

ИЗМЕНЕНИЕ АГРОХИМИЧЕСКИХ СВОЙСТВ ДЕРНОВО-КАРБОНАТНОЙ ПОЧВЫ В УСЛОВИЯХ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Е. С. Волкова, Псковский НИИСХ

Приведены результаты исследований по влиянию тяжелых металлов на плодородие дерново-карбонатной почвы. Показано, что длительное присутствие избыточного содержания тяжелых металлов в почве вызывает деградацию гумуса из-за снижения стабильности гуминовых кислот, уменьшения содержания подвижного фосфора и обменного калия.

Ключевые слова: агрохимические показатели почвы, подвижный фосфор, обменный калий, гумус, гуминовые кислоты, последствия загрязнения, соединения тяжелых металлов, дерново-карбонатная почва.

Проблема химического загрязнения окружающей среды тяжелыми металлами (ТМ), вызванная ростом промышленного производства, встала перед мировым научным сообществом еще в первой половине прошлого столетия. За время ее изучения проведены обследования многочисленных образцов почв, материнских пород, растений, водных источников и т.д. В данных объектах определены естественные и опасные уровни содержания ТМ. Все это имеет практическую ценность, так как сделало возможным разработку санитарных требований, предъявляемых к пищевой продукции, питьевой воде и кормам для животных, а также, проведение экспертизы, конечной целью которой является выявление продукции, не соответствующей санитарным требованиям.

Изучены факторы, влияющие на поглощение металлов растениями из почвы, такие как кислотность, содержание элементов питания, органического вещества и др. Исследования свойств почв при загрязнении проводятся сравнительно недавно. В литературных источниках обсуждается влияние избытка ТМ в почве на изменение рН среды, режима питания, органического вещества, физических свойств [1-7]. Влияние загрязнения ТМ на трансформацию почвенных процессов в условиях промывного водного режима Северо-Запада вызывает научный интерес. Известно, что в почвах с нейтральной реакцией, сформированных на карбонатных отложениях, соединения металлов имеют низкие произведения растворимости, вследствие чего содержание их в почвенном растворе незначительно [8, 9]. В вышеуказанных почвах металлы-загрязнители, гипотетически, не могут оказывать негативное воздействие на плодородие.

Практическая значимость настоящей работы состоит в изучении агрохимических свойств загрязненной ТМ дерново-карбонатной почвы с целью рекультивации и разработки рациональных приемов, обеспечивающих ее безопасное использование при возделывании сельскохозяйственных культур, поскольку почвы данного типа занимают значительные площади в сельскохозяйственном производстве Северо-Запада [10].

Ущерб от загрязнения ТМ в настоящее время оценивается по урожайности и содержанию ТМ в растениях.

Цель нашей работы – изучить содержание элементов питания, состав органического вещества, кислотно-основные свойства, что позволит дать качественную и количественную оценки воздействию соединений ТМ на плодородие дерново-карбонатной почвы.

Методика. Изучение влияния минеральных и органоминеральных систем удобрения на урожайность и качество картофеля и кормовых корнеплодов, возделываемых на дерново-карбонатной почве, загрязненной ТМ, проводили в 2003-2007 гг. на базе многолетнего полевого опыта, заложенного в Печорском районе Псковской области в 1995 г. В задачи исследований первоначально не входило проведение оценки воздействия ТМ на плодородие почвы. В ходе работы были выявлены определенные тенденции в развитии почвенных процессов в зависимости от загрязнения. Поэтому, после проведения серии дополнительных анализов и расчетов были получены данные о негативном влиянии ТМ на состав органического вещества почвы и содержание основных элементов питания, которые и приводятся в данной статье.

Почва опытного участка – дерново-карбонатная легкосуглинистая, с хорошо выраженным гумусовым горизонтом комковато-глыбистой структуры, укороченным профилем (50 см), сформированным на плотном известняке («плите»).

Агрохимическая характеристика почвы опытного участка: pH_{KCl} 7,0-7,2, Нг 0,53 мг-экв/100 г, P_2O_5 и K_2O (по Мачигину), соответственно, 28,0 и 93,0 мг/100 г, $C_{орг.}$ – 1,3%.

Опыт проводили в 3-кратной повторности. Соли ТМ были внесены в год закладки опыта (1995) однократно для создания модели техногенного загрязнения почвы в количествах, соответствующих 300 мг/кг меди, 500 цинка, 100 свинца и 5 мг/кг кадмия.

Основные агрохимические показатели определяли в лаборатории отдела агрохимии Псковского НИИСХ: содержание подвижного фосфора и обменного калия – по Мачигину; рН в вытяжке KCl; гидролитическую кислотность по Каппену; содержание органического углерода – на инфракрасном анализаторе NIRSistem 4500 (калибровка прибора по образцам, в которых содержание $C_{орг.}$ определяли по методу И.В. Тюрина); состав гумуса с пирофосфатом натрия по методу М.М. Кононовой и Н.П. Бельчиковой; содержание подвижных гумусовых кислот (без предварительного декальцирования). Содержание исследуемых металлов в почве определяли в лаборатории САС «Псковская» на атомно-абсорбционном спектрофотометре «Квант-АФА» по методикам, утвержденным ЦИНАО с использованием контрольных образцов [11-13].

В ходе исследований была определена объемная масса почвы, которая использовалась для установления запасов гумуса, гуминовых кислот и элементов питания [14].

Исследования проводили по следующей схеме:

Вариант опыта						
Картофель*						
1	2	3	4	5	6	7
Контроль	НПК	НПК + ТМ	НПК + ТМ + навоз, 30 т/га	НПК + ТМ + навоз, 60 т/га	НПК + ТМ + навоз, 90 т/га	2НПК + ТМ
Кормовая свёкла**						
1	2	3	4	5	6	7
Контроль	НПК	НПК + ТМ	НПК + ТМ + навоз, 30 т/га	НПК + ТМ + навоз, 60 т/га	НПК + ТМ + навоз, 90 т/га	2НПК + ТМ

*В 1995-1999 гг. под картофель вносили аммиачную селитру, суперфосфат простой гранулированный и сульфат калия в дозах N₈₅P₆₀K₈₀.

**Под кормовую свёклу вносили аммиачную селитру, суперфосфат простой гранулированный и калийную соль в дозах N₁₂₀P₁₄₀K₁₄₀. При изучении последствий загрязнения ТМ на урожай и качество продукции, а также на плодородие почвы, в 2003-2007 гг. использовали в качестве минерального удобрения азофоску в дозах N₆₀P₆₀K₆₀ под картофель и N₁₂₀P₁₂₀K₁₂₀ под кормовую свёклу.

Математическую обработку полученных данных проводили методом дисперсионного анализа по Б.А. Доспехову с использованием программы Excel.

Результаты исследований и их обсуждение. В соответствии с «Классификацией почв по содержанию и степени загрязнения подвижных форм ТМ, мг/кг воздушно-сухой почвы в ААБ рН 4,8» [15], содержание подвижных соединений металлов в 1995 г. (Cu – 240,1 мг/кг, Zn – 363,8, Pb – 54,6, Cd – 5,27 мг/кг почвы) соответствовало очень сильному загрязнению почвы медью, цинком и кадмием и сильному загрязнению свинцом. Во время проведения исследований по влиянию последствий ТМ на свойства почвы содержание подвижных соединений меди составляло 16,0 мг/кг, цинка – 47,1, свинца – 9,9 и кадмия – 0,88 мг/кг. Полученные данные соответствовали среднему загрязнению почвы медью и слабому загрязнению почвы цинком, свинцом и кадмием.

Воздействие исследуемых факторов, которому подвергалась дерново-карбонатная почва, позволило выявить направленность почвенных процессов. Под влиянием загрязнения установлено существенное увеличение гидролитической кислотности на протяжении четырех лет после внесения солей ТМ. Это, по мнению Д.В. Ладонина (1997), является следствием вытеснения протонов из молекул органических кислот в раствор ионами ТМ (рис. 1).

м экв./100 г

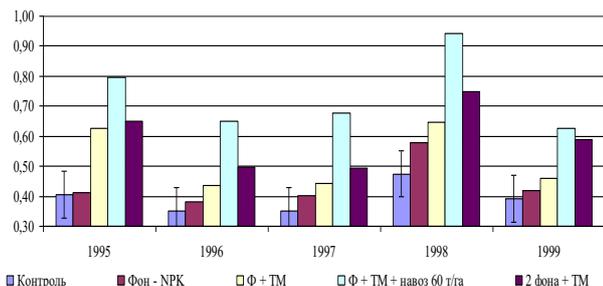


Рис. 1. Гидролитическая кислотность почвы

Критерием сохранения почвенного плодородия являются валовое содержание органического вещества, а также содержание специфических гумусовых соединений в профиле почвы [16, 17].

Содержание органического вещества (ОВ) и его запасы в профиле исследуемой почвы приведены в таблице 1. Полученные данные свидетельствуют о потере углерода органического вещества почвы в профиле под влиянием загрязнения в количестве 7,5 т/га.

Содержание органического вещества гуминовых кислот представлено в таблице 2. Аналогично, при расчете запасов углерода гуминовых кислот, установлено отрицательное влияние ТМ. Присутствие избытка ТМ в исследуемой почве привело к потерям углерода гуминовых кислот, равным 0,9 т/га.

1. Содержание и запасы органического углерода (C_{орг.}) в профиле почвы

Вариант опыта	Глубина взятия образцов, см								Запасы C _{орг.} , т/га (всего)
	0-20		20-30		30-40		40-50		
	%	т/га	%	т/га	%	т/га	%	т/га	
Абсолютный контроль	1,36	34,8	1,14	14,8	0,85	11,9	0,65	9,8	71,3
Фон – NPK	1,33	34,6	1,07	13,9	0,83	11,6	0,85	12,8	72,9
Фон + ТМ	1,34	32,4	1,09	14,2	0,72	10,1	0,58	8,7	65,4
Ф+ТМ+навоз, 30 т/га	1,74	39,7	0,97	12,3	0,86	12,0	0,71	10,7	74,7

Ф+ТМ+навоз, 60 т/га	2,29	49,0	1,45	16,7	1,13	15,8	1,12	16,8	98,3
Ф+ТМ+навоз, 90 т/га	2,37	49,3	1,52	17,0	0,86	12,0	0,66	9,9	88,3
2Ф+ТМ	1,61	40,6	1,02	13,3	0,87	12,2	0,77	11,6	77,6

2. Содержание и запасы углерода гуминовых кислот (Сгк), % к массе почвы

Вариант опыта	Глубина взятия образцов, см								Запасы, т/га (всего)
	0-20		20-30		30-40		40-50		
	%	т/га	%	т/га	%	т/га	%	т/га	

Углерод гуминовых кислот

Абсолютный контроль	0,280	7,2	0,237	3,1	0,199	2,8	0,163	2,4	15,5
Фон – NPK	0,260	6,8	0,204	2,7	0,210	2,9	0,155	2,3	14,7
Фон + ТМ	0,270	6,5	0,238	3,1	0,169	2,4	0,118	1,8	13,8
Ф+ТМ+навоз, 30 т/га	0,339	7,7	0,216	2,7	0,177	2,5	0,135	2,0	15,0
Ф+ТМ+навоз, 60 т/га	0,406	8,7	0,310	3,6	0,237	3,3	0,216	3,2	18,8
Ф+ТМ+навоз, 90 т/га	0,470	9,8	0,352	3,9	0,224	3,1	0,165	2,5	19,3
2Ф+ТМ	0,346	8,7	0,233	3,0	0,201	2,8	0,175	2,6	17,2

Подвижные гуминовые кислоты

Абсолютный контроль	0,109	2,8	0,074	1,0	0,052	0,7	0,042	0,6	5,1
Фон – NPK	0,107	2,8	0,070	0,9	0,053	0,7	0,042	0,6	5,1
Фон + ТМ	0,131	3,2	0,083	1,1	0,068	1,0	0,042	0,6	5,8
Ф+ТМ+навоз, 30 т/га	0,186	4,2	0,088	1,1	0,083	1,2	0,040	0,6	7,1
Ф+ТМ+навоз, 60 т/га	0,284	6,1	0,154	1,8	0,131	1,8	0,093	1,4	11,1
Ф+ТМ+навоз, 90 т/га	0,292	6,1	0,174	2,0	0,086	1,2	0,055	0,8	10,0
2Ф+ТМ	0,162	4,1	0,076	1,0	0,061	0,9	0,050	0,7	6,7

В то же время, определение содержания углерода подвижных гуминовых кислот (вытяжка 0,1 н. NaOH без предварительного декальцирования) показало достоверное его повышение при загрязнении ТМ в слое 30-40 см, что может свидетельствовать о деструкции гумуса в почве данного варианта (рис. 2).

В таблице 2 представлены также данные по содержанию углерода подвижных гуминовых кислот и его запасы в профиле почвы. Содержание подвижных ГК было равно 0,109 % в контрольном варианте и 0,109 % – на минеральном фоне, что составляло 38,9 % на контроле и 41,1 % при внесении NPK относительно общего содержания гуминовых кислот, определенных по методу М.М. Кононовой и Н.П. Бельчиковой.

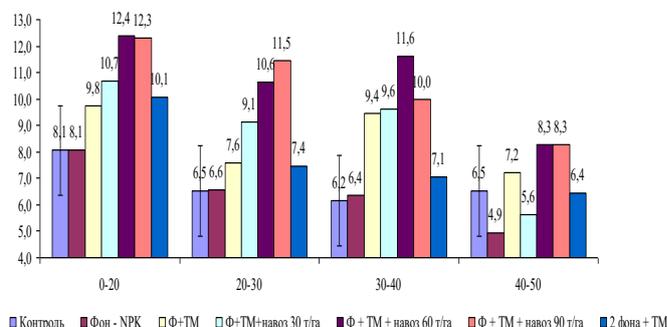


Рис. 2. Содержание подвижных гуминовых кислот, % к C_{общ}

Влияние ТМ заключалось в повышении содержания и запасов подвижных гуминовых кислот. Расчеты показали, что относительное их содержание увеличилось до 48,5 %, а запасы в профиле почвы возросли на 0,7 т/га.

Степень стабильности гуминовых кислот находилась в прямой зависимости от содержания углерода гуминовых кислот, связанных с кальцием (рис. 3, 4).

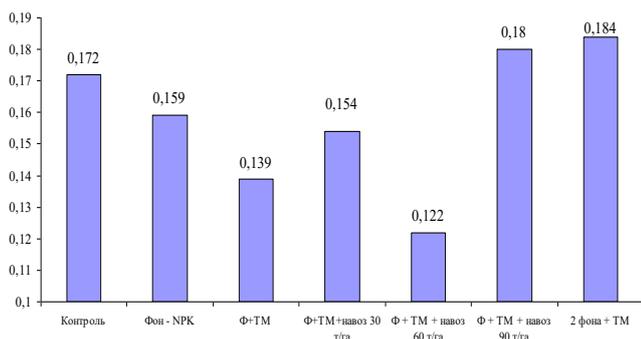


Рис. 3. Содержание углерода гуминовых кислот, связанных с кальцием, % к массе почвы

Присутствие избытка ТМ в пахотном горизонте приводило к снижению содержания ГК, связанных с кальцием, с 0,159 до 0,139% к массе почвы, что эквивалентно 480 кг/га. Степень стабильности гуминовых кислот при этом снижалась на 7,9%.

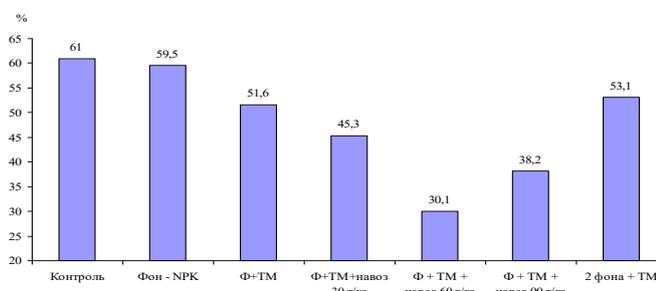


Рис. 4. Степень стабильности гуминовых кислот

Результаты определения содержания подвижного фосфора и обменного калия, и их запасы в профиле почвы представлены в таблице 3.

Содержание P_2O_5 в почве контрольного варианта было средним, согласно группировке почв по содержанию подвижного фосфора, определенного методом Мачигина. Систематическое внесение удобрений способствовало существенному повышению его запасов в почвенном профиле. Избыточное содержание ТМ, длительно присутствующих в почве, отрицательно повлияло на содержание данного элемента питания: потери его в профиле составили 63,2 кг/га.

3. Содержание и запасы подвижного фосфора в профиле почвы, мг/кг

Вариант опыта	Глубина взятия образцов, см								Запасы, кг/га (всего)
	0-20		20-30		30-40		40-50		
	мг/кг	кг/га	мг/кг	кг/га	мг/кг	кг/га	мг/кг	кг/га	
<i>Подвижный фосфор</i>									
Абсолютный контроль	25,0	64,0	17,2	22,3	14,2	19,8	11,0	16,5	122,7
Фон - NPK	64,7	168,1	20,7	26,9	15,3	21,5	16,0	24,0	240,5
Фон + ТМ	54,7	132,3	18,0	23,4	9,0	12,6	6,0	9,0	177,3
Ф+ТМ+навоз, 30 т/га	86,3	196,8	31,7	40,2	19,0	26,6	6,3	9,5	273,2
Ф+ТМ+навоз, 60 т/га	129,0	276,1	59,0	67,9	43,0	60,2	48,0	72,0	476,1
Ф+ТМ+навоз, 90 т/га	159,3	331,4	65,3	73,2	44,0	61,6	24,7	37,0	503,2
2Ф+ТМ	115,7	291,5	41,3	53,7	27,3	38,3	18,0	27,0	410,5
НСР ₀₅	6,5								
<i>Обменный калий</i>									
Абсолютный контроль	93,0	238,1	82,0	106,6	62,0	86,8	63,0	94,5	526,0
Фон - NPK	100,7	261,7	71,3	92,7	67,0	93,8	73,0	109,5	557,8
Фон + ТМ	93,0	225,1	71,7	93,2	60,0	84,0	71,7	107,5	509,7

Ф+ТМ+навоз, 30 т/га	113,0	257,6	75,7	96,1	71,7	100,3	72,0	108,0	562,1
Ф+ТМ+навоз, 60 т/га	160,7	343,8	86,0	98,9	84,0	117,6	86,7	130,0	690,3
Ф+ТМ+навоз, 90 т/га	197,3	410,5	98,0	109,8	84,0	117,6	101,7	152,5	790,3
2Ф+ТМ	130,0	327,6	96,7	125,7	80,0	112,0	77,7	116,5	681,8
НСР ₀₅	6,0								

Содержание обменного калия, согласно группировке почв по содержанию элемента, определяемого по методу Мачигина, было очень низким. Запасы обменного калия в почве, загрязненной ТМ, составили 509,7 кг/га, что на 48,0 кг/га меньше, чем в почве фонового варианта и на 16,3 кг/га меньше абсолютного контроля, где удобрения не вносили.

Отрицательное влияние соединений ТМ на содержание обменного калия заключалось, вероятно, в конкуренции за обменные позиции в почвенном поглощающем комплексе. Вытеснение обменного калия исследуемыми металлами в результате привело к его вымыванию за пределы почвенного профиля. Существенное уменьшение содержания K_2O под влиянием ТМ установлено в слоях 0-20 и 30-40 см.

Содержание K_2O и его распределение в профиле почвы, также как и подвижного фосфора, в некоторой степени зависело от применяемых систем удобрения. При внесении 30 т/га навоза существенное увеличение показателя отмечено только в слое 0-20 см; при внесении 60 и 90 т/га навоза содержание K_2O было значительно выше в сравнении с вариантом NPK+ТМ по всему профилю.

Выводы. Однократное техногенное воздействие на дерново-карбонатную почву привело к значительному повышению содержания в почве меди, цинка, свинца и кадмия. Длительное, на протяжении десяти лет, избыточное содержание ТМ в исследуемой почве вызвало снижение стабильности гуминовых кислот на 7,9%. В результате потери гумуса в профиле почвы составили 7,5 т/га, потери углерода гуминовых кислот – 0,9 т/га.

Потери подвижного фосфора из профиля исследуемой почвы равны 63,2 кг/га, обменного калия – 48,0 кг/га. Уменьшение запасов подвижного фосфора произошло, возможно, в результате образования труднорастворимых фосфатов ТМ, запасов обменного калия – вследствие вымывания элемента.

Содержание гумуса, гуминовых кислот и элементов питания повышалось в результате использования удобрений, что способствовало повышению устойчивости агроэкосистемы к загрязнению ТМ.

Литература

1. Ладонин Д.Л., Марголина С.Е. Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами // Почвоведение.- 1997.- № 7.- С. 806 – 811.
2. Пинский Д.Л. Ионнообменные процессы в почвах. – Пушкино: ОНТИ ПНИЦ РАН, 1997. – 166 с.
3. Adriano D.C. Trace elements in terrestrial environments. New York, Berlin, Heidelberg:Springer-Verlag. 2001. 868 p.
4. Buekers J., Oliver I., Smolders E., McLaughlin M. Effect of zink on nitrification in metal spired and field contaminated soils // Proceeding of the 7th Int.conf. on the biogeochemistry of trace elements. 2003. Uppsala (Sweden). V. 2. P. 222 – 223.
5. Карпухин А.И. Комплексные соединения гумусовых кислот с тяжелыми металлами // Почвоведение. – 1998. – № 9. – С. 840-847.
6. Курочкина Г.Н., Пинский Д.Л. Влияние катионов свинца на структурно-сорбционные свойства серой лесной почвы // Агрохимия. – 2004. – № 3.- С. 55-62.
7. Гапонюк Э.И., Малахов С.Г. Некоторые аспекты мониторинга качества почв при загрязнении // Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах // Труды V Всесоюзного совещания Обнинск, 12-15 января 1987 г./ Под ред. В.А. Борзилова, С.Г. Малахова.- Ленинград:- Гидрометеиздат, 1989. – С. 237-243.
8. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / Под ред. Н.Г. Зырина и Л.К. Садовниковой – М.: Изд-во МГУ, 1985.
9. Орлов Д.С. Химия почв. – М.: Изд-во МГУ, 1992. – 400 с.
10. Иванов И.А., Спасов В.П., Иванов А.И. Почвы Псковской области и их сельскохозяйственное использование. – В.Луки, 1998.
11. Методические указания по определению тяжелых металлов в пищевой продукции и кормах. – М.: ЦИНАО, 1995.
12. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах.- М.: ЦИНАО, 1995.
13. Определение группового состава гумуса// МУ по проведению исследований в длительных опытах с удобрениями (Ч. 2)// ВИУА им. Прянишникова. – М., 1983.
14. Лыков А.М., Туликов А.М. Практикум по земледелию с основами почвоведения. –

М.: Колос, 1976. – 192 с. 15. *Обухов А.И.* Методические основы разработки ПДК ТМ и классификация почв по загрязнению // Система методов изучения почвенного покрова, деградированного под влиянием химического загрязнения. – М., 1992. – С. 13-20. 16. *Гончар – Зайкин П.П., Журавлев О.С., Коновалов Н.Ю.* Управление гумусовым

режимом в структуре почвенного покрова // Сиб. вестн. с.-х. науки. – 1987. – №4. 17. *Мазур Г.А., Ермолаев Н.Н.* Зависимость состава гумуса на дерново-подзолистой почве от условий его трансформации // Пути повышения плодородия почв Нечерноземной зоны УССР. – Тез. докл. конф., Житомир, 29 сент.- 1 окт. 1987 // Харьков, 1987.

CHANGES OF AGROCHEMICAL PROPERTIES OF A SODDY-CALCAREOUS SOIL UNDER CONTAMINATION WITH HEAVY METALS

*E.S. Volkova, Pskov Research Institute of Agriculture, ul. Mira 1, Rodina, Pskov raion, Pskov oblast, 180559 Russia
e-mail: pniish@ellink.ru, echepurkina@gmail.com*

The effect of heavy metals on the fertility of soddy-calcareous soil has been studied. It has been shown that the long-term presence of excessive amounts of heavy metals in the soil causes the destruction of humus due to the decrease in stability of humic acids and the reduction in the content of available phosphorus and exchangeable potassium.

Keywords: agrochemical properties of soil, available phosphorus, exchangeable potassium, humus, humic acids, pollution implications, heavy metals, soddy-calcareous soil.