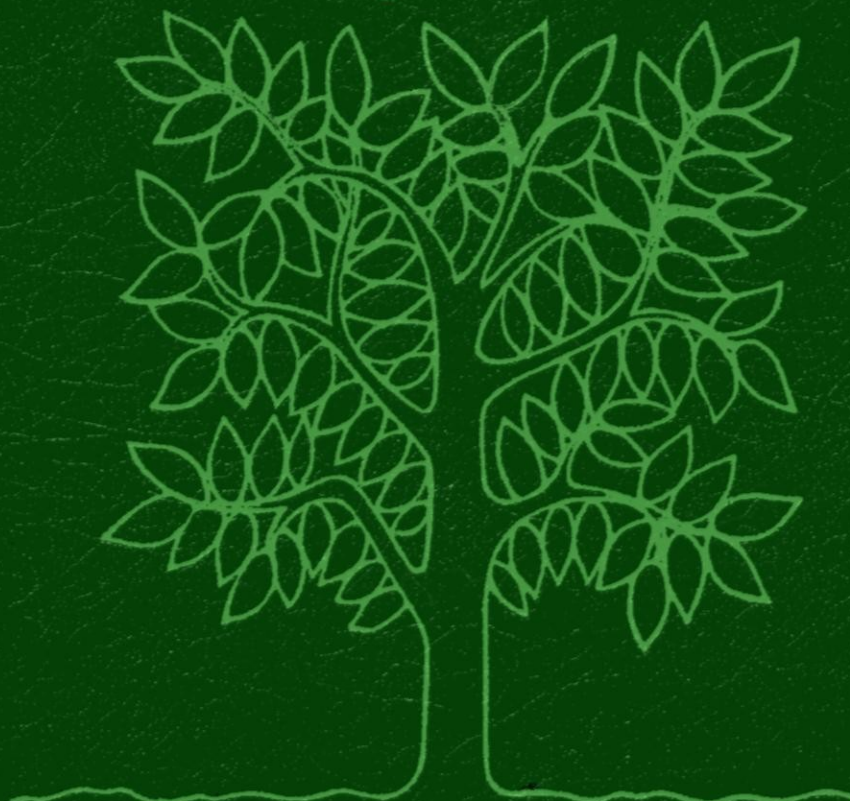


А.Кабата-Пендиас
Х.Пендиас

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ

Cu Se Hg Cd Rb B Cs



Cu Se Zr Cd Sc V Cs

Издательство «Мир»

TRACE ELEMENTS IN SOILS AND PLANTS

Authors

Alina Kabata-Pendias, Ph. D., D. Sc.

Professor Trace Elements Laboratory Institute of Soil Science
and Cultivation of Plants Pulawy, Poland
and

Department of Petrography and Mineralogy Geological Institute
Warsaw, Poland

Henryk Pendias, Ph. D.

Associate Professor Department of Petrography and Mineralogy
Geological Institute Warsaw, Poland
CRC Press, Inc. Boca Raton, Florida

А. Кабата-Пендиас Х. Пендиас

МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В ПОЧВАХ И РАСТЕНИЯХ

Перевод с английского

канд. геол.-мин. наук **Д. В. Гричука** и

канд. геол.-мин. наук **Е. П.**

Янина

под редакцией д-ра геол.-мин. наук

Ю. Е. Саета

Москва «Мир» 1989

ББК 24.237 К12

УДК 631.416.9 + 581.192

Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.

К12 **Микроэлементы в почвах и растениях:** Пер. с англ. - М.: Мир, 1989. - 439 с, ил.

ISBN 5-03-000922-1

В книге известных геохимиков из ПНР дается обзор современных представлений о геохимических и биохимических процессах, которые прямо или косвенно влияют на распределение микроэлементов в почвах и растениях. Рассматриваются содержания, формы нахождения, особенности миграции и биогеохимические свойства более 50 микроэлементов в горных породах, почвах, растениях в природных и загрязненных условиях. Обобщаются материалы по содержанию химических элементов в продуктах питания растительного происхождения в районах месторождений.

