

ВЛИЯНИЕ КРЕМНИЙСОДЕРЖАЩИХ ПОРОД НА СОДЕРЖАНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ

Козлов А.В.¹, Трушкова М.А.¹

¹ФГБОУ ВО «Нижегородский государственный педагогический университет имени Козьмы Минина», Нижний Новгород, e-mail: a.v.kozlov_ecology@mail.ru

В условиях полевого опыта, заложенного на дерново-подзолистой легкосуглинистой почве, изучено влияние высоких доз диатомита, цеолита и бентонитовой глины на содержание подвижных соединений цинка, кадмия, свинца и меди. Установлено, что уже в первый год после внесения в почву высококремнистых пород содержание подвижных форм тяжелых металлов в ней существенно снижается. Так, на вариантах с применением первой дозы диатомита (3 т/га) снижение содержания в почве подвижных форм тяжелых металлов было также существенным и составило 45% по цинку, 28% по кадмию, 13% по свинцу и 64% по меди. В отношении первой дозы цеолита данные изменения составили 21, 12, 9 и 1% соответственно, последняя из которых (содержание подвижной меди) оказалась математически несущественной. В отношении же первой дозы бентонитовой глины таковые изменения составили 28, 16, 7 и 41% соответственно, предпоследняя из которых (содержание подвижного свинца) также была недостоверной. Выявлен эффект влияния кратности повышения дозы всех пород и установлена сильная обратная корреляция между содержанием подвижных форм тяжелых металлов в почве и значением ее обменной кислотности в зависимости от количества внесенного кремнийсодержащего материала.

Ключевые слова: подвижные формы тяжелых металлов, диатомит, цеолит, бентонитовая глина, обменная кислотность почвы, дерново-подзолистая почва.

INFLUENCE OF SILICEOUS BREEDS ON CONTENT OF MOBILE CONNECTIONS HEAVY METALS IN THE CESPITOSE-PODSOLIC SOIL

Kozlov A.V.¹, Trushkova M.A.¹

Minin Nizhny Novgorod State Pedagogical University, Nizhny Novgorod, e-mail: a.v.kozlov_ecology@mail.ru

In the conditions of the field experiment put on the cespitose-podsolic sandy loamy soil influence of high doses of diatomite, zeolite and bentonite clay on the content of mobile compounds of zinc, cadmium of lead and copper is studied. It is established, that in the first year after entering into the soil of high-siliceous breeds the maintenance of mobile forms of heavy metals in it significantly decreases. So, on options with application of the first dose of diatomite (3 t/hectare) decrease in contents in the soil of mobile forms of heavy metals was also essential and has made 45% on zinc, 28% on cadmium, 13% on lead and 64% on copper. Concerning the first dose of zeolite these changes have made 21%, 12%, 9% and 1% respectively, last of which (content of mobile copper) was mathematically insignificant. Concerning the first dose of bentonite clay those changes have made 28%, 16%, 7% and 41% respectively, penultimate of which (content of mobile lead) also was doubtful. The effect of influence of frequency rate of increase in a dose of all breeds is revealed and strong return correlation between the maintenance of mobile forms of heavy metals in the soil and value of its exchange acidity depending on amount of the brought siliceous material is established.

Keywords: mobile forms of heavy metals, diatomite, zeolite, bentonite clay, exchange acidity of the soil, cespitose-podsolic soil.

К настоящему времени многими исследованиями показано, что в агроэкосистемах большинство тяжелых металлов являются наиболее приоритетными загрязняющими веществами почвенного покрова [3; 9]. В высоких концентрациях данные экотоксиканты способны изменять пути поступления в растения большинства элементов питания, выполняющих важные биохимические функции, органически связанные с формированием устойчивости фитоценоза к неблагоприятным факторам окружающей среды [7].

Вместе с тем многими авторами в своих исследованиях, помимо высокой агрохимической ценности [1; 2; 6; 8; 10; 11; 13-15], также обосновывается детоксикационная способность высококремнистых пород в отношении подвижности тяжелых металлов в почве [2; 10]. Такая характеристика позволяет говорить не только об удобрительной ценности кремнийсодержащих материалов, но и об их способности повышать экологическую устойчивость агроэкосистем [6]. Поэтому изучение поведения их вещества в почвах различных почвенно-климатических зон и оценка защитной способности «силикатированного» почвенного покрова является актуальной в настоящее время.

