Содержание

Введение

1. Обзор литературы

1.1 Медь в природных объектах

1.1.1 Источники поступления меди в почву

1.1.2 Трансформация тяжелых металлов в почве

1.1.3 Поступление меди в растения

1.1.4 Токсикологическое действие меди на растения, животных, человека

1.2 Адсорбционная способность почв по отношению к меди

1.3 Приемы реабилитации почв, загрязненных медью

1.4 Биологические и морфологические особенности диагностических культур

2. Условия проведения опыта

2.1 Характеристика климатических и погодных условий

2.2 Агрохимическая характеристика чернозёмов выщелоченных Челябинской области

3. Экспериментальная часть

3.1 Методика закладки и проведения полевого стационарного опыта

3.2 Характеристика мелиорантов

3.3 Общая характеристика почвы полевого опыта

3.4 Содержание в почве подвижных форм меди

3.5 Урожайность культур экспериментального севооборота

3.6 Содержание меди в продукции культур севооборота

4. Экономическая оценка применения мелиорантов на почве, загрязненной медью

5. Безопасность жизнедеятельности

5.1 Охрана труда

5.1.1 Государственное управление охраной труда. Обязанности работодателя и работника в области охраны труда

5.2 Охрана природы

Выводы

Список литературы

## Введение

Среди множества проблем, стоящих в настоящее время перед человечеством одно из первых мест занимает проблема загрязнения окружающей среды различными химическими веществами - продуктами техногенеза, большая часть которых накапливается в почве. Среди загрязнителей значительное место занимают тяжелые металлы. Основным фактором остроты этой экологической ситуации остается высокая концентрация природозагрязняющих и природоразрушающих производств, преобладание таких экологически опасных отраслей промышленности, как черная и цветная металлургия, химическая и горнодобывающая промышленность, машиностроение и другие.

К тяжелым металлам относятся свыше 40 химических элементов таблицы Менделеева с атомными массами, превышающими 50 атомных единиц или химические элементы с удельным весом свыше 5г/см3. Не все ТМ представляют одинаковую опасность для живых организмов. По токсичности и способности накапливаться в пищевых цепях, лишь немногим более десяти элементов признаны приоритетными загрязнителями биосферы, в их число входит и медь. А также ртуть, свинец, цинк, кадмий, молибден, кобальт, никель, ванадий.

В связи с увеличивающимся загрязнением биосферы особый интерес и важное практическое значение имеет, с одной стороны, познание механизмов и закономерностей поведения и распределения ТМ в окружающей среде, а с другой, тот факт, что свыше 90% всех болезней человека прямо или косвенно связано с состоянием окружающей среды, которая является либо причиной возникновения заболеваний, либо способствует их развитию.

Челябинская область относится к числу регионов с критическим состоянием окружающей природной среды. Загрязнение ее территорий ТМ распределяется очень неравномерно, и медь является одним из основных загрязнителей. Уровень загрязнения превышает предельно допустимые концентрации металлов в почве (ПДК) в десятки и сотни раз (А.И. Левит, 2001).

В сложившейся ситуации актуален вопрос необходимости разработки мероприятий по восстановлению почв до состояния, пригодного для получения растениеводческой продукции, отвечающей санитарно-гигиеническим требованиям. Для этого на опытном участке Института агроэкологии нами был проведен полевой опыт по изучению приемов агрохимической мелиорации чернозема выщелоченного, загрязненного медью.

Цель исследований:

изучить эффективность различных приемов химической мелиорации чернозема выщелоченного, загрязненного медью в почве, их влияние на содержание подвижных форм меди в почве, урожайность сельскохозяйственных культур и качество продукции.

Задачи:

в полевом стационарном мелкоделяночном опыте сравнить различные химические мелиоранты по их действию на подвижные формы меди, урожайность сельскохозяйственных культур и содержание металла в полученной продукции;

на основе полученных данных в полевом стационарном опыте определить коэффициент экономической эффективности и срок окупаемости капитальных вложений.

## 1. Обзор литературы

## 1.1 Медь в природных объектах

Все основные циклы миграции ТМ в биосфере (водные, атмосферные, биологические) начинаются в почве, потому что в ней происходит мобилизация металлов и образование различных миграционных форм.

По определению И.В. Синявского (2001) почва как один из главных объектов загрязнения - сложная полидисперсная система. Она обладает обменно-катионной поглотительной способностью, буферностью концентрации солей и величиной pH почвенного раствора. Тяжелые металлы при попадании в почву вступают в физические сорбционные процессы, химические реакции с элементами почвенного раствора и в физико-химические обменные реакции почвенного поглощающего комплекса.

Почва имеет ведущее значение в производстве сырья для многих видов промышленности, продуктов питания и кормов для сельскохозяйственных животных. В основу нормирования таких загрязняющих веществ, какими являются ТМ, положен принцип, допускающий возможность их поступления в количествах, безопасных для человека и окружающей среды. Почвы, в которых содержание ТМ превышает фоновое, но не является опасным для здоровья человека, следует считать слабозагрязненными (В.Б. Ильин, 1991). Фоновое содержание ТМ в почвах можно считать исходным их количеством, естественным уровнем загрязнения. На черноземах выщелоченных валовое фоновое содержание меди составляет в пахотном горизонте 62 мг/кг, а в слое 0-10 возрастает до 140 мг/кг (А.П. Козаченко, 1999). Под предельно допустимыми количествами ТМ в почве следует понимать такую их концентрацию, которая при длительном воздействии на почву и произрастающие на ней растения не оказывает патологических изменений или аномалий в ходе биологических процессов и не приводит к накоплению токсичных элементов в возделываемых культурах, а, следовательно, и в продукции (О.А. Соколов, В.А. Черников, 1999). ПДК меди в почве 3 мг/кг.

## 1.1.1 Источники поступления меди в почву

Значительные количества выбросов промышленных предприятий, содержащих высокие концентрации ТМ и токсичных веществ в атмосферу, ведут, в свою очередь, к ежегодному попаданию в почву более 960 тыс. т. оксидов и более 1,4 млн. т. активных химических веществ. Следствием этого является не только снижение плодородия почв, но и создание условий, наряду с агротехническими нарушениями, для образования ежегодно до 1,4 млн. га эрозионных и эрозионноопасных земель.

Поступление тяжелых металлов, в частности меди, в почву вследствие техногенного рассеяния осуществляется разнообразными путями. По данным Д.С. Орлова, Л.К. Садовниковой (2002) важнейшим из них является выброс при высокотемпературных процессах: черной и цветной металлургии, обжиге цементного сырья, сжигании минерального топлива. Воздушными потоками выбросы переносятся на большие расстояния (до 10 км), причем большая их часть выпадает на расстоянии 1-3 км от эпицентра. Ежегодно выбросы специфических загрязняющих веществ составляют 750-800 т, из них меди - 95т (А.П. Козаченко, 1999). Надо сказать, что техногенная доля меди в окружающей среде составляет примерно 75%.

Кроме того, источником загрязнения почвы медью может служить орошение ее водами с повышенным содержанием этого металла. Согласно публикации комплексного доклада Челябинского областного центра по гидрологии и мониторингу окружающей среды (2000) река Миасс - одна из крупнейших водных артерий Челябинской области. Ниже города Миасса под влиянием промышленных и хозяйственно-бытовых сточных вод качество воды р. Миасс существенно ухудшается. Содержание в ней меди составляет от 2,5 до 3,0 ПДК.

Загрязнение земель медью происходит не только за счет выбросов предприятий промышленности, но и за счет веществ, потребляемых самим сельским хозяйством, например, пестицидов. Такое загрязнение называется агрогенным (А.И. Левит, 2001). Пестицидами называются химические вещества, которые защищают растения от сорняков и вредителей, стимулируют их рост, защищают от болезней. Являясь важнейшим средством сохранения и приумножения урожаев, они в то же время представляют значительную угрозу для окружающей природы. Их остатки загрязняют почву, снижают биологическую активность, накапливаются в листьях и стеблях растений, вызывая их повреждение (А.И. Левит, 2001).

Согласно публикациям А.Д. Бандман, Г.А. Гудзовского, Л.С. Дубейковской и др. (1988) многие соединения мадии применяются в качестве пестицидов в чистом виде, как оксид меди (I) и сульфат меди (II), или в составе сложных препаратов. Гидроксидхлорид меди (II) применяется с добавкой сульфитно-спиртовой барды и декстрина. Фунгицидный препарат купрозан содержит 37,5% этого соединения, а купронил - 35% гидрокарбоната меди (II).

По мнению А.И. Левит (2001) опасное загрязнение земель происходит и в тех случаях, когда нарушаются нормы хранения или запасы ядохимикатов, содержащих в своем составе медь, выбрасываются, складируются в неположенных местах - близ дорог, водоемов.

Мощным источником загрязнения почв медью также могут являться и агротехнические мероприятия, направленные на повышение урожайности сельскохозяйственных культур. Например, необходимость применения минеральных удобрений одновременно с повышением урожайности может вызвать загрязнение почв тяжелыми металлами, в частности медью, вследствие аккумуляции избыточного количества удобрений в почвенном профиле при передозировке или неравномерном внесении. Подобный эффект может наблюдаться при бесконтрольном использовании в качестве минеральных удобрений отходов различных отраслей промышленности (О.С. Орлов, 2002).

По данным В.И. Артамонова (1996) избыточное внесение экскрементов животных в почву ведет к увеличению содержания в ней подвижной меди.

