min**		307		0,08	0,343	0,107	0,223
Max		437		0,21	0,443	0,145	0,299

*Доверительный интервал определен на уровне вероятности 0,95: $\bar{x} \pm t_{0.05} \cdot S_{\bar{x}}$

При вычислении доверительного интервала не использовали вариант №1 (контроль): над чертой – среднее значение по выборке, под чертой – отклонение $t_{0.05} \cdot S_{\bar{x}}$;

**Приведены минимальное и максимальное значения доверительного интервала

Среднее значение pH получено через концентрацию ионов водорода.

Приложение 6

Содержание ^{137}Cs и Cd в лизиметрических водах и коэффициенты распределения элементов в системе торфяная низинная почва-растение

№ варианта	Доза K_2O, мг/кг почвы	Cd			^{137}Cs		
		Содержание в фильтрате, мг/кг	Kd	Вынос из почвы, мг/сосуд	Активность в фильтрате, Бк/кг	Kd	Вынос из почвы, Бк/сосуд
1	0	1,819	102	0,409	67,6	2086	**15,2**
2	24	2,757	47	0,882	82,87	1701	**26,5**
3	48	1,906	199	0,210	84,15	1676	**9,3**
4	72	1,440	200	0,209	64,68	2180	**9,4**
5	96	0,857	110	0,377	62,74	2247	27,6
6	120	0,876	119	0,350	72,12	1955	28,8
7	144	0,520	227	0,185	63,56	2218	22,6
8	168	-	-	-	84,6	1667	29,6
9	192	0,303	346	0,121	57,6	2448	23,0
10	216	0,418	220	0,190	64,07	2201	29,2
11	240	0,689	101	0,410	51,45	2741	30,6
12	264	-	-		-	-	
13	288	0,296	246	0,170	52,97	2662	30,5
14	312	0,493	184	0,227	56,54	2494	26,0
15	336	-	-	-	-	-	
16	360	0,655	114	0,367	47,93	2942	26,8
17	384	0,774	80	0,519	44,15	3194	29,6
18	408	0,462	195	0,215	92,9	1518	43,2
19	432	0,461	216	0,193	70,6	1997	29,7
20	456	0,264	538	0,078		-	
21	480	0,296	644	0,065	86	1640	18,9
22	528	0,391	596	0,070	71,5	1972	12,9
23	576	-	-	-	61,64	2287	11,7
Доверительный интервал*		$\frac{0,825}{0,327}$	$\frac{236}{84}$	$\frac{0,276}{0,094}$	$\frac{66,98}{6,39}$	$\frac{2191}{213}$	$\frac{24,05}{4,20}$
Min**		0,498	152	0,182	60,59	1978	19,9
Max		1,152	320	0,370	73,37	2405	28,3

Доверительный интервал определен на уровне вероятности 0,95: $\bar{x} \pm t_{0.05} \cdot S_{\bar{x}}$

При вычислении доверительного интервала не использовали вариант №1 (контроль): над чертой – среднее значение по выборке, под чертой – отклонение $t_{0.05} \cdot S_{\bar{x}}$;

**Приведены минимальное и максимальное значения доверительного интервала.

Приложение 7

Накопление ^{137}Cs пшеницей из торфяной низинной почвы

№ варианта	Доза K_2O, мг/кг почвы	Масса (абс. сух.), г/сосуд	Активность ^{137}Cs в растениях, Бк/кг	КН ^{137}Cs	Вынос ^{137}Cs растениями, $n \cdot 10^{-3}$ Бк/сосуд
1	0	0,366	85,90	1,271	31,44
2	24	0,251	60,05	0,725	15,04
3	48	0,274	25,60	0,304	7,01
4	72	0,303	17,28	0,267	5,24
5	96	0,234	11,91	0,190	2,79
6	120	0,158	7,35	0,102	1,16
7	144	0,193	19,61	0,308	3,78
8	168	0,199	10,00	0,118	1,99
9	192	0,202	23,53	0,408	4,75
10	216	0,274	31,63	0,494	8,67
11	240	0,211	9,49	0,184	2,00
12	264	0,211	4,40	-	0,93
13	288	0,187	28,22	0,533	5,28
14	312	0,238	15,25	0,270	3,63
15	336	0,188	6,27	-	1,18
16	360	0,227	7,32	0,153	1,66
17	384	0,193	4,66	0,106	0,90
18	408	0,14	4,73	0,051	0,66
19	432		0,60	0,008	-
20	456	0,283	4,35	-	1,23
21	480	0,263	2,40	0,028	0,63
22	528	0,238	2,85	0,040	0,68
23	576	0,27	-	-	-
Доверительный интервал*		0,232 0,023	17,43 9,08	0,293 0,147	4,79 3,20
Min**		0,209	8,35	0,146	1,59
Max		0,255	26,50	0,440	7,99

Доверительный интервал определен на уровне вероятности 0,95: $\bar{x} \pm t\_0.05 \cdot S\_\bar{x}$

При вычислении доверительного интервала не использовали вариант №1 (контроль): над чертой – среднее значение по выборке, под чертой – отклонение $t_{0.05} \cdot S_{\bar{x}}$;

**Приведены минимальное и максимальное значения доверительного интервала.

Приложение 8

Физико-химические свойства торфяных низинных почв [202]

Почвы	N, % на сухой торф	Степень разложения, %	Зольность, %	pH_{KCl}	Нг	S	ЕКО	P_2O_5		K_2O	
					ммоль(экв)/кг почвы			валовой, %	подвижный, мг/кг	валовой, %	подвижный, мг/кг
Ленинградская область	2,14	30	7,2	4,8	57,0	270	327	0,620	305	0,068	108
ОБС «Минская»	3,24	55	17,7	5,4	23,7	126	150	0,305	819	0,123	137
ОМС «Новгородская»	2,96	45	10,2	4,3	19,9	78	98	0,591	978	0,100	106
ОП «Тоома»	3,53	49	7,9	5,0	25,6	184	210	0,204	618	0,047	94

*Емкость катионного обмена твердой фазы почвы

Приложение 9

Зольный состав торфяных низинных почв, % к минеральной части [201]

Почвы	SiO_2	P_2O_5	K_2O	CaO	MgO	Fe_2O_3	Al_2O_3
Ленинградская область	29,2	1,13	0,95	33,2	4,85	3,41	6,31
ОБС «Минская»	35,9	3,07	0,8	37,1	3,58	13,3	5,5
ОМС «Новгородская»	46,2	3,18	0,5	11,9	0,50	12,7	12,5
ОП «Тоома»	13,8	2,98	0,4	41,4	3,92	6,3	3,1

Приложение 10

Показатели системы почва-растение при загрязнении нормальнозольной торфяной низинной почвы тяжелыми металлами (место отбора почвы – Ленинградская область, Литошицкое болото) [202]