Для широкого круга специалистов, занимающихся проблемами геохимии, био-геохимии, экологии, почвоведения, биологии и агрохимии.

К 1804020100-255_{.85_89} ч.1 ББК 24.237

041(1) - 89

Редакция литературы по геологии и геофизике

ISBN 5-03-000922-1 (русск.)

© 1984 by CRC Press, Inc. Fourth Printing,

ISBN 0-8493-6639-9 (англ.)

1986

© перевод на русский язык, с дополнениями, «Мир», 1989

Оглавление

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА.....	6
ПРЕДИСЛОВИЕ К АМЕРИКАНСКОМУ ИЗДАНИЮ.....	7
ПРЕДИСЛОВИЕ.....	8
ОБ АВТОРАХ.....	9
Глава 1. БИОСФЕРА.....	12
Глава 2 АНТРОПОСФЕРА.....	14
Введение.....	14
Загрязнение воздуха.....	15
Загрязнение воды.....	16
Почвы.....	18
Растения.....	23
Глава 3. ПОЧВЫ И ПРОЦЕССЫ В НИХ.....	25
Введение.....	25
Процессы выветривания.....	26
Процессы почвообразования.....	29
Глава 4. КОМПОНЕНТЫ ПОЧВЫ.....	39
Введение.....	39
Минералы.....	39
Органические вещества.....	49
Глава 5. МИКРОЭЛЕМЕНТЫ В РАСТЕНИЯХ.....	54
Введение.....	54
Поглощение.....	54
Перемещение.....	57
Биологическая доступность.....	57
Жизненно важные микроэлементы, их дефицит и избыток.....	59
Токсичность и толерантность.....	63
Взаимодействие.....	68
Глава 6 ЭЛЕМЕНТЫ I ГРУППЫ.....	71
Введение.....	71
Литий.....	71
Рубидий.....	74
Цезий.....	75
Медь.....	76
Серебро.....	88
Золото.....	89
Глава 7 ЭЛЕМЕНТЫ II ГРУППЫ.....	90
Введение.....	90
Бериллий.....	90
Стронций.....	92
Барий.....	95
Радий.....	96
Цинк.....	97
Кадмий.....	108
Ртуть.....	116
Глава 8 ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ.....	125
Введение.....	125
Бор.....	125
Алюминий.....	132
Галлий.....	133

Индий.....	135
Таллий.....	135
Скандий.....	136
Иттрий.....	138
Лантаниды.....	139
Актиниды.....	142
Глава 9 ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ.....	147
Введение.....	147
Кремний.....	147
Германий.....	149
Олово.....	150
Свинец.....	151
Титан.....	161
Цирконий.....	163
Гафний.....	165
Глава 10 ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ.....	166
Введение.....	166
Мышьяк.....	166
Сурьма.....	172
Висмут.....	173
Ванадий.....	174
Ниобий.....	178
Тантал.....	178
Глава 11 ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ.....	179
Введение.....	179
Селен.....	179
Теллур.....	186
Полоний.....	187
Хром.....	187
Молибден.....	193
Вольфрам.....	201
Глава 12. ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ.....	202
Введение.....	202
Фтор.....	202
Бром.....	210
Иод.....	212
Марганец.....	216
Рений.....	225
Глава 13 ЭЛЕМЕНТЫ VIII ГРУППЫ.....	226
Введение.....	226
Железо.....	226
Кобальт.....	232
Никель.....	240
Металлы группы платины.....	247
ПРИЛОЖЕНИЕ.....	249
ЛИТЕРАТУРА.....	252

ПРЕДИСЛОВИЕ РЕДАКТОРА ПЕРЕВОДА

Представляемая читателю книга известных польских ученых А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса дает весьма полное освещение современного уровня знаний геохимических и биогеохимических процессов, которые прямо или косвенно влияют на распределение химических элементов в почвах и растениях, как в природных, так и в техногенных условиях. Выбор почвы и растительности в качестве объектов исследования не случаен. Почва и растительность являются важнейшими компонентами биосферы, причем компонентами сложными и динамичными. Выявление их геохимической и биогеохимической роли само по себе представляет важную и интересную задачу. Техногенное поступление микроэлементов в окружающую среду оказывает негативное воздействие на почвы и растения, что также требует тщательного изучения. Более того, в условиях загрязнения не исключена возможность включения целого ряда химических элементов в пищевую цепь, что представляет опасность для здоровья человека. Почва и растения являются важнейшим звеном техногенной миграционной цепи химических элементов.

Авторы книги характеризуют общие проблемы биосферы и анализируют процессы в почвах и растениях, которые оказывают влияние на естественные циклы микроэлементов в системе почва - растения. Они приводят данные о содержании, раскрывают формы нахождения, особенности миграции и биогеохимические свойства более 50 микроэлементов в горных породах, почвах, растениях в природных и техногенных условиях; описывают особенности взаимодействия микроэлементов с органическим веществом, механизм их поступления, связывания и выведения, распределение в различных тканях растений, основные виды отрицательных реакций и др. Микроэлементы характеризуются в соответствии с их положением в периодической системе, что способствует более ясному пониманию материала и быстрому ориентированию в нем.

Следует отметить попытку авторов обобщить данные о содержании химических элементов в продуктах питания растительного происхождения в районах месторождений. Кроме того, они дают краткую характеристику основных источников загрязнения и мер по снижению их отрицательного воздействия на почвы и растения.

Книга написана лаконичным и четким языком, что является результатом тщательного отбора приводимого материала и огромной обобщающей работы авторов. Рисунки удачно дополняют текст.

Книга, несомненно, послужит прекрасным справочником для широкого круга специалистов, занимающихся проблемами геохимии, биогеохимии, экологии, почвоведения, биологии и агрохимии, а также хорошим пособием для аспирантов и студентов соответствующих специальностей.

Предисловия, гл. 1 - 9 переведены канд. геол.-мин. наук Д. В. Гричуком, гл. 10 - 13 и приложение - канд. геол.-мин. наук Е. П. Яниным.

Ю. Саем

ПРЕДИСЛОВИЕ К АМЕРИКАНСКОМУ ИЗДАНИЮ

Размах исследований и число работ по химическим свойствам и взаимодействию микроэлементов в окружающей среде, увеличиваются в последние два десятилетия с удивительной быстротой. Этот рост был вызван почти одновременным сложением ряда факторов, важность которых не может игнорироваться научными организациями, правительствами и обществом в целом. Быстрая индустриализация, происходящая в последнее десятилетие и ведущая к перемещению населения из сельской местности в городские центры, продолжается с неослабевающей силой во всем мире. Рост населения приводит к появлению несвойственных для природы концентраций металлов и других микроэлементов, поскольку потребление энергии и продуктов производства становится очень локализованным. Концентрации этих элементов, однако, не всегда остаются на месте возникновения и часто перераспределяются независимо от границ государств и континентов. В живом мире, который приспособился к содержаниям химических элементов, связанным в основном с природным распределением их в земной коре, эти концентрации проявляются как один из аспектов загрязнения или даже отравления окружающей среды. В то же время исследования потребностей растений и животных в некоторых микроэлементах как необходимых компонентах питания выявили, что разница между их достаточными и токсичными концентрациями мала. Осознание этих проблем и их влияния на здоровье и благополучие живых организмов, включая человека, совпало по времени с развитием технических средств для более тщательного и в то же время экономически доступного изучения геохимических свойств и взаимосвязей, проявляющихся при распространении отходов промышленности, в сельскохозяйственной деятельности, а также в окружающей среде в целом. Это также ведет к интенсивному росту числа публикаций по вопросам распространенности и поведения микроэлементов в биосфере.

Представляется уместным на современной стадии развития исследований микроэлементов в почвах и растениях остановиться и посмотреть, к чему же мы пришли. Изучение микроэлементов приняло всемирный размах; итоги этой работы должны, таким образом, включать результаты исследований, проведенных во многих странах. Авторы рекомендуемой читателю книги обладают качествами, в полной мере соответствующими такой задаче благодаря своей научной компетентности в области геохимии и хорошему знанию мировой литературы, в особенности труднодоступной для многих англоязычных исследователей.

Данные о микроэлементах приводятся в этой книге в последовательности химической периодичности элементов. Они включают общие геохимические и биохимические свойства микроэлементов и создают новое понимание химических взаимосвязей, управляющих их поведением в окружающей среде.

Знание того, что уже достигнуто в области геохимических исследований, указывает нам направление дальнейших исследований сложных взаимосвязей микроэлементов в почвах и растениях и их влияния на конкретные экосистемы и биосферу в целом.

Хансфорд Т. Шаклетт Геологическая служба США, Денвер, шт. Колорадо

ПРЕДИСЛОВИЕ

Цель этой книги - дать обзор современного уровня знаний; о геохимических и биохимических процессах, которые прямо или косвенно влияют на распределение микроэлементов в почвах и растениях. Мы не стремились к энциклопедическому описанию этой проблемы, поэтому некоторые оригинальные исследования и руководства в книге не цитируются, хотя они могут быть столь же существенны, как и упоминающиеся. Главный упор был сделан на то, чтобы собрать информацию, полученную в разных странах, и увязать имеющиеся данные с теми сложными взаимосвязями, которые управляют распространенностью микроэлементов в почвах и растениях в естественных условиях и под влиянием деятельности человека.

Почвы и растения - важные компоненты биологической среды, которая может быть в целом охарактеризована как огромная, сложная и постоянно изменяющаяся часть биосферы. Распространенность микроэлементов в почвах влияет на поступление этих элементов в живые организмы и поэтому имеет большое значение в исследованиях в области охраны окружающей среды и здравоохранения.

Термин *микроэлемент* не имеет строгого определения, поскольку он применяется как к элементам, распространенность которых в земной коре низка (чаще всего менее 0,1 %), так и к тем, что присутствуют в живом веществе в очень малых количествах. Микроэлементы также называют *следовыми элементами*, а когда они важны для жизненных процессов - *микрокомпонентами питания*.

Первые пять глав книги посвящены главным процессам в почвах и растениях, управляющим природным круговоротом; микроэлементов в системе почва - растение. В следующих восьми главах рассматриваются содержания, формы нахождения и; поведение микроэлементов в почвах И растениях. Микроэлементы обсуждаются в последовательности их положения в периодической системе, что способствует лучшему пониманию влияния геохимических и биохимических свойств на поведение элементов.

Используемые данные о содержаниях микроэлементов различаются по точности, воспроизводимости и надежности и могут содержать как систематические, так и случайные аналитические ошибки. Поэтому иногда трудно ответить на вопрос, насколько различия в концентрациях, зафиксированные в различных почвах и растениях, отвечают истинным вариациям. Однако большинство собранных в этой книге данных показывает, что в среднем величины, приводимые разными авторами для различных районов мира, имеют приемлемое качество и дают достаточно надежную информацию о распространенности микроэлементов в почвах и растениях.

Мы будем рады, если ученые, специалисты и студенты, работающие в таких областях, как агрономия, биология, экология и охрана окружающей среды, найдут полезную для себя информацию в этой книге.

Алина Кабата-Пендиас Хенрик Пендиас

ОБ АВТОРАХ

Алина Кабата-Пендиас, доктор философии, доктор наук, профессор, специалист в области химии почв, заведующая Лабораторией микроэлементов Института почвенных наук и растениеводства (Пулавы, Польша), где она работает свыше 30 лет. Автор более 100 публикаций о микроэлементах в почвах и растениях в природных условиях и в связи с загрязнением окружающей среды.

Проф. А. Кабата-Пендиас работает также в Геологическом институте в Варшаве, где занимается изучением подвижности микроэлементов и изменений минералов в выветрелых зонