На правах рукописи

ЛАВРИЩЕВ АНТОН ВИКТОРОВИЧ

ИЗУЧЕНИЕ ПОВЕДЕНИЯ СТАБИЛЬНОГО СТРОНЦИЯ В АГРОЭКОСИСТЕМАХ СЕВЕРО-ЗАПАДА РОССИИ

Специальность 06.01.03 - Агрофизика

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации
на соискание учёной степени
доктора сельскохозяйственных наук

Санкт-Петербург-Пушкин
2016

Работа выполнена на кафедре почвоведения и агрохимии имени Л.Н. Александровой федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Санкт-Петербургский государственный аграрный университет»

Научный консультант	**Литвинович Андрей Витальевич,** доктор сельскохозяйственных наук, профессор ФГБНУ Агрофизический научно-исследовательский институт, главный научный сотрудник
Официальные оппоненты	**Окорков Владимир Васильевич** доктор сельскохозяйственных наук, ФГБНУ «Владимирский научно-исследовательский институт сельского хозяйства» заведующий отделом агрохимии и экологии
	Матинян Наталия Никитична доктор сельскохозяйственных наук, профессор ФГБОУ ВО «Санкт-Петербургский государственный университет» профессор кафедры почвоведения и экологии почв,
	Стекольников Константин Егорович доктор сельскохозяйственных наук, ФГБОУ ВО «Воронежский государственный аграрный университет имени императора Петра I» профессор кафедры агрохимии и почвоведения
Ведущая организация	ФГБУН Научно-исследовательский центр экологической безопасности РАН

Защита диссертации состоится «___» декабря 2016 года в 15 часов 00 минут на заседании диссертационного совета Д 006.001.01 при Федеральном государственном бюджетном научном учреждении «Агрофизический научно-исследовательский институт»
по адресу: 195220, Санкт-Петербург, Гражданский проспект, д.14. Тел. +7 (812) 534-13-24, факс +7 (812) 534-19-00, e-mail: office@agrophys.ru.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке Агрофизического научно-исследовательского института и на сайте http://www.agrophys.ru, с авторефератом - на сайте http://vak.ed.gov.ru и http://www.agrophys.ru.

Автореферат разослан «___»_____ 2016 г.

Отзывы на автореферат в двух экземплярах, заверенных печатью, просим направлять по адресу:195220, Санкт-Петербург, Гражданский пр., д. 14, ФГБНУ АФИ.

Учёный секретарь
диссертационного совета Д 006.001.01
доктор биологических наук _____ Е.В. Канаш

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования

Стабильный стронций относится к элементам 3-го класса опасности (ГОСТ 17.4.1.02.83). Поступая из почвы в растения, а затем в организмы животных и человека ионы стронция замещают кальций в костной ткани, что приводит к различным заболеваниям костей и суставов.

Источниками поступления Sr в агроэкосистему являются удобрения и мелиоранты, изготавливаемые из фосфатного сырья, где Sr находится в изоморфной примеси. Это суперфосфаты: простой и двойной; фосфоритная мука; азофоска; фосфогипс, конверсионный мел и т.д.

По данным А.Ю. Шугарова (1970) за 20 лет применения простого суперфосфата в опытах в почву было внесено 62 кг/га Sr. В многолетних опытах на Долгопрудной опытной станции (60 лет) в почву с фосфорными удобрениями поступило от 13 до 319 кг/га Sr (Потатуева с соавт., 1994). Согласно А.В. Литвиновичу с соавт. (2011) в составе фосфорных удобрений и мелиорантов в условиях 50-летнего полевого опыта в почву поступило, в зависимости от варианта, от 53 до 70,9 кг/га стабильного стронция. Расчёты, проведённые Ю.И. Ермохиным (1987), показывают, что с 1 кг P_2O_5 в почву поступает 0,03-0,04 кг Sr. По данным экономико-статистического справочника «Применение удобрений… 1966-1983гг» (1986) в Северо-Западном регионе было внесено минеральных фосфорных удобрений: Ленинградская обл. – 6746,64; Новгородская – 3009,81; Псковская – 2584,11 кг/га пашни. С этим количеством в почву поступило 56, 20 и 18 кг/га стабильного Sr соответственно. Среднее содержание подвижных фосфатов на зафосфаченных почвах Псковской области составляло 419 мг/кг, а максимальное – 2850 мг/кг (Иванов, 2000). На загрязнение почв Ленинградской области в результате длительного использования высоких доз фосфорных удобрений есть указания в работе (Состояние окружающей среды…, 1995).

Химические мелиоранты, из-за высоких доз внесения, представляют особую опасность. Однократное известкование конверсионным мелом по полной дозе, рассчитанной по гидролитической кислотности, способствовало поступлению в почвы 90 кг/га Sr (Литвинович с соавт., 1998).

На сегодняшний день ПДК Sr в почвах и растениях не разработаны, поэтому использование стронцийсодержащих удобрений и мелиорантов в сельском хозяйстве никак не регламентируется.

В связи с этим, изучение закономерностей поведения стронция в агроэкосистеме при использовании стронцийсодержащих удобрений и мелиорантов является весьма актуальной задачей.

Степень разработанности темы

К настоящему времени существует ряд работ, посвящённых проблеме стронциевого загрязнения почв и растений в различных регионах бывшего Советского Союза (Ковальский, 1968, 1970; Костиков, 1974; Ананян с соавт., 1975; Анокян с соавт., 1981; Тойкка с соавт., 1981; Кабата Пендиас, 1989; Шеуджен, 2003). Описана роль стронцийсодержащих удобрений в загрязнении агроцено-

зов стабильным стронцием (Шугаров, 1970, 1971, 1986; Лернер с соавт., 1984; Лыков, 1986; Ермохин, 1987, 1990; Иванов, 1990 /а/, 1990 /б/; Пугачёв с соавт., 1991; Семендяева с соавт., 1992; Потатуева с соавт., 1994; Шаймухаметова, 1984; Карпова с соавт., 1990, 2003, 2004, 2006; Добротворская , 2000; Крамарев с соавт., 2000; и др.). Приводятся данные по миграционной способности стронция в почвах различного генезиса (Перельман, 1975; Зубарева, 1989; Литвинович, 1999/б/; Маковский, 2008 и др.).

Однако, до настоящего времени комплексного изучения поведения стронция в агроценозе в условиях Северо-Западного региона, на дерново-подзолистых почвах различной гумусированности с широким набором сельскохозяйственных культур, не проводилось. Нет работ по изучению различий в поведении элементов-аналогов Ca и Sr в системе почва – растение в условиях длительных экспериментов, в то время как используемые в сельском хозяйстве негостированные нормативы оценки почв и растений основаны на Ca/Sr отношении. Отсутствуют работы, направленные на разработку математических моделий поведения Ca и Sr в агроценозе.

Цель исследований – изучить поведение стабильного стронция в агроэкосистемах Северо-Запада России

Задачи исследований:

– определить скорость растворения стронцийсодержащего мелиоранта и динамику содержания в почве различных форм соединений кальция и стронция;

– выявить соотношение интенсивности миграции кальция и стронция в дерново-подзолистой почве, установить количественные параметры вымывания стабильного стронция из почв с различным содержанием гумуса;

– изучить пространственную неоднородность содержания стабильного стронция в целинной и пахотной дерново-подзолистых почвах;

– установить роль различных фракций гуминовых кислот в закреплении стабильного стронция в дерново-подзолистых почвах;

– выявить особенности накопления стабильного стронция растениями различных биологических семейств, выращенных на почвах с не одинаковым содержанием гумуса;

– изучить особенности поступления стронция в вегетативные и генеративные органы растений;

– установить концентрацию подвижных форм стабильного стронция в дерново-подзолистой почве, при которой защитные механизмы не в состоянии предотвратить рост концентрации Sr в зерне ячменя;

– разработать эмпирические модели поведения стронция в агроэкосистеме;

– дать оценку существующим критериям нормирования стабильного стронция в почвах и растениях;

– провести сравнительное изучение мелиоративных свойств стронцийсодержащего мелиоранта (конверсионного мела) и традиционных известковых материалов (стандартной известняковой и доломитовой муки).

Научная новизна работы заключается в том, что в условиях Северо-Запада Российской Федерации впервые проведено комплексное изучение поведения стабильного Sr, внесённого в составе стронцийсодержащего мелиоранта, в системе: почва – растения – грунтовые воды. Выявлено, что характер поведения Ca и Sr, ранее считавшихся аналогами, существенно различается. Впервые установлено, что интенсивность вертикальной миграции Ca из высокогумусированной почвы в два раза превосходит миграцию Sr. Получены новые данные о миграционной способности Ca и Sr в почвах разного уровня гумусированности. Выявлена роль гумуса, а в его составе 1-й фракции гуминовых кислот, в закреплении стабильного Sr дерново-подзолистыми почвами. Показано, что длительное применение стронцийсодержащих удобрений и мелиорантов приводит к накоплению стабильного Sr в корнеобитемом слое почв. Впервые установлено, что характер поступления Ca и Sr в генеративные органы зерновых культур существенно различается. Выявлен барьерный характер поступления Sr в зерно растений. Показано, что высота барьера сильно варьирует даже в пределах одного вида растений. Впервые проведена комплексная оценка существующих отечественных нормативов загрязнения почв и растений стабильным стронцием. Разработаны эмпирические модели миграции стронция из мелиорируемой КМ дерново-подзолистой почвы и транслокации его в растения.

Теоретическая и практическая значимость работы состоит в том, что в ней установлены основные закономерности поведения Sr (элемента 3-го класса опасности) в агроценозе при использовании в сельскохозяйственном производстве стронцийсодержащего мелиоранта, которые могут лечь в основу разработки ПДК Sr в почвах и растениях. Доказано, что существующие негостированные нормативы содержания стабильного Sr в почвах и растениях слабо гигиенически обоснованы и не могут быть использованы для оценки качества почв и растений. Впервые разработаны эмпирические модели миграции Sr из мелиорируемой КМ дерново-подзолистой почвы и транслокации его в растения.

Положения, выносимые на защиту:

1) Растворение стронцийсодержащего мелиоранта в почвах – процесс продолжительный во времени. Полное растворение мелиоранта зависит от дозы применения и колеблется от 1 до 4 лет. По мере разложения мелиоранта увеличивается содержание доступных для растений соединений стабильного стронция в почвах, который присутствует там длительный промежуток времени, являясь источником загрязнения растений;

2) Масштабы накопления стабильного стронция в дерново-подзолистых почвах зависят от уровня их гумусированности. Ведущая роль в закреплении стронция в составе гумуса принадлежит 1-й фракции гуминовых кислот;

3) Интенсивность миграции кальция на высокогумусированных дерново-подзолистых почвах в два раза превосходит интенсивность миграции стронция. Опережающие темпы вымывания из пахотного слоя кальция, по сравнению со стронцием, приводят к сужению Ca/Sr отношения и, как следствие, ухудшению качества продукции растениеводства;

4) Характер поступления кальция и стронция в генеративные органы растений существенно различается. Кальций поступает по безбарьерному типу,

стронций – по барьерному типу. Высота барьера сильно варьирует в пределах одного вида;

5) Существующие нормативы содержания стабильного стронция в почвах и растениях слабо гигиенически обоснованы и не могут быть использованы для оценки качества растениеводческой продукции.

Методология исследований включала постановку и проведение модельных экспериментов, вегетационных опытов и производственных испытаний на дерново-подзолистых почвах различной гумусированности с широким набором сельскохозяйственных культур. Методика аналитических исследований включала проведение химического анализа почв, растений и промывных вод.

Степень достоверности результатов исследований определяется достаточным объёмом полученных экспериментальных данных и длительным сроком наблюдений. Опыты проводились в повторности, позволяющей провести статистическую обработку полученных результатов и объективно выявить достоверные различия. Химический анализ почв, растений и промывных вод проводили по соответствующим ГОСТам и общепринятым методикам на сертифицированном оборудовании требуемой точности.

Апробация результатов была проведена на 7-й ежегодной конференция "XXI век: молодёжь, образование, экология, ноосфера", 1999; 3-м международном коллоквиуме "Полевые эксперименты – для устойчивого землепользования» 1999; V Всероссийском съезде почвоведов, Ростов, 2008; межрегиональной научно-практической конференции «Почвенные ресурсы С.-З. России: их состояние, охрана и рациональное использование», СПбГУ, 2008, VI Съезде Общества почвоведов им. В.В. Докучаева, 2012, международной научной конференции, посвящённой 145-летию со дня рождения академика К.Д. Глинки. С.-Петербург, СПбГАУ, 2012; международном агроэкологическом форуме. С.-Петербург, СЗНИИМЭСХ, 2013 г. The 1st International Congress on Soil Science, Belgrad., Serbia, 2013 г.; на конференциях профессорско-преподавательского состава СПбГАУ 1998, 2006, 2007, 2015, 2016.

Публикации

Результаты исследований были опубликованы в 38 печатных работах, из них 16 – в изданиях, рекомендованных ВАК РФ и одной коллективной монографии

Структура и объём диссертации. Диссертация состоит из введения, 7 глав, выводов и приложений, изложена на 272 страницах, включает 47 таблиц, 60 рисунков. Библиографический список состоит из 328 источников, в том числе 67 на иностранных языках.

Личный вклад соискателя

Работа выполнена в соответствии с тематикой научно-исследовательской работы, проводимой ФГБОУ ВО СПбГАУ (в период 2001-2005 гг – тема 5.1: Агрохимическое состояние и экология агроландшафтов, в период 2006-2010 гг – тема 1: Формирование агроландшафтов: оценка их экологического и агрохимического состояния). Закладка и проведение всех опытов, описанных в диссертации, выполнялась лично автором в составе научного коллектива. Обобще-

ние результатов исследований велось лично при участии научного консультанта. Химико-аналитические работы были выполнены автором в лабораториях ВНИПТИМ, АФИ и СПбГАУ. Общий личный вклад соискателя в объёме диссертационных исследований составляет не менее 75 %.

Автор выражает искреннюю благодарность за оказанную помощь своему научному консультанту доктору с.-х наук, профессору А.В. Литвиновичу; кандидату с.-х. наук О.Ю. Павловой; за плодотворное сотрудничество – докторам наук В.М. Буре, С.Е. Витковской, кандидатам наук Ю.В. Алексееву, Ю.В. Хомякову, А.С. Оглуздину, Б.Ф. Говоренкову И.А. Плыловой, а также В.П. Колодка, А.И. Масловой, А.О. Ковлевой (Нейбауэр), Д.Н. Юзмухаметову, В.А. Бирюкову.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

1 ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1 Общее методологическое представление работы и экспериментальная база исследований

В качестве отдельных агроэкосистем для исследований были выбраны поля АСХО им. Тельмана (ныне ЗАО «Племенное хозяйство им. Тельмана») и АСХО “Шушары» (ныне СПК «Шушары»), которые были произвесткованы стронцийсодержащим мелиорантом (конверсионным мелом), а также поле на Меньковской опытной станции, на котором длительное время использовали минеральные удобрения.

Учитывая сложность и многофакторность процессов, протекающих в агроэкосистеме, изучение поведения Sr на отдельных этапах, включающих скорость растворения стронцийсодержащего мелиоранта, миграцию Sr в почве с атмосферными осадками, его закрепление в отдельных компонентах почвенного поглощающего комплекса и, наконец, транслокацию в растения, проводили в контролируемых условиях модельных и вегетационных опытов.

В связи с этим, экспериментальная база исследований включала следующие эксперименты:

1) Модельный опыт № 1 по изучению миграционной способности кальция и стронция в почве с высоким содержанием гумуса;

2) Модельный опыт № 2 по изучению миграционной способности стронция в почве с низким содержанием гумуса;

3) Модельный опыт № 3 по изучению миграционной способности кальция и стронция в почве, занятой растениями;

4) Модельный опыт № 4 по изучению способов снижения перехода Sr в растения при использования конверсионного мела на почве с высоким содержанием гумуса;

5) Модельный опыт № 5 по изучению способов снижения перехода Sr в растения при использования конверсионного мела на почве с низким содержанием гумуса;

6) Вегетационный опыт № 1 по изучению влияния возрастающих доз конверсионного мела на поступление стронция в растения различных биологических семейств, выращенных на почвах различной гумусированности;

7) Вегетационный (прецизионный) опыт № 2 по выявлению пороговых концентраций стронция в почвах, при которых защитные механизмы, препятствующие поступлению токсиканта в генеративные органы, перестают функционировать;

8) Вегетационный опыт № 3 по изучению особенностей накопления стабильного стронция различными сортами в пределах одного вида;

9) Производственные испытания конверсионного мела в АСХО им. Тельмана;

10) Производственные испытания конверсионного мела в АСХО Шушары;

11) Сравнительно-генетические исследования на Меньковской опытной станции по установлению влияния длительного применения стронцийсодержащих удобрений на содержание стронция в почвах.

Модельные опыты №№ 1, 2, 4 и 5, а также вегетационный опыт № 1 проводили на базе Всероссийского научно-исследовательского и проектно-технологического института мелиорации почв (ВНИПТИМ), модельный опыт № 3, вегетационные опыты № 2 и № 3 – в вегетационном домике ГНУ Всероссийского научно-исследовательского института сельскохозяйственной микробиологии (ВНИИСХМ).