Цель исследования

В связи с вышеуказанным в данной работе оценивается начало изменения содержания подвижных соединений свинца, кадмия, цинка и меди в дерново-подзолистой легкосуглинистой почве в зависимости от вида и дозы кремнийсодержащих пород, внесенных в качестве удобрительных веществ с пролонгированным эффектом действия.

Материалы и методы исследования

В сезон 2014 г. на базе картофелеводческого предприятия ООО «Элитхоз» Борского района Нижегородской области был заложен микрополевой опыт с озимой пшеницей сорта *Московская 39*, в котором испытывали влияние высоких доз различных кремнийсодержащих пород: диатомита Инзенского месторождения (Ульяновская область), цеолита Хотынецкого месторождения (Орловская область) и бентонитовой глины Зырянского месторождения (Курганская область).

Схема опыта предусматривала вариант без удобрений, учитываемый в качестве контроля, а также по три варианта с внесением в почву трех доз диатомита, цеолита и бентонитовой глины. Породы вносили однократно в летний период 2014 года в пахотный слой почвы при разбивке участка и закладке опытов в высоких дозах из расчета по 3, 6 и 12 т/га каждого вида. Агротехника выращивания культур – общепринятая для микрополевых экспериментов, все работы проводились вручную. Пшеницу убирали в фазу полной спелости зерна (август 2015 г.). Учетная площадь делянки – 1 м², расположение делянок рендомизированное, биологическая повторность в опытах – четырехкратная.

Микрополевой опыт был заложен на одном участке, сложенном дерново-подзолистой легкосуглинистой почвой, которая характеризуется низким содержанием гумуса (1,2%), среднекислой реакцией среды (4,8 ед. рН_{KCl}), а также средней обеспеченностью подвижными формами фосфора (86 мг/кг) и калия (110 мг/кг). Погодные условия 2015 года характеризовались незначительным количеством осадков, а сам год в целом был более жарким по сравнению со средними климатическими нормами региона.

Далее лабораторным испытаниям подвергалась почва гумусо-аккумулятивного слоя (А₁), отобранная с делянок после уборки озимой культуры. Образцы почв высушивали до воздушно-сухого состояния, просеивали через сито с диаметром ячеек в 1 мм и анализировали на определение обменной кислотности почвы по ГОСТ 26483-85 [4] и на определение содержания подвижных соединений кадмия, свинца, цинка и меди в ацетатно-аммонийной вытяжке (рН = 4,8) методом инверсионной вольтамперометрии на вольтамперометре-полярографе «ГА-Lab» по ПНД Ф 16.1:2.2.2.3.48-06 [12]. Все анализы проведены на базе Лабораторного комплекса «Эколого-аналитическая лаборатория мониторинга и защиты окружающей среды» Мининского университета в период 2015-2016 гг. Аналитическая повторность – трехкратная. Математическая обработка полученных данных проведена методами дисперсионного анализа и корреляции по Б.А. Доспехову [5].

Результаты исследования и их обсуждение

В целом можно сказать, что в результате проведенных исследований были намечены определенные закономерности в изменении содержания экотоксикантов в почве. При этом таковые имели одну направленность, но неодинаковую силу в отношении различных металлов и кремнийсодержащих пород разного генеза.

Таблица 1

Влияние кремнийсодержащих пород на содержание подвижных соединений цинка и кадмия в почве

№ п/п	Вариант	Содержание подвижных соединений цинка в почве, мг/кг			Содержание подвижных соединений кадмия в почве, мг/кг		
		среднее	± к контролю	± к 1 ^й дозе	среднее	± к контролю	± к 1 ^й дозе
1	Контроль	39,3	–	–	2,5	–	–
2	Диатомит-1	21,6	- 17,7	–	1,8	- 0,7	–
3	Диатомит-2	7,8	- 31,5	- 13,8	1,2	- 1,3	- 0,6
4	Диатомит-3	2,4	- 36,9	- 19,2	0,4	- 2,1	- 1,4
5	Цеолит-1	31,2	- 8,1	–	2,2	- 0,3	–
6	Цеолит-2	10,9	- 28,4	- 20,3	2,0	- 0,5	- 0,2
7	Цеолит-3	5,1	- 34,2	- 26,1	1,6	- 0,9	- 0,6
8	Бентонит-1	28,4	- 10,9	–	2,1	- 0,4	–
9	Бентонит-2	18,0	- 21,3	- 10,4	1,9	- 0,6	- 0,2
10	Бентонит-3	12,6	- 26,7	- 15,8	1,5	- 1,0	- 0,6
НСР₀₅			2,4	2,4		0,3	0,3

В частности, наибольшее снижение содержания подвижных форм экотоксикантов в почве (таблица 1 и 2) отмечалось на вариантах применения наибольшей дозы диатомовой породы (12 т/га), где содержание подвижных форм снижалось на 94% по цинку, на 84% по кадмию, на 46% по свинцу и на 80% по меди в отношении контроля. На вариантах применения аналогичной дозы цеолита данные снижения составили соответственно 87, 36,

32 и 73%, а на вариантах применения такой же дозы бентонитовой глины – 68, 40, 34 и 84% по отношению к контрольному варианту.

На вариантах с применением первой дозы диатомита (3 т/га) снижение содержания в почве подвижных форм тяжелых металлов было также существенным и составило 45% по цинку, 28% по кадмию, 13% по свинцу и 64% по меди. В отношении первой дозы цеолита данные изменения составили 21, 12, 9 и 1% соответственно, последняя из которых (содержание подвижной меди) оказалась математически несущественной. В отношении же первой дозы бентонитовой глины таковые изменения составили 28, 16, 7 и 41% соответственно, предпоследняя из которых (содержание подвижного свинца) также была недостоверной.

Таблица 2

Влияние кремнийсодержащих пород на содержание подвижных соединений свинца и меди в почве

№ п/п	Вариант	Содержание подвижных соединений свинца в почве, мг/кг			Содержание подвижных соединений меди в почве, мг/кг		
		среднее	± к контролю	± к 1 ^й дозе	среднее	± к контролю	± к 1 ^й дозе
1	Контроль	5,6	–	–	7,5	–	–
2	Диатомит-1	4,9	- 0,7	–	2,7	- 4,8	–
3	Диатомит-2	4,4	- 1,2	- 0,5	2,3	- 5,2	- 0,4
4	Диатомит-3	3,0	- 2,6	- 1,9	1,5	- 6,0	- 1,2
5	Цеолит-1	5,1	- 0,5	–	7,4	- 0,1	–
6	Цеолит-2	4,1	- 1,5	- 1,0	3,9	- 3,6	- 3,5
7	Цеолит-3	3,8	- 1,8	- 1,3	2,0	- 5,5	- 5,4
8	Бентонит-1	5,2	- 0,4	–	4,4	- 3,1	–
9	Бентонит-2	4,1	- 1,5	- 1,1	2,5	- 5,0	- 1,9
10	Бентонит-3	3,7	- 1,9	- 1,5	1,2	- 6,3	- 3,2
НСР₀₅			0,5	0,5		0,7	0,7

Необходимо отметить, что в исследовании был выявлен эффект влияния кратности повышения дозы кремнийсодержащих пород в отношении содержания подвижных соединений тяжелых металлов в почве. Так, с увеличением дозы в 2 и 4 раза (6 и 12 т/га) по отношению к первой дозе (3 т/га) содержание подвижных форм всех токсикантов также стабильно снижалось за исключением варианта с двукратным увеличением дозы цеолита и бентонита в отношении содержания подвижного кадмия в почве, и варианта с двукратным увеличением дозы диатомита в отношении содержания подвижной меди. Здесь снижение содержания подвижного кадмия и меди не зависело от двукратного увеличения дозы пород.

Ряд авторов [1; 2; 10] указывает на то, что применение кремнийсодержащих пород в качестве удобрений и мелиорантов в агрофитоценозе способствует повышению значения рН

солевой вытяжки почвы и, соответственно, снижению ее обменной кислотности. В наших исследованиях наблюдался аналогичный и довольно сильный эффект в отношении обменной кислотности дерново-подзолистой легкосуглинистой почвы (таблица 3).

Было установлено, что уже в первый год применения высоких доз диатомита, цеолита и бентонитовой глины обменная кислотность почвы переходит в разряд из среднекислой в слабокислую на вариантах с внесением в почву 6 и 12 т/га цеолита и бентонита, а также на варианте с внесением 12 т/га диатомитовой породы.