Варианты	Cd_{20}	Cd_{40}	Zn_{1000}	Zn_{2000}	Cu_{100}	Cu_{200}	Ni_{150}	Ni_{300}	Доверительный интервал
Масса овса, г возд. сух./сосуд									
K_0	0,197	0,175	0,177	0,188	0,202	0,156	0,177	0,188	0,183±0,012
K_{200}	0,262	0,180	0,320	0,250	0,283	0,250	0,320	0,250	0,264±0,038
K_{400}	0,300	0,245	0,350	0,310	0,372	0,368	0,350	0,310	0,326±0,036
K_{600}	0,450	0,332	0,408	0,360	0,483	0,450	0,408	0,360	0,406±0,044
$НСР_{05}$	0,101	0,022	0,104	0,010	0,020	0,099	0,097	0,02	
Подвижный калий*, мг K_2O/кг почвы									
K_0	50	67	50	62	33	33	67	58	52,5±11,4
K_{200}	200	183	133	150	117	167	150	167	158,4±22,3
K_{400}	200	217	167	300	200	189	200	252	215,6±35,0
K_{600}	300	352	250	315	200	220	233	315	273,1±45,5
Содержание калия в растениях, %									
K_0	1,9	1,8	1,7	1,7	1,9	1,8	1,6	1,6	1,75±0,10
K_{200}	2,8	2,7	2,4	2,3	2,7	2,6	2,7	2,6	2,60±0,14
K_{400}	3,1	3	2,8	2,6	2,9	2,8	2,9	2,9	2,88±0,12
K_{600}	3,4	3,3	3,0	3,0	3,2	3,2	3,2	3,1	3,18±0,12
Подвижная форма ТМ (вытяжка ААБ), мг/кг почвы									
K_0	10,1	18,3	400,3	898,3	6,7	12,5	15,9	45,0	-
K_{200}	10,3	24,3	406,8	892,5	7,0	12,8	16,9	45,3	-
K_{400}	10,3	24,5	410,7	901,1	9,0	14,1	17,4	45,9	-
K_{600}	15,7	24,7	492,4	911,2	16,9	27,3	18,4	49,9	-
Содержание ТМ в растениях, мг/кг									
K_0	13	32	625	1184	17,8	21,1	18,5	45,4	-
K_{200}	8,5	27,2	600	1007	17,7	21,1	15,5	43,9	-
K_{400}	13,8	36,3	667	1250	21,1	21,1	19,5	46,4	-
K_{600}	14,6	36,9	976	1480	24,5	27,9	22,9	49,9	-
КН тяжелых металлов (рассчитанные с учетом валового содержания ТМ в почве)									
K_0	0,650	0,800	0,625	0,592	0,178	0,106	0,123	0,151	-
K_{200}	0,425	0,680	0,600	0,504	0,177	0,106	0,103	0,146	-
K_{400}	0,690	0,908	0,667	0,625	0,211	0,106	0,130	0,155	-
K_{600}	0,730	0,923	0,977	0,740	0,245	0,140	0,153	0,166	-
КН тяжелых металлов (рассчитанные с учетом подвижного содержания ТМ в почве)									
K_0	1,29	1,71	1,56	1,32	2,66	1,69	1,16	1,01	-
K_{200}	0,83	1,12	1,47	1,13	2,53	1,65	0,92	0,97	-
K_{400}	1,34	1,48	1,62	1,39	2,34	1,50	1,12	1,01	-
K_{600}	0,93	1,49	1,98	1,62	1,45	1,02	1,24	1,00	-

Приложение 11

Биомасса овса и концентрация тяжелых металлов в растениях на торфяных низинных почвах [202]

Варианты	Почва					
	ОБС «Минская»		ОМС «Новгородская»		ОП «Тоома»	
	М*, г/сосуд	С*, мг/кг	М, г/сосуд	С, мг/кг	М, г/сосуд	С, мг/кг
Cd						
NP-фон	0,30	9,82	0,16	11,3	0,25	10,2
Фон + K_{200}	0,32	9,26	0,18	10,2	0,27	9,54
Фон + K_{400}	0,36	9,48	0,21	10,4	0,33	9,71
Фон + K_{600}	0,36	10,2	0,25	11,4	0,38	10,2
Фон + K_{800}	0,46	11,7	0,35	12,9	0,44	12,4
$НСР_{05}$	0,03	-	0,08	-	0,03	-
Zn						
NP-фон	0,26	426	0,14	624	0,20	519
Фон + K_{200}	0,28	416	0,18	595	0,22	510
Фон + K_{400}	0,30	428	0,19	607	0,26	493
Фон + K_{600}	0,30	447	0,24	624	0,27	532
Фон + K_{800}	0,34	471	0,29	673	0,31	569
$НСР_{05}$	0,03	-	0,09	-	0,07	-
Cu						
NP-фон	0,28	12,2	0,24	18,3	0,22	14,3
Фон + K_{200}	0,32	11,3	0,25	17,2	0,26	14,1
Фон + K_{400}	0,33	12,0	0,28	17,8	0,30	14,5
Фон + K_{600}	0,36	13,6	0,32	19,7	0,35	15,6
Фон + K_{800}	0,38	14,8	0,36	23,6	0,38	17,8
$НСР_{05}$	0,01	-	0,07	-	0,06	-
Ni						
NP-фон	0,263	16,8	0,225	22,1	0,211	17,4
Фон + K_{200}	0,290	15,2	0,240	19,4	0,254	16,1
Фон + K_{400}	0,312	16,1	0,252	21,2	0,285	18,7
Фон + K_{600}	0,330	17,6	0,315	23,7	0,312	20,3
Фон + K_{800}	0,375	20,7	0,345	26,5	0,354	22,6
$НСР_{05}$	0,01	-	0,04	-	0,05	-

*М – абсолютно-сухая масса овса, С – концентрация тяжелого металла в растениях

Приложение 12

Содержание тяжелых металлов и калия в подвижной форме в торфяных низинных почвах (мг/кг) [202]

Варианты	Почвы					
	ОБС «Минская»		ОМС «Новгородская»		ОП «Тоома»	
	ТМ	К	ТМ	К	ТМ	К
Cd						
NP-фон	9,72	126	11,4	107	10,4	89
Фон + $К_{200}$	10	190	11,9	168	11,9	138
Фон + $К_{400}$	11,1	255	12,8	220	12,4	203
Фон + $К_{600}$	11,4	400	13,1	385	13,2	313
Фон + $К_{800}$	11,6	485	14,7	414	14,1	385
Zn						
NP-фон	329	118	426	95	401	72
Фон + $К_{200}$	340	178	437	144	414	120
Фон + $К_{400}$	348	243	446	235	422	175
Фон + $К_{600}$	378	370	473	312	431	273
Фон + $К_{800}$	388	450	484	403	462	325
Cu						
NP-фон	11,5	127	15,2	102	12,8	84
Фон + $К_{200}$	12,2	193	15,7	165	13,4	125
Фон + $К_{400}$	12,8	240	16,2	218	14,6	165
Фон + $К_{600}$	13,6	358	17,3	335	15,8	255
Фон + $К_{800}$	15,1	485	18,9	408	16,4	378
Ni						
NP-фон	26,3	124	31,3	111	30,3	83
Фон + $К_{200}$	27,6	170	32,9	143	31,2	122
Фон + $К_{400}$	28,3	224	34,7	203	32,3	178
Фон + $К_{600}$	29,4	338	36,1	290	33,1	273
Фон + $К_{800}$	32,8	405	39,8	361	34,2	325

Приложение 13

Коэффициенты накопления тяжелых металлов овсом, выращенном на торфяных низинных почвах