1.2 Объекты исследований

1.2.1 Почвы

Для модельных и вегетационных экспериментов были выбраны дерново-подзолистые почвы легкого гранулометрического состава, которые преобладают в почвенном покрове Северо-Запада России, занимая 57 % от площади пашни (Небольсин с соавт., 2005).

Почва № 1 отобрана под естественным многолетним лугом, почва № 2 – под лесом. Физико-химическая характеристика почв приведена в табл. 1.

Таблица 1 – Физико-химическая характеристика дерново-подзолистых почв (Лаврищев, 2000)

Гумус, %	pH_{KCl}	Нг	Обменная кислотность	ЕКО	Ca	Sr	Содержание фракций, %	
		ммоль (экв)/100 г,			мг/кг		<0,001 мм	<0,01 мм
Почва № 1								
3,02	4,1	5,4	2,50	22	7358	135	6,86	18,6
Почва № 2								
1,76	4,2	5,6	0,75	14	5396	112	8,98	21,6

Выбранные почвы характеризуются практически одинаковыми показателями pH_{KCl} и гидролитической кислотности. Валовое содержание Sr в почвах близко к фоновому (156 мг/кг), характерному для дерново-подзолистых почв Северо-Запада НЗ (Муравьёв с соавт., 2000). Почвы имеют сходный гранулометрический состав.

Различия почв по другим показателям (содержанию гумуса, и связанной с ней ёмкостью катионного обмена), во многом связаны с неодинаковой степенью выраженности дернового процесса в лесу и под луговой травянистой растительностью.

1.2.2 Конверсионный мел

В качестве стронцийсодержащего материала использовали конверсионный мел (КМ) – отход производства азотных удобрений АО “Акрон” (г. Великий Новгород). КМ обладает высокой нейтрализующей способностью (90 % в пересчёте на $CaCO_3$), содержит в своём составе азот (1,5 %) и фосфор (0,9 %). Среди потенциально токсичных для растений элементов в его составе присутствует фтор (0,3 %) и стронций (1,5 %). Фтор в меле представлен слабо растворимым в воде соединением CaF_2. В работах А.В. Литвиновича с соавт. (1999/а/, 2001/а/, 2002/а/) показано, что применение КМ не представляет угрозы загрязнения фтором почв, растений и грунтовых вод.

1.2.3 Растения

Для изучения действия КМ на поступление Sr в растения использовали рапс яровой (сорта Оредеж-2, Оредеж-4), вику яровую (сорт Вера), пшеницу яровую (сорта Ленинградка, Великовская, Горьковская, Ленинградская-89, Жак-24, Владимирская, Опочецкая), ячмень яровой (сорт Суздалец), капусту белокочанную (сорт Подарок), морковь столовую (сорт Нантская-4). Выбранные растения относятся к важнейшим в сельскохозяйственном отношении ботаническим семействам (капустные, бобовые, злаковые и зонтичные), представители которых широко используются в сельскохозяйственном производстве.

1.3 Методы исследований

1.3.1 Модельные эксперименты

Для изучения миграционной способности кальция и стронция в дерново-подзолистых почвах были заложены 3 модельных опыта.

В модельных опытах № 1 (на почве № 1) и **№ 2** (на почве № 2) изучали влияние различного уровня гумусированности дерново-подзолистых почв на миграционную способность Sr. Перед набивкой в воронки почвы известковали КМ по полной дозе, рассчитанной по гидролитической кислотности и компостировали в течение 30 суток в термостате при температуре 28 °С, поддерживая влажность на уровне 60 % ППВ.

Схема опытов включала 2 варианта: 1. Контроль (промывание нативной почвы); 2. Промывание известкованной почвы.

Высота почвенного слоя в воронке – 17 см. Масса почвы – 350 г. Плотность набивки – 1,0-1,1 г/см^3. Промывание вели расчётным количеством дис-

тиллированной воды (400 мл), моделируя объём ежегодно просачивающейся сквозь почвенную толщу влаги. После 8 промываний почву из колонок извлекали, заново известковали и компостировали в термостате в течение 30 суток. Затем проводили ещё 8 промываний. Перерыв между отдельными промываниями – не более 1-2 суток. Повторность в опыте – 5 кратная.

В модельном опыте № 3 (на почве № 1) изучали роль корневых выделений растений в миграции стронция. Опыт № 3 проводили в полихлорвиниловых колонках диаметром 7 см. Высота почвенного слоя в колонке – 25 см, масса почвы – 800 г. Плотность набивки – 1,0-1,1 г/см^3. Подготовку почвы перед экспериментом проводили так же как и в опытах № 1 и № 2, но почву известковали по 0,75 Нг. Схема опыта включала 2 варианта: 1) Почва с 4 растениями пшеницы; 2) Почва с 6 растениями пшеницы. Промывание начинали после появления всходов. Проведено 8 промываний.

В модельных опытах №№ 4 и 5, заложенных на почвах № 1 и 2, с проростками пшеницы, устанавливали возможность безопасного применения конверсионного мела в различных сочетаниях с известняковой мукой. Опыты проводили в климатической камере. «Световой» день – 12 часов. Использовали чашечные поддоны вместимостью 300 г почвы. В каждый поддон высевали по 100 растений. Уборку растений проводили спустя 30 дней после массовых всходов. Проведено 6 высевов. Помимо конверсионного мела в опыте использовали стандартную известняковую муку (ГОСТ-14050-75). Удобрения не применяли. Повторность опыта – 4-кратная.

Схема опыта № 4 на почве № 1: 1. Контроль; 2. КМ по 1Нг; 3. КМ по 0,5Нг + известняковая мука по 0,5Нг; 4. КМ по 0,3Нг + известняковая мука по 0,7Нг.

Схема опыта № 5 на почве № 2: 1. Контроль; 2. Известняковая мука по 1Нг; 3. КМ по 0,1Нг + известняковая мука по 0,9Нг; 4. КМ по 0,25Нг + известняковая мука по 0,75Нг.

1.3.2 Вегетационные опыты

Вегетационный опыт № 1 по изучению влияния возрастающих доз КМ на поступление Sr в растения различных ботанических семейств, выращенных на почвах различной гумусированности, проводился параллельно на почвах №№ 1и 2 по схеме: 1. NPK (фон); 2. Фон + КМ по 1Нг; 3. Фон + КМ по 0,5Нг; 4. Фон + КМ по 0,2Нг; 5. Фон + КМ по 0,1Нг; 6[1]. Фон + КМ по 0,5Нг + гажа по 0,5Нг; 7. Фон + КМ по 0,5Нг + доломитовая мука по 0,5Нг.

Основные элементы питания вносили ежегодно в дозах 0,2 г д.в. на 1кг почвы. Масса почвы в сосудах – 4,5 кг. Повторность опытов 4-кратная.

В опыте последовательно выращивали рапс, вику и пшеницу.

Вегетационный (прецизионный) опыт № 2. Прецизионный опыт включает большое количество вариантов с малым шагом между ними за счёт отказа от повторностей. В задачи прецизионного опыта входило: используя малый шаг различий между дозами внесения КМ установить пороговые концентрации Sr в почвах, при которых защитные механизмы растения перестают блокировать поступление токсиканта в генеративные органы.

[1] На почве № 1 этот вариант отсутствует

Схема опыта включала 24 варианта: 1) Фон (NPK); 2) Фон + КМ по 0,1 Нг; 3) Фон + КМ по 0,2 Нг; 4) Фон + КМ по 0,3 Нг; 5) Фон + КМ по 0,4 Нг; 6) Фон + КМ по 0,5 Нг; 7) Фон + КМ по 0,6 Нг; 8) Фон + КМ по 0,7 Нг; 9) Фон + КМ 0,8 Нг; 10) Фон + КМ по 0,9 Нг; 11) Фон + КМ по 1 Нг; 12) Фон + КМ по 1,1 Нг; 13) Фон + КМ по 1,2 Нг; 14) Фон + КМ по 1,3 Нг; 15) Фон + КМ по 1,4 Нг; 16) Фон + КМ по 1,5 Нг; 17) Фон + КМ по 1,6 Нг; 18) Фон + КМ по 1,7 Нг; 19) Фон + КМ по 1,8 Нг; 20) Фон + КМ по 1,9 Нг; 21) Фон + КМ по 2,0 Нг; 22) Фон + КМ по 2,2 Нг; 23) Фон + КМ по 2,5 Нг; 24) Фон + КМ по 3,0 Нг.

Масса почвы в сосудах 5 кг. Продолжительность опыта 5 лет. В опыте последовательно выращивали рапс, вику, ячмень, рапс и рапс.

Вегетационный опыт № 3 был заложен для изучения особенностей накопления стабильного Sr различными сортами растений в пределах одного вида. В качестве объектов были выбраны 7 сортов яровой пшеницы.

Схема опыта: 1) сорт Ленинградка – без известкования; 2) сорт Ленинградка – известкование КМ по 1,5 Нг; 3) сорт Великовская – без известкования; 4) сорт Великовская – известкование КМ по 1,5 Нг; 5) сорт Горьковская-20 – без известкования; 6) сорт Горьковская-20 – известкование КМ по 1,5 Нг; 7) сорт Ленинградская-89 – без известкования; 8) сорт Ленинградская-89 – известкование КМ по 1,5 Нг; 9) сорт Жак-24 – без известкования; 10) сорт Жак-24– известкование КМ по 1,5 Нг; 11) сорт Владимирская – без известкования; 12) сорт Владимирская – известкование КМ по 1,5 Нг; 13) сорт Опочецкая – без известкования; 14) сорт Опочецкая – известкование КМ по 1,5 Нг.

Масса почвы в сосудах – 5 кг, повторность – 4-х кратная. Продолжительность опыта 1 год.

1.3.3 Производственные испытания

Активное использование конверсионного мела на полях Ленинградской области в 1994-1996 гг позволило провести производственные испытания. По данным ГУЦАС «Ленинградский» в этот период на территории области было внесено 5238 тонн конверсионного мела на площади 1123 га.

Производственные испытания проводили на дерново-подзолистых почвах АСХО им. Тельмана и АСХО “Шушары. В АСХО им. Тельмана объектами исследований служили три почвенных массива. Два поля были произвесткованы КМ в дозе 6 т/га. Одно из них – осенью 1995 года, другое – весной 1996 года. Третий почвенный массив служил контролем. Известкование контрольного варианта проводилось в 1991 году стандартной известняковой мукой. На полях возделывали капусту белокочанную сорта «Подарок».

Почвы, выбранные для исследований, характеризуются сходным уровнем агротехники. Осенью 1995 года, после трёхлетнего возделывания многолетних трав, поля были распаханы. Под капусту весной 1996 года было внесено: навоза – 60 т/га, P_2O_5 – 120 кг д.в./га, K_2O – 220 кг д.в./га.

Физико-химическая характеристика почв, в зависимости от варианта, варьировала в пределах: гумус – 1,3-1,6 %; pH_{KCl} – 5,3-5,6; Нг – 2,0-2,8 ммоль (экв) / 100 г; P_2O_5 – 297-300 мг/кг; K_2O 14,9-47,9 мг/кг.

В АСХО «Шушары» Ленинградской области объектами исследований служили два почвенных массива. На одном из них, за два года до отбора поч-

венных образцов, проводили известкование КМ в дозе 7,7 т/га, на другом – такой же дозой известняковой муки. На обоих полях выращивали морковь. В растительных образцах отдельно анализировали ботву и корнеплоды. В корнеплодах концентрацию металлов устанавливали в ксилеме и флоэме.

1.3.4 Сравнительно-генетические исследования

Для установления влияния длительного применения минеральных удобрений на содержание Sr в пахотных дерново-подзолистых почвах, а также для изучения пространственной неоднородности концентрации Sr в почвах использовался сравнительно-генетический метод сопряженного изучения целинной и окультуренной пахотных почв (Роде, 1971), расположенных в аналогичных геоморфологических условиях на Меньковской опытной станции АФИ.

Для исследований были выбраны почвы на пашне и в лесу. Пахотная почва используется в сельском хозяйстве около 200 лет. Почвы легкосуглинистого гранулометрического состава, подстилаемые песками с глубины 50-70 см . Физико-химическая характеристика пахотной и целинной почв: гумус – 3,96 % и 3,80; pH_{KCl} – 5,5 и 4,1; Нг – 2,99 и 4,70 ммоль(экв)/100 г; P_2O_5 – 434 и 185мг/кг; K_2O – 197 и 92 мг/кг соответственно.

Образцы из пахотной почвы отбирали вдоль длинной стороны массива через каждые 5 метров. Каждый образец составлен из 20 индивидуальных проб (уколов бура). Всего из культивируемого слоя отобрано 80 образцов, которые анализировали на содержание гумуса и стабильного Sr. Количество индивидуальных почвенных проб из гумусового горизонта целинной почвы – 20.

1.3.5 Методика аналитических исследований

Физико-химические показатели почв установлены общепринятыми методами. Для изучения фракционно-группового состава гумуса была использована методика В.В. Пономарёвой - Т.А. Плотниковой (1968) в модификации Т.А. Плотниковой - Н.Е. Орловой (1984). Для этого почвенные образцы отбирали из сосудов вегетационного опыта с почвой № 1 контрольного варианта и варианта с использованием полной по Нг дозы КМ спустя два года после закладки опыта. Концентрацию Ca и Sr в отдельных фракциях ГК устанавливали на атомно-адсорбционном спектрофотометре (ААС) после озоления экстрактов в смеси $HCl+HNO_3$ (соотношение 1:3) при кипении с последующим растворением остатка в деионизированной воде. Перед озолением вытяжки отдельных фракций ГК очищали от минеральных коллоидов центрифугированием при 10 тыс. об./мин.

Химический состав КМ и валовое содержание Ca и Sr в почвах и растениях определяли на рентгенфлюоресцентном спектроанализаторе фирмы «ORTEC-TEFA». Подвижные и водорастворимые формы металлов в почвах извлекали ацетатно-аммонийным буфером с pH 4,8 и дистиллированной водой с последующим определением на ААС. Аналитическая повторность 2-х и 3-х кратная. В опыте по изучению интенсивности миграции содержание Ca и Sr в промывных водах определяли на ААС. Концентрацию органических веществ в элюатах определяли после выпаривания аликвоты элюата на водяной бане, с окончанием по методу Тюрина. Содержание «свободных» не прореагировавших карбо-

натов определяли на портативном анализаторе карбонатов ПАК-1 (Алексеев, 1991)

Статистическая обработка данных заключалась в построении и оценке статистической значимости эмпирических зависимостей. Построение линейных зависимостей по неизвестным параметрам проводилось средствами линейного регрессионного анализа (метод наименьших квадратов). Вычисления проводились в MS Excel (Якушев В.П. с соавт., 2003; Буре, 2007).

2 ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ СТАБИЛЬНЫМ СТРОНЦИЕМ

2.1 Источники стабильного стронция в почвах

В разделе приведён литературный обзор о содержании и формах соединений стронция в горных породах, почвах и природных водах. Дана характеристика стронцийсодержащих удобрений и мелиорантов. Приведены данные о накоплении стабильного стронция в почвах, вследствие использования в сельском хозяйстве удобрений, изготавливаемых из фосфатного сырья.

2.2 Скорость растворения конверсионного мела в почвах

Скорость растворения КМ устанавливали по содержанию не прореагировавших карбонатов в почвах, которые определяли ежегодно.

Данные исследований свидетельствуют, что в вегетационном опыте № 1 полное разложение КМ в почве, произвесткованной дозами 0,1Нг и 0,2Нг, достигалось в год применения, дозой 0,5Нг – на 3-й год изучения. В варианте с дозой КМ 1Нг, остаточное количество карбонатов на 3-й год составило 7,5 %.

В вегетационном опыте № 2 к концу 1-го года изучения в сосудах, произвесткованных мелом из расчёта 0,1- 1,5Нг, растворилось от 84,5 до 92,7 % карбонатов от внесённого количества. При внесении доз, превышающих 1,5Нг, количество не прореагировавших карбонатов колебалось от 14,8 до 58,8 %. Спустя 2 года после известкования остаточное количество «свободных» карбонатов в сосудах, охватывающих интервал доз мела от 0,2 до 2Нг, колебалось от 1,2 до 9,9 % от внесённого количества. В вариантах, удобренных дозами мела 2,2 и 3,0 Нг, содержание карбонатов составило 10,3 и 32,8 %. К концу 3-го года наблюдений реакция завершилась практически во всех вариантах, за исключением сосудов, произвесткованных дозами КМ 2Нг-3Нг. Полное растворение высоких доз конверсионного мела достигается на 4-й год после его применения.

2.3 Математическое моделирование процесса растворения конверсионного мела в почвах

На основании полученных данных были построены математические модели растворения мелиоранта в почве. Для примера приведена модель растворения мела, внесённого в дозе 2,5Нг. В динамике содержания «свободных» карбонатов» выделяются два этапа. На первом этапе в интервале от внесения до

конца 1-го года исследований происходит резкое падение содержания «свободных» карбонатов, на этапе 2 (годы 1-3) наблюдается относительно медленное снижение этого показателя. Для каждого из этапов построены отдельные модели: модель (1) соответствует этапу 1, модель (2) соответствует этапу 2.

$$y(t) = \exp(9{,}105 - 1{,}5143 \cdot t), \quad (1),$$

$$y(t) = \exp(9{,}526 - 1{,}9356 \cdot t), \quad (2)$$

где $y(t)$ – остаточное содержание карбонатов в почве, мг/кг,

t – продолжительность растворения КМ, годы

Коэффициент детерминации и значение F-статистики ($R^2 = 0{,}994; F = 164{,}209$), свидетельствуют о статистической значимости построенной модели на уровне значимости 5% и очень высоком качестве аппроксимации.