Таблица 3

Влияние кремнийсодержащих пород на обменную кислотность почвы

№ п/п	Вариант	Обменная кислотность почвы (pH _{KCl}), ед. рН			Степень кислотности почвы
		среднее	± к контролю	± к 1 ^й дозе	
1	Контроль	4,81	–	–	среднекислая
2	Диатомит-1	4,92	0,11	–	среднекислая
3	Диатомит-2	5,06	0,25	0,14	среднекислая
4	Диатомит-3	5,13	0,32	0,21	слабокислая
5	Цеолит-1	5,04	0,23	–	среднекислая
6	Цеолит-2	5,21	0,40	0,17	слабокислая
7	Цеолит-3	5,16	0,35	0,12	слабокислая
8	Бентонит-1	4,94	0,13	–	среднекислая
9	Бентонит-2	5,14	0,33	0,20	слабокислая
10	Бентонит-3	5,10	0,29	0,16	слабокислая
НСР₀₅			0,22	0,22	–

Минимальная доза диатомита и бентонитовой глины не оказали существенного эффекта в отношении рассматриваемого показателя, а максимальный эффект повышения значения pH_{KCl} почвы был отмечен на вариантах с третьей дозой диатомита (0,32 ед. рН), а также со второй дозой цеолита (0,40 ед. рН) и бентонитовой глины (0,33 ед. рН).

Однако данные изменения были выявлены только при внесении в почву самих высоких доз пород по отношению к контролю, чего не было обнаружено ни при двух-, ни при четырехкратном их увеличении по отношению к вариантам с однократной дозой. По-видимому, влияние «фона» присутствующего кремнийсодержащего вещества в почве, который, как оказалось, способствует снижению обменной кислотности почвы, в первую очередь не зависит от собственной величины. Скорее всего, данное обстоятельство изначально было вызвано очень высоким уровнем дозы самих кремнийсодержащих пород.

Многие исследования [3; 7] свидетельствуют о том, что подвижность тяжелых металлов в почве напрямую зависит ряда факторов, и в том числе от степени ее кислотности. Поэтому при прочих равных условиях содержание подвижных соединений ТМ в почвах различного генезиса, как правило, низкое при высоких значениях pH_{KCl}.

Исследования по влиянию возрастающей дозы кремнийсодержащих пород на содержание подвижных соединений цинка, кадмия, свинца и меди в почве и на величину ее обменной кислотности показали наличие корреляционной зависимости между отдельными параметрами, представленными в таблице 4. Во всех рассмотренных случаях коэффициент корреляции r был отрицательным, а связь характеризовалась как сильная, и лишь в одной зависимости (содержание подвижных форм меди – обменная кислотность на вариантах с цеолитом) она характеризовалась как умеренная.

Таблица 4

Влияние кремнийсодержащих пород на зависимость содержания подвижных соединений ТМ и величины обменной кислотности почвы

Показатели		r (s _r) (коэффициент корреляции (стандартная ошибка))			
		Zn	Cd	Pb	Cu
pH _{ксл}	диатомит	- 0,99 (0,10)	- 0,98 (0,12)	- 0,94 (0,24)	- 0,88 (0,33)
	цеолит	- 0,91 (0,30)	- 0,83 (0,39)	- 0,92 (0,28)	- 0,78 (0,44)
	бентонит	- 0,96 (0,21)	- 0,87 (0,35)	- 0,94 (0,23)	- 0,95 (0,23)

Данные закономерности подтверждают наличие обратной зависимости между содержанием подвижных соединений тяжелых металлов в почве и величиной ее обменной кислотности. Однако на основе условия ($t_{г \text{ факт.}} \geq t_{г \text{ теор.}}$) из всех рассмотренных случаев существенной оказалась зависимость только между содержанием подвижного цинка и кадмия на вариантах с внесением в почву возрастающей дозы диатомита, а также зависимость между содержанием подвижного цинка на вариантах с внесением в почву возрастающей дозы бентонитовой глины. Поскольку в случаях остальных сравниваемых пар корреляция была весьма существенной она, по-видимому, также зависела не только от величины обменной кислотности почвы.

В ряде работ В.В. Матыченкова, Б.П. Лободы, Е.В. Агафонова [1; 8; 10] и других авторов указывается, что такая тенденция может быть объяснима повышением концентрации монокремниевых кислот в почвенном растворе, высвобождаемых в большей или меньшей степени из аморфного кремнистого вещества пород при их взаимодействии с ППК и ПБК почвы. По-видимому, при насыщении подвижными силикатами почвенно-поглощающий комплекс активизирует процессы обмена и сорбции, в результате чего ионы тяжелых элементов переводятся в малоподвижное и необменное состояние. Кроме того, в исследованиях также указывается факт высокой сорбционной и ионообменной активности исходных кремнийсодержащих пород.