Варианты	Почва					
	ОБС «Минская»		ОМС «Новгородская»		ОП «Тоома»	
	$КН_в$*	$КН_п$*	$КН_в$	$КН_п$	$КН_в$	$КН_п$
Cd						
NP-фон	0,491	1,010	0,565	0,991	0,510	0,981
Фон + $К_{200}$	0,463	0,926	0,510	0,857	0,477	0,802
Фон + $К_{400}$	0,474	0,854	0,520	0,813	0,486	0,783
Фон + $К_{600}$	0,510	0,895	0,570	0,870	0,510	0,773
Фон + $К_{800}$	0,585	1,009	0,645	0,878	0,620	0,879
Zn						
NP-фон	0,426	1,292	0,624	1,462	0,519	1,294
Фон + $К_{200}$	0,416	1,223	0,595	1,360	0,510	1,231
Фон + $К_{400}$	0,428	1,228	0,607	1,362	0,493	1,167
Фон + $К_{600}$	0,447	1,183	0,624	1,319	0,532	1,235
Фон + $К_{800}$	0,471	1,216	0,673	1,390	0,569	1,232
Cu						
NP-фон	0,122	1,061	0,183	1,204	0,143	1,117
Фон + $К_{200}$	0,113	0,926	0,172	1,096	0,141	1,052
Фон + $К_{400}$	0,120	0,938	0,178	1,099	0,145	0,993
Фон + $К_{600}$	0,136	1,000	0,197	1,139	0,156	0,987
Фон + $К_{800}$	0,148	0,980	0,236	1,249	0,178	1,085
Ni						
NP-фон	0,112	0,639	0,147	0,706	0,116	0,574
Фон + $К_{200}$	0,101	0,551	0,129	0,590	0,107	0,516
Фон + $К_{400}$	0,107	0,569	0,141	0,611	0,125	0,579
Фон + $К_{600}$	0,117	0,599	0,158	0,657	0,135	0,613
Фон + $К_{800}$	0,138	0,631	0,177	0,666	0,151	0,661

*$КН_в$ – коэффициент накопления ТМ растениями, рассчитанный как отношение содержания ТМ в растениях и валового содержания металла в почве; $КН_п$ – коэффициент накопления ТМ, рассчитанный как отношение содержания ТМ в растениях к содержанию их подвижной формы в почве.

Приложение 14

Коэффициенты накопления ($КН_в$) калия овсом из торфяных низинных почв и коэффициенты распределения (Kd) калия в торфяных низинных почвах

Варианты	Почвы					
	ОБС «Минская»		ОМС «Новгородская»		ОП «Тоома»	
	$КН_в$	Kd	$КН_в$	Kd	$КН_в$	Kd
Cd						
NP-фон	17,0	8,8	16,0	8,3	29,9	4,2
Фон + $К_{200}$	17,4	6,5	17,5	6,1	32,9	3,8
Фон + $К_{400}$	17,8	6,2	17,2	6,3	29,9	4,3
Фон + $К_{600}$	16,9	5,1	16,3	4,7	27,2	4,3
Фон + $К_{800}$	16,2	5,7	15,6	6,2	25,3	5,4
Zn						
NP-фон	15,4	9,4	14,0	9,5	25,7	5,5
Фон + $К_{200}$	16,1	7,1	15,9	7,3	29,9	4,6
Фон + $К_{400}$	15,3	6,5	15,0	5,8	26,5	5,1
Фон + $К_{600}$	14,7	5,6	15,0	6,0	23,4	5,1
Фон + $К_{800}$	14,8	6,2	14,5	6,4	22,9	6,6
Cu						
NP-фон	16,2	8,7	16	8,8	27,8	4,6
Фон + $К_{200}$	16,7	6,4	16,7	6,3	32,9	4,3
Фон + $К_{400}$	17,1	6,6	16,5	6,3	29,9	5,5
Фон + $К_{600}$	16,4	5,8	15,6	5,6	26,2	5,5
Фон + $К_{800}$	15,7	5,7	15,6	6,3	23,7	5,5
Ni						
NP-фон	17,0	8,9	15,0	8,0	27,8	4,6
Фон + $К_{200}$	17,4	7,4	16,7	7,4	29,9	4,5
Фон + $К_{400}$	17,1	7,2	16,5	6,9	29,9	5,0
Фон + $К_{600}$	16,4	6,2	15,6	6,6	23,4	5,1
Фон + $К_{800}$	16,2	7,0	15,6	7,3	22,9	6,6

Приложение 15

Коэффициент достоверности аппроксимации данных логистической функцией (R^2) при исследовании динамики роста тимофеевки луговой и динамики выноса ею ^{134}Cs из торфяной низинной почвы на разных уровнях обеспеченности почвы калием

Доза калия, мг K_2O/кг	Масса растений	Вынос ^{134}Cs
Коэффициент достоверности аппроксимации данных логистической функцией (R^2)		
0	0,980	0,926
200	0,954	0,910
500	0,990	0,855
700	0,997	0,448
1000	0,989	0,759

Приложение 16

Воздушно-сухая масса пшеницы, произрастающей на торфяной низинной и дерново-подзолистой почвах, г/100 растений [136, 138, 323]

Торфяная низинная почва											
Экспози-ция (сутки)	Варианты										
	NP-фон	$NP+K_{50}$	$NP+K_{100}$	$NP+K_{150}$	$NP+K_{200}$	$NP+K_{250}$	$NP+K_{350}$	$NP+K_{450}$	$NP+K_{550}$	$NP+K_{650}$	R (от дозы К)
10	3,4	3,7	4,5	4,5	3,7	5,1	4,8	3,7	4,4	4,0	0,177
14	6,1	6,8	9,7	7,5	8,2	9,0	9,7	9,5	9,9	9,9	0,777
19	10,6	16,3	17,7	14,6	15,1	18,7	18,6	16,0	16,7	17,5	0,477
24	14,9	22,2	27,0	25,2	22,0	30,2	28,2	22,2	25,6	26,8	0,437
28	15,3	27,8	38,9	22,2	26,4	37,7	36,6	29,1	34,8	31,5	0,425
34	24,3	44,1	44,1	37,8	40,1	51,9	52,0	52,1	44,3	37,1	0,340
39	24,3	24,3	41,7	48,3	51,7	50,2	48,5	44,7	78,7	43,2	0,700
46	30,5	50,6	54,2	58,0	53,1	71,2	72,5	64,6	59,6	71,0	0,700
55	28,0	-	-	63,1	-	72,4	83,3	62,4	79,9	-	0,761
Дерново-подзолистая почва											
	$NP+K_{20}$	$NP+K_{40}$	$NP+K_{60}$	$NP+K_{80}$	$NP+K_{100}$	$NP+K_{140}$	$NP+K_{180}$	$NP+K_{220}$	-	-	R (от дозы К)
10	1,45	1,85	1,55	1,55	1,60	1,30	1,20	1,65	-	-	-0,349
14	2,70	3,55	3,35	2,90	3,05	2,85	2,80	3,15	-	-	-0,187
19	7,85	8,05	7,95	6,65	8,15	7,10	8,60	7,85	-	-	0,136
24	18,1	15,2	19,8	17,6	21,2	16,7	16,8	20,2	-	-	0,210
29	29,4	56,2	46,0	23,0	58,2	47,3	61,8	51,5	-	-	0,462
37	69,4	72,6	70,4	71,8	83,0	84,4	66,3	71,0	-	-	0,029
47	164,2	157,5	217,0	175,6	164,2	181,0	153,0	168,7	-	-	-0,199
57	214,4	214,4	195,0	207,6	215,6	217,2	206,2	237,6	-	-	0,538
67	241,8	232,2	-	255,0	-	257,6	243,8	245,4	-	-	0,326

R - коэффициент корреляции между дозами калийного удобрения и показателями изучаемого показателя *(*корреляционная связь достоверна на уровне вероятности для торфяной низинной почвы при $R \geq /0{,}632/$, для дерново-подзолистой почвы при $R \geq /0{,}707/$

Приложение 17

Содержание калия в пшенице, произрастающей на почвах разных типов, % [136, 138, 323]

Торфяная низинная почва											
Экспози-ция (сутки)	Варианты										
	NP-фон	$NP+K_{50}$	$NP+K_{100}$	$NP+K_{150}$	$NP+K_{200}$	$NP+K_{250}$	$NP+K_{350}$	$NP+K_{450}$	$NP+K_{550}$	$NP+K_{650}$	R (от дозы К)
10	1,30	0,60	0,85	0,97	0,98	1,07	1,00	0,91	0,85	0,93	-0,131
14	0,89	0,67	0,90	0,97	0,87	0,88	0,88	1,15	1,11	0,90	0,563
19	0,73	2,33	3,10	3,85	4,00	4,05	4,05	3,95	4,10	4,40	0,728
24	0,46	1,28	3,04	2,96	3,41	3,27	3,90	1,95	4,30	4,95	0,745
28	0,59	1,14	2,87	3,00	3,75	3,80	3,60	4,20	3,60	4,75	0,813
34	0,42	1,02	1,31	2,43	2,90	2,77	2,20	2,88	3,19	3,27	0,826
39	0,40	0,72	1,25	2,06	2,10	2,54	2,60	3,18	2,51	3,16	0,871
46	0,32	0,63	1,31	1,68	2,06	2,38	2,47	2,34	2,34	2,41	0,809
55	0,32	0,56	1,00	1,30	1,30	2,21	2,11	2,36	2,22	2,62	0,916
Дерново-подзолистая почва											
	$NP+K_{20}$	$NP+K_{40}$	$NP+K_{60}$	$NP+K_{80}$	$NP+K_{100}$	$NP+K_{140}$	$NP+K_{180}$	$NP+K_{220}$	-	-	R (от дозы)
24	5,15	5,45	5,35	5,40	5,30	6,25	5,55	6,10	-	-	0,739
29	4,90	4,70	6,05	5,65	6,85	6,65	7,15	6,25	-	-	0,73
37	4,05	4,05	4,45	4,55	4,20	5,25	5,95	5,60	-	-	0,917
47	1,70	1,90	2,15	2,15	3,00	2,80	3,25	3,25	-	-	0,927
57	1,35	1,55	1,60	1,65	1,70	2,15	1,95	1,95	-	-	0,852
67	1,30	1,45	1,95	1,75	1,70	1,80	1,30	1,45	-	-	-0,146

R - коэффициент корреляции между дозами калийного удобрения и показателями изучаемого показателя *(*корреляционная связь достоверна на уровне вероятности 0,95 для торфяной низинной почвы при $R \geq /0{,}632/$, для дерново-подзолистой почвы при $R \geq /0{,}707/$ 0

Приложение 18

Содержание кадмия в растениях пшеницы, произрастающей на почвах разных типов, мг/кг [136, 138, 323]

Торфяная низинная почва											
Экспози-ция (сутки)	Варианты										
	NP-фон	$NP+K_{50}$	$NP+K_{100}$	$NP+K_{150}$	$NP+K_{200}$	$NP+K_{250}$	$NP+K_{350}$	$NP+K_{450}$	$NP+K_{550}$	$NP+K_{650}$	R (от дозы K)
10	5,28	3,13	3,16	3,97	3,34	3,33	4,49	3,67	3,94	4,06	0,035
14	4,11	4,35	2,83	4,16	3,84	4,57	4,34	4,94	4,29	4,78	0,551
19	4,35	3,88	3,55	3,58	3,57	3,18	4,09	4,96	3,76	4,22	0,305
24	2,86	3,85	3,91	3,97	3,44	3,39	3,58	4,05	4,56	4,07	0,630
28	3,83	3,89	2,85	2,71	4,07	3,55	3,97	4,58	3,98	4,83	0,647
34	2,50	3,29	3,71	3,88	3,58	3,97	4,00	4,67	4,35	4,23	0,810
39	2,72	2,84	3,22	3,35	3,03	4,19	3,98	4,44	3,58	4,36	0,792
46	2,52	3,74	3,70	4,09	4,03	4,04	4,09	4,21	4,59	4,04	0,675
55	2,34	4,02	3,70	3,77	2,60	5,55	4,51	4,14	5,17	5,44	0,705
Дерново-подзолистая почва											
	$NP+K_{20}$	$NP+K_{40}$	$NP+K_{60}$	$NP+K_{80}$	$NP+K_{100}$	$NP+K_{140}$	$NP+K_{180}$	$NP+K_{220}$	-	-	R (от дозы K)
10	6,0	-	5,5	3,5	4,0	3,5	4,1	4,0	-	-	-0,628
14	5,0	4,2	5,1	5,9	3,1	4,5	6,0	4,5	-	-	0,075
19	6,9	6,0	6,1	10,0	6,0	6,1	7,2	9,0	-	-	0,343
24	4,8	3,5	5,5	6,1	4,0	3,9	3,6	3,7	-	-	-0,47
29	4,7	5,7	5,0	3,8	3,2	5,2	5,0	5,2	-	-	0,122
37	6,6	6,8	6,9	9,8	9,6	8,0	8,1	8,6	-	-	0,445
47	4,1	4,2	4,9	3,4	4,3	5,3	5,2	5,0	-	-	0,629
57	2,5	3,5	3,7	3,4	5,0	4,7	4,2	3,4	-	-	0,392
67	2,5	2,4	2,9	2,4	2,2	3,4	3,0	2,9	-	-	0,547

Приложение 19

Содержание фосфора в растениях пшеницы, произрастающей на почвах разных типов в опыте с разными дозами калийного удобрения, % [323]

Торфяная низинная почва											
Экспози-ция (сутки)	Варианты										
	NP-фон	$NP+K_{50}$	$NP+K_{100}$	$NP+K_{150}$	$NP+K_{200}$	$NP+K_{250}$	$NP+K_{350}$	$NP+K_{450}$	$NP+K_{550}$	$NP+K_{650}$	R (от дозы К)
10	2,98	1,98	1,94	1,93	1,89	2,02	2,02	2,01	1,86	1,87	-0,492
14	2,96	2,07	2,37	1,98	1,83	1,89	1,85	1,81	1,85	1,62	-0,734
19	2,94	1,68	1,51	1,66	1,48	1,46	1,68	1,47	1,52	1,51	-0,497
24	2,73	1,76	1,55	1,37	1,59	1,40	1,48	1,89	1,59	1,61	-0,335
28	3,01	2,56	1,84	2,64	1,70	1,71	1,42	1,79	1,52	1,59	-0,732
34	2,37	1,81	1,58	1,36	1,43	1,29	0,62	1,09	1,44	1,43	-0,533
39	2,10	,70	1,38	1,31	1,09	1,16	1,09	1,44	1,26	1,52	-0,368
46	1,99	1,52	1,29	1,21	1,09	0,61	1,08	1,09	1,24	0,98	-0,539
55	2,14	1,16	1,14	1,11	1,03	1,13	0,97	0,8	0,98	1,16	-0,527
Дерново-подзолистая почва											
	$NP+K_{20}$	$NP+K_{40}$	$NP+K_{60}$	$NP+K_{80}$	$NP+K_{100}$	$NP+K_{140}$	$NP+K_{180}$	$NP+K_{220}$	-	-	R (от дозы К)
24	1,19	1,22	1,25	1,25	1,19	1,22	1,22	1,30	-	-	0,552
29	1,11	1,03	1,11	1,25	1,06	1,28	1,28	1,06	-	-	0,289
37	0,83	0,79	0,89	0,91	0,89	0,81	0,81	0,79	-	-	-0,384
47	0,51	0,53	0,53	0,55	0,61	0,53	0,55	0,63	-	-	0,665
57	0,51	0,45	0,41	0,45	0,41	0,44	0,44	0,41	-	-	-0,539
67	0,45	0,44	0,45	0,48	0,39	0,39	0,45	0,44	-	-	-0,200

Приложение 20

Содержание азота в растениях пшеницы, произрастающей на почвах разных типов, % [323]

Торфяная низинная почва											
Экспози-ция (сутки)	Варианты										
	NP-фон	$NP+K_{50}$	$NP+K_{100}$	$NP+K_{150}$	$NP+K_{200}$	$NP+K_{250}$	$NP+K_{350}$	$NP+K_{450}$	$NP+K_{550}$	$NP+K_{650}$	R (от дозы K)
10	3,38	3,43	3,39	3,44	3,59	3,22	3,33	3,44	3,17	3,10	-0,649
14	2,53	3,44	2,94	2,94	3,56	3,15	3,89	2,98	2,45	2,98	-0,106
19	3,44	2,91	3,12	3,97	2,85	2,98	2,94	2,25	3,01	3,2	-0,334
24	2,38	2,16	2,51	2,60	2,08	2,56	2,27	3,14	2,12	2,59	0,24
28	2,43	1,88	2,51	2,53	2,83	2,19	2,17	2,83	2,35	2,46	0,196
34	2,40	2,3	2,04	2,36	2,22	1,96	1,38	2,51	2,11	2,12	-0,203
39	1,69	1,91	1,93	1,99	1,50	2,06	1,75	1,95	1,88	2,03	0,309
46	1,85	2,04	1,69	2,06	1,75	2,2	1,75	2,22	1,95	1,72	-0,016
55	1,72	1,64	1,50	1,64	1,21	1,99	1,91	1,77	1,77	1,56	0,172
Дерново-подзолистая почва											
	$NP+K_{20}$	$NP+K_{40}$	$NP+K_{60}$	$NP+K_{80}$	$NP+K_{100}$	$NP+K_{140}$	$NP+K_{180}$	$NP+K_{220}$	-	-	R (от дозы K)
24	5,04	5,59	6,01	6,01	6,01	5,82	5,59	5,35	-	-	-0,025
29	5,12	3,88	5,04	4,89	5,04	5,35	4,04	3,88	-	-	-0,417
37	3,41	3,10	3,18	3,57	3,18	3,88	3,88	3,18	-	-	0,337
47	2,10	1,94	2,33	2,10	1,71	1,86	1,94	1,86	-	-	-0,491
57	1,71	1,86	1,47	1,47	1,16	1,71	1,47	1,16	-	-	-0,575
67	1,47	1,47	-	1,71	-	1,16	1,47	1,71	-	-	0,115

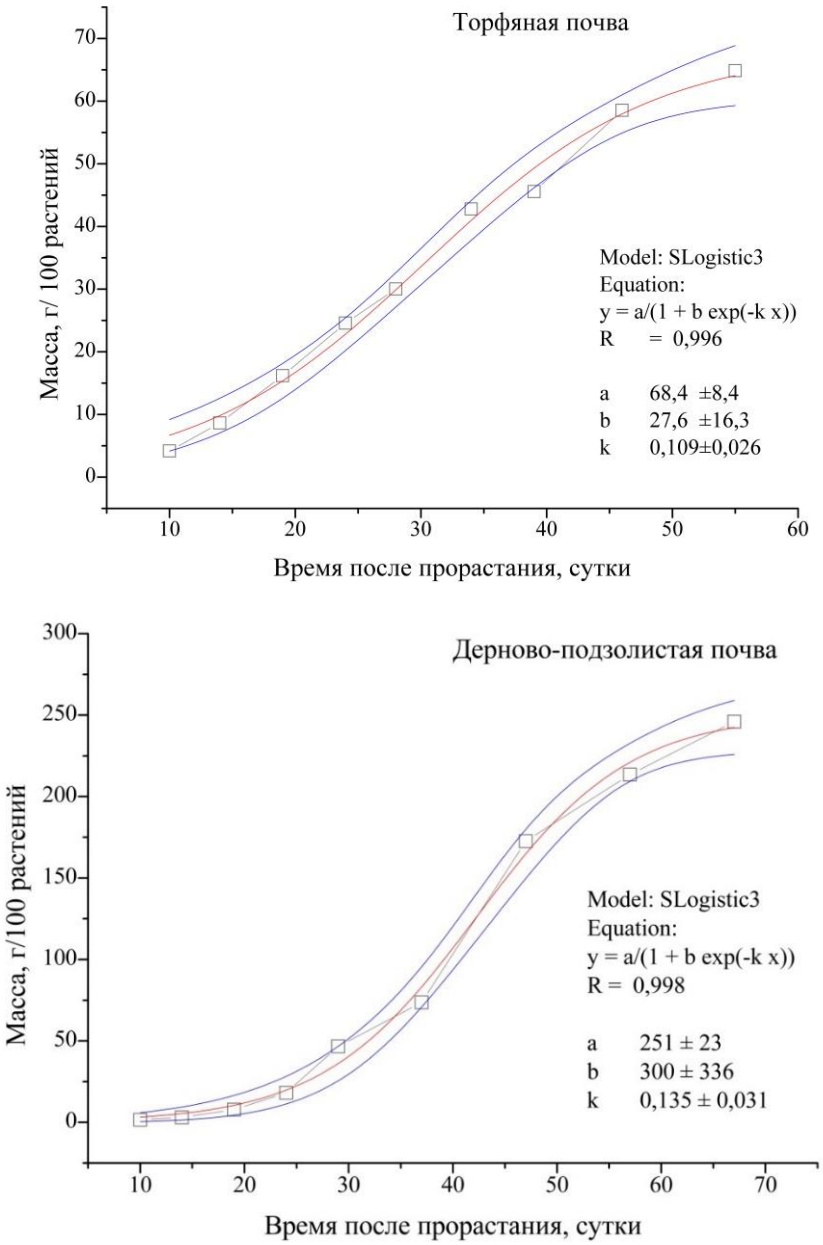
Приложение 21

Показатели среднего вынос химических элементов пшеницей, произрастающей на почвах разных типов, в опыте с разными дозами калийного удобрения

Время, сутки	Cd	K_2O	P_2O_5	N
	мкг/100 растений	г/100 растений		
Торфяная низинная почва				
10	16,0	0,040	0,085	0,140
14	36,5	0,080	0,171	0,267
19	63,0	0,577	0,266	0,493
24	93,4	0,766	0,403	0,601
28	114,8	0,990	0,564	0,722
34	166,7	0,992	0,589	0,904
39	166,0	1,017	0,610	0,853
46	233,4	1,130	0,671	1,129
55	292,1	1,252	0,701	1,178
Среднее	131,3	0,760	0,451	0,698
σ	91,8	0,443	0,228	0,359
Дерново-подзолистая почва				
10	6,4	--	-	-
14	14,5	-	-	-
19	55,3	-	-	-
24	80,1	1,012	0,224	1,033
29	223,2	2,867	0,533	2,136
37	595,2	3,499	0,619	2,521
47	787,4	4,334	0,957	3,441
57	810,8	3,719	0,939	3,197
67	682,1	3,723	1,086	3,683
Среднее	361,7	3,192	0,726	2,668
σ	329,9	1,066	0,297	0,902

Приложение 22

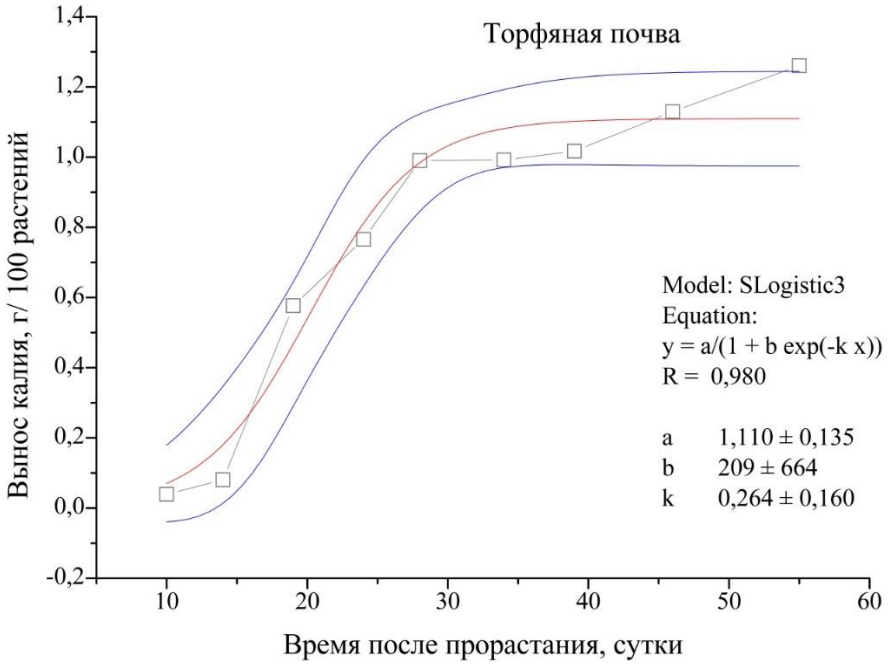
Аппроксимация динамики массы пшеницы, произрастающей на почвах разных типов, логистической функцией (средние значения по вариантам)

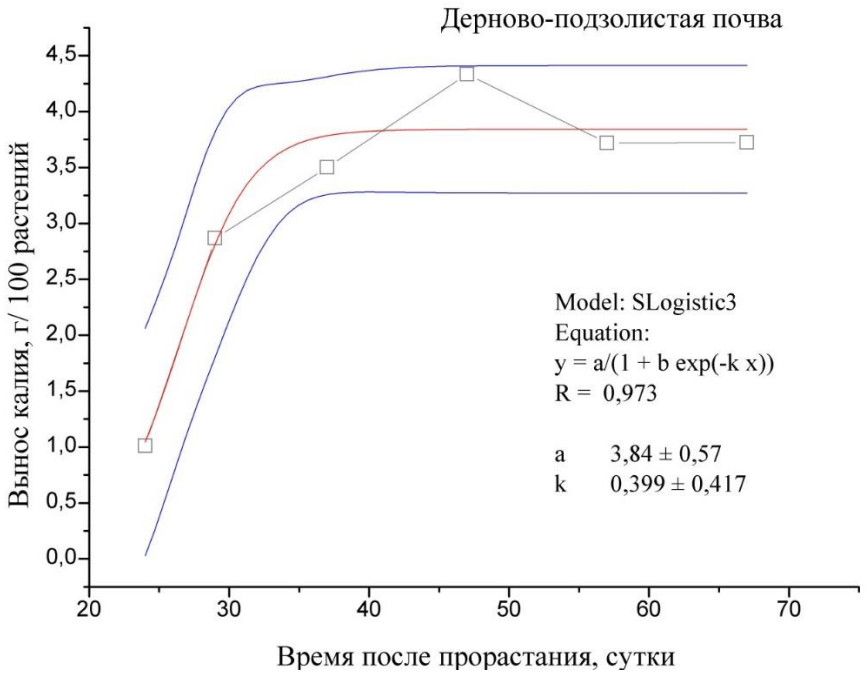


(красная черта – средние данные, синяя черта – пределы доверительного интервала)

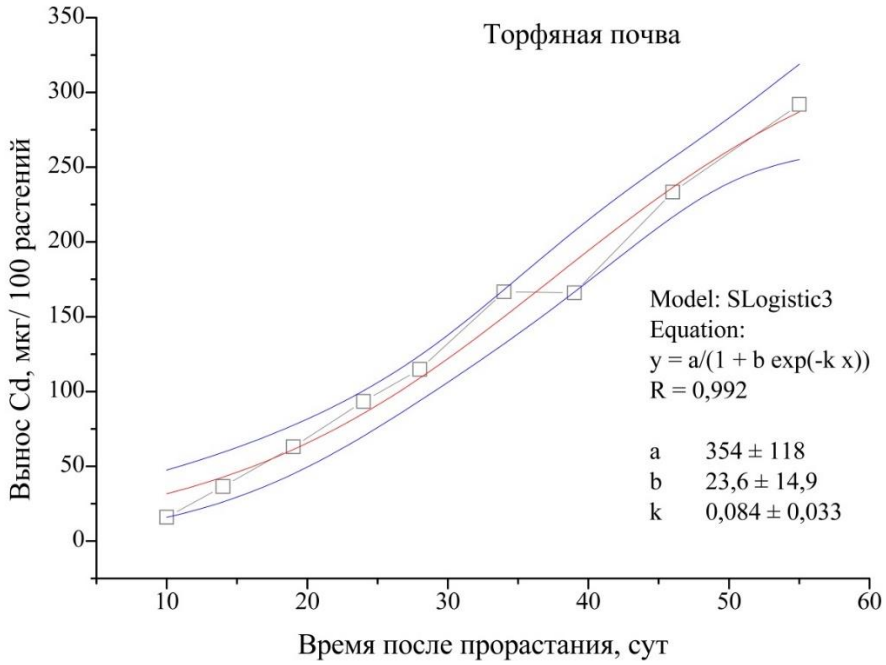
Приложение 23

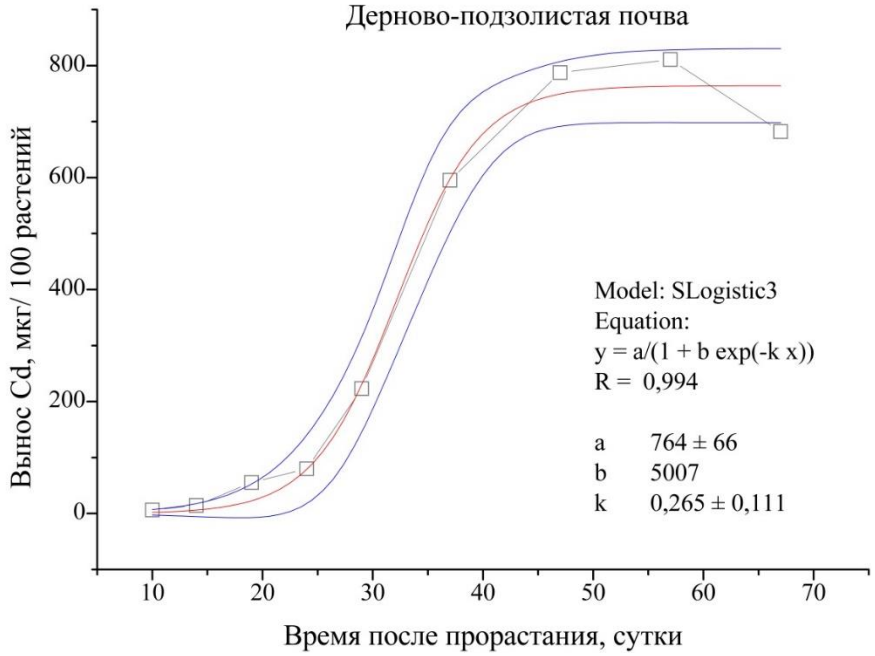
Аппроксимация динамики выноса химических элементов (K, Cd, P, N) пшеницей, произрастающей на почвах разных типов, логистической функцией (средние значения по вариантам)



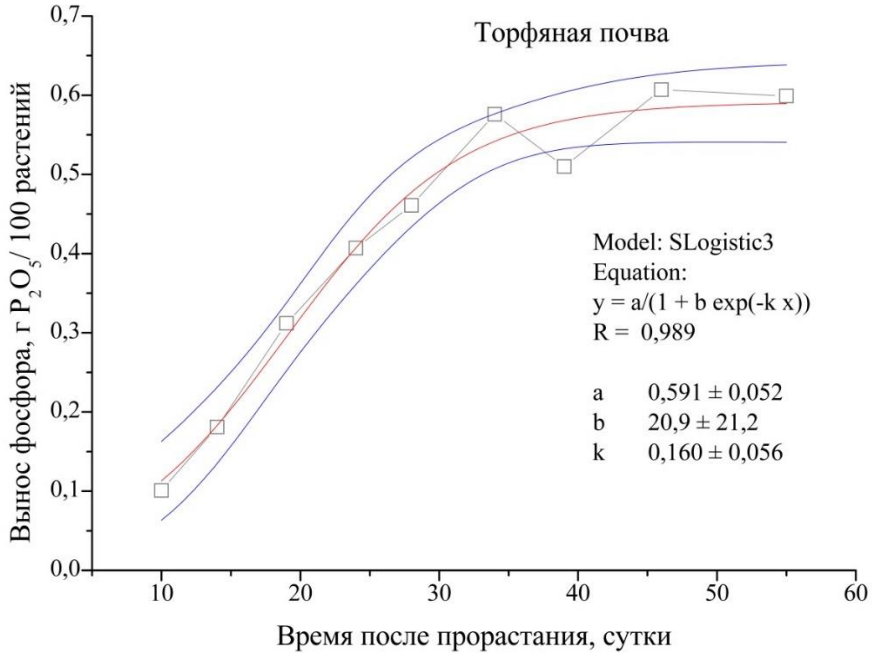


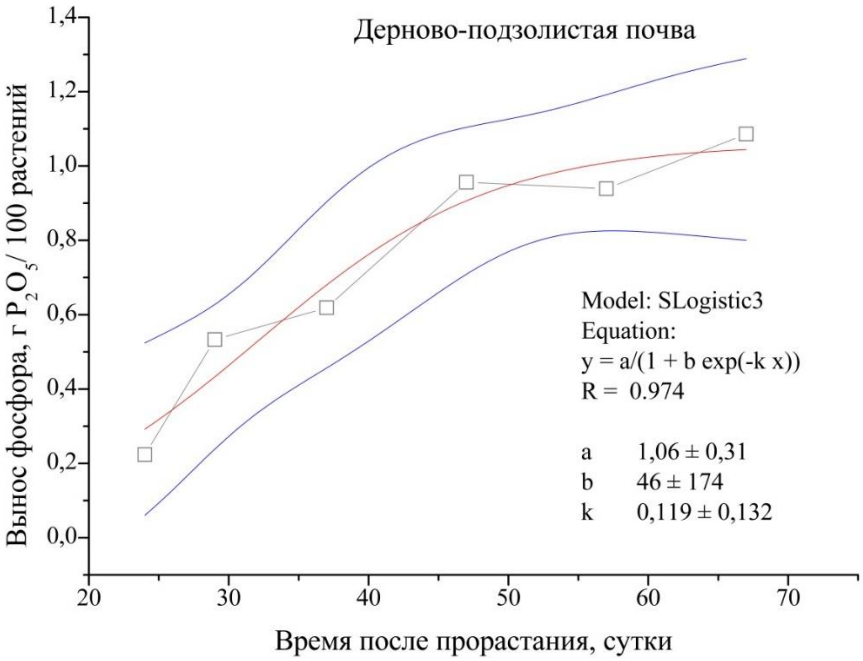
(красная черта – средние данные, синяя черта – пределы доверительного интервала)



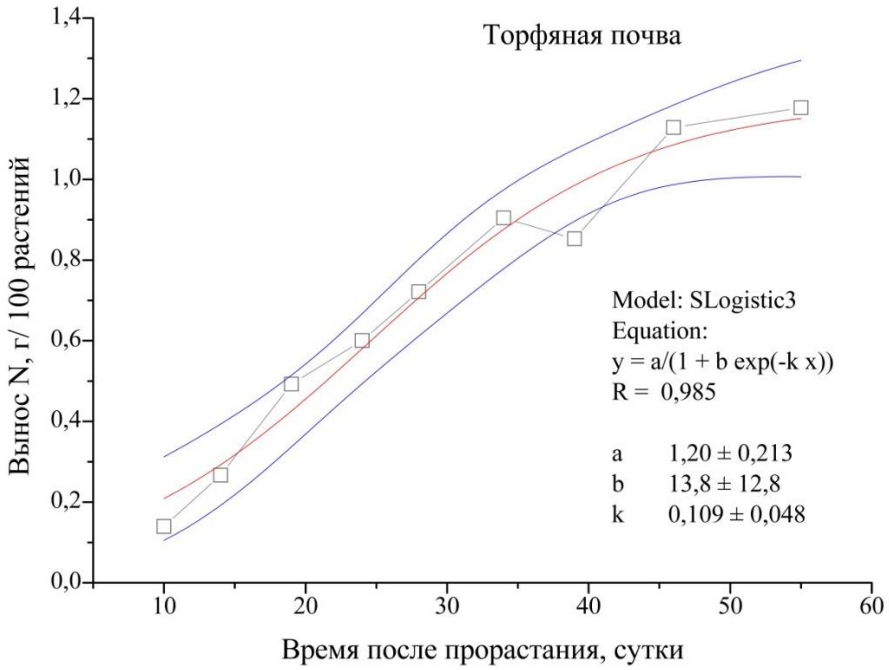


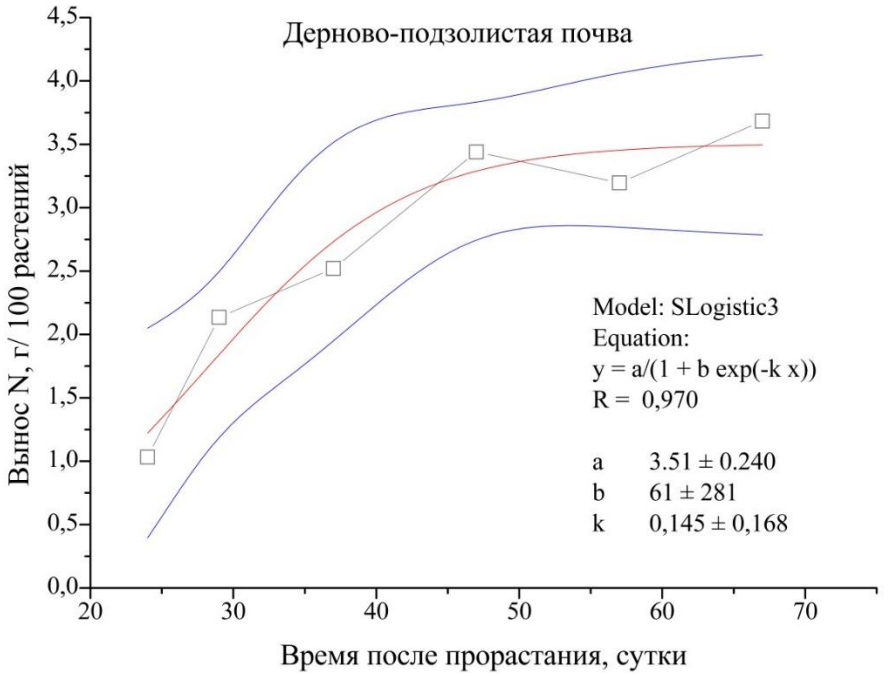
(красная черта – средние данные, синяя черта – пределы доверительного интервала)





(красная черта – средние данные, синяя черта – пределы доверительного интервала)





(красная черта – средние данные, синяя черта – пределы доверительного интервала)

Приложение 24

Коэффициенты накопления Cd пшеницей из почв разных типов

Торфяная низинная почва									
Время, сутки	10	14	19	24	28	34	39	46	55
Доза K_2O, мг/кг	КН Cd								
0	2,64	2,06	2,18	1,43	1,92	1,25	1,36	1,26	1,17
50	1,56	2,18	1,94	1,92	1,94	1,64	1,42	1,87	2,01
100	1,58	1,42	1,78	1,96	1,42	1,86	1,61	1,85	1,85
150	1,98	2,08	1,79	1,98	1,36	1,94	1,68	2,04	1,88
200	1,67	1,92	1,78	1,72	2,04	1,79	1,52	2,02	1,30
250	1,66	2,28	1,59	1,70	1,78	1,98	2,10	2,02	2,78
350	2,24	2,17	2,04	1,79	1,98	2,00	1,99	2,04	2,26
450	1,84	2,47	2,48	2,02	2,29	2,34	2,22	2,10	2,07
550	1,97	2,14	1,88	2,28	1,99	2,18	1,79	2,30	2,58
650	2,03	2,39	2,11	2,04	2,42	2,12	2,18	2,02	2,72
Среднее*	1,92 0,34	2,11 0,29	1,96 0,25	1,88 0,23	1,91 0,33	1,91 0,30	1,79 0,32	1,95 0,27	2,06 0,559
R*	0,038	0,546	0,300	0,635	0,647	0,813	0,790	0,675	0,704
Дерново-подзолистая почва									
Время, сутки	10	14	19	24	29	37	47	57	67
Доза K_2O, мг/кг	КН Cd								
20	6,0	5,0	6,9	4,8	4,7	6,6	4,1	2,5	2,5
40	-	4,2	6,0	3,5	5,7	6,8	4,2	3,5	2,4
60	5,5	5,1	6,1	5,5	5,0	6,9	4,9	3,7	2,9
80	3,5	5,9	10	6,1	3,8	9,8	3,4	3,4	2,4
100	4,0	3,1	6,0	4,0	3,2	9,6	4,3	5,0	2,2
140	3,5	4,5	6,1	3,9	5,2	8,0	5,3	4,7	3,4
180	4,1	6,0	7,2	3,6	5,0	8,0	5,2	4,2	3,0
220	4,0	4,5	9,0	3,7	5,2	8,6	5,0	3,4	2,9
Среднее*	4,37 0,98	4,79 0,94	7,16 1,53	4,39 0,97	4,73 0,82	8,04 1,24	4,55 0,66	3,80 0,80	2,71 0,40
R	-0,628	0,075	0,343	-0,470	0,122	0,433	0,629	0,392	0,547

* – над чертой – среднее значение выборки, под чертой – стандартное отклонение.

Приложение 25

Динамика вегетативной массы зерновых культур и содержания в них кадмия в условиях техногенного почвогрунта

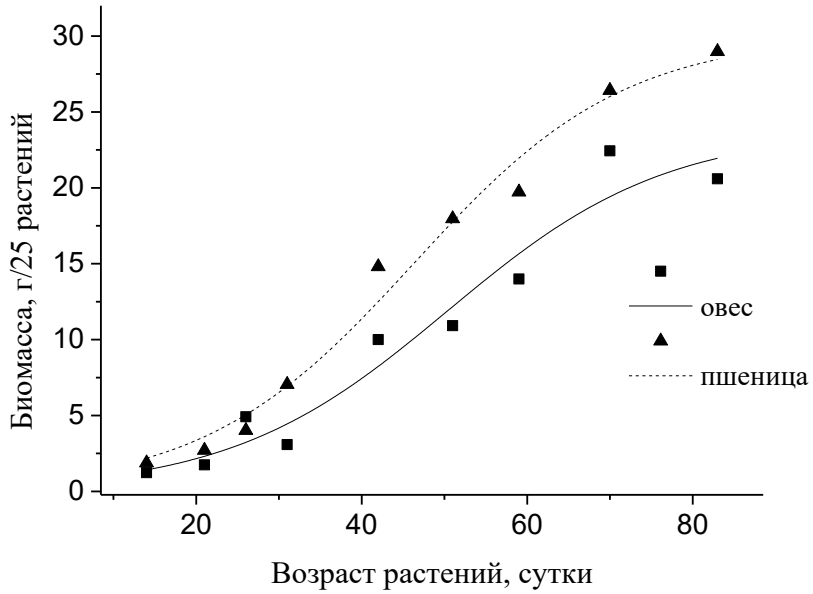


Рисунок – Динамика надземной биомассы овса и пшеницы

Таблица. Содержание Cd в злаковых культурах, выросших на техногенном почвогрунте

Время после начала всходов, сутки	Овес	Пшеница
	Концентрация Cd	
14	2,96	6,38
21	7,82	3,90
26	3,69	2,70
31	5,80	2,89
42	2,37	-
51	-	1,45
70	0,67	1,10
83	0,86	0,88
среднее	2,76±1,79	3,45±2,40