Таким образом, процесс растворения карбонатов можно условно разделить на 2 этапа. На 1-м этапе происходит интенсивное взаимодействие их с почвой, на 2-м этапе – плавное снижение количества прореагировавших карбонатов.

Исходя из ряда работ (Окорков, 2014, 2015 /а/, 2015 /б/, 2015 /в/) это связано с установлением равновесной величины pH двух буферных систем: почвенной и карбонатной. На 2-м этапе происходит более медленное растворение оставшихся карбонатов, что связано с гидролизом карбонат-ионов только по 1-й ступени и со снижением равновесной концентрации в жидкой фазе двухвалентных катионов (Окорков, 2015 /а/, 2015 /б/).

В результате проведённых исследований можно констатировать, что растворение в почве мелиорантов – процесс продолжительный во времени, а существовавшее ранее мнение, что кальций извести спустя 3-4 месяца после её внесения полностью переходит в почвенный поглощающий комплекс (Методика анализа эффективности известкования…, 1988), следует считать ошибочным.

2.4 Динамика содержания различных форм кальция и стронция в почвах при использовании возрастающих доз конверсионного мела

Возникает вопрос – как быстро, и в каком объёме появляются в почве доступные для растений соединения Ca и Sr в процессе растворения КМ? Для ответа на этот вопрос в почве определяли валовое содержание Ca и Sr, подвижные и водорастворимые формы этих металлов.

2.4.1 Динамика валового содержания Ca и Sr в почвах

Результаты исследований свидетельствуют, что применение КМ в вегетационном опыте № 1 в дозе 1Нг увеличило валовое содержание Ca в обеих почвах на 27-32 % от исходного, Sr – на 60-63 % от исходного. В годы последействия КМ наблюдается тенденция снижения валового содержания Ca и Sr в почве, связанная с их поглощением растениями.

2.4.2 Динамика содержания подвижных соединений Ca и Sr в почвах

Содержание подвижного Ca в почвах № 1 и № 2 существенно различалось. После 1-го года его количество в почве №1, в зависимости от дозы внесения мела, составило от 1390 до 3356 мг/кг (20,4-36,4% от валового содержания), а в

тех же вариантах в почве № 2 колебалось в пределах 171-1118 мг/кг (3,2-15,8 %). По-видимому, пополнение содержания подвижных соединений Са в почве № 1, отобранной под естественным многолетним лугом, происходит также и за счёт минерализации корневых остатков трав, а образующиеся при разложении растительных остатков низкомолекулярные органические кислоты способствуют усилению разложения карбонатов. За счёт более высокой ёмкости поглощения почвы № 1 часть подвижного Са закрепляется в почвенном поглощающем комплексе (ППК). На 2-й год исследований количество подвижного Са в мелиорируемых мелом вариантах почвы № 1 возрастает до 1675-4025 мг/кг (23,3-45,0 % от валового содержания), а в почве № 2 – до 267-1313 мг/кг (4,6-18,4 %). Увеличение содержания подвижного Са на второй год исследований объясняется продолжающимся растворением КМ. На 3-й год исследований наблюдается тенденция к уменьшению содержания подвижных форм Са в мелиорируемых мелом вариантах, что, очевидно, связано с выносом доступных форм Са растениями.

Концентрация подвижных форм Sr в почве № 1 в год внесения КМ составила 12,0-66,2 мг/кг (2,6-29,9 % от валового содержания), в почве № 2 – 9,2-51,8 мг/кг (9,2-28,8 %). Содержание подвижного Sr, возрастает по мере проведения эксперимента. В год последействия содержание подвижного Sr в вариантах с внесением КМ составило: 20,5-67,2 мг/кг (15,8-31,5 % от валового содержания) – в почве № 1 и 13,8-63,8 мг/кг (11,5-46,5 %) – в почве № 2.

Содержание подвижных соединений Са и Sr ежегодно определяли и в прецизионном вегетационном опыте. Чем выше доза применения КМ, тем больше Са и Sr содержалось в почве. Увеличение концентрации подвижного Sr в почве в большинстве вариантов продолжалось до полного растворения мела (3-й год изучения), далее незначительно снижаясь. Его содержание в почве на 3-й год после известкования, по сравнению с годом применения, возросло в зависимости от варианта опыта в 1,1-3,0 раза. При этом следует иметь в виду, что дополнительным источником загрязнения почвы Sr может стать азофоска (содержит 126 мг/кг Sr).

2.4.3 Динамика содержания водорастворимых соединений Са и Sr в почвах

Содержание водорастворимых форм Са в почвах опытов также зависит от доз применения мелиоранта. После первого года исследований их концентрация колебалась в пределах 9,4-26,6 мг/кг в почве № 1 и от 50 до 205 мг/кг – в почве № 2. Различия в содержании водорастворимых форм Са по опытам объясняются, вероятно, тем, что растворение мела в почве опыта № 1 сопровождается активным насыщением ППК, тогда как в силу меньшей обменной поглотительной способности почвы № 2 большая часть доступного для растений Са остаётся в почвенном растворе. На 2-й год исследований, после уборки растений вики, содержание водорастворимых форм Са в почвах опытов возрастает. Так, в зависимости от доз внесения КМ, их концентрации колебались в почве № 1 в пределах 225 - 585 мг/кг (3,1 – 6,5 % от валового содержания), а в почве № 2 – от 216 до 687 мг/кг (4,02-9,8 % от валового содержания).

Закономерности, выявленные при изучении динамики содержания водорастворимых форм Sr, во многом сходны с динамикой содержания водораство-

римого Ca. После первого года исследований содержание водорастворимого Sr в зависимости от доз КМ колебалось в пределах 0,1-0,6 мг/кг в почве № 1 и 1,2-7,5 мг/кг – в почве № 2. Причём, в почве № 1 достоверных различий в накоплении водорастворимого Sr между вариантами обнаружено не было. Возможно, это вызвано его активным закреплением в ППК. Это согласуется с данными, полученными нами при изучении фракционно-группового состава гумуса почвы № 1, которые говорят о закреплении Sr в составе гуминовых кислот 1 фракции, а также низкой миграционной способности стронция в почве № 1.

На 2-й и 3-й годы после известкования, вследствие растворения мела, содержание водорастворимого Sr в почвах опытов заметно увеличивается.

В целом, по мере растворения мелиоранта, в почвах формируется значительный фонд способных к миграции соединений кальция и стронция.

3 МИГРАЦИОННАЯ СПОСОБНОСТЬ КАЛЬЦИЯ И СТРОНЦИЯ В ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВАХ

В первой части главы приведён литературный обзор по изучению миграционной способности стронция. Показано, что накопленный в литературе экспериментальный материал носит противоречивый характер. Получаемые в опытах данные сильно разнятся количественно, их часто трудно сопоставить между собой.

3.1 Соотношение интенсивности миграции кальция и стронция в дерново-подзолистых почвах

Результаты изучения подвижности Ca и Sr в опыте приведены в табл. 2. Суммарные потери Ca из почвы контрольного варианта за 8 промываний составили 70,2 мг. Высокая миграционная способность Ca в нативной почве объясняется большим запасом его водорастворимых соединений, образующихся после минерализации корневых остатков трав, а также слабой способностью почв легкого гранулометрического состава удерживать основания. Полное удаление подвижных соединений Sr из почвы контрольного варианта достигалось уже к третьему сроку наблюдений. Очевидно, фонд подвижных соединений стронция в нативной почве невелик, составляет всего 0,12 % от валового содержания.

Суммарный объем вымываемого почвенного Ca из мелиорируемой почвы за восемь промываний составил 266,3 мг, из них Ca конверсионного мела 196,1 (266,3 – 70,2) мг (54 % от внесенного количества). Общее количество вымытого Ca, внесённого с конверсионным мелом за 16 промываний составило 310,8 мг (43 % от внесённого с КМ).

Важно при этом подчеркнуть, что элювиальные потери Sr конверсионного мела, в отличие от Ca, за 8 промываний составили всего 25 % от внесенного количества, а за 16 промываний – 23 %. Следовательно, данные исследований свидетельствуют об опережающих темпах вымывания из пахотного слоя Ca, по сравнению со Sr. Кальций вымывался из почвы в два раза интенсивнее строн-

ция. Очевидно, это вызвано различной прочностью связи щелочноземельных металлов с поглощающим комплексом почвы.

Таблица 2 – Количество вымытых элементов Ca и Sr, мг
(Литвинович, Павлова, Лаврищев, 1999/г/)

Промывание	Ca		Sr	
	известкование КМ	контроль	известкование КМ	контроль
1-е известкование				
1	79,8	40,0	1,2	0,12
2	39,0	2,2	0,4	0
3	38,0	1,4	0,5	0,04
4	28,5	8,0	0,4	0
5	26,4	4,0	0,4	0
6	21,0	7,6	0,4	0
7	19,8	4,8	0,3	0
8	13,8	2,2	0,2	0
Σ	266,3	70,2	3,8	0,16
2-е известкование				
9	33,2	1,98	0,7	0
10	15,4	1,80	0,42	0
11	17,4	1,30	0,41	0
12	12,9	1,17	0,48	0
13	11,8	0,98	0,36	0
14	11,6	0,71	0,34	0
15	11,4	0,59	0,35	0
16	10,0	0,40	0,32	0
Σ	123,7	8,93	3,38	0
ИТОГО	390,0	79,13	7,18	0,16

Учитывая конкурентный характер поступления Ca и Sr в растительные организмы, при опережающих темпах вымывания из пахотного слоя кальция, по сравнению со стронцием, следует ожидать сужения Ca/Sr отношения в почвах по мере растворения конверсионного мела и, как следствие, ухудшения качества продукции растениеводства.

3.2 Влияние уровня гумусированности дерново-подзолистых почв на интенсивность миграции стронция

В табл. 3 представлены данные по количеству вымываемого Sr из почв с высоким (почва № 1) и низким (почва № 2) содержанием гумуса за 8 промываний. Суммарные потери металла за весь период эксперимента из почвы № 1, произвесткованной КМ, составили 3,8 мг, из почвы № 2 – 6,1 мг, что соответствует 25 и 41 % вымытого стронция от внесённого с мелом количества.

Таблица 3 – Количество вымываемого стронция, мг
(Литвинович, Павлова, Юзмухаметов, Лаврищев, 2008 /а/)

Промывка	Почва № 1		Почва № 2	
	Контроль	Известкование 1Нг	Контроль	Известкование 1Нг
1	0,12 ± 0,03	1,2 ± 0,2	0	1,5 ± 0,3
2	0,04 ± 0,01	0,4 ± 0,1	0	1,0 ± 0,2
3	0	0,5 ± 0,15	0	0,8 ± 0,2
4	0	0,04 ± 0,015	0,09 ± 0,02	1,1 ± 0,3
5	0	0,04 ± 0,01	0,04 ± 0,01	0,8 ± 0,15
6	0	0,04 ± 0,009	0,02 ± 0,004	0,3 ± 0,07
7	0	0,03 ± 0,01	0,02 ± 0,004	0,3 ± 0,06
8	0	0,02 ± 0,004	0,03 ± 0,005	0,3 ± 0,06
∑	0,16	3,8	0,2	6,1
%	0,12	25	0,18	41

Следовательно, уровень гумусированности почв оказывает существенное влияние на масштабы миграции изучаемого элемента. В почвах с высоким содержанием гумуса миграционная способность Sr снижается. Это даёт основание предположить, что Sr закрепляется в составе гумусовых веществ или их производных.

3.3 Изучение миграционной способности стронция в почвах при выращивании растений пшеницы

Проведённые модельные эксперименты не учитывали фактор биологического поглощения Sr растениями. На следующем этапе исследований был заложен опыт на колонках с проростками пшеницы. Полученные данные свидетельствуют, что Sr присутствовал только в элюатах первых двух сроков наблюдений. Общее количество удаляемого Sr из почвы по вариантам составило 2,97 и 3,56 мг. При этом, доля вымытого Sr от внесённого с КМ количества была значительно меньше, чем в опыте без растений и составила по вариантам 11,6 и 13,9 %. Следовательно, растения оказали сдерживающее влияние на миграцию стронция. О слабой способности Sr к перемещению свидетельствует и послойный анализ почвы после уборки растений. Концентрация обменно-поглощённого Sr, извлекаемого ацетатно-аммонийным буфером с pH 4,8, носит выравненный характер. То есть, перемещения Sr в нижнюю часть колонок в результате многократных промачиваний не произошло.

Результаты изучения химического состава растений показали, что потребление пшеницей металлов зависело от густоты посева растений (табл. 4).

В варианте с 4 растениями вегетативная масса пшеницы характеризовалась более высоким уровнем накопления Ca и Sr, чем в варианте с 6 растениями. Вынос пшеницей Sr, в зависимости от варианта, составил всего 0,50 и 0,27 % от внесённого с мелом количества. Таким образом, резкое уменьшение потерь Sr из почвы в результате посева растений едва ли можно объяснить только корневым поглощением данного элемента.

Таблица 4 – Урожайность (г/колонку) и химический состав растений пшеницы, мг/кг воздушно-сухой массы растений
(Литвинович, Павлова, Юзмухаметов, Лаврищев, 2008 /а/)

Вариант	Урожайность	Ca	Sr	Ca/Sr
4 растения	1,7	4820	76	63,4
6 растений	2,0	3300	34	97,0

При проведении экспериментов мы обратили внимание на то, что элюаты, просочившиеся сквозь не занятую растениями почву, были бесцветны, в то время как в опыте с растениями имели соломенно-жёлтую окраску. Это побудило нас провести анализ состава просочившихся вод на наличие органического вещества (табл. 5).

Таблица 5 – Содержание углерода в промывных водах, мкг
(Литвинович, Павлова, Юзмухаметов, Лаврищев, 2008 /а/)

Промывка	Вариант	
	4 растения	6 растений
1	21,47 ± 2,8	29,3 ± 4,5
2	11,00 ± 2,4	20,9 ± 7,1
3	10,10 ±1,2	9,2 ± 3,0
4	12,03 ± 1,2	9,1 ± 4,6
5	10,10 ± 1,3	6,7 ± 1,2
6	16,5 ± 1,6	8,9 ± 1,6
7	5,20 ± 0,4	8,1 ± 1,7
8	7,10 ± 0,5	7,9 ± 0,2
Σ	93,5	100,1

Результаты изучения свидетельствуют, что вытекающая из колонок опыта влага обогащалась водорастворимым органическим веществом (ВОВ). Наиболее обогащенной оказалась первая порция фильтрата. Суммарные потери ВОВ за весь период наблюдений составили по вариантам: 93,5 и 100,1 мкг. Это на порядок ниже количества выщелачиваемого Sr. Следовательно, ВОВ корневых выделений не могли повлиять на перемещение Sr в почве опыта. Однако, общий объём органических веществ, выделяемых корневой системой пшеницы за весь период эксперимента, вероятнее всего, значительно больше их количества, удаляемого с просачивающейся влагой. В состав выделяемых растениями органических веществ входят низкомолекулярные органические кислоты, витамины, ферменты, аминокислоты – соединения, многие из которых являются сильными комплексообразователями (Иванов, 1973). Поэтому, уместно предположить, что резкое сокращение количества вымываемого Sr при посеве растений вызвано тем, что выделяемые корнями пшеницы органические соединения свя-

зывают ионы стронция в составе неподвижных органо-минеральных комплексов.

3.4 Математическое моделирование процессов миграции Ca и Sr в дерново-подзолистых почвах

Для представления динамики Ca в первых восьми промывках после 1-го известкования, было произведено логарифмирование и методом линейного регрессионного анализа построен многочлен третьей степени, после чего применено обратное преобразование (4):

$$y_4(t) = \exp(5{,}0977 - 0{,}93045 \cdot t + 0{,}168846 \cdot t^2 - 0{,}0114 \cdot t^3), \quad (4)$$

Аналогично построена модель (5) вымывания Ca после повторного известкования:

$$y_5(t) = \exp(4{,}1621 - 0{,}8811 \cdot t + 0{,}1575 \cdot t^2 - 0{,}00957 \cdot t^3), \quad (5)$$

где y (t) – количество вымытого Ca (мг),

t – срок промывки

При построении моделей вымывания Sr после первого (модель 6) и второго (модель 7) известкования применили ту же схему.

$$\mathrm{y}_6(\mathrm{t}) = \exp(2{,}2215 - 2{,}9118 \cdot \mathrm{t} + 0{,}94478 \cdot \mathrm{t}^2 - 0{,}1248 \cdot \mathrm{t}^3 + 0{,}005595 \cdot \mathrm{t}^4), \quad (6)$$

$$y_7(t) = \exp(2{,}4587 - 4{,}7944 \cdot t + 2{,}5287 \cdot t^2 - 0{,}6093 \cdot t^3 + 0{,}06767 \cdot t^4 - 0{,}0028 \cdot t^5), \quad (7)$$

Значения коэффициентов детерминации и статистик Фишера ($R^2 = 0{,}94; F = 12{,}1$) для модели (6) и ($R^2 = 0{,}965; F = 11{,}1$) для модели (7) свидетельствуют о высоком качестве аппроксимации построенных моделей.

4 ЗАКРЕПЛЕНИЕ СТРОНЦИЯ В ПОЧВЕННОМ ПОГЛОЩАЮЩЕМ КОМПЛЕКСЕ

4.1 Пространственная неоднородность содержания стабильного стронция в целинной и пахотной почвах

В результате анализа данных изучения миграционной способности щелочноземельных металлов было выявлено, что Sr сильнее закрепляется почвенным поглощающим комплексом, чем Ca. Возникает вопрос – какие именно компоненты почвы способствуют удержанию Sr, препятствуя его вымыванию? Результаты исследований, изложенные в предыдущих главах работы, свидетельствуют, что на подвижность Sr в почве существенное влияние оказывает уровень её гумусированности. Исследования, направленные на установление связи между уровнем гумусированности почв и содержанием в них стабильного стронция, ранее не проводились. В литературе встречаются лишь косвенные свидетельства о связи стабильного стронция с органическим веществом почвы.

Влияние длительного применения минеральных удобрений на содержание Sr в почвах, а также пространственную неоднородность содержания в почве

гумуса и стабильного Sr изучали с помощью сравнительно-генетического метода на целинной и пахотной дерново-подзолистых почвах, расположенных в сходных геоморфологических условиях на территории Меньковской опытной станции Агрофизического научно-исследовательского института. Физико-химическая характеристика почв и методика исследований приведена в главе 1.

Статистические показатели содержания подвижного стронция и гумуса в изучаемых почвах приведены в табл. 6.

Таблица 6 – Статистические показатели содержания обменного Sr и гумуса в гумусовом горизонте целинной и пахотной дерново-подзолистых почв. (Литвинович, Павлова, Лаврищев, Плылова, 2012 /б/)

Показатель	Число проб	Среднее арифметическое	Среднее квадр. отклон.	Медиана	Max	Min	Коэфф. вариац.
Гумус, % (пашня)	80	3,96	0,53	4,02	4,95	2,84	13,4
Sr, мг/кг (пашня)	80	11,01	1,70	10,7	18,20	8,10	15,5
Sr, мг/кг (лес)	20	0,61	0,13	0,6	0,9	0,4	21,2

Исследуемые почвы существенно отличаются по содержанию Sr. Целинная почва не загрязнена подвижным Sr. Ни в одной из отобранных проб его концентрация не превышала 1 мг/кг массы почвы, при колебании содержания от 0,4 до 0,9 мг/кг массы воздушно-сухой почвы. Коэффициент вариации составил 21,2 %. Окультуривание и длительное сельскохозяйственное использование привело к возрастанию концентрации подвижного Sr в пахотной почве. Колебания в содержании охватывают интервал от 8,1 (низкий уровень загрязнения) до 18,2 мг/кг почвы (умеренно-опасный уровень). Коэффициент вариации составил 15,5 %. Полученные данные показывают, насколько различны ситуации, складывающиеся с уровнем загрязнения Sr даже на незначительном по площади участке поля.

Значение коэффициента корреляции указывает на средней силы положительную связь между содержанием гумуса и концентрацией Sr в отдельных точках поля: r = 0,42. Невысокая теснота связи между содержанием гумуса и подвижного стронция может указывать на то, что не весь гумус, а только отдельные фракции в его составе принимают участие в связывании стронция.

О закреплении Sr в гумусовых горизонтах свидетельствуют данные послойного анализа почвенных профилей в АСХО им. Тельмана (табл. 7).

Известкование почв КМ привело к резкой дифференциации почвенного профиля по содержанию Ca и Sr. Наибольшее содержание металлов в произвесткованных КМ почвах наблюдается в гумусовых горизонтах.

Таблица 7 – Содержание подвижных форм Ca и Sr в почвах АСХО им. Тельмана (отбор образцов летом 1996 года), мг/кг

№ разреза	Горизонт	Глубина, см	Ca	Sr	Ca/Sr
Разрез № 1 КМ, 6 т/га (известкование осенью 1995 г)	$A_{пах}$	0-20	3100	45,5	68
	A_2	20-47	552	15,4	36
	B	47-68	506	14,2	36
Разрез № 2 КМ, 6т/га (известкование весной 1996 г)	$A_{пах}$	0-24	3460	45,0	77
	A_2g	24-33	900	13,5	66
	B_1g	33-60	1260	11,2	150
Разрез № 3 Известняковая мука, 6 т/га (известкование в 1991 г)	$A_{пах}$	0-28	1740	22,3	78,0
	A_2	28-40	1540	11,2	137,5
	Bg	40-62	2120	11,4	185,9

Распределение Ca по профилю почвы, произвесткованной стандартной известняковой мукой за 5 лет до отбора почвенных образцов, равномерное, что говорит о его хорошей миграционной способности. Анализ содержания стабильного Sr в профиле этой почвы, напротив, убеждает в низкой миграционной способности токсиканта и способности удерживаться в гумусовом горизонте.

4.2 Роль гумусовых веществ в закреплении стронция

Какие именно фракции гумусовых веществ участвуют в закреплении стронция, предстояло выяснить на следующем этапе изучения. Объекты и методы исследований подробно описаны в главе 1.

Результаты изучения содержания Ca и Sr в отдельных фракциях гуминовых кислот представлены в табл. 8.

Во фракции 1 гуминовых кислот (ГК-1), выделенной из почвы контрольного варианта, содержание Ca невелико. Оно составило всего 0,25 % от массы фракции. Расчеты показывают, что на долю этой фракции приходится лишь 0,6 % от общего содержания элемента в почве. Анализ данных содержания Sr в составе ГК-1, напротив, убеждает в существенной роли данной фракции в аккумуляции токсиканта. На долю этой фракции, составляющей всего 0,4 % от массы почвы, пришлось около 50 % валовых запасов почвенного Sr. Важно при этом подчеркнуть, что абсолютное содержание Sr в составе ГК-1 почти в 6 раз превысило количество поглощенного Ca.

Оценить реальный вклад ГК-2 в закреплении щелочноземельных металлов сложно, т.к. перед извлечением этой фракции необходимо декальцирование (удаление Ca при многократном промывании почвы раствором 0,05н H_2SO_4). Очевидно, при таком воздействии на почву в раствор переходит и большая часть связанного с ГК стронция.

Таблица 8 – Содержание щелочноземельных металлов в различных фракциях гуминовых кислот, %
(Литвинович, Павлова, Лаврищев, Колодка, 2000/б/)

Вариант опыта	Ca		Sr	
	от массы фракции	от содержания Ca в почве	от массы фракции	от содержания Sr в почве
1-я фракция гуминовых кислот				
1. Контроль	0,25	0,60	1,48	49,9
2. Известкование КМ	0,51	0,76	1,33	21,2
$НСР_{05}$	-	-	0,168	-
2-я фракция гуминовых кислот				
1. Контроль	0,061	0,008	0,073	0,60
2. Известкование КМ	0,119	0,015	0,073	0,39
3-я фракция гуминовых кислот				
1. Контроль	0,022	0,003	0,089	0,72
2. Известкование КМ	0,019	0,002	0,066	0,63
$НСР_{05}$	0,0116		0,0465	

Можно предположить, что различная прочность связи кальция и стронция с почвенным поглощающим комплексом обусловлена различием в механизмах закрепления щелочноземельных металлов гуминовыми кислотами. Если кальция, по мнению Л.Н. Александровой (1980) образует с гуминовыми кислотами преимущественно гетерополярные соли, то взаимодействие стронция с гуминовыми кислотами протекает, вероятно, по типу комплексно-гетерополярных связей. При этом кальций закрепляется во 2-й фракции ГК, а стронций преимущественно в 1-й фракции.

Неодинаковый вклад гуминовых кислот 1-й фракции, слабо растворимых в воде и доминирующих в составе изучаемой почвы, в поглощении кальция и стронция в какой-то мере объясняет и различную податливость вымыванию этих элементов.

5 НАКОПЛЕНИЕ Ca И Sr РАСТЕНИЯМИ ПРИ ИЗВЕСТКОВАНИИ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВ КОНВЕРСИОННЫМ МЕЛОМ

5.1 Физиологическая роль кальция и стронция в жизни растений

В разделе представлен обзор литературы о физиологической роли кальция и стронция в жизни растений. Показано, что кальций играет важную роль в питании и метаболизме растений. В отличие от кальция физиологическая роль стронция для растений изучена недостаточно. Есть данные, что карбонат стронция способен заменить карбонат кальция только в отношении нейтрализации его функций в условиях низкого значения pH среды, но не способен заменить его в биохимических функциях.

5.2 Особенности накопления Ca и Sr растениями различных ботанических семейств

Внесение КМ в почву вегетационного опыта № 1 привело к интенсивному накоплению Ca в тканях растений. Даже в варианте с внесением КМ в дозе 0,1 Нг растения рапса и вики накапливали Ca достоверно больше, чем в контрольном варианте. Накопление Ca растениями пшеницы, выращенной на почве № 1 было несколько ниже, чем в рапсе и вике, что вызвано сравнительно низким уровнем нуждаемости пшеницы в Ca. Тем не менее, содержание Ca в вариантах с внесением КМ в дозах по 0,5Нг и 1,0Нг было достоверно выше, чем в контрольных вариантах опытов (табл. 9).

Таблица 9 – Накопление Ca и Sr растениями, мг/кг

Вариант опыта	Рапс яровой		Вика яровая		Пшеница яровая	
	Ca	Sr	Ca	Sr	Ca	Sr
Почва № 1						
NPK (фон)	14600	94	13400	134	9750	152
Фон + КМ по 0,1Нг	18000	116	16,200	254	11550	206
Фон + КМ по 0,2Нг	19200	157	17400	228	10650	157
Фон + КМ по 0,5Нг	21400	251	20500	422	13270	275
Фон + КМ по 1,0Нг	24300	392	24000	504	19550	592
Sx, %	2,38	4,78	6,82	4,65	7,83	8,57
$НСР_{05}$	1381	28,41	384,9	88,8	3061	65,86
Почва № 2						
NPK (фон)	9200	207	7375	190	не опр	
Фон + КМ по 0,1Нг	10500	306	10725	282		
Фон + КМ по 0,2Нг	14100	456	9875	343		
Фон + КМ по 0,5Нг	18900	706	17100	571		
Фон + КМ по 1,0Нг	22300	766	29000	948		
Sx, %	6,75	5,71	3,85	3,89		
$НСР_{05}$	3326	82,28	1931	55,07		

Применение мела привело к накоплению Sr в растениях рапса. Внесение КМ в дозе 1,0Нг в почву № 1 способствовало увеличению содержания Sr в тканях растений по сравнению с контрольным вариантом в 4,2 раза. При уменьшении доз отхода поступление Sr в растения снижается и уже при внесении КМ в дозе 0,1 Нг достоверно не различается с контрольным вариантом. На почве с низкой ёмкостью поглощения и низким исходным содержанием Ca, накопление Sr в тканях растений идёт интенсивнее. Так, если выращенные на почве № 1 растения рапса в контрольном варианте накапливали Sr 94 мг/кг сухой массы растений, то на почве № 2 - 207 мг/кг. При внесении полной дозы мелиоранта различия между вариантами оказались ещё больше (392 и 766 мг/кг соответственно).

Внесение отхода способствовало также интенсивному поступлению Sr в растения вики. Внесение полной дозы КМ привело к увеличению концентрации Sr в растениях в 3,7 раза. Достоверные различия в содержании Sr были отмече-

ны даже между контрольным вариантом и вариантом с внесением КМ в дозе 0,1 Нг.

В вегетационном опыте № 1 не удалось выявить каких-либо закономерностей в накоплении стронция, связанных с биологическими особенностями растений. Встречающееся в литературе мнение об интенсивном накоплении стронция бобовыми растениями (Шугаров, 1971) подтвердилось только для растений, выращенных на почве № 1.

5.3 Особенности накопления Ca и Sr растениями на разных стадиях растворения мелиоранта

В вегетационном опыте № 2 было выбрано следующее чередование культур: год внесения - рапс, 1-й год последействия – вика, 2-й год последействия – ячмень, 3-й год последействия – рапс, 4-й год последействия – рапс. Таким образом, можно было проследить накопление щелочноземельных металлов одним биологическим видом растений, выращенных на разных стадиях растворения стронцийсодержащего мелиоранта (рис. 1).

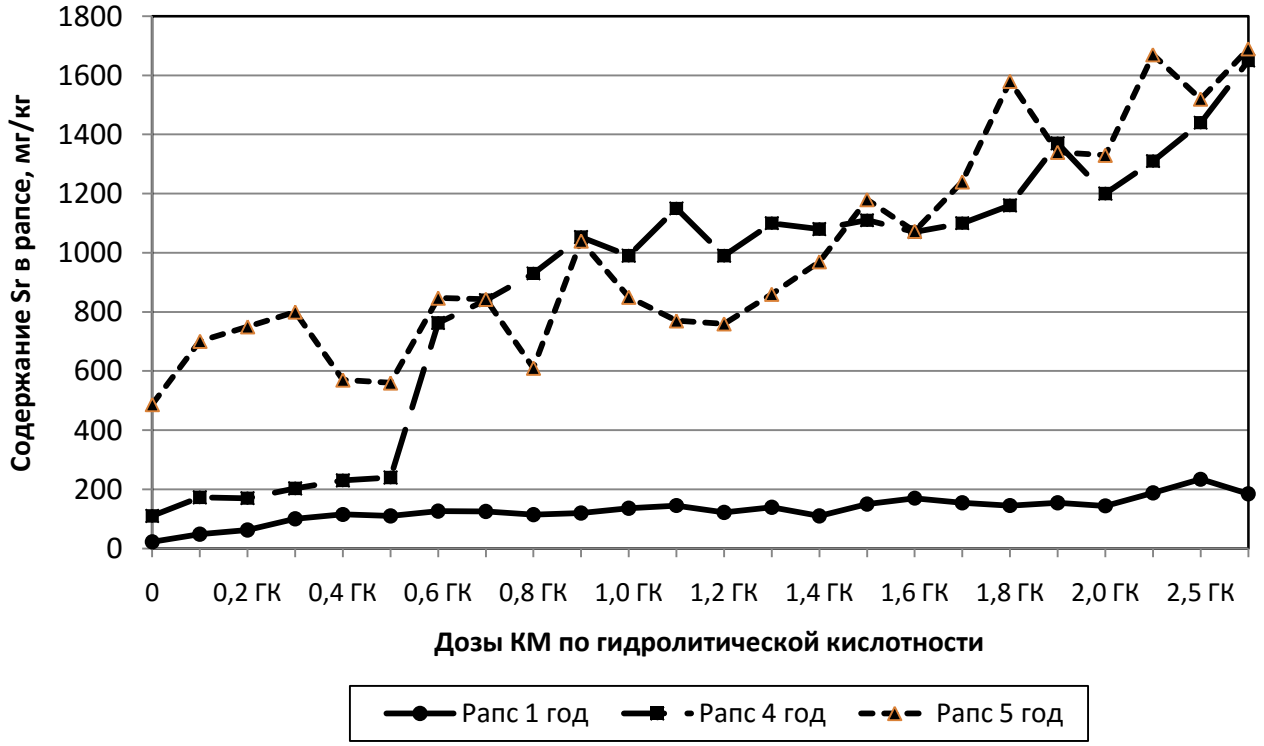


Рис. 1. Накопление Sr растениями рапса на разных стадиях растворения мелиоранта

Результаты исследований свидетельствуют, что доза вносимого мела оказала решающее значение на переход Ca и Sr в растения. Несмотря на некоторую (и неизбежную) вариабельность данных, нами установлено постепенное увеличение концентрации Ca в тканях рапса при возрастании дозы применения мела. Размах колебаний концентрации Ca в тканях рапса в год применения мела составил от 12000 до 33200 мг/кг воздушно-сухой массы растений, на 3-й и 4-й

годы последействия от 4270 до 10200 и от 5300 до 13000 мг/кг воздушно-сухой массы растений соответственно.

В год применения мела концентрация Sr в тканях рапса возросла с 22 (в контроле) до 234 мг/кг в варианте с использованием мела в дозе 2,5 Нг. Коэффициенты накопления колебались от 1,8 до 8,0 ед.

Увеличение концентрации обменного Sr в почве на 4-й и 5-й годы исследований привело к возрастанию его содержания в тканях рапса. На 4-й год исследований концентрация Sr в рапсе колебалась, в зависимости от варианта опыта, от 110 до 1650 мг/кг, на 5-й год – от 487 до 1690 мг/кг. Таким образом, наибольшее количество элемента растения поглощали, когда было достигнуто полное растворение мела. Коэффициенты корреляции между содержанием доступного для растений стронция в почве и его концентрацией в рапсе по годам исследований колебались от r = 0,87 до r = 0,90. Усиленное поглощение стронция рапсом из почвы контрольного варианта (без внесения мела) на 4-й и 5-й годы проведения опыта мы объясняем дефицитом Са в почве. По данным А.Н. Небольсина и З.П. Небольсиной (2005) на почвах легкосуглинистого гранулометрического состава для удовлетворения потребностей растений концентрация Са должна быть не ниже 4-6 ммоль/100г почвы (в нашем случае 2,2 и 2,6 ммоль/100г почвы соответственно).

5.4 Особенности накопление Са и Sr растениями различных сортов в пределах одного вида

Для изучения сортовых особенностей накопления стабильного стронция нами были выбраны 7 сортов яровой пшеницы (табл. 10).

Результаты исследований свидетельствуют, что различные сорта яровой пшеницы отличались неодинаковой способностью аккумулировать Са в своих органах. В вариантах без известкования максимальным уровнем накопления Са в соломе характеризовались отечественные сорта Владимирская и Ленинградская, а также бразильский сорт Жак-24. Минимальное содержание Са в соломе установлено у сорта Опочецкая. Выявленные отличия были достоверны. Концентрация Са в зерне растений была ниже, чем в соломе. Максимальной концентрацией характеризовался сорт Владимирская (500 мг/кг), минимальной – сорт Опочецкая (180 мг/кг). Обогащение почвы Са при известковании усиливало переход этого элемента как в вегетативные, так и в генеративные органы пшеницы. Исключение составляют сорта Владимирская и Ленинградка, где известкование не привело к накоплению Са в зерне. В других вариантах концентрация Са в соломе растений из вариантов с известкованием была в 1,75-2,7 раза выше, чем без известкования. Установленные различия были статистически значимыми. В зерне пшеницы увеличение содержания кальция в вариантах с известкованием было в 1,1-2,6 раза больше по сравнению с не известкованными вариантами.

Данные табл. 10 показывают, что в вариантах без известкования концентрация Sr в соломе изученных сортов пшеницы колебалась от 35,7 до 58,9 мг/кг сухой массы растений. Минимальное содержание установлено у отечественных

сортов Горьковская (38 мг/кг), Опочецкая (35,7 мг/кг) и Ленинградская-97 (44,6 мг/кг), максимальное содержание у сорта Владимирская (58,9 мг/кг) и Ленинградка (47,1 мг/кг).

Таблица 10 – Содержание Ca и Sr в соломе и зерне различных сортов яровой пшеницы, мг/кг воздушно-сухой массы растений (Литвинович, Лаврищев, Павлова, Ковлева, 2013)

Сорт	Кальций, мг/кг		Стронций, мг/кг		Ca/Sr	Ca/Sr
	зерно	солома	зерно	солома	зерно	солома
без известкования						
Ленинградская-89	380	5700	0,44	44,6	863	128
Опочецкая	180	4200	0,89	35,7	202	93,5
Владимирская	500	6770	0,58	58,9	862	114
Великовская	420	5600	0,34	44,9	1235	125
Горьковская	400	4850	0,39	38,0	1025	128
Ленинградка	300	5600	0,10	47,1	3000	119
Жак-24	400	6200	0,49	47,1	816	132
с известкованием						
Ленинградская-89	450	11950	2,04	157,7	220	76
Опочецкая	470	11100	2,32	124,7	202	89
Владимирская	350	11900	0,86	143,6	407	83
Великовская	470	12270	4,22	140,4	111	88
Горьковская	500	10620	0,18	117,4	2777	91
Ленинградка	270	10280	0,89	123,3	303	84
Жак-24	550	13600	5,88	155,9	94	87
$НСР_{05}$	34,5	150,4	-	17,6		

Кальций-стронциевое отношение в соломе различных сортов яровой пшеницы колебалось от 94 до 132 ед., т.е. было относительно благоприятным. Исключение составляет сорт Ленинградская-97, где в варианте с известкованием Ca/Sr отношение было неблагоприятным (76 ед.).

Концентрация стронция в зерне различных сортов пшеницы в вариантах без известкования не превышала 1 мг/кг воздушно-сухой массы и колебалась от 0,1 до 0,89 мг/кг.

Известкование привело к увеличению содержания Sr в зерне пшеницы. Его концентрация возросла от 0,18 мг/кг (сорт Горьковская), до 5,88 мг/кг (бразильский сорт Жак-24). Сравнение полученных результатов с приводимыми в работе В.Б. Ильина (1991) данными концентрации стронция в органах запасания ассимилянтов зерновых культур (6 мг/кг), выращенных на незагрязнённых почвах, показало, что содержание этого элемента в зерне яровой пшеницы не превышет средних значений, т.е. укладывается в диапазон, характерный для незагрязнённых растений.

Кальций-стронциевое отношение колебалось от 94 (относительно благоприятное) до 2777 (благоприятное отношение).

Очевидно, что выбранные для изучения сорта пшеницы способны противостоять потоку стронция в генеративные органы, тем самым сохраняя гигие-

ническую чистоту зерна. Коэффициент корреляции между концентрацией стронция в зерне и соломе пшеницы: r = 0,60 ед. Невысокое значение коэффициента корреляции может говорить о существовании у растений пшеницы барьеров на пути поступления стронция в генеративные органы. В противном случае значения коэффициента корреляции должны быть выше.

Полученные результаты показали, что подбором сортов пшеницы, способных ограничивать поступление стронция в товарную часть продукции можно добиться возможности выращивания на почвах, загрязнённых стронцием, продукции растениеводства с благоприятным Ca/Sr отношением.

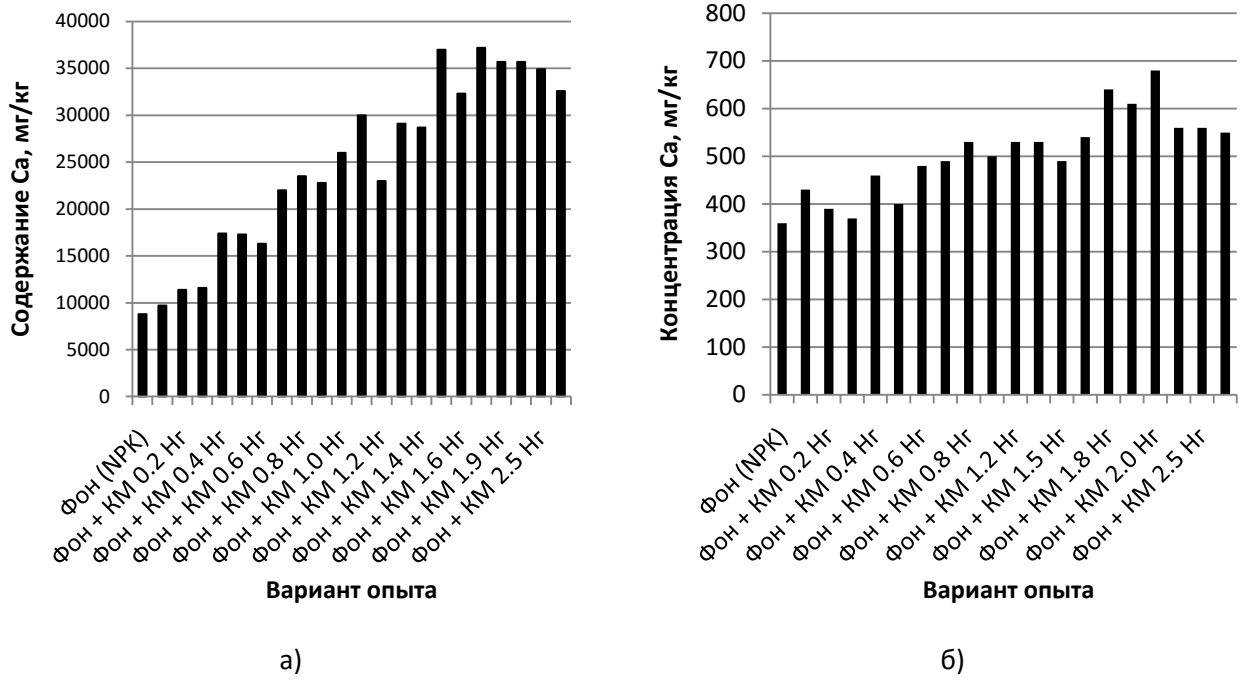
5.5 Особенности накопления Ca и Sr в различных органах и тканях растений

На следующем этапе исследований предстояло выявить особенности накопления Ca и Sr в генеративных и вегетативных органах растений. Теоретической предпосылкой исследований явился широко известный факт, что генеративные органы растений накапливают значительно меньше токсикантов, чем вегетативные. По мнению В.Б. Ильина (1991) наименьшее содержание токсикантов в репродуктивных органах растений связано с функционированием защитных механизмов, препятствующих их проникновению в эти органы в целях сохранения способности к репродукции. Согласно другой точки зрения, содержание токсикантов в плодах минимально потому, что репродуктивная фаза наступает относительно поздно, и плоды меньше (по времени), чем вегетативные органы, подвергаются воздействию избыточной концентрации металлов (Austenfield, 1979).

Исследование проводили в прецизионном вегетационном опыте № 2. К третьему году исследований (т.е. в год выращивания ячменя) КМ растворился практически полностью. Лишь в вариантах с внесением высоких доз мелиоранта оставалось от 0,7 до 2,4 % не прореагировавших карбонатов.

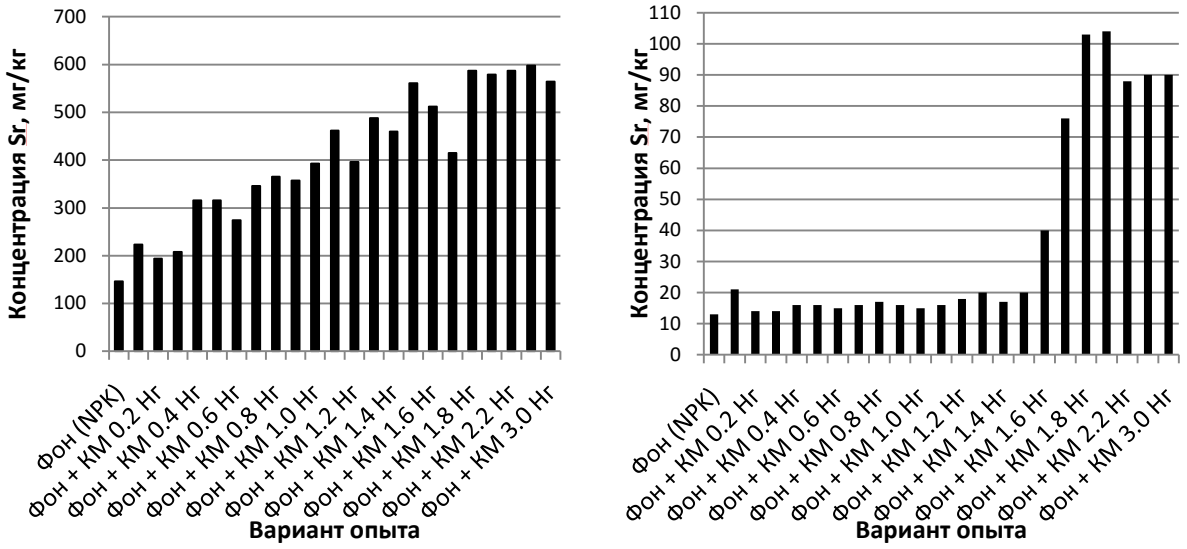
Результаты исследований свидетельствуют, что поступление Ca в солому ячменя шло по безбарьерному типу (рис. 2а). Рост концентрации Ca в соломе ячменя наблюдали до варианта с использованием мела в дозе 1,8Нг (4680 мг/кг массы почвы). Концентрация Ca в этом варианте в 4,8 раза превысила его содержание в варианте без известкования, далее рост прекратился.

Накопление Ca в зерне ячменя также зависело от дозы внесения КМ (рис. 2а). Увеличение концентрации Ca продолжалось до варианта, произвесткованного КМ в дозе 2Нг (5200 мг/кг массы почвы). Таким образом, для данного вида (а возможно и сорта) ячменя, был достигнут предельный уровень накопления Ca, как в вегетативной массе, так и генеративных органах. Поступление Sr в солому растений, подобно Ca проходило по безбарьерному типу (рис. 3а).



а) б)

Рис. 2. Концентрация кальция в соломе (а) и зерне (б) ярового ячменя



а) б)

Рис. 3. Концентрация стронция в соломе (а) и зерне (б) ярового ячменя

Рост концентрации наблюдали до варианта опыта с использованием мела в дозе 2,5Нг (6500 мг/кг массы почвы).

Иная картина выявлена при анализе данных содержания Sr в зерне ячменя. Исследования показали, что поступление Sr в зерно шло по барьерному типу. До дозы применения мела, соответствующей 1,5Нг (3900 мг/кг массы почвы) концентрация стронция в зерне колебалась незначительно (от 13,6 в контроле до 16-20 мг/кг в вариантах с использованием мела). Предельная доза конверсионного мела, при которой защитные механизмы не в состоянии предотвратить рост концентрации Sr в зерне, составила 1,6Нг. (4160 мг/кг), при этом

пороговая концентрация подвижных форм стронция в почве составила 97 мг/кг воздушно-сухой почвы, т.е в 7,5 раз превысила содержание стронция в контрольном варианте (рис. 3б).

Показатель *высоты барьера*, рассчитываемый как отношение концентраций металла загрязнителя в граничащих органах растения (Минкина с соавт., 2011), говорит о высокой способности защитных механизмов зерна противостоять поступлению токсиканта. До дозы, соответствующей 1,5 Нг он неуклонно растёт, достигая максимальных значений в этом диапазоне до 29 единиц, т.е. концентрация стронция в соломе превышала концентрацию металла в зерне в 29 раз (рис. 4).

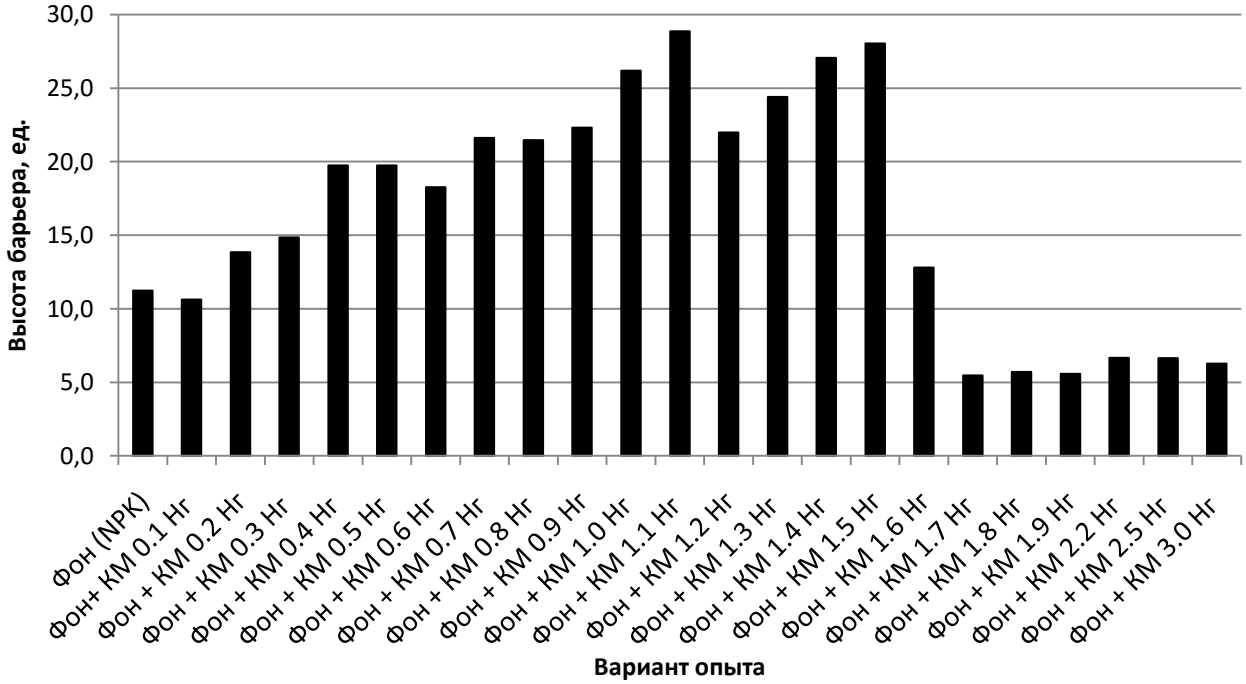
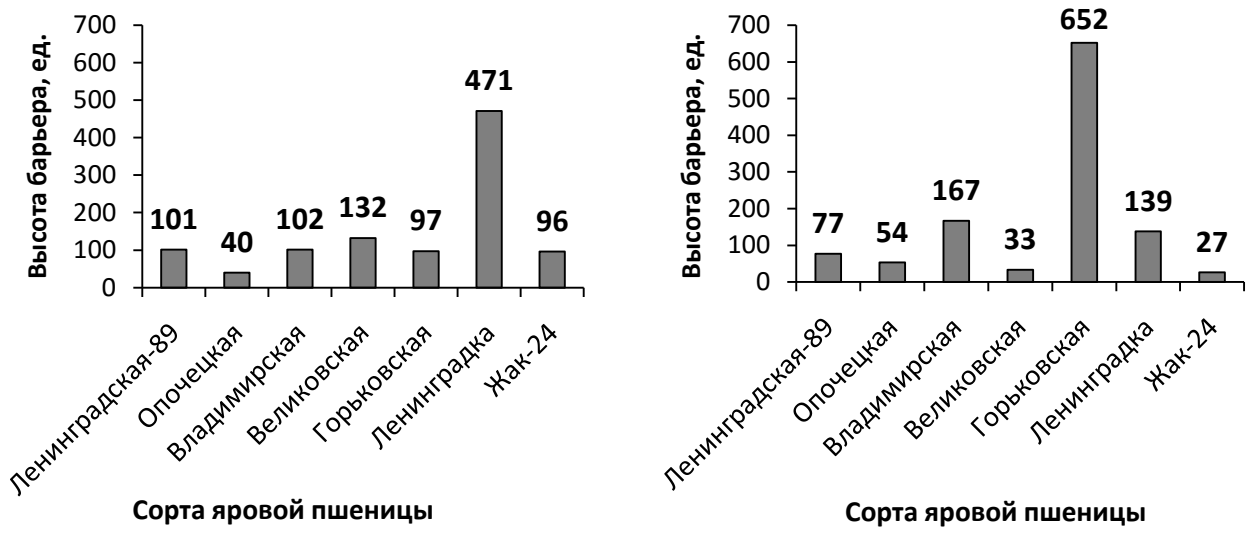


Рис. 4. Изменение показателя высоты барьера в зависимости от доз внесения мелиоранта

При дальнейшем увеличении дозы мелиоранта и росте концентрации Sr в стебле защитные механизмы перестают справляться, и система стремится к выравниванию концентраций. Уже при дозе 1,6 Нг высота барьера снизилась до 12,8 ед., а с дозы 1,7 Нг опустилась до интервала 5,5-6,7 ед., что даже ниже, чем в контрольном варианте.

Следует отметить, что как высота барьера, так и пороговая концентрация токсиканта в почве, при которой защитные механизмы перестают блокировать поступление металла в генеративные органы, является индивидуальным показателем для конкретного вида и даже сорта растения в пределах одного вида.

Как видно из рис. 5а, высота барьера у различных сортов пшеницы, выращенных без известкования, варьирует в широком диапазоне: от 40 ед. у сорта Опочецкая до 471 ед. у сорта Ленинградка. После известкования конверсионным мелом в дозе 1,5 Нг высота барьера у изучаемых сортов изменилась и варьирует в диапазоне от 27 до 652 ед. (рис. 5б).



а б

Рис. 5. Показатель высоты барьера у различных сортов яровой пшеницы
а) без известкования КМ, б) при известковании КМ в дозе 1.5Нг

При этом, у ряда сортов величина высоты барьера увеличилась (Опочецкая, Владимирская, Горьковская), что говорит о том, что растения ещё не перешагнули критическую дозу мелиоранта и связанную с ней пороговую для данного сорта концентрацию токсиканта в почве. У других сортов (Ленинградская-89, Великовская, Ленинградка, Жак-24) высота барьера уменьшилась. Вероятно, это связано с тем, что для данных сортов доза конверсионного мела 1,5Нг оказалась выше критической дозы и связанной с ней пороговой концентрации стабильного стронция в почве, при которой защитные механизмы растения не способны предотвратить рост концентрации токсиканта в зерне.

Результаты химического анализа сельскохозяйственных культур, отобранных с полей АСХО им. Тельмана и АСХО Шушары при проведении производственных испытаний, представлены в табл. 11 и 12.

Анализ полученных данных позволил установить, что известкование почв КМ в сравнении с известняковой мукой способствовало увеличению поступления Sr в растения (табл. 11).

Если при известковании известняковой мукой концентрация Sr в ботве моркови составила 44 мг/кг, в корнеплодах – 16 мг/кг, то на мелиорируемом КМ поле она возросла до 156 и 37 мг/кг соответственно. При этом, по показателю Ca/Sr отношения, растения моркови вошли в категорию гигиенически неполноценных. Важно при этом обратить внимание на то, что и в том, и в другом случае вегетативные органы накапливают Sr больше, чем генеративные. В ботве моркови концентрация стронция была в 4,2 раза выше, чем в корнеплодах. Различий в содержании Sr между флоэмой и ксилемой выявлено не было.

Таблица 11 – Концентрация щелочноземельных металлов в моркови, мг/кг сухой массы растений

Вариант	Ca	Sr	Ca/Sr
1. Известняковая мука 7,7 т/га			
ботва	15864	44	360
корнеплоды:	2641	16	165
флоэма	2302	19	121
ксилема	2375	26	91
2. Конверсионный мел 7,7 т/га			
ботва	12188	156	78
корнеплоды:	2036	37	55
флоэма	2133	40	53
ксилема	2818	44	64

Результаты изучения химического состава растений капусты, выращенной на полях АСХО им. Тельмана, представлены в табл. 12. Данные анализа свидетельствуют, что капуста, отобранная с мелиорируемого КМ поля, накапливала Sr в 2,7 раза больше, чем на поле, произвесткованном известняковой мукой. Отношение Ca/Sr было ниже 80/1, то есть продукция, выращенная на известкованном КМ поле является гигиенически неполноценной.

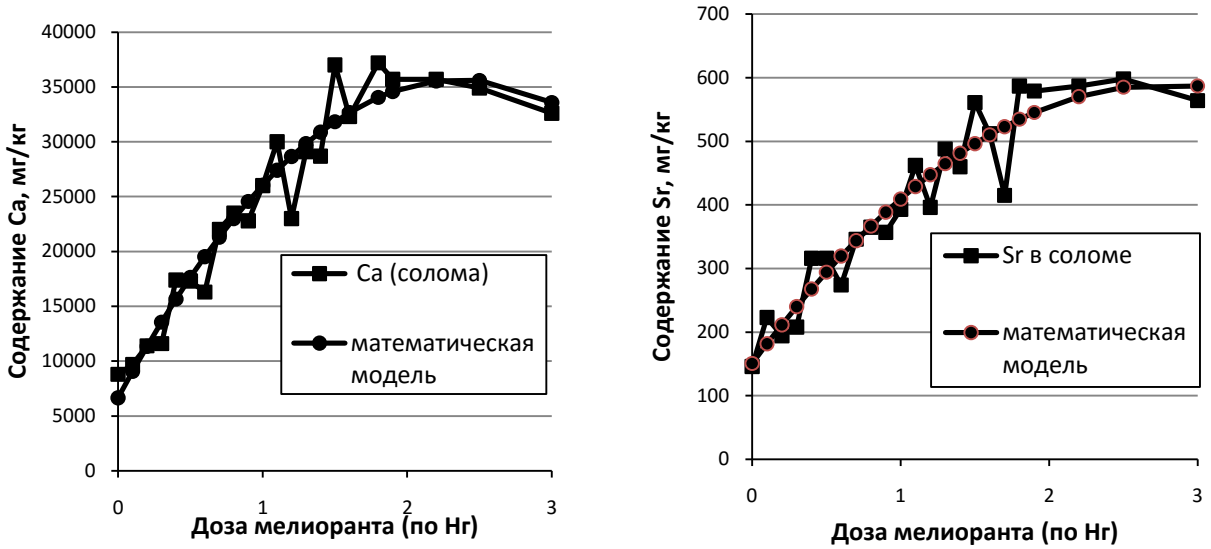
Таблица 12 – Накопление щелочноземельных металлов в капусте белокочанной, мг/кг сухой массы растений

Вариант	Ca	Sr	Ca/Sr
1. Известняковая мука, 6 т/га	4407	25	176
2. КМ, 6 т/га	4577	67	68

В целом, можно констатировать, что использование норматива Ca/Sr отношения в почвах при оценке качества продукции растениеводства, не корректно, так как характер поступления Ca и Sr из почв в генеративные органы растения существенно различается. Корреляционная зависимость между отношением подвижных Ca/Sr в почвах и концентрацией Sr в зерне слабая. В опыте с ячменём коэффициент корреляции составил: r = - 0,17. В данном случае решающее влияние на концентрацию Sr в растениях играет содержание подвижных соединений Sr в почве. Коэффициент корреляции между содержанием подвижного Sr в почве и его концентрацией в зерне составил r = 0,82.

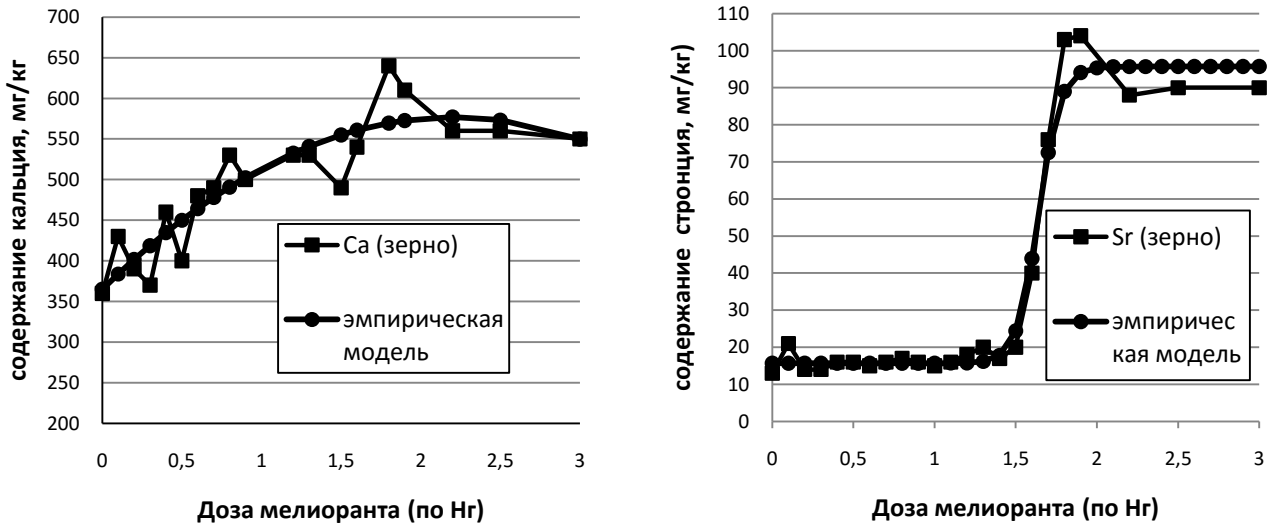
5.6 Математическое моделирование поступления Ca и Sr в вегетативные и генеративные органы растений

На рис. 6 и 7 приведены графики математических моделей и значения концентрации Ca и Sr в соломе и зерне при различных значениях дозы КМ.



а) б)

Рис. 6. Моделирование поступления Ca (а) и Sr (б) в солому ячменя



а) б)

Рис. 7. Моделирование поступления Ca (а) и Sr (б) в зерно ячменя

Для математического описания поступления щелочноземельных металлов в солому были выбраны эмпирические модели (10) – для Ca и (11) – для Sr:

$$y_{10}(x) = 6652{,}718 + 24586{,}9\text{x} - 5203{,}64x^2 \quad (10)$$

$$y_{11}(x) = 150{,}6898 + 315{,}156\text{x} - 56{,}56x^2 \quad (11)$$

где y – содержание металлов в соломе (мг/кг), x –доза мелиоранта (Hг).

Выбранные модели линейны по параметрам, поэтому для их построения применялся метод линейной регрессии (метод наименьших квадратов) (Якушев В.П., Буре, В.М., 2003). Значения коэффициентов детерминации: $(R^2 = 0{,}94)$ – для Ca и $(R^2 = 0{,}92)$ – для Sr, а также F-статистики: $(F = 151{,}1)$ и $(F = 114{,}73)$ соответственно, подтверждают высокую статистическую значимость построенных моделей (5% критическое значение для F-статистики при степенях свободы 2 и 19 значительно меньше: $F(0{,}95; 2{,}19) = 3{,}52$ – для Ca и $F(0{,}95; 2{,}20) = 3{,}49$ – для Sr.

Динамика поступления С в зерно ярового ячменя также удовлетворительно описывается параболической (квадратичной) зависимостью (12), рис 10 (а).

$$y_{12}(x) = 364{,}9289 + 191{,}7409\text{x} - 43{,}36279x^2 \qquad (12)$$

Коэффициент детерминации ($R^2 = 0{,}81$) и F-статистики ($F = 33{,}64$), 5% критическое значение для F-статистики при степенях свободы 2 и 16 значительно меньше: $F(0{,}95; 2{,}16) = 3{,}63$.

Динамика поступления Sr носит принципиально другой, не полиномиальный характер, и представляет собой существенно нелинейную зависимость от дозы и нелинейную зависимость от параметров (13), рис. 10 (б).

$$\text{y(x)} = \frac{0{,}8}{0{,}01+\exp(-15x+20)} + 15{,}7 \qquad (13)$$

где $y -$ содержание стронция в зерне (мг/кг),

$x -$доза мелиоранта (по Нг),

Как видно из рисунка 10 б, построенная зависимость верно отражает основную тенденцию динамики изучаемого показателя, при этом очень хорошее качество описания (аппроксимации) достигнуто на участке быстрого роста показателя (значения дозы мелиоранта от 1 до 1,8) и на начальном участке (значения дозы мелиоранта меньше 1).

6 ЭКОЛОГИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ КОНВЕРСИОННОГО МЕЛА

6.1 Современные представления о вредоносном воздействии стронция на организмы животных и человека

Стронций является элементом III класса опасности (ГОСТ 17.4.02-83). Повышенные концентрации стронция в организме животных и человека приводят к различным заболеваниям костей. Механизм возникновения этих заболеваний связан с заменой ионов кальция стронцием в костной ткани благодаря схожести их химических свойств. Подобные заболевания носят локальный характер и приурочены к биогеохимическим провинциям с повышенным содержанием Sr в почвах – уровская эндемия. В настоящее время в литературе нет указаний на заболевания сельскохозяйственных животных уровской болезнью вне биогеохимических стронциевых провинций, однако, по мнению А.В. Черкасова (1968), уровская болезнь распространена значительно шире, чем известно. Э.А. Корнблюм с соавт. (1986) допускают, что при сужении отношения Ca:Sr в почвах при мелиорации фосфогипсом и вовлечении большого количества стронция в трофические цепи, последний может вызывать нарушения в организме животных, хотя и менее серьёзные, чем уровская болезнь.

6.2 Оценка существующих нормативов содержания стабильного стронция в почвах и растениях

Для оценки качества растениеводческой продукции используют не гостированные нормативы содержания стронция в почвах и растениях.

Так, по мнению В.В. Ковальского (1978), верхней границей нормальной концентрации валового стронция в почвах является 600 мг/кг почвы, а отношение валовых Ca/Sr должно быть не ниже 10:1. Разработчики «Методических указаний по применению карбоната кальция химического синтеза…» (1994) при заключении о возможности использования КМ в качестве мелиоранта, также предлагают использовать норматив отношения валового содержания кальция к стронцию в почвах 10:1, считая, что при таком и более широком отношении этих элементов в почвах угрозы загрязнения растений стронцием не существует. Согласно этим рекомендациям угрозы загрязнения продукции растениеводства не происходит также при валовом содержании стронция в почвах менее 500 мг/кг. Лабораторией атомно-абсорбционной спектрографии МГУ предложена шкала нормирования Sr, экстрагируемого ААБ с pH 4,5 (Попов, Соловьёв, 1991). Согласно этой шкале выделяют следующие уровни загрязнения почв: низкое: – менее 10 мг/кг, среднее – 10-15 мг/кг, умеренно-опасное – 15-25 мг/кг, повышенно-опасное – 25-50 мг/кг, почвы несельскохозяйственного использования – 50 и более мг/кг.

Для оценки гигиенического качества растениеводческой продукции предложен показатель Ca/Sr отношения. В работах В.В. Ковальского указывается ориентировочное пороговое значение отношение Ca/Sr, равное 140/1 в пищевом рационе. При снижении этого отношения ниже 80, продукция растениеводства становится гигиенически неполноценной. В работах А.В. Черкасова (1968) и В.Г. Минеева (1989) оптимальным считается отношение 160/1 и выше. Рекомендованные Министерством природы РФ «Критерии оценки экологической обстановки территорий для выявления зон чрезвычайной экологической ситуации и зон экологического бедствия» (1992) включают три диапазона уровня загрязнения растений по Ca/Sr отношению. Согласно этой градации выделяют следующие уровни загрязнения: более 100 – относительно удовлетворительная ситуация, 10-1 – чрезвычайная ситуация и менее 1 – экологическое бедствие.

Нами проведена оценка существующих нормативов содержания стабильного Sr в почвах и растениях и сопоставление их между собой на основании полученных нами экспериментальных данных.

На рис. 8 представлена зависимость Ca/Sr отношения в рапсе от валового содержания Sr в почве. Как видно из рисунка, мы сразу сталкиваемся с несоответствием двух существующих критериев оценки. График показывает, что валовое содержание стабильного Sr в изучаемых почвах ниже не только предложенного норматива 600 мг/кг, но даже ниже его кларкового содержания (300 мг/кг) почвы, а в фоновых вариантах и вообще составляет около 115 мг/кг почвы. Тем не менее, даже в фоновом варианте мы не смогли получить растения оптимального качества, т.е. с отношением > 160/1.

Кальций-стронциевое отношение в растениях во многом зависит от уровня гумусированности и связанной с ней ёмкостью катионного обмена. Рапс, выращенный на почве № 2, даже в контрольном варианте имел неблагоприятное (ниже 80/1) Ca/Sr отношение. Подобная закономерность проявляется и с растениями вики.

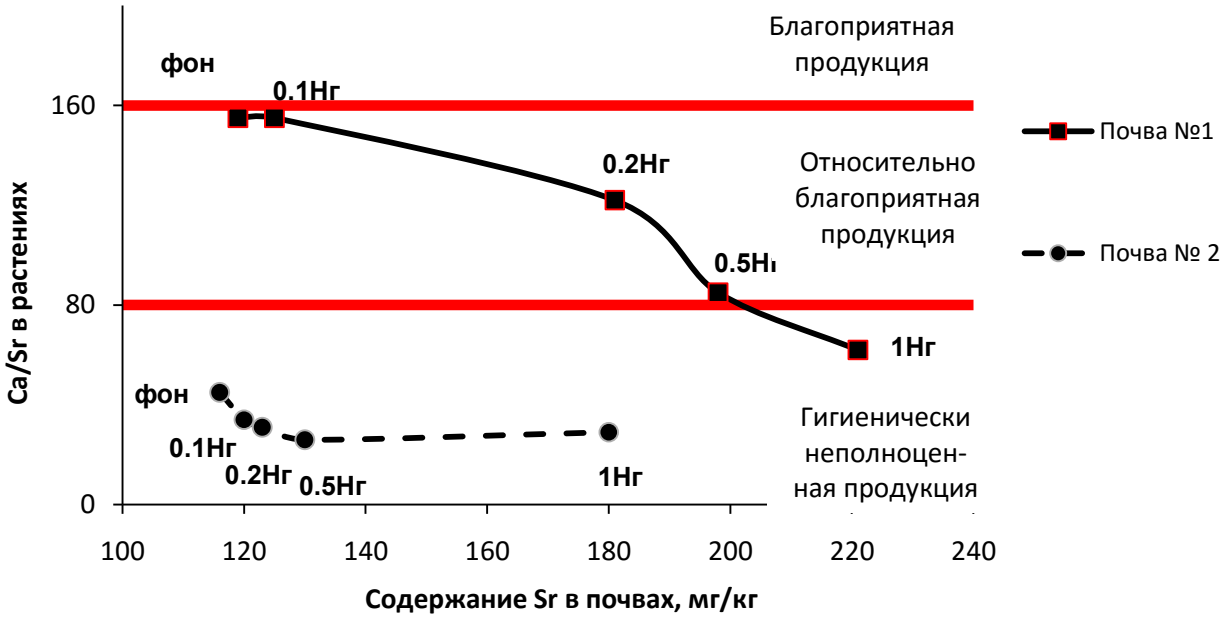


Рис. 8. Кальций-стронциевое отношение в растениях рапса в зависимости от доз внесения КМ

На рис. 9 показана зависимость Ca/Sr отношения в растениях рапса от содержания подвижных соединений стронция в почве.

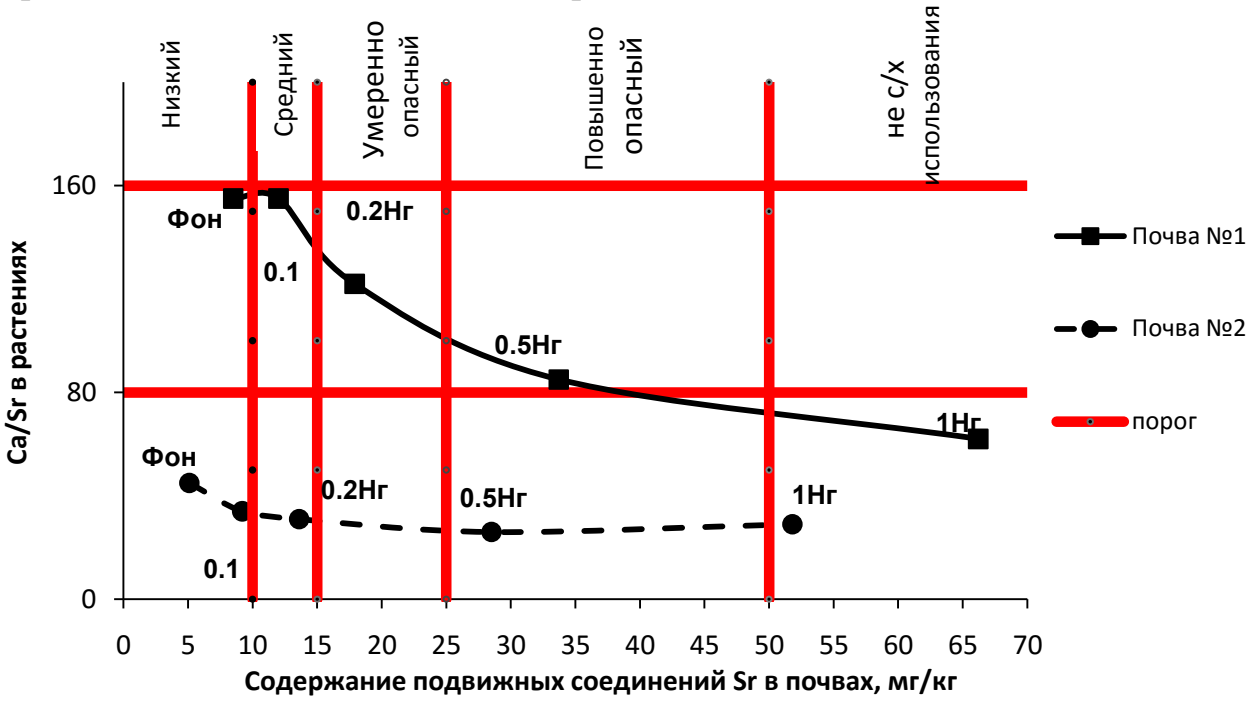


Рис. 9. Кальций-стронциевое отношение в растениях рапса в зависимости от содержания подвижных соединений стронция в почве

Как видно из графика к почвам несельскохозяйственного использования относятся варианты с внесением полной дозы мелиоранта. Полученные на этих почвах растения были гигиенически неполноценны, т.е. Ca/Sr отношение в них было ниже 80/1. К повышенно-опасным почвам относятся варианты с внесени-

ем половинной по Нг дозы мелиоранта. Растения, выращенные на почве № 2, даже при низком фоне содержания Sr были гигиенически неполноценны. В год последействия выявленные закономерности повторяются и с растениями вики.

В прецизионном опыте зависимость Ca/Sr отношения в растениях от содержания подвижных соединений Sr в почве повторяет закономерности, выявленные ранее.

Оценка качества продукции растениеводства по показателю кальций-стронциевого отношения имеет существенный недостаток, т.к. уровень концентрации Sr в растениях в данном случае не имеет решающего значения.

Так, в разряд загрязнённых (с Ca/Sr отношением <80) попали растения вики, содержащие 265 и 1091 мг/кг почвы. В то время как Ca/Sr в этих вариантах составило соответственно 78 и 70.

В целом, можно констатировать, что существующие нормативы содержания стабильного Sr в почвах и растениях слабо обоснованы и не могут быть использованы для оценки качества растениеводческой продукции. При сопоставлении существующих критериев оценки загрязнения почв и растений стабильным Sr выявлено несоответствие их между собой.

6.3 Приёмы, снижающие переход стронция в растения

Одним из путей снижения поступления стронция в почвы и растения в составе мелиорантов может служить приём смешивания их с традиционными известковыми материалами, не содержащими стронций.

Исследования проводили в вегетационном и модельном опытах. В вегетационном опыте, заложенном на почве № 1, сравнивали накопление различных форм Ca и Sr при использовании КМ в чистом виде и в смеси с доломитовой мукой (ДМ). В опыте, заложенном на почве № 2, КМ сравнивали с эквивалентными дозами смеси мелиорантов: КМ + ДМ и КМ + гажа. Доза мелиорантов составила 1Нг.

Валовое содержание Sr в обеих почвах при использовании смесей мелиорантов резко отличается от варианта с внесением КМ в чистом виде. Так, если в варианте с внесением полной дозы КМ содержание Sr в почве № 1 составило после 1-го года исследований 221 мг/кг, то в варианте с использованием КМ в смеси с ДМ – 131 мг/кг. В почве № 2 концентрация Sr после 1-го года исследований составила 180 мг/кг в варианте с использованием КМ в чистом виде, 113 и 130 мг/кг – в вариантах с использованием смесей мелиорантов с ДМ и гажой соответственно. Такие же закономерности были выявлены при исследовании подвижных соединений кальция и стронция. Применение смесей мелиорантов привело к достоверному снижению поступления Sr в ткани растений. Так, растения рапса, выращенные на почве № 1, при известковании КМ в чистом виде накапливали Sr 392 мг/кг, а при использовании в смеси с ДМ в эквивалентной по нейтрализующей способности дозе – 188 мг/кг. В год последействия, растения вики накапливали Sr в этих вариантах соответственно 504 и 335 мг/кг. Усиление поступления Sr в ткани растений объясняется увеличением количества доступных соединений токсиканта в почве, вследствие продолжающегося рас-

творения КМ. На 2-й год последействия концентрация Sr в растениях пшеницы составила по вариантам соответственно 592 и 266 мг/кг.

Таким образом, использование смеси КМ с ДМ на почве № 1 снизило поступление Sr в растения в 1,5-2,2 раза, в сравнении с вариантами, где конверсионный мел применяли в чистом виде.

Растения рапса, выращенные на почве № 2, при известковании КМ в чистом виде накапливали Sr 766 мг/кг. Использование смесей мелиорантов позволило достоверно снизить стронциевую нагрузку. Так, применение КМ в смеси с ДМ в эквивалентной по нейтрализующей способности дозе привело к накоплению Sr в растениях рапса в количестве 511 мг/кг, в смеси с гажой – 475 мг/кг. При этом растения рапса из вариантов с использованием смесей мелиорантов по содержанию Sr между собой достоверно не различались. Аналогичные закономерности были выявлены и при анализе растений вики в год последействия. Так, растения из варианта с внесением полной по гидролитической кислотности дозы КМ накапливали Sr 948 мг/кг, в вариантах с внесением смеси КМ с гажой и ДМ – 515 и 518 мг/кг соответственно.

Таким образом, и на почве № 2 использование смеси КМ с ДМ позволило снизить поступление Sr в растения в 1,5-1,8 раза, в сравнении с вариантами, где мел применялм в чистом виде.

Аналогичные результаты были получены и в модельном опыте с проростками пшеницы, где в качестве традиционного мелиоранта использовалась стандартная известняковая мука.

В целом, можно констатировать, что использование для известкования смеси конверсионного мела с традиционными химическими мелиорантами позволило без потери мелиоративного эффекта, значительно снизить поступление стабильного Sr в ткани растений и расширить в них Ca/Sr отношение.

7 МЕЛИОРАТИВНЫЕ СВОЙСТВА КОНВЕРСИОННОГО МЕЛА

7.1 Влияние известкования конверсионным мелом на кислотно-основные свойства почвы

Полученные данные показали, что известкование почв конверсионным мелом приводит к возрастанию величины pH_{KCl}. Так, в вегетационном опыте №1, при внесении полной дозы КМ, значение pH_{KCl} почвы после первого года исследований возросло в почве № 1 до 5,8, в почве № 2 - до 5,5.

При уменьшении дозы КМ до 0,5 Нг значения pH_{KCl} меньше (5,2 и 4,7 соответственно). Изменение величины pH_{KCl} почв при применении низких доз отхода несущественны и не выходят за рамки исходной группы кислотности. На 2-й и 3-й годы исследований значения pH_{KCl} закономерно снижаются и в вариантах с использованием средних и низких доз мела приближаются к значениям контрольных вариантов опытов.

Результаты изучения влияния КМ на динамику содержания в почвах обменного алюминия показывают, что использование даже небольших доз КМ приводит к его осаждению. Максимальная концентрация алюминия после

уборки рапса характерна для почв из сосудов контрольных вариантов 2,03 ммоль (экв) /100 г (на почве № 1) и 0,57 ммоль (экв) /100 г (на почве № 2), минимальная - для вариантов с использованием полной дозы мелиорантов (0,09 и 0,02 ммоль (экв) /100 г почвы соответственно). Положительное влияние даже низких доз отходного мела на снижение подвижности алюминия установлено и на 2-й год последействия. Значения обменной кислотности после 1-го года изучения в вариантах с использованием полной дозы КМ уменьшились по сравнению с контролем в 5,5 раз в почве № 1 и в 15 раз – в почве №2 и составили 0,44 и 0,05 ммоль (экв) /100 г. соответственно. При уменьшении доз КМ мелиоративный эффект снижается. Тем не менее, в обоих опытах при внесении мела даже в дозе 0,1 Нг обменная кислотность достоверно ниже, чем в контроле.

Величина гидролитической кислотности в сосудах с использованием полной дозы отхода после уборки рапса по сравнению с контролем в обоих опытах снизилась в 2,2 раза и составила 2,37 и 2,61 ммоль (экв) /100 г. При использовании средних доз мела (0,5 Нг) эффект от известкования ниже..

Таким образом, проведённые исследования позволяют сделать вывод, что внесение КМ способствовало снижению почвенной кислотности.

7.2 Влияние конверсионного мела на содержание в почвах фитотоксичных катионов марганца и железа

Применение мела способствовало снижению подвижности фитотоксичных катионов Mn и Fe. Чем выше доза внесения отхода, тем меньше Mn и Fe извлекается из почв раствором ацетатно-аммонийного буфера. Так, в вегетационном опыте № 1 содержание Mn в год внесения мелиоранта снизилось с 17 мг/кг в контрольном варианте до 6 мг/кг при использовании полной по Нг дозе КМ на почве № 1 и с 36 до 12 мг/кг – на почве № 2. Содержание Fe снизилось со 112 до 69 мг/кг и с 82 до 49 мг/кг соответственно.

7.3 Влияние известкования КМ на продуктивность растений

Полученные в вегетационном опыте № 1 данные свидетельствуют, что достоверные прибавки воздушно-сухой массы рапса (по сравнению с фоном) были получены даже в вариантах с внесением низких доз отхода (0,2 Нг – на почве № 1 и 0,1 Нг на почве № 2). Различия в продуктивности рапса между опытами вызваны неодинаковым естественным уровнем плодородия почв, выбранных для исследований. Кроме того, фитотоксичность Al; Mn и Fe на почвах с высоким содержанием гумуса проявляется, по данным А.Н. Небольсина с соавт. (1997), слабее. В год последействия мела достоверный прирост воздушно-сухой массы вики, выращенной на почве № 1, установлен во всех вариантах опытов с использованием мелиорантов. На почве с низким исходным запасом Ca (почва № 2) в последействии эффективность низких доз КМ (0,2 и 0,1 Нг) уступала полной и половинной по гидролитической кислотности дозам мела.

В целом, проведённое изучение изменения показателей почвенной кислотности, подвижности фитотоксичных катионов Al, Mn и Fe, а также продук-

тивности растений под влиянием конверсионного мела свидетельствует о высокой эффективности конверсионного мела.

При разработке способов очистки конверсионного мела от примесей стабильного стронция мел может быть рекомендован как эффективный мелиорант.

ВЫВОДЫ

1. Растворение стронцийсодержащего мелиоранта – процесс продолжительный во времени. Время полного растворения зависит от дозы мелиоранта и колеблется от 1 до 4 лет после применения.

2. Содержание в почвах всех форм соединений кальция и стронция определяется дозой применения конверсионного мела. Чем выше доза внесения мела, тем больше щелочноземельных металлов накапливается в почвах. По мере растворения мелиоранта увеличивается содержание доступных для растений соединений Ca и Sr. Так, при использовании полной по гидролитической кислотности дозы мела содержание подвижных форм Sr на высокогумусированной почве возросло с 66,2 мг/кг в год применения КМ до 86,1 мг/кг на 2-й год последействия, на низкогумусированной почве – с 51,8 в год применения КМ до 63,8 мг/кг в год последействия. Содержание водорастворимых форм стронция в этом варианте увеличилось с 0,6 до 19,5 мг/кг и с 7,5 до 32 мг/кг соответственно.

3. Целинная лесная и пахотная почва существенно отличаются по содержанию стронция. Размах колебаний концентрации Sr в целинной почве составил от 0,4 до 0,9 мг/кг массы воздушно-сухой почвы. Коэффициент вариации – 21,2 %. Окультуривание и длительное сельскохозяйственное использование привело к возрастанию концентрации подвижного стронция в пахотной почве. Колебания в содержании охватывают интервал от 8,1 до 18,2 мг/кг почвы. Коэффициент вариации – 15,5 %.

4. Интенсивность миграции кальция из почвы лёгкого гранулометрического состава с высоким содержанием гумуса, дважды произвесткованной конверсионным мелом, в 2 раза превосходила миграцию стронция. После восьми промываний доля выщелачиваемого кальция конверсионного мела составила 54 %, а стронция – 25 % от внесённого количества. После повторного известкования и 16 промываний суммарные потери металлов были 43 и 23 % соответственно. Уровень гумусированности почв оказывает существенное влияние на масштабы миграции стронция. Из почвы с низким содержанием гумуса, за 8 промываний суммарные потери Sr составили 41 % от внесённого количества;

5. В опыте на колонках вынос пшеницей стронция, в зависимости от варианта, составил всего 0,50 и 0,27 % от внесённого с мелом количества. Растения оказывают сдерживающее влияние на величину потерь стронция в результате миграции. Потери стронция при вымывании колебались от 11,6 до 13,9 %, что в 1,8-2,2 раза ниже, чем в опыте без растений. Вероятно, связыванию стронция способствуют выделяемые корневой системой низкомолекулярные органические вещества.

6. Использование в сельскохозяйственном производстве стронцийсодержащих удобрений и мелиорантов приводит к обогащению почв стронцием. Целинная и пахотная дерново-подзолистые почвы существенно отличаются по содержанию подвижного стронция. Концентрация стронция в отдельных точках целинной почвы колебалась от 0,4 до 0,9 мг/кг воздушно-сухой почвы. Колебания в содержании стронция между отдельными точками пахотной почвы охватывали интервал от 8,1 до 18,2 мг/кг;

7. Ведущая роль в закреплении Sr в составе гумуса дерново-подзолистых почв принадлежит 1-й фракции гуминовых кислот. В неизвесткованной почве, на ее долю, составляющую 0,4 % от массы почвы, приходится около 50 % всего почвенного стронция. В известкованной КМ почве на долю 1-й фракции ГК пришлось 21,2 % от валового содержания стронция в почве;

8. На поступление Sr в растения существенное влияние оказывает уровень гумусированности почв. Рапс, выращенный на произвесткованной полной по гидролитической кислотности дозой конверсионного мела почве с высоким содержанием гумуса, накапливал 392 мг/кг, а на почве с низким содержанием гумуса – 766 мг/кг стабильного стронция. Вика в аналогичных вариантах накапливала Sr 504 и 948 мг/кг соответственно.

9. Накопление Sr в растениях зависит от стадии растворения конверсионного мела. Содержание Sr в рапсе в год внесения КМ варьировало, в зависимости от варианта опыта, от 22 до 234 мг/кг, на 3-й год последействия КМ – от 110 до 1650 мг/кг, на 4-й год последействия КМ – от 487 до 1690 мг/кг.

10. Вегетативные органы зерновых культур накапливают стронций в большем количестве, чем генеративные. Установлено наличие защитных механизмов (барьеров), способствующих сдерживанию поступления стабильного Sr из стебля в зерно. Максимальное значение величины высоты барьера у ячменя составило 29 единиц. Показатель высоты барьера может варьировать в широком диапазоне даже в пределах одного биологического вида. У 7 сортов яровой пшеницы, высота барьера изменялась от 40 до 471 ед. в вариантах без известкования и от 27 до 652 ед. в вариантах, произвесткованных конверсионным мелом в дозе 1,5Нг;

11. Пороговая концентрация подвижных форм стронция в известкуемой почве, при которой защитные механизмы не в состоянии предотвратить рост концентрации Sr в генеративных органах является индивидуальным показателем растений даже на сортовом уровне. У ярового ячменя сорта Суздалец она составила 97 мг/кг почвы, что соответствует применению мела в дозе 1,6Нг. Для сортов яровой пшеницы Опочецкая, Владимирская, Горьковская, выращенных на произвесткованной КМ почве, доза мела в 1,5 Нг оказалась ниже, а для сортов Ленинградская-89, Великовская, Ленинградка, Жак-24 – выше критической дозы, при которой защитные барьеры перестают работать.

12. Разработаны эмпирические модели, описывающие процессы: растворения стронцийсодержащего мелиоранта в дерново-подзолистых почвах во времени; вымывания Ca и Sr из дерново-подзолистых почв, произвесткованных конверсионным мелом и транслокации этих элементов в вегетативные и генеративные органы ярового ячменя. Процесс поступления Ca и Sr в солому и в

зерно принципиально различен. Динамика содержания Ca и Sr в соломе и Ca в зерне описывается параболической зависимостью от дозы и линейной зависимостью от параметров – коэффициентов многочлена второй степени. Динамика поступления Sr в зерно имеет существенно нелинейную зависимость от дозы и нелинейную зависимость от параметров.

13. Установлены несоответствия между предложенными нормативами уровня загрязнения почв и растений стабильным стронцием. Существующие нормативы слабо гигиенически обоснованы и не могут быть использованы для оценки качества растениеводческой продукции.

14. По мелиоративным свойствам конверсионный мел не уступает традиционным известковым материалам. При возникновении технологических возможностей удаления Sr из состава КМ, он может являться высокоэффективным мелиорантом и снизит острую проблему известкования почв в регионах, где он накапливается в отвалах предприятий по производству минеральных удобрений из фосфатного сырья.

РЕКОМЕНДАЦИИ ПРОИЗВОДСТВУ

Закономерности поведения стабильного стронция в системе почва-растения-грунтовые воды, установленные в диссертации, рекомендуется использовать при разработке научно-обоснованных критериев уровня ПДК стронция в почвах и растениях.

На почвах сельскохозяйственного использования с применением стронцийсодержащих удобрений и мелиорантов необходимо проведение мониторинга содержания стабильного стронция в почвах и растениях.

Для снижения перехода стронция в растения и гигиенического оздоровления сельскохозяйственной продукции, необходимо известкование почв стандартной известняковой и доломитовой мукой.

При удалении стронция из состава конверсионного мела, он будет являться высокоэффективным мелиорантом, не уступающим традиционным известковым материалам. В этом случае его применение снизит острую проблему известкования почв в регионах, где он накапливается в отвалах предприятий по производству минеральных удобрений из фосфатного сырья.

СПИСОК ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ ПО ТЕМЕ ДИССЕРТАЦИИ

Статьи в журналах, рекомендованных ВАК РФ

1. Литвинович, А.В. О вымывании кальция и стронция из почвы, произвесткованной конверсионным мелом / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, **А.В. Лаврищев** // **Агрохимия, 1999. № 9**, с. 64-67.
2. Литвинович, А.В. Динамика почвенной кислотности и содержание подвижных форм соединений алюминия, марганца и железа в почвах при известковании конверсионным мелом / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, **А.В. Лаврищев**, А.И. Маслова // **Агрохимия, 2000, № 6**. с. 23-27.

3. Литвинович, А.В**.** Накопление стабильного стронция сельскохозяйственными культурами при известковании дерново-подзолистых почв конверсионным мелом / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, А.И. Маслова, **А.В. Лаврищев**, // **Агрохимия, 2000, № 9**. С. 80-88.
4. Литвинович, А.В**.** Особенности состава гумусового вещества дерново-подзолистой супесчаной почвы, произвесткованной конверсионным мелом / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, **А.В. Лаврищев**, В.П. Колодка // **Агрохимия, 2000, № 10.** С. 15-19.
5. Литвинович, А.В**.** О накоплении фтора различными сельскохозяйственными культурами пр известковании дерново-подзолистой почвы конверсионным мелом / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, **А.В. Лаврищев** // **Агрохимия, 2001,** № 2. С. 74-78.
6. Литвинович, А.В**.** Разложение конверсионного мела в дерново-подзолистой почве в связи с угрозой её загрязнения стабильным стронцием / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, **А.В. Лаврищев**, В.А. Бирюков // **Агрохимия 2001. № 11.** с. 80-82.
7. Литвинович, А.В**.** Экологические аспекты известкования почв конверсионным мелом // А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, **А.В. Лаврищев**, С.Е. Витковская // **Плодородие, 2005, № 1**. с. 23-26.
8. Литвинович, А.В**.** Стронций в системе удобрения (мелиоранты) – почва – природные воды – растения - животные (человек). / А.В. Литвинович, **А.В. Лаврищев** // **Агрохимия, 2008, № 5**.с. 73-86.
9. Литвинович, А.В**.** Химический состав ярового рапса, выращенного на кислых дерново-подзолистых почвах, произвесткованных промышленными отходами. / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, **А.В. Лаврищев**, Ю.В. Алексеев, А.С. Оглуздин // **Агрохимия, 2008, № 7.** С. 50-55
10. Литвинович, А.В**.** Миграционная способность стабильного стронция в дерново-подзолистых почвах Северо-Запада России (по данным модельных экспериментов) / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, Д.Н. Юзмухаметов, **А.В. Лаврищев** // **Почвоведение, 2008. № 5**, с. 568-575.
11. Литвинович, А.В**.** Влияние возрастающих доз конверсионного мела на аккумуляцию кальция и стабильного стронция в надземных органах ярового ячменя / А.В. Литвинович, **А.В. Лаврищев,** О.Ю. Павлова, А.О. Нейбауэр // **Агрохимия, 2012, № 5**. С. 30-35.
12. Литвинович, А.В**.** Пространственная неоднородность содержания стабильного стронция в целинной и пахотной дерново-подзолистых почвах и роль гумусовых веществ в его закреплении / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, **А.В. Лаврищев**, И.А. Плылова // **Агрохимия, 2012. № 4.** С. 77-83.
13. Литвинович, А.В**.** Поступление стронция в растения рапса в процессе растворения конверсионного мела при мелиорации кислых почв / А.В. Литвинович, **А.В. Лаврищев**, О.Ю. Павлова, А.О. Нейбауэр // **Агрохимия. 2012. № 3.** С. 77-84.
14. Литвинович, А.В**.** Последствия применения конверсионного мела для мелиорации кислых почв: стронций в системе дерново-подзолистая поч-

ва растение / А.В. Литвинович, **А.В. Лаврищев,** О.Ю. Павлова, А.О. Ковлева // **Почвоведение, 2013, № 9**. С. 1138.
15. Литвинович, А.В**.** Микроэлементный состав растений ярового рапса на разных этапах растворения конверсионного мела / А.В. Литвинович, Ю.В. Хомяков, **А.В. Лаврищев**, О.Ю. Павлова., А.О. Ковлева // **Агрохимия. 2014. № 5.** С. 64-71.
16. Литвинович, А.В**.** Интенсивность миграции кальция из дерново-подзолистой супесчаной почвы, произвесткованной различными дозами мелиоранта (по данным модельного опыта) / А.В. Литвинович, **А.В. Лаврищев**, В.М. Буре, О.Ю. Павлова // **Агрохимия, 2015, № 6.** С. 84-89.

Монографии

17. Литвинович, А.В. Изменение содержания и состава гумуса при мелиорации кислых почв. эмпирические модели процесса трансформации гуминовых кислот при известковании. / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, **А.В. Лаврищев,** В.М. Буре /СПб. 2016(а). 104 с.

Статьи в журналах, сборниках трудов, материалах конференций

18. **Лаврищев А.В.** Влияние конверсионного мела на поступление кальция и стронция в растения рапса / А.В. Лаврищев / В книге: Тезисы докладов международной студенческой конференции "Кризис почвенных ресурсов: причины и следствия" СПб, 1997. С. 82-83.
19. Литвинович, А.В**.** Влияние различных доз конверсионного мела на переход Sr в растения. / А.В. Литвинович, О.Ю., Павлова, **А.В. Лаврищев** / В сб. “Гумус и почвообразование”, СПб.-Пушкин. 1998. С. 154-159.
20. Литвинович, А.В**.** Динамика содержания кальция и стронция в почвах, мелиорируемых конверсионным мелом. / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, **А.В. Лаврищев** / В сб. “Гумус и почвообразование” СПб.-Пушкин. 1999. С. 94-97.
21. **Лаврищев А.В.** Динамика содержания доступных для растений соединений кальция и стронция при использовании конверсионного мела для известкования кислых почв. / А.В. Лаврищев / В книге: XXI век: молодёжь, образование, экология, ноосфера, 1999. С. 65-66.
22. Литвинович, А.В**.** Накопление кальция и стронция растениями различных биологических семейств, выращенных на почвах с различной ёмкостью поглощения после мелиорации конверсионным мелом. / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, **А.В. Лаврищев** / В сб. «Полевые эксперименты – для устойчивого землепользования». Труды Третьего Международного коллоквиума. Международная организация механизации полевых экспериментов и исследований (IAMFE). АФИ. СПб. 1999. С. 153-154.
23. Литвинович, А.В**.** Влияние известкования конверсионным мелом на состав гумуса дерново-подзолистой супесчаной почвы / А.В. Литвинович, О.Ю.

Павлова, **А.В. Лаврищев**, В.П. Колодка / В сб. «Гумус и почвообразование». СПб. 2000. С. 93-96.
24. **Лаврищев А.В.** Кальций и стронций в системе почва-растение при известковании почв конверсионным мелом (на примере АО «Акрон г. Новгород). Дисс. .. канд. с.-х. наук, 2000
25. Литвинович, А.В**.** О миграционной способности стронция в дерново-подзолистых почвах / А.В. Литвинович О.Ю. Павлова, **А.В. Лаврищев,** А.И. Маслова / В сб.: “Гумус и почвообразование”. СПб. 2001. С. 151-155.
26. Литвинович, А.В**.** Поиск путей безопасного использования конверсионного мела / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, **А.В. Лаврищев** / В сб.: “Гумус и почвообразование.” СПб. 2002. с. 112-125.
27. **Лаврищев А.В.** Некоторые данные о миграционной способности щелочноземельных металлов в кислой дерново-подзолистой супесчаной почве, произвесткованной конверсионным мелом / А.В. Лаврищев А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, Д.Н. Юзмухаметов, Б.Ф. Говоренков, А.И. Маслова / Материалы научной конференции профессорско-преподавательского состава, научных сотрудников и аспирантов СПбГАУ. «Научное обеспечение развития АПК в условиях реформирования». СПб.2006. С. 90-93.
28. **Лаврищев А.В.** Миграция кальция и стронция в дерново-подзолистой супесчаной почве при выращивании пшеницы после известкования конверсионным мелом / А.В. Лаврищев А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, Д.Н. Юзмухаметов, Б.Ф. Говоренков, Г.И. Маслова / В сб.: Гумус и почвообразование. СПб. 2006. С. 94-96.
29. Литвинович, А.В. Оценка существующих нормативов содержания стабильного стронция в почвах и растениях в сборнике: Почвенные ресурсы Северо-Запада России: их состояние, охрана и рациональное использование / А.В. Литвинович, **А.В. Лаврищев,** О.Ю. Павлова / Материалы Межрегиональной научно-практической конференции. 2008. С. 143-145.
30. Литвинович, А.В. Трансформация фракционно-группового состава гумуса дерново-подзолистой супесчаной почвы при известковании / А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, **А.В. Лаврищев** / В сб.: Гумусное состояние почв 2008. С. 48-49.
31. **Лаврищев А.В.** О миграции стабильного Sr в дерново-подзолистых почвах лёгкого гранулометрического состава. / А.В. Лаврищев, А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова, Д.Н. Юзмухаметов / В книге: Материалы V съезда Всероссийского общества почвоведов им. В.В. Докучаева, 2008. С. 51.
32. Литвинович, А.В. Содержание щелочноземельных металлов в растениях ячменя при использовании в качестве мелиоранта конверсионного мела / А.В. Литвинович, **А.В. Лаврищев**, О.Ю. Павлова, А.О. Нейбауэр / В сб.: Гумус и почвообразование сборник статей. Санкт-Петербургский государственный аграрный университет; главный редактор: И. Н. Донских. Санкт-Петербург, 2011. С. 65-76.
33. **Лаврищев А.В.** Транслокация Sr в растения рапса в процессе растворения отходного мела / А.В. Лаврищев, А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова / В книге: VI Съезд общества почвоведов им. В.В. Докучаева Материалы докла-

дов. Институт леса КарНЦ РАН. 2012. С. 266-267.
34. **Лаврищев А.В.** Недостатки существующих нормативов содержания стабильного стронция в почвах и в растениях / А.В. Лаврищев, А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова / В сб. Состав и свойства почв. Материалы Международной научной конференции, посвящённой 145-летию со дня рождения академика К.Д. Глинки. 2012. С. 82-84.
35. **Лаврищев А.В.** Об ограниченности существующих критериев оценки содержания стабильного стронция в почвах и растениях / А.В. Лаврищев, А.В. Литвинович, О.Ю. Павлова / В сб. Международный агроэкологический форум Материалы в трех томах. Т. III. 2013. С. 140-146.
36. Litvinovich, A.V., The behavior of Ca and Sr in the soil-plant system from liming with a strontium-containing ameliorant / A.V. Litvinovich, **A.V. Lavrishchev**, O.Yu. Pavlova // Procceedings The 1-st International Congress on Soil Science: Soil-Water-Plant. 2013. С. 17-34.
37. **Лаврищев, А.В.** Поступление Ca и Sr в надземные органы ячменя при мелиорации кислых почв конверсионным мелом / А.В. Лаврищев, А.В. Литвинович, В.М. Буре //Агрофизика. 2015. № 2. С. 25-33.
38. **Лаврищев, А.В.** Поступление Ca и Sr в надземные органы ячменя при мелиорации кислых почв возрастающими дозами конверсионного мела / А.В. Лаврищев, А.В. Литвинович / В сб. Гумус и почвообразование Кафедра агрохимии и почвоведения. Санкт-Петербург, 2015. С. 38-44.

На правах рукописи

39. **Лаврищев, А.В.** Кальций и стронций в системе почва-растение при известковании почв конверсионным мелом (на примере АО «Акрон г. Новгород): дисс. ... канд. с.-х. наук / Лаврищев Антон Викторович. – СПб. – 2000. – 123 с.