Выводы

Таким образом, можно констатировать, что применение кремнийсодержащих пород в условиях дерново-подзолистых почв Борского района Нижегородской области уже в первый год наблюдений способствовало снижению содержания подвижных форм тяжелых металлов в почве.

Пролонгированность действия высококремнистых материалов, рассматриваемая не только в примере их удобрительной ценности, но и детоксикационной способности, в целом позволяет говорить о гипотезе повышения устойчивости агроэкосистемы дерново-подзолистых почв Левобережья области, что и будет нами рассмотрено в последующих исследованиях в условиях звеньев зернотравяного и зернопропашного севооборотов.

Список литературы

1. Агафонов Е.В. Влияние бентонита на повышение плодородия чернозема обыкновенного / Е.В. Агафонов, М.В. Хованский // Почвоведение. – 2014. – № 5. – С. 597-601.
2. Бочарникова Е.А. Кремниевые удобрения и мелиоранты: история изучения, теория и практика применения / Е.А. Бочарникова, В.В. Матыченков, И.В. Матыченков // Агрохимия. – 2011. – № 7. – С. 84-96.
3. Водяницкий Ю.Н. Природные и техногенные соединения тяжелых металлов в почвах // Почвоведение. – 2014. – № 4. – С. 420-432.
4. ГОСТ 26483-85. Почвы. Приготовление солевой вытяжки и определение ее рН по методу ЦИНАО. – М. : Изд-во стандартов, 1986. – 6 с.
5. Доспехов Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований). – М. : ИД Альянс, 2011. – 352 с.
6. Козлов А.В. Роль и значение кремния и кремнийсодержащих веществ в агроэкосистемах / А.В. Козлов, А.Х. Куликова, Е.А. Яшин // Вестник Мининского университета. – 2015. – № 2 (10). – С. 23.
7. Копчик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. – 2014. – № 7. – С. 851-868.
8. Лобода Б.П. Влияние удобрения на основе цеолитсодержащих трепелов Хотынецкого месторождения на урожайность и качество картофеля / Б.П. Лобода, В.Р. Багдасаров, Д.Д. Фицура // Агрохимия. – 2014. – № 3. – С. 28-35.
9. Мажайский Ю.А. Агроэкология техногенно загрязненных ландшафтов / Ю.А. Мажайский, С.А. Торбатов, Н.Н. Дубенок, Ю.П. Пожогин. – Смоленск : Маджента, 2003. – 384 с.

10. Матыченков В.В. Влияние кремниевых удобрений на растения и почву / В.В. Матыченков, Е.А. Бочарникова, Я.М. Аммосова // *Агрохимия*. – 2002. – № 2. – С. 86-93.
11. Никитин С.Н. Влияние удобрений на урожайность и биоэнергетическую эффективность технологий возделывания сельскохозяйственных культур в севообороте / С.Н. Никитин, А.Х. Куликова, А.В. Карпов // *Вестник Ульяновской государственной сельскохозяйственной академии*. – 2015. – № 4 (32). – С. 45-51.
12. ПНД Ф 16.1:2:2.2:3.48-06. Методика выполнения измерений массовой концентрации цинка, кадмия, свинца, меди, марганца, мышьяка и ртути в почвах, тепличных грунтах, сапропелях, илах, донных отложениях, твердых отходах методом инверсионной вольтамперометрии на анализаторах типа ТА. – Томск : ООО «НПП «Томьаналит», 2006. – 44 с.
13. Самсонова Н.Е. Эффективность природного высококремнистого цеолита при выращивании кукурузы в условиях западной части Центрального Нечерноземья / Н.Е. Самсонова, Ю.В. Козлов, М.В. Капустина, И.И. Денисова, Н.А. Антонова, И.А. Шупинская // *Агрохимия*. – 2016. – № 3. – С. 23-31.
14. Шеуджен А.Х. Влияние цеолитов на агрохимические показатели плодородия лугово-черноземной почвы и урожайность риса / А.Х. Шеуджен, А.К. Шхапацев, Т.Ф. Бочко // *Агрохимия*. – 2002. – № 8. – С. 14-20.
15. Pirzad A. Zeolite use efficiency variation under water deficit stress in grass pea and lentil / A. Pirzad, S. Mohammadzadeh // *Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Биология*. – 2016. – Т. 9. – № 3. – С. 291-303.