Итак, критический уровень, т.е. величина, при которой поступление ТМ в окружающую среду не приводит к накоплению выбросов в почве составляет для *меди* 3-30 кг/км2 в год. Загрязненная почва, в которой содержание меди превышает допустимый уровень, теряет четкую структуру, общая порозность ее уменьшается. Разрушение структуры приводит к нарушению водопроницаемости, ухудшению вводно-воздушного режима (А.Д. Бандман и др., 1988).

## 1.1.2 Трансформация тяжелых металлов в почве

Выпадающие на поверхность почвы ТМ аккумулируются в слое 2-5 см и подразделяются на фиксирующую и мигрирующую части. Значительная реакционная поверхность минерального вещества, наличие почвенных растворов и органического вещества, насыщенность микроорганизмами, мезофауной и корнями высших растений, гранулометрический состав, вводно-тепловой режим и геохимический фон региона создают сложнейшую систему трансформации ТМ в почве.

Согласно публикациям Д.С. Орлова и др. (2002) первым этапом трансформации оксидов ТМ в почвах является взаимодействие их с почвенным раствором и его компонентами. Даже в такой простой системе, как вода, находящиеся в равновесии с СО2 атмосферного воздуха, оксиды ТМ подвергаются изменениям и существенно различаются по своей устойчивости. Оксид меди - наиболее стабилен и менее растворим.

Парциальное давление СО2 в почвенном воздухе во много раз превышает таковое в атмосфере и поэтому в почве преобладают более устойчивые гидрокарбонаты и карбонаты меди.

Следующими реакциями являются катионный обмен и специфическая адсорбция. Ионы ТМ, в частности меди, способны специфически адсорбироваться почвами с образованием прочных связей координационного типа с некоторыми поверхностными функциональными группами.

Специфическая адсорбция более избирательна, чем неспецифическая, и зависит как от свойств сорбируемых ионов, так и от природы поверхностных функциональных групп, поэтому ТМ энергично адсорбируются почвами из растворов.

Таким образом, процесс трансформации поступившей в почву в ходе техногенеза меди включает следующие стадии:

1) преобразование оксидов меди в гидроксиды (карбонаты, гидрокарбонаты);

2) растворение гидроксидов (карбонатов, гидрокарбонатов) меди и адсорбция соответствующих катионов твердыми фазами почвы;

3) образование фосфатов меди и их соединений с органическими веществами почвы (Д.С. Орлов и др., 2002).

Так работы В.Н. Переверзева, Т.Е. Свейструп, М.С. Стрелковой (Почвоведение, 2002-№3) показывают, что пылевые выбросы, с которыми в почву поступают ТМ, локализуются в верхнем слое подстилки, и только сравнительно небольшая их часть переходит в обменное состояние (не более 10% от валового содержания их в этом слое). В отношении меди характерны следующие закономерности. Наибольшее ее содержание отмечается в самом верхнем слое органогенного горизонта, но при переходе к следующему слою количество подвижной меди резко, а не постепенно, уменьшается и продолжает уменьшаться к нижележащим горизонтам.

## 1.1.3 Поступление меди в растения

Медь относится к числу микроэлементов, необходимых для жизнедеятельности растений. Она играет значительную роль в фотосинтезе, дыхании, перераспределении углеводов, восстановлении и фиксации азота, метаболизации протеинов. Отмечается большое влияние меди на проницаемость для воды сосудов ксилемы, а следовательно, и баланс влаги. Кроме того, этот элемент контролирует образование ДНК и РНК, его дефицит заметно тормозит репродуцирование растений.

По данным Н.А. Черных и др. (1999) содержание меди в растениях незагрязненных областей колеблется от 1 до n10 мг/кг сухой массы. При этом диапазон концентраций данного элемента в зерне злаковых составляет 1,3-10,3 мг/кг. Более высокие концентрации меди в органогенном горизонте отрицательно сказываются на росте и развитии сельскохозяйственных культур.

Одной из причин токсичности этого металла является то, что медь относится к числу элементов, интенсивно накапливающихся в растениях. В результате этого у растений возникают симптомы отравления: хлороз листьев, слабое развитие корневой системы, происходит повреждение тканей, изменение проницаемости клеточных мембран и ингибирование процессов фотосинтеза, замедляется прорастание семян (И.В. Синявский, 2001).

Тяжелые металлы поступают в почву в форме различных соединений (карбонатов, оксидов) с ограниченной растворимостью. Поэтому только часть из них может быть усвоена растениями. Для растений представляет опасность так называемая доступная форма элемента, которая может быть усвоена непосредственно через корневую систему. Доступными считаются те соединения, которые переходят в вытяжку 2М азотной кислоты или 1Н раствор соляной кислоты. Именно эти формы ТМ поступают из почвы в растения и оказывают токсическое действие.

Итак, исходя из публикаций О.А. Соколова (1999) главный путь поступления ТМ, в частности меди, в растения - это адсорбция корнями. Поглощение этих химических элементов корнями растений включает следующие этапы: преодоление пектоцеллюлозной мембраны клеточной оболочки, затем прохождение через плазмалемму, цитоплазму и тонопласт (вакуолярная мембрана). Этот путь связан с прохождением ионов ТМ через поры мембраны по градиенту концентрации, прохождением через поры мембраны с потоком растворителя, липоидной диффузией, поступлением с участием переносчиков, обменной диффузией, активным метаболическим переносом ТМ и никоцитозом. Мембраны, обладая биокаталитической активностью, осуществляют перенос ТМ. Пассивная диффузия составляет только 2-3% от всего количества усвоенных элементов.

Основные пути поступления ТМ в растения - апоплазматический и симплазматический. Апоплазматический путь осуществляется по свободному пространству клеточных оболочек и межклетников по принципу диффузии и потока воды с растворенными в ней ТМ. Поступление химических элементов в растения по этому пути возрастает с повышением их содержания в почвенном растворе.

Апоплазматическим путем ионы металлов поступают преимущественно в вегетативные части растений. Симплазматический путь поступления ТМ между клетками по плазмодесмам носит избирательный характер и способствует поступлению ионов металлов в репродуктивные органы растений.

Поступление ТМ в растительные организмы происходит не только через корни. Существует еще один путь - поглощение металлов через листовую поверхность. При этом растворенная пыль, содержащаяся в атмосфере вследствие интенсивного развития промышленности и автотранспорта, способна проникать как прямо в устьица, так и диффундировать через покровные ткани листовой пластинки. При этом скорость проникновения элементов в организм зависит от толщины кутикулы.

Поступление ТМ в растения обусловлено влиянием множества факторов, важнейшими из которых являются: свойства почв и динамика почвенных процессов, химические свойства металлов, состояние и трансформация их соединений, физиологические особенности растений (Н.А. Черных, 1999).

## 1.1.4 Токсикологическое действие меди на растения, животных, человека

Действие ТМ на живые организмы зачастую скрыто, но они передаются по трофическим цепям с выраженным кумулятивным эффектом, поэтому проявления токсичности могут возникать неожиданно на отдельных уровнях трофических цепей. Токсичность ТМ для живых организмов определяется как свойствами и уровнем концентраций самих элементов, так и их миграционной способностью в различных компонентах экосистемы, а также степенью накопления в органах и тканях.

По мнению Б.А. Ягодина (1995), для комплексной оценки воздействия для каждого химического элемента необходимо различать четыре уровня концентрации:

дефицит элемента, когда организм страдает от его недостатка;

оптимальное содержание, способствующее хорошему состоянию организма;

терпимые концентрации, когда депрессия организма лишь начинает проявляться;

губительные для данного организма.

Медь относится к группе жизненно необходимых для живых организмов элементов. В организме человека она образует комплексы с аминами и соединениями серы, способствует синтезу гемоглобина крови, ускоряет формирование эритроцитов, восстановление костной ткани, усиливает действие инсулина, препятствует распаду гликогена в печени, способствует синтезу витаминов В1, С, Р, РР и Е (О.А. Соколов, В.А. Черников, 1990). Но при высоких уровнях содержания этот элемент обладает широким спектром токсического действия. Ионы меди способны блокировать SH-группы белков, в особенности ферментов. Острая интоксикация ионами Cu2+ сопровождается выраженным гемолизом эритроцитов. Интоксикации соединениями меди могут сопутствовать аутоиммунные реакции и нарушение метаболизма моноаминов (В.И. Артамонов, 1996).

Избыток меди оказывает вредное воздействие на организм теплокровных. Попадание значительных количеств меди или ее соединений с пищей может вызвать тяжелое отравление, которое будет сопровождаться схваткообразными болями в животе, тошнотой, приступами кашля, раздражением слизистых. По утверждению А.Л. Бандмана (1988), медь относится к группе высокотоксичных металлов, способных вызывать острое отравление человека и животных, и обладающих широким спектром токсического действия с многообразными клиническими проявлениями.

## 1.2 Адсорбционная способность почв по отношению к меди

Исследования по определению адсорбционной способности почвы проводились на кафедре агроэкологии-агрохимии-почвоведения.

Одним из важных аспектов данной проблемы являлось определение емкости поглощения и установления того предела, при котором ТМ нейтрализуются за счет собственной емкости поглощения почвы, без применения химических мелиорантов.

В итоге проведенных экспериментов были получены следующие результаты.

Чернозем выщелоченный обладает достаточно высокой поглотительной способностью по отношению к меди. Предельная поглотительная способность его по отношению к меди, которая нейтрализуется за счет собственной емкости поглощения баз применения химических мелиорантов, составила 19 г/кг. Такую высокую поглотительную способность чернозема выщелоченного можно объяснить значительным содержанием органического вещества (гумуса). По данным А.П. Козаченко (1999) оно в большинстве случаев превышает 6% в относительном исчислении и 150 т/га при определение запаса в пахотном слое 0-20см.

Большое значение имеет кислотность (щелочность) почв. В среде с pH выше 6 единиц большинство ТМ находиться в форме труднорастворимых гидроокисей. В этом случае концентрация в почвенном растворе и токсичность ТМ резко снижается (Т.В. Тетюева, 1999).

## 1.3 Приемы реабилитации почв, загрязненных медью

Выработка критериев для оценки степени деградации и токсичности почвенного покрова, а также разработка приемов восстановления плодородия загрязненных ТМ почв, являются в настоящее время весьма актуальными задачами. В целом все приемы снижения токсичности почв, содержащих большие количества ТМ, можно подразделить на предупредительные и приемы по ликвидации уже существующего загрязнения. Основное мероприятие по защите почв и растений от загрязнения ТМ - это предотвращение загрязнения, которое базируется на совершенствовании технологий производства, создании замкнутых технологических систем, а также на контроле за внесением в почву отходов промышленности в качестве удобрений и мелиорантов. Широкое применение сточных промышленных вод для орошения сельскохозяйственных угодий ставит задачу очистки этих вод от ТМ.

Меры по ликвидации уже существующего загрязнения подразумевают использование материалов и веществ, связывающих ТМ в недоступной для растений форме и способствующих повышению плодородия почв (извести, органических удобрений, цеолитов, синтетических смол и др.), применение агротехнических приемов, приводящих к удалению металлов из верхних корнеобитаемых слоев почвы, а также возделывание на загрязненных почвах сельскохозяйственных культур, способных накапливать металлы в количествах, не превышающих их предельно-допустимые уровни.

Подвижность ТМ и доступность их для растений в значительной степени контролируются такими свойствами почв как кислотно-щелочные условия, окислительно-восстановительные режимы, содержание гумуса, гранулометрический состав и связанная с ними емкость поглощения.

При планировании мероприятий по восстановлению почв конкретной территории необходимо учитывать ее положение в окружающем ландшафте, а также неоднородность, как почвенного покрова, так и загрязнения. При этом следует иметь ввиду также тот факт, что максимальное количество ТМ аккумулируется в верхних наиболее плодородных горизонтах почв.

Итак, реабилитация почв, загрязненных ТМ, предусматривает следующие мероприятия (В.Т. Граковский и др., 1994):

1. Выбор способа использования загрязненных земель, который предусматривает перепрофилирование отраслей сельскохозяйственного производства, смену угодий, подбор севооборотов, а также отдельных сельскохозяйственных культур с целью максимального снижения поступления ТМ в товарную продукцию. При этом эффект санации достигается за счет того, что одни культуры выносят металлы из почвы сильнее, другие - слабее, одни используются в пищу непосредственно, другие - после переработки, третьи - вообще не пищевые. Так, на почвах, загрязненных ТМ выше ПДК, нельзя выращивать салат, шпинат, укроп, лук, петрушку, а также кормовые культуры. Эти земли можно использовать для производства зерна, семян, под технические и плодовые культуры.

2. Приемы фитосанации загрязненных почв, которые основываются на способности отдельных растений поглощать из почвы значительное количество ТМ. После выращивания биомасса таких культур подвергается утилизации и захоронению.

3. Перемещение и удаление загрязнителей из верхних наиболее плодородных горизонтов почвы в нижележащие. Для этого применяют глубокую (на 30 см и более) или плантажную вспашку в сочетании с внесением органических удобрений, что позволяет удалить загрязненный верхний слой почвы за пределы корнеобитаемого горизонта. На участках, где загрязнение почвы достигает высокой и чрезвычайно высокой опасности добиться эффекта санации возможно только путем удаления верхнего загрязненного слоя скрепером, грейдером, бульдозером и др. Однако могут возникнуть проблемы, связанные со снижением плодородия почв и с захоронением загрязненного почвогрунта.

В случае равномерного распределения ТМ по всей глубине плодородного слоя почвы применяют очень дорогостоящий прием, заключающийся в переводе содержаний ТМ в подвижную форму (изменение кислотности, добавление солей, комплексообразователей) и их промывке в более глубокие горизонты, где они становятся недоступными для корневой системы растений. Однако в результате такой санации почв возможно загрязнение других природных объектов, в частности подземных и поверхностных вод.

4. Дезактивация ТМ, загрязняющих почву, путем их перевода в недоступное для растений состояние. Этот прием способствует снижению поступления ТМ, как в растения, так и в природные воды. Он называется агрохимической мелиорацией, самым распространенным способом которой, по определению А.П. Козаченко, О.Р. Камеристовой и др. (2000), является известкование. Это создание нейтральной или слабощелочной среды, способствующей образованию труднорастворимых и малотоксичных солей (например, CuCO3). На выщелоченных и оподзоленных черноземах дозы известковых удобрений, как правило, рассчитываются по величине гидролитической кислотности.

При химической мелиорации загрязненных ТМ почв можно применять любые известковые удобрения с учетом активно действующего вещества в них, а также при обязательном контроле за содержанием токсичных примесей.

Внесение органических удобрений.

Применение органических удобрений (торфонавозных компостов, навоза, сидератов, соломы), увеличивающих запасы органического вещества в почве, ее буферную способность и емкость поглощения, является эффективным средством снижения подвижности большинства ТМ. Наибольший эффект дает использование торфокомпостов. При загрязнении почв ТМ органические удобрения применяют в максимально возможных дозах с учетом потребности сельскохозяйственных культур в азоте, чтобы не происходило избыточного накопления нитратов в растительной продукции.

Применение фосфорных удобрений.

Взаимодействие в почве ТМ с фосфат-ионами в большинстве случаев приводит к снижению их подвижности вследствие образования труднорастворимых соединений. Эффективность применения фосфорных удобрений зависит от содержания металлов в почве и реакции среды. Так, фосфоритную муку целесообразно применять на почвах с pH<5,8 в дозах от 300 до1000 кг/га P2O5, а суперфосфата - 120-150 кг/га с учетом обеспеченности почвы фосфором, планируемых урожаев и выноса (М.М. Овчаренко, 1997).

Из агротехнических мероприятий еще эффективно применение природных сорбентов (вермикулита, монтморилонита, глауконита и др.) и всех других веществ, после обработки которыми ТМ почвы переходят в труднорастворимое состояние (например, угольной и серной кислотами). Установлено, что природные цеолиты - гидроалюмосиликаты (вермикулит и монтморилонит) благодаря высокой адсорбционной способности переводят ТМ в малоподвижное состояние (В.А. Большаков и др., 1993).

В последние годы появились исследования, посвященные изучению закрепления металлов в почве и снижения их фитотоксичности с помощью микроорганизмов, способных сорбировать данные ТМ. Однако, имеющиеся данные еще достаточно противоречивы и на данном этапе не могут служить базой для широкого применения микроорганизмов в целях мелиорации загрязненных тяжелыми металлами почв.

## 1.4 Биологические и морфологические особенности диагностических культур

Яровая пшеница (Tritikum aestivum)

Семейство мятликовых - Poaceae.

Род - Tritikum.

Корневая система мочковатая, слабо развита. В глубину уходит до 1 метра. Основная масса корней находится в пахотном слое почвы.

Стебель - грубая соломина, полая, высотой более 1 м. На стебле имеется от 4 до 7 междоузлий.

Листья ланцетно-линейной формы, широкие.

Колос состоит из колосового стержня, на котором имеются уступы. На уступах сидят колоски. Колосок состоит из двух колосковых чешуй и от двух до пяти цветков.

Цветок состоит из двух цветковых чешуй, пестика с двухлопастным рыльцем и из трех тычинок. Кроме того, в нижней части цветка имеется белая пленочка, которая называется лодикуле.

Во время роста и развития пшеница проходит следующие фазы:

всходы;

кущение;

фаза выхода в трубку;

фаза колошения;

цветение;

созревание (молочная спелость, восковая спелость, полная спелость);

Прорастание семян яровой пшеницы возможно уже при температуре 1-20С, жизнеспособные всходы появляются при 5-70С, наиболее благоприятная температура для прорастания 12-150С. Всходы переносят непродолжительные заморозки до - 100С. Благоприятная температура для роста и развития от 18 до 250С. Температура выше 300С и сухие ветра неблагоприятно сказываются на растениях и ведут к снижению урожайности и качества зерна. Сумма активных температур за период всходы-созревание составляет 1500-17500С.

Яровая пшеница - влаголюбивая культура. Для прорастания семян требуется 55-65% воды от массы семени мягкой пшеницы и 70-80% от массы семени твердой пшеницы. Наиболее благоприятна для растений влажность почвы в пределах 70-75% наименьшей влагоемкости. Транспирационный коэффициент 400-500.

К почве яровая пшеница весьма требовательна, предпочитает плодородные почвы, насыщенные питательными веществами. Хорошие урожаи ее можно получать на почвах слабокислых и нейтральных (pH 6,0-7,5). При кислой pH пшеница выпадает из травостоя. Лучше всего растет на уплотненных почвах (1,1-1,2 г/см3), но пахотный слой должен быть глубоким.

Вегетационный период мягкой пшеницы 85-105 дней, твердой пшеницы - 110-115 дней.

Ячмень (Hordeum vulgare)

Семейство мятликовых - Poaceae.

Род - Hordeum.

Ботаническая характеристика такая же, как у пшеницы.

Ячмень - культура умеренных температур. Семена начинают прорастать при температуре 1-30С, но всходы будут изреженные. Ранние и дружные всходы появляются при температуре 5-70С. Оптимальная температура для прорастания 15-200С. Всходы выдерживают кратковременные заморозки до - 6-80С. Благоприятная температура для роста и развития от 17 до 240С. Температуры выше 400С ячмень переносит лучше, чем пшеница и овес. Для полного развития ячменя требуется сумма активных температур 1000-15000С для скороспелых сортов и 1800-20000С для позднеспелых.

Среди ранних яровых зерновых ячмень - самая засухоустойчивая культура. Для прорастания семян требуется 45-70% влаги от массы семени. Если влажность почвы не ни же 65-75% наименьшей влагоемкости, то ячмень развивается хорошо. Транспирационный коэффициент 350-403.

Ячмень возделывается на различных почвах, однако лучшими для него являются плодородные структурные почвы с нейтральной реакцией (pH 6,5-7,5), насыщенные калием и фосфором.

Ячмень самая скороспелая культура, длительность вегетационного периода 60-110 дней.

Овес (Avena sativa)

Семейство мятликовых - Poaceae.

Род - Avena.

Ботаническое строение как у яровой пшеницы.

Овес - сравнительно холодостойкая культура. Семена начинают прорастать при температуре 2-30С, благоприятная температура 80С. Всходы переносят заморозки до - 8…-100С. Благоприятная температура для роста и развития 18-220С. Высокую температуру (более 35-400С) овес переносит хуже, чем пшеница и ячмень. Он подвергается “запалам” и “захватам" при температуре 38-400С, паралич устьиц у него наступает через 4-5 часов, тогда как у пшеницы через 5-10 часов, у ячменя вообще через 25-30 часов. Сумма активных температур от всходов до созревания составляет для раннеспелых сортов 1000-15000С, для среднеспелых - 1350-16500С и для позднеспелых - 1500-18000.

Овес более влаголюбив, чем пшеница и ячмень. Для прорастания семян необходимо 65% от массы семени. Влажность почвы при высеве должна быть не менее 60% полной влагоемкости. Транспирационный коэффициент 474.

К почвам овес не требователен, может произрастать и давать неплохие урожаи на супесчаных, суглинистых, глинистых и торфяных почвах. Овес выносит повышенную кислотность почвы, его можно возделывать на кислых почвах (pH 5-6) и при освоении торфяников. Солонцеватые почвы для данной культуры непригодны.

Длительность вегетационного периода в зависимости от почвенно-климатических условий и сорта составляет 80-125 дней. Овес созревает позднее, чем пшеница и ячмень.

## 2. Условия проведения опыта

## 2.1 Характеристика климатических и погодных условий

Климат является одним из важнейших факторов в процессах почвообразования. Северная лесостепь представляет собой Зауральскую холмистую равнину. По биоклиматическим показателям территория лесостепного Зауралья подразделяется на подзоны: умеренно влажную северную, периодически засушливую центральную и полузасушливую южную. Красноармейский район Челябинской области относится к подзоне Центральной, которая является главной почвенной базой земледелия региона.

Климат данной подзоны характеризуется периодической засушливостью и четко выраженной континентальностью климата. По многолетним данным ряда метеостанций средняя температура самого холодного месяца (января) составляет -18,60, а самого теплого (июля) +170, то есть годовые колебания среднемесячных температур равны 35,60. Континентальность климата проявляется и в резком переходе по времени года положительных температур в отрицательные и, наоборот, отрицательных в положительные, в многократном возврате холодов в весенний и раннелетний период.

Переход отрицательных среднесуточных температур в положительные приходится на конец первой декады апреля. Температура выше +50 устанавливается в третьей декаде апреля, а выше +100 - только в первой декаде мая. Продолжительность периода со среднесуточными температурами выше +100 составляет 125-145 дней (примерно с 8 мая по 18 сентября). Сумма положительных температур больше 100 колеблется в пределах 2000-23300С. Однако, безморозный период заметно короче 100-110 дней, а на почве температура без заморозков бывает 90-105 дней. Оттаивание почвы заканчивается 6-21 мая. Позднее оттаивание и связанная с ним низкая температура почвы отрицательно сказывается на деятельности полезных микроорганизмов и на развитие растений.

Осадков за период активной вегетации растений выпадает в пределах 240-250 мм. Влагозапасы в метровом слое почвы к моменту посева зерновых культур бывают достаточными - 140-170 мм. Гидротермический коэффициент (по Селянинову) в весенне-летний период составляет 1,2-1,4.

Поэтому центральная лесостепь Зауралья одна из наиболее благоприятных для развития земледелия. Все сорта основных зерновых культур здесь обеспечены теплом.

Устойчивый снежный покров устанавливается в середине ноября, достигая 30-40 см, и сохраняется 150-160 дней. Он обеспечивает благоприятные условия для перезимовки озимых культур.

Погодные условия при проведении полевых исследований за три наблюдаемых года (2000, 2001, 2002) были разнообразными (табл.1).

В 2000 году ГТК за вегетацию составил 1,04, что говорит о недостаточном увлажнении. В мае 2000 года сумма осадков значительно превысила норму, а температура воздуха была несколько ниже средних значений. В результате переувлажнения почвы посев был перенесен на более поздние сроки, а низкие температуры стали причиной задержки в прорастании сельскохозяйственных культур. Июнь был более жарким и сухим, чем в предыдущие годы. Температуры воздуха выше средних значений, сумма осадков ниже нормы в первой и второй декадах и ненамного выше в конце месяца.

В июле 2000 года температуры и количество осадков были близки к норме и благоприятны для роста и развития растений.

Август - более сухой. Лишь во второй декаде сумма осадков несколько превысила среднее значение, а к концу месяца осадки практически прекратились, заметно облегчив уборку культур.

2001 год характеризовался, как наиболее благоприятный для возделывания кормовых и зерновых сельскохозяйственных культур. В мае 2001 года при достаточно высоких среднесуточных температурах, осадки распределились равномерно с преобладанием в конце месяца. Это, наряду с достаточно большими запасами влаги, способствовало дружным всходам всех сельскохозяйственных культур.

Июнь и июль 2001 года отличались температурами превышающими среднемноголетние значения как по декадам, так и в целом по месяцам, но благодаря достаточно большому количеству прошедших дождей (июнь - 110,0 мм, при среднемноголетнем - 52,0 мм; июль - 55,5 мм, при среднемноголетнем - 82 мм) засухи характерные для этих месяцев, были исключены.

В августе 2001 года не происходило резкого понижения среднесуточных температур воздуха, даже в третьей декаде. Температура оставалась на уровне 16-180С. Осадки, хотя и незначительно, превысили обычное для этого месяца количество, но это не сказалось отрицательно на прохождении фаз спелости зерновых культур. Благодаря этому и достаточно тёплому, сухому сентябрю уборочные работы прошли в оптимальные для Зауралья сроки.

Гидротермический коэффициент по Селянинову составил 1,38, что подтверждает вывод о том, что 2001 год был благоприятный для возделывания сельскохозяйственных культур.

Май 2002 года характеризовался небольшим количеством осадков, с наибольшим показателем в начале месяца. Среднемесячная температура составила 10, 20С. Июнь 2002 года отличался пониженной температурой по сравнению с двумя предыдущими годами, а количество выпавших осадков превысило среднемноголетние данные на 16,2 мм. В июле происходило снижение температуры по декадам, а август 2002 года характеризовался недостаточной обеспеченностью теплом и большим количеством осадков.

## 2.2 Агрохимическая характеристика чернозёмов выщелоченных Челябинской области

Выщелоченные чернозёмы являются лучшими пахотными почвами Зауралья. В Челябинской области они занимают площадь 1,36 млн. га. Выщелоченные чернозёмы имеют сравнительно большую мощность гумусового горизонта (30-50см), карбонаты в них залегают менее глубоко по сравнению с оподзоленными чернозёмами. Для выщелоченных чернозёмов характерно заметное уплотнение переходного (АВ) и иллювиального (В) горизонтов, отсутствие кремнеземистой присыпки и ореховатой структуры. Благодаря сравнительно мощному пахотному слою они характеризуются благоприятными для большинства сельскохозяйственных культур водно-физическими и физико-химическими свойствами. Однако они нередко имеют низкую обеспеченность доступными элементами питания, особенно фосфором (И.В. Синявский, 2001).

Выщелоченные чернозёмы Зауралья характеризуются достаточно высоким содержанием пылеватой и илистой фракции, то есть частиц размером 0,01-0,001 мм и менее 0,001 мм. Они имеют преимущественно мелкопылевато-иловатый и иловато-пылеватый тяжелосуглинистый, реже среднесуглинистый и легкосуглинистый состав, но встречаются разновидности иного гранулометрического состава (А.П. Козаченко, 1999).

На опытном поле Института агроэкологии почва представлена черноземами выщелоченными среднесуглинистыми. Равновесная объемная масса пахотного слоя черноземов выщелоченных опытного поля колеблется в пределах 1-1,1 г/см3, что обеспечивает общую порозность биологически активного слоя 57-60%, то есть такую, которая обеспечивает оптимальный водно-воздушный режим. Устойчивость сложения обеспечена высоким содержанием водопрочных агрегатов более 0,25мм.

Физико-химические свойства почвы оцениваются по показателю кислотности: актуальной (водная вытяжка), обменной (вытяжка раствором нейтральной соли KСl), и гидролитической (вытяжка раствором гидролитически щелочной соли CH3COONa). Актуальная кислотность обусловлена повышенной концентрацией в почвенном растворе ионов Н+ по сравнению с ОН - и выражена значением отрицательного логарифма концентрации водородного иона рН, который непосредственно обеспечивает ту или иную степень кислотности почвы. Для черноземов выщелоченных опытного поля характерна слабокислая реакция в пахотном горизонте. На этом уровне она сохраняется до горизонта ВС и С. Гумуса в пахотном слое содержится 7,63%, а запас составляет 210 т/га. По принятой градации это высокий показатель гумусового состояния.

Определение содержания и запаса азота подтверждает известную связь между количеством в почве этого элемента и гумуса. Как показывает таблица2, со снижением содержания гумуса вниз по профилю почвы следует соответственно снижение содержания азота. В пахотном слое азота содержится 0,264% или 7,84 т/га. Однако, только 3,1-4,3% этого количества приходится на легкогидролизуемую фракцию, которая наиболее доступна почвенным микроорганизмам и является ближайшим резервом для трансформации в минеральную, усваиваемую растениями форму.

Слабокислая среда черноземов выщелоченных создает условия для повышения подвижности фосфатов. Концентрация фосфора в пахотном слое составляет 0,135% в подпахотном - 0,089% или 3,72 и 1,56 т/га. В то же время содержание его подвижных фракций как правило низкое.

По отношению к валовому фосфору подвижные фракции составляют менее 0,5%. Черноземы выщелоченные имеют среднюю и повышенную обеспеченность калием, если судить по содержанию его обменной фракции. В пахотном слое его содержится 7,22% или 61,7 т/га, в подпахотном - 2,23% или 39 т/га. В поглощающем комплексе на долю обменного калия приходится 0,55-0,90%.

Агрохимическая характеристика чернозема выщелоченного опытного поля Института агроэкологии представлена в таблице 2.

## 3. Экспериментальная часть

## 3.1 Методика закладки и проведения полевого стационарного опыта

Для разработки, совершенствования и сравнения по эффективности различных способов химической мелиорации чернозема выщелоченного, загрязненного медью, на опытном поле Института агроэкологии в 1999 году заложен мелкоделяночный стационарный опыт в экспериментальном севообороте пар - яровая пшеница - ячмень - овес. Площадь делянки 2м2, размещение рендомизированное в четырех кратной повторности (табл.3).

Таблица 3 - Чередование культур в экспериментальном севообороте за период одной ротации

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Год | Чередование культур на полях севооборота | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 |
| 2000 | пар | яр. пшеница | ямень | овес |
| 2001 | яр. пшеница | ячмень | овес | пар |
| 2002 | ячмень | овес | пар | яр. пшеница |
| 2003 | овес | пар | яр. пшенца | ямень |
| 2004 | пар | яр. пшенца | ямень | овес |

Загрязнение чернозема выщелоченного медью проводили, используя соль серной кислоты - сульфат меди. Доза внесения CuSO4∙5H2O составила 30,4г на делянку (2м2). Соль вносили в растворенном виде равномерно на всю площадь делянки, рыхлили с помощью штыковой лопаты и затем содержали по типу чистого пара. Все операции по механическому воздействию на почву чистых и загрязненных фонов были идентичны.

После парования внесли вразброс мелиоранты: глауконит - 10 т/га, из расчета на чистый минерал; известь - 5 т/га, в соответствии с рекомендациями по известкованию кислых почв и в расчете на рН 7,0; фосфоритную муку - 5 т/га, согласно выводам Н.А. Черных с сотрудниками (1999). Каждый из используемых химических мелиорантов обладает различным действием.

Известь - снижает подвижность металла за счет взаимодействия его с карбонатами почвенного раствора при рН близкой к нейтральной среде.

Фосфоритная мука - обеспечивает взаимодействие металла с фосфат-ионами до нерастворимых соединений.

Глауконит - природный сорбент, обладающий высокой емкостью поглощения по отношению к меди.

Перед посевом сельскохозяйственных культур почву рыхлили (вручную). Высевали яровую пшеницу сорта Казахстанская раннеспелая, ячмень Медикум 85, овес сорта Скакун. Для каждой культуры было подготовлено 8 вариантов опыта, на которых изучалось действие мелиорантов на урожайность культур и показатели плодородия почв.

Вариант 1. Почва в исходном состоянии

Вариант 2. Почва + Zn (контроль для цинка)

Вариант 3. Почва + Zn + глауконит, 10 т/га;

Вариант 4. Почва + Zn + известь, 5 т/га;

Вариант 5. Почва + Zn + фосфоритная мука, 5 т/га;

Вариант 6. Почва + Cu (контроль для меди)

Вариант 7. Почва + Сu + глауконит, 10 т/га;

Вариант 8. Почва + Сu + известь, 5 т/га;

Вариант 9. Почва + Сu + фосфоритная мука, 5 т/га.

Схема приведена на рисунке 1.

Схема полевого опыта \*

оросительный канал

16м 30см

без

мелиоранта

Zn незагр. Cu Zn незагр. Cu Zn незагр. Cu Zn незагр. Cu

почва почва почва почва

1 м

глауконит

1 м

известь

фосфорит.

мука

пар яровая ячмень овёс

пшеница

Рисунок 1. Схема полевого опыта.

\* Схема первого повторения полевого опыта. Дальнейшее размещение вариантов рендомизированно.

Перед закладкой опыта весной 1999 года провели общую агрохимическую характеристику опытного участка, в том числе и на содержание меди. Для этого:

отобрали смешанные образцы с каждого поля и каждой повторности из слоев 0-10; 10-20; 20-40 см.

в почвенных образцах определяли валовое содержание гумуса, подвижные формы азота, фосфора и калия, состав поглощенных оснований, рН, подвижные формы меди.

Наблюдения и учеты.

1. Отбор почвенных образцов перед посевом сельскохозяйственных культур по горизонтали в слоях 0-10; 10-20; 20-40 см по вариантам опыта.

2. Отбор растительных образцов.

3. Определение содержания меди в основной и побочной продукции.

4. Отбор почвенных образцов после уборки сельскохозяйственных культур в горизонтах 0-10; 10-20; 20-40 см по вариантам опыта.

5. Определение подвижных форм меди в почвенных образцах.

Содержание меди в почвенных и растительных образцах определялось на атомно-адсорбционном спектрофотометре.

## 3.2 Характеристика мелиорантов

В опыте использовали *глауконит* Усть-Багарякского месторождения (Челябинская область) следующего химического состава: Si2 - 52,89; Al2O3 - 11,83; Fe2O3 - 16,74; MnO - 0,03; MgO - 4,31; СaO - 0,82; K2O - 8,57 и Na2O - 0,14%. Удельный вес глауконита колеблется от 2,3 до 2,9 г/см3. Цвет от светло-, темно-зеленого или почти черного. Используемый в опыте глауконит имел зеленовато-серый цвет. Емкость катионного обмена природных глауконитов колеблется в пределах 250-350 мг-экв. на кг минерала. Используемый в опыте концентрат глауконита имел емкость обмена 450-470 мг-экв. /кг. Как показали лабораторные исследования, опытный образец минерала обладал высокой адсорбционной способностью относительно меди - 781,2 ± 7,5 мг/кг навески. Степень извлечения из кислых растворов 90%, из основных - 84%.

Глауконит, используемый в опыте, характеризуется малым содержанием тяжелых металлов: Cu -5,4; Zn - 38,1; Pb -1,6; Cd - 0,78; Cr - 69,2 и Ag - 13,6 мг на кг, реакция солевой вытяжки - pH 4,8, валовое содержание азота (N) 0,13%, фосфора (P2O5) - 0,09% и калия (К2О) - 1,575.

Для проведения известкования также использовали местный материал - *известь*, производимую в АО "Мечел" из известняков Сибайского и Тургоякского месторождений. Мелиорант имеет влажность менее 2%, содержит только следы вредных примесей и 97,1% CaCO3. Эффективность данного мелиоранта повышается с уменьшением размера его частиц. Известь является основным материалом, используемым на всех кислых почвах под различные сельскохозяйственные культуры.

*Фосфоритная мука* представляет собой размолотые природные фосфаты или продукты их обогащения без какой-либо химической переработки. Это порошок серого цвета разных оттенков. Фосфор в фосфоритной муке представлен неусвояемым растениями трехкальциевым фосфатом Ca (PO4) 2.

Растения могут использовать фосфоритную муку только при внесении ее в кислую почву, где под влиянием почвенной кислотности фосфор постепенно переходит в растворимую и доступную для растений форму СаНРО4\*2Н2О. Поэтому, чем меньше частицы фосфоритной муки и выше их удельная поверхность и площадь соприкосновения с почвой, тем интенсивнее будут проходить процессы перевода ее в доступное для растений состояние.

Вследствие медленного разложения фосфоритной муки в почве действие ее продолжается несколько лет. Данный мелиорант можно использовать в качестве основного удобрения на кислых почвах в двойной дозе по сравнению с суперфосфатом. Не рекомендуется применять на известкованных почвах и совместно с известью. Недостаток фосфоритной муки - ее пылящие свойства, что значительно затрудняет ее применение.

## 3.3 Общая характеристика почвы полевого опыта

Первое и важное требование к земельному участку и полевому опыту - типичность или репрезентативность. Земельный участок для будущего опыта должен соответствовать тем условиям, в которых предполагается применить результаты опыта: свойствам, плодородию и рельефу почв, расположенных в данном районе, или даже в других районах, близких по природным условиям.

Второе требование к почвенному участку - однородность его почвенного покрова. Для данных исследований наиболее важным является однородное фоновое (природное) содержание меди, что должно обеспечить достаточную точность опытов.

Почва экспериментального участка, где был заложен севооборот, является однородной на всех полях, что соответствует вышеизложенным требованиям.

Химический анализ полей севооборота по основным характеристикам почвы отражен в таблице 4.

Таблица 4 - Общая характеристика почвы полевого опыта

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Слой  почвы, см | Показатели | | | | |
| рНсол | Гумус,% | Р2О5, мг/100г | К2О, мг/100 г | Сu, мг/кг |
| 0-10 | 5,96 | 7,63 | 13,94 | 18,15 | 0,44 |
| 10-20 | 5,93 | 7,18 | 14,29 | 18,11 | 0,44 |
| 20-40 | 6,01 | 7,00 | 10,26 | 13,36 | 0,58 |

Рассматривая результаты химического анализа по горизонтам, можно отметить, что фоновое содержание меди находится в существенно ниже ПДК (3 мг/кг) незначительно увеличивается с глубиной. Содержание гумуса высокое. Солевая вытяжка почвы соответствует слабокислой реакции. Содержание Р2О5 (по Чирикову) повышенное, а К2О (по Чирикову) высокое.

Данная агрохимическая характеристика почвы показывает состояние экспериментального участка на момент закладки полевого эксперимента.

## 3.4 Содержание в почве подвижных форм меди

Внесение в почву сульфата меди привело к резкому увеличению содержания подвижных ее форм во всех вариантах опыта. По сравнению с контрольным вариантом, где содержание подвижных форм меди в горизонте 0-20 составило 0,44 мг/кг почвы, а в горизонте 20-40 - 0,58 мг/кг, во втором варианте содержание подвижных форм данного металла увеличилось по слоям в 219 и в 106 раз соответственно. Эти показатели превышают ПДК меди в почве (3 мг/кг) в слое 0-20 в 32 раза и в слое 20-40 в 20 раз.

По сравнению с исходным содержанием меди в почве (вариант 1) после загрязнения ее CuSO4·5H2O произошло увеличение содержания подвижных форм данного металла в среднем на 78,7%. После использования на загрязненных почвах трех сравниваемых мелиорантов, на основании данных таблицы 5 можно сказать, что наиболее активно связывал подвижные формы меди природный адсорбент - глауконит. Внесение 10 т/га обогащенного глауконита (без глины и примесей) уменьшило содержание подвижных форм меди на 24,2%. В свою очередь, внесение 5 т/га извести позволило снизить содержание загрязнителя на 8,8%, а при использовании фосфоритной муки (5 т/га) такого же эффекта удалось добиться всего на 7,6%.

И все-таки не один из применяемых мелиорантов при таком высоком уровне загрязнения почвы медью не смог обеспечить значительного уменьшения подвижности металла. Из таблицы 5 видно, что содержание подвижных форм меди во всех вариантах превосходит ПДК. Таким образом, применение даже таких активных химических мелиорантов, как глауконит, известь, фосфоритная мука не может обеспечить полную химическую детоксикацию тяжелых металлов. Поэтому необходимо исключать выброс тяжелых металлов в окружающую среду, по средствам создания замкнутых циклов производства.

Таблица 5 - Влияние мелиорантов на содержание в почве подвижных форм меди, мг/кг (среднее за три года)

|  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Вариант | Состав | Содержание в слое | | | Изменения относительно | | |
| 0-20 | 20-40 | 0-40 | 1 вар-та | 2 варианта | |
| мг/кг | мг/кг | % |
| 1. | Почва | 0,44 | 0,58 | 0,51 | - | -78,69 | - |
| 2. | Почва + Сu | 96,63 | 61,78 | 79, 20 | +78,69 | - | 100 |
| 3. | Почва + Сu + глауконит,10 т/га | 76,60 | 43,38 | 60,00 | +59,49 | -19,2 | 75,8 |
| 4. | Почва + Сu + известь, 5 т/га | 83,70 | 58,2 | 72, 20 | +71,69 | -7,0 | 91,2 |
| 5. | Почва + Сu + фосфоритная мука, 5 т/га | 87,28 | 59,15 | 73, 20 | +72,69 | -6,0 | 92,4 |

## 3.5 Урожайность культур экспериментального севооборота

Как отмечалось в методике в подразделе 3.1 экспериментальный севооборот представлен четырьмя полями, где чередуются зерновые культуры с применением парового агрофона. Чтобы предотвратить превнос в почву дополнительного количества тяжелых металлов, минеральные удобрения на стационаре не применялись, поскольку в их состав металлы входят как загрязнители. Кроме того, минеральные туки - это активные соли, которые могут взаимодействовать с химической составляющей применяемых мелиорантов, тем самым, снижая их мелиорирующее действие.

За годы исследования урожайность тест-культур в контрольном варианте в среднем составила у яровой пшеницы - 1,87 т/га, у ячменя - 1,94 т/га и у овса - 2,26 т/га (табл.6,7). В варианте, где почва подверглась загрязнению медью наблюдалось достаточно резкое снижение урожайности зерна и соломы культур севооборота: на яровой пшенице в 2001 году на 32%, а в 2002 на 33%. Урожайность ячменя при возделывании его на загрязненной медью почве в 2001 году составила 1,51 т/га, что на 26% ниже по сравнению с контрольным вариантом, а в 2002 году снизилась на 29%. То же самое наблюдалось и на овсе, урожайность которого в 2001 году снизилась на 25%, а в 2002 году на 31%.

Действие мелиорантов на урожайность зерна и соломы возделываемых культур проявлялось во всех вариантах опыта, но было неоднозначно. На полях, занятых яровой пшеницей в 2001 году действие мелиорантов проявилось в меньшей степени, хотя рост урожайности зерна и соломы наблюдался в сравнении с вариантом, где мелиоранты не применялись и был доказуем математически.

В 2001 году наибольшие прибавки давало применение глауконита при возделывании ячменя - 0,61 ц/га зерна, при этом различия в прибавках урожая на разных вариантах отчетливо видны и математически достоверны. При применении извести и фосфоритной муки прибавки зерна и соломы ячменя меньше и составляют около 0,4 и 0,6 ц/га соответственно.

Достоверно повышение урожайности при выращивании овса на почвах, мелиорируемых глауконитом. Хотя прибавки здесь в 2001 году небольшие - 0,34 т/га зерна и 0,53 т/га соломы. Действие извести и фосфоритной муки примерно одинаково, разница урожайностей на этих вариантах находится в пределах ошибки опыта.

По эффективности действия на урожайность зерна и соломы яровой пшеницы в 2002 году выделяется глауконит, при его использовании урожайность зерна составляет 1,82 ц/га, соломы - 2,58 ц/га. Хотя влияние данного мелиоранта в сравнении с применением извести находится в пределах ошибки опыта, значение НСР05 составляет 0,08. Урожайность зерна яровой пшеницы в III варианте составляет 1,74 т/га. Действие фосфоритной муки значительно ниже, чем при использовании 10 т/га глауконита. Это подтверждается значениями НСР05.

При возделывании в 2002 году ячменя и овса на почвах, загрязненных медью, лучшее мелиорирующее действие обеспечивает глауконит, что подтверждается наибольшими прибавками урожая: для ячменя - 1,70 т/га, для овса - 2,12 т/га. Следует отметить, что для этих культур можно определить различия в эффективности действия мелиорантов на основе данных величины НСР05. На урожайность зерна и соломы ячменя лучше действует применение фосфоритной муки, чем извести, давая прибавку зерна на 0,13 т/га, а соломы на 0,19 т/га больше.

На основании расчетных данных, приведенных в таблицах 6 и 7, можно сделать вывод, что в вариантах с использованием 10 т/га глауконита достигаются наибольшие прибавки урожая зерна и соломы всех возделываемых в опыте культур.

## 3.6 Содержание меди в продукции культур севооборота

Не смотря на то, что применяемые мелиоранты снизили содержание доступных растениям форм меди в почве, в тест-культурах происходит аккумуляция тяжелых металлов. Наши исследования подтверждают это. Так, в среднем за годы проведения опыта содержание меди в продукции исследуемых культур, на варианте с загрязнением почвы тяжелыми металлами, значительно превысило природный показатель (МДУ 30 мг/кг). В биомассе яровой пшеницы содержание меди увеличилось почти в 173 раза, ячменя - в 17 раз, овса - в 14раз.

Как показывают расчетные данные, приведенные в таблице 8, при использовании мелиорантов уровень содержания меди в продукции сельскохозяйственных культур снизился до максимально допустимого. Наилучшее мелиорирующее действие наблюдалось в вариантах с внесением 10 т/га глауконита. В данном случае содержание меди в зерне пшеницы и ячменя снизилось примерно на 38 мг/кг, а в зерне овса - на 30,7 мг/кг. Содержание загрязнителя в соломе тест-культур снизилось еще больше и составило на пшенице всего 31% относительно второго варианта; на ячмене и овсе 36,5% и 37,4% соответственно.

Содержание меди в вариантах, мелиорированных известью и фосфоритной мукой выше, чем при применении глауконита. Причем загрязнителя в соломе всех исследуемых культур больше, чем в зерне. Действие извести и фосфоритной муки не привело к снижению меди в зерне и соломе ячменя до максимально допустимого уровня.

Не смотря на то, что применяемые мелиоранты в достаточной степени снижают содержание меди в зерне и соломе возделываемых культур, данную продукцию не рекомендуется использовать для продовольственных целей, так как загрязнение почвы было очень высокое. Зерно будет приемлемо на зернофураж, а солома, как грубый корм для скота.

## 4. Экономическая оценка применения мелиорантов на почве, загрязненной медью

В настоящее время существует опасность техногенного загрязнения тяжелыми металлами сельскохозяйственных угодий. Для условий Челябинской области особенно актуальна проблема загрязнения почв медью. Попадая в почву, ионы меди вступают в ней в сложные взаимодействия и проявляют свое токсическое действие, что сказывается на общем состоянии почвы и на снижении урожая сельскохозяйственных культур. Поэтому особенно важно проводить детоксикацию таких почв путем применения мелиорантов. Мелиорация позволяет уменьшить вредное воздействие меди, повышая плодородие почвы, а, следовательно, урожайность, возделываемых на ней культур. Однако, мелиорация - мероприятие, требующее существенных денежных вложений, которые должны окупаться за счет дополнительного дохода. Дополнительный доход формируется из прибавки урожая и на основе снижения затрат идущих на возделывание сельскохозяйственных культур. В таблице 8 приведен расчет экономической эффективности применения различных мелиорантов. Для этого использовались следующие показатели:

коэффициент экономической эффективности;

срок окупаемости.

Исходные данные для расчета этих показателей были взяты на основе результатов проведенных опытов, сложившихся рыночных отношений, разработанных нормативных коэффициентов.

Прямые производственные издержки, связанные с внесением мелиорантов рассчитаны на основе технологических карт, которые представлены в приложении 12. Для более полного представления структуры затрат, связанных с капитальными вложениями в приложении 11 приведены основные статьи затрат: стоимость мелиорантов, оплата труда с начислениями, ГСМ и прочие. Из данного приложения видно, что значительная часть капитальных вложений идет на приобретение ГСМ. Дополнительный урожай, полученный вследствие мелиорации, обуславливает дополнительные денежные затраты, связанные с уборкой и доработкой прибавки урожая.

Таблица 8 - Расчет показателей экономической эффективности и срока окупаемости при проведении мелиоративных работ.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Показатели | Варианты опыта | | |
| почва + Zn + глауконит | почва + Zn + известь | почва + Zn + фосф. мука |
| Урожайность, т/га | 1,79 | 1,70 | 1,70 |
| Прибавка урожая, т/га | 0,52 | 0,43 | 0,43 |
| Дополнительные материально-денежные на 1га, руб. | 121,2 | 107,2 | 107,2 |
| Дополнительные трудовые затраты на 1 га, чел. - ч | 15,4 | 15,2 | 15,2 |
| Стоимость прибавки урожая, руб | 572 | 473 | 473 |
| Чистый доход дополнительной продукции, руб. /га | 450,8 | 365,8 | 365,8 |
| Капитальные вложения на мелиорацию, руб. /га | 1760,9 | 2103,5 | 2603,5 |
| Коэффициент экономической эффективности капитальных вложений | 0,25 | 0,17 | 0,14 |
| Срок окупаемости капитальных вложений, лет | 3,9 | 5,8 | 7,1 |

Коэффициент экономической эффективности капитальных вложений находится отношением дополнительного чистого дохода к капитальным вложениям, то есть:

Ээф = ЧДд / КВ,

где Ээф - экономическая эффективность;

ЧДд - чистый доход, руб. /га;

КВ - капитальные вложения, руб. /га.

Данные таблицы 8 показывают, что коэффициент экономической эффективности в варианте с глауконитом самый высокий - 0,25. Это выше, чем нормативный отраслевой коэффициент для мелиоративных мероприятий, который составляет 0,10 (Н.Я. Коваленко, 1999). Не намного превышают этот уровень показатели экономической эффективности при использовании извести (0,17) и фосфоритной муки (0,14). Это значит, что использование данных мелиорантов менее эффективно, но вполне возможно.

Срок окупаемости капитальных вложений определяется по формуле:

Ос = КВ / ЧДд,

где Ос - срок окупаемости капитальных вложений, лет;

КВ -капитальные вложения, руб. /га;

ЧДд -дополнительная чистая прибыль, руб. /га.

Наименьший срок окупаемости из трех сравниваемых мелиорантов будет у глауконита и составит 3,9 лет.

Таким образом, можно сказать, что экономически эффективны все изучаемые мелиоранты, так как доказано, что мелиорация способствует повышению урожайности сельскохозяйственных культур, возделываемых на загрязненных почвах. Преимущество на производстве будет отдаваться глаукониту, поскольку при наименьших затратах он дает наибольший дополнительный доход и быстрее окупается.

## 5. Безопасность жизнедеятельности

## 5.1 Охрана труда

## 5.1.1 Государственное управление охраной труда. Обязанности работодателя и работника в области охраны труда

Государственное управление охраной труда заключается в реализации основных направлений государственной политики в области охраны труда, разработке законодательных и иных нормативных актов в этой области, а также требований к средствам производства, технологиям и организации труда, гарантирующим работникам здоровые и безопасные условия труда.

Государственное управление охраной труда осуществляет государственный орган, функции и полномочия которого в области охраны труда определяются Президентом Российской Федерации или по его поручению Правительством РФ. Нормы и правила по охране труда, утвержденные этим государственным органом управления охраной труда, обязательны для использования на территории Российской Федерации всеми министерствами и ведомствами РФ, предприятиями всех форм собственности независимо от сферы хозяйственной деятельности и ведомственной подчиненности. Должностные лица государственного органа управления охраной труда имеют право беспрепятственного посещения предприятий всех форм собственности независимо от сферы хозяйственной деятельности и ведомственной подчиненности и доступа к необходимой информации.

Отраслевые министерства и ведомства РФ, а также концерны, ассоциации и другие объединения предприятий обязаны создавать службы охраны труда. Для организации работы по охране труда на предприятии создаются в случае необходимости службы охраны труда или привлекаются специалисты по охране труда на договорной основе. Структура и численность работников службы охраны труда предприятий определяются работодателем с учетом рекомендаций государственного органа управления охраной труда. В целях организации сотрудничества по охране работодателей и работников и (или) их представителей на предприятии с численностью работников более 10 человек создается совместный комитет (комиссия) по охране труда, в который на паритетной основе входят представители работодателей, профессиональных союзов и иных уполномоченных работниками представительных органов. Ответственность за состояние условий и охраны труда на предприятии возлагается на работодателя (А.А. Новиков и др., 1996).

В соответствии со статьей 9 (обязанности работодателя по обеспечению охраны труда) работодатель обязан обеспечить:

а) безопасность при эксплуатации производственных зданий, сооружений, оборудования, безопасность технологических процессов, а также эффективную эксплуатацию средств коллективной и индивидуальной защиты;

б) соответствующие требованиям законодательства об охране труда условия труда на каждом рабочем месте;

в) организацию надлежащего санитарно-бытового и лечебно-профилактического обслуживания работников;

г) режим труда и отдыха работников, установленный законодательством;

д) выдачу специальной одежды, обуви и других средств индивидуальной защиты, смывающих и обезвреживающих средств в соответствии с установленными нормами работникам, при работе с вредными и опасными веществами, а также занятым на работах, связанных с загрязнением;

е) эффективный контроль за уровнем воздействия вредных или опасных производственных факторов на здоровье работников;

ж) возмещение вреда, причиненного увечьем, профессиональным заболеванием либо иным повреждением здоровья, связанными с исполнением ими трудовых обязанностей;

з) обучение, инструктаж работников проверку знаний работниками норм, правил и инструкций по охране труда;

и) информирование работников о состоянии условий охраны труда на рабочем месте, о существующем риске повреждения здоровья и полагающихся работникам средствах индивидуальной защиты, компенсациях и льготах;

к) своевременную уплату штрафа, наложенного органами государственного надзора и контроля за нарушения законодательства об охране труда и нормативных актов по безопасности и гигиене труда;

л) необходимые меры по обеспечению сохранения жизни и здоровья работникам при возникновении аварийных ситуаций, в том числе надлежащие меры по оказанию первой помощи пострадавшим;

м) обязательное страхование работников от временной нетрудоспособности вследствие заболевания, а также от несчастных случаев на производстве и профессиональных заболеваний.

В свою очередь работник согласно статье 10 (обязанности работника по обеспечению охраны труда) обязан:

а) соблюдать нормы, правила и инструкции по охране труда;

б) правильно применять коллективные и индивидуальные средства защиты;

в) немедленно сообщать своему непосредственному руководителю о любом несчастном случае, произошедшем на производстве, о признаках профессионального заболевания, а также о ситуации, которая создает угрозу жизни и здоровью людей (А.А. Новиков и др., 1996).

Меры безопасности при работе с удобрениями и химическими мелиорантами.

1. К работам, связанным с применением удобрений и химических мелиорантов допускаются лица не моложе 18 лет, прошедшие инструктаж по технике безопасности.

2. Поскольку пыли минерального происхождения, в частности, известь, которая использовалась нами в качестве химического мелиоранта, оказывают раздражающее действие на кожу, вызывая воспалительные заболевания и закупорку потовых желез, то специалисты, работающие с химическими мелиорантами, должны обеспечиваться спецодеждой и индивидуальными средствами защиты (очками, респираторами, марлевыми повязками, фильтрующими противогазами, резиновыми перчатками).

3. Склады минеральных удобрений и химических мелиорантов следует размещать с подветренной стороны населенных пунктов и промышленных предприятий (с учетом господствующих ветров). Территорию склада необходимо оградить забором и зелеными многолетними насаждениями.

Расстояние от складов для совместного хранения минеральных удобрений, агромелиорантов и ядохимикатов до жилых и общественных зданий и предприятий по переработке и хранению пищевых продуктов должно быть не менее 500 м, а до объектов, не связанных с постоянным пребыванием людей (за исключением предприятий по переработке и хранению пищевых продуктов) - 200 метров.

4. Минеральные удобрения и химические мелиоранты в соответствии с требованиями ГОСТ 12.3 041-86 и ГОСТ 12.3 037-84 хранят в отдельных зданиях.

В зданиях складов предусматривают естественную и механическую вентиляцию, изолированное помещение для кладовщика и подсобные помещения.

Затаренные и незатаренные минеральные удобрения и химические мелиоранты хранят в разных секциях. Незатаренные - насыпью при высоте куч до 2 м (неслеживающиеся удобрения - до 3 м), затаренные - в штабелях с поддоном в основании для предохранения от притока влаги снизу. Расстояние между штабелями должно составлять не менее 3 м, а от штабеля до стен - не менее 1 метра. Расстояние от верха насыпи или штабеля до низа несущих конструкций склада должно быть не менее 0,4 м.

5. Для нейтрализации минеральных удобрений и химических мелиорантов на складах должны храниться в достаточном количестве дегазирующие вещества - хлорная известь, кальцинированная сода и др. Запрещено оставлять минеральные удобрения и химические мелиоранты рассыпанными и пролитыми.

6. Минеральные удобрения и химические мелиоранты транспортируют без тары (насыпью), не допуская распыливания (под брезентом). Вместе с ними нельзя перевозить людей, пищевые продукты, питьевую воду и предметы домашнего обихода.

7. При внесении удобрений и химических мелиорантов нельзя находиться вблизи разбрасывающих рабочих органов машин, при работе дисковых разбрасывателей - в плоскости вращения на расстоянии не менее 50-80 м. Загрузка машин удобрениями и химическими мелиорантами производится только при их полной остановке. Нельзя сидеть на машинах и находиться между трактором и машиной при их транспортировке и внесении. Сошники комбинированных сеялок следует очищать специальными прилагаемыми щетками. Скорость движения машин для внесения минеральных удобрений и химических мелиорантов нельзя повышать сверх установленной техническими требованиями.

8. После работы с минеральными удобрениями и химическими мелиорантами необходимо руки и лицо протереть сухим полотенцем и вымыть водой.

9. Строгое соблюдение правил техники безопасности и санитарных правил предотвращает несчастные случаи и производственные травмы у работающих с минеральными удобрениями и химическими мелиорантами (В.С. Шкрабак, А.В. Луковников, А.К. Тургиев, 2002).

## 5.2 Охрана природы

Интенсивное промышленное и сельскохозяйственное использование природных ресурсов вызвало существенное изменение циклов большинства химических элементов, в том числе и тяжелых металлов. Изменились направления и темпы миграции данных элементов, переместились зоны их выноса и накопления.

Уровень промышленного загрязнения определяется мощностью предприятий-загрязнителей, продолжительностью их действий и системой очистительных сооружений. Зона существенного загрязнения почв тяжелыми металлами в окрестностях промышленных предприятий занимает территорию с радиусом примерно 10 км и гораздо большей протяженностью - примерно 20-30 км в направлении господствующих ветров.

Источником увеличения концентрации ТМ в почве могут быть также естественные процессы выветривания материнских пород, обогащенных тем или иным металлом. А из антропогенных факторов загрязнения кроме выбросов промышленных предприятий еще и выхлопные газы транспортных средств, применение для орошения сточных вод, технического и природного ила (в качестве удобрения), использование пестицидов, удобрений и мелиорантов (Д.С. Орлов, 2002).

К наиболее токсичным металлам относятся Со, Ni, Cu, Zn, Sn, Fe, Pb, Ag, Cd, Hg. Как видно, к этой группе относятся и такие металлы, для которых доказана положительная физиологическая активность в метаболических процессах. Например, медь является микроэлементом, необходимым для жизнедеятельности растений. Однако, высокие ее концентрации в органогенном горизонте отрицательно сказываются на росте и развитии сельскохозяйственных культур.

В нормальной почве микроэлементы находятся в составе преимущественно минералов, органического вещества и почвенного поглощающего комплекса, а в техногенных выбросах - в форме оксидов, сульфидов, карбонатов и даже в виде микроскопических капель металлов. Нормальное распределение микроэлементов в почвах характеризуется увеличением их содержания сверху вниз, от поверхности к почвообразующей породе. При техногенном загрязнении, наоборот, максимальное содержание элементов-загрязнителей отмечено в самом поверхностном слое: на целине и в лесу - в слое 0-5 (10) см, на пашне - в пахотном слое.

Почвы являются природными накопителями тяжелых металлов в окружающей среде и основным источником загрязнения сопредельных сред, включая высшие растения. ТМ находятся в почве в виде различных химических соединений. По мере увеличения их содержания в почве, происходит насыщение растительных тканей данными элементами. При высоких уровнях загрязнения почв, концентрации металлов в растениях могут возрастать в десятки и сотни раз (Н.А. Черных и др., 1999).

Для ТМ не существует механизмов самоочищения - они лишь перемещаются из одного природного резервуара в другой, взаимодействуя с различными категориями живых организмов, и повсюду оставляя негативные последствия этого взаимодействия.

Основным мероприятием по защите почв от загрязнения ТМ является совершенствование технологий промышленной деятельности на основе создания замкнутых систем, обеспечивающих полное прекращение выбросов токсических веществ в окружающую среду.

Реабилитация уже загрязненных почв предусматривает следующие мероприятия (В.Т. Граковский, С.Е. Сорокин, С.А. Фрид, 1994):

выбор способа использования загрязненных земель;

фитосанацию;

перемещение и удаление загрязнителей;

регулирование подвижности и трансформации ТМ в почве, путем их перевода в недоступное для растений состояние - агрохимическая мелиорация;

регулирование соотношения биогенных элементов в почве;

рекультивацию, направленную на восстановление продуктивности сильнозагрязненных почв (отвалы металлургических предприятий, шламохранилища и др.), включающую в себя работы по восстановлению или созданию нарушенного ландшафта.

Таким образом, из описанных приемов, обеспечивающих реабилитацию почв, загрязненных ТМ, наибольшего эффекта позволяет добиться агрохимическая мелиорация, которая осуществляется путем известкования, фосфоритования, внесения органических удобрений (перегноя, торфа), природных сорбентов (вермикулита, монтмориллонита, глауконита и др.) и всех других веществ, после обработки которыми ТМ почвы переходят в труднорастворимое состояние. Наиболее часто используются известь, фосфоритная мука и растворимые фосфорные удобрения, природные сорбенты - глауконит, вермикулит и др. Они обеспечивают снижение подвижности ТМ путем перевода их в нерастворимую форму и состояние прочного необменного поглощения (И.В. Синявский, 2001).

Для полной химической дезактивации тяжелых металлов требуются неоднократное внесение мелиорантов, большие материальные, энергетические и финансовые затраты. Это еще раз доказывает, что мероприятия по улучшению и стабилизации экологической ситуации на территориях, прилегающих к промышленным центрам и крупным предприятиям, должны быть направлены на создание замкнутых циклов производства, полностью исключающих выброс тяжелых металлов в окружающую среду.

## Выводы

1. Результаты полевого опыта показали, что для химической дезактивации могут быть использованы глауконит, известь и фосфоритная мука. Наилучшее мелиорирующее действие наблюдалось в вариантах, где использовалось 10 т/га глауконита. При этом наблюдалось самое низкое содержание меди в почве и продукции.

2. Результаты проведенных исследований показали, что почвы, загрязненные тяжелыми металлами, трудно поддаются мелиорации. Для полной химической дезактивации тяжелых металлов требуется неоднократное внесение мелиорантов, большие материальные, энергетические и финансовые затраты. Это еще раз доказывает, что мероприятия по улучшению и стабилизации экологической обстановки должны быть направлены в первую очередь на создание замкнутых циклов производства, полностью исключающих выброс тяжелых металлов в окружающую среду.

3. Наиболее экономически эффективным оказался глауконит, как мелиорант, имеющий наибольший коэффициент экономической эффективности и наименьший срок окупаемости по сравнению с другими мелиорантами.

## Список литературы

1. Агротехногенное загрязнение почвенного покрова тяжелыми металлами: источники, масштабы, рекультивация / Большаков В.А., Краснова Н.М., Борисочкина Т.И. и др. - М.: Упромирафиздат Мособместполкома, 1993. - 91с.
2. Артамонов В.И. Растения и чистота природной среды. - М.: Наука, 1996. - 172с.
3. Вредные химические вещества. Неорганические соединения элементов I-IV групп. Справочник / Бандман А.Л., Волкова Н.В., Грехова Т.Д. и др. - Л.: Химия, 1988. - 512с.
4. Граковский В.Г., Содокин С.Е., Фрид А.С. Санация загрязненных почв и рекультивация нарушенных земель в России // Почвоведение. 1994. №4. С.121-128
5. Ильин В.Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. - Новосибирск: Наука, 1991. - 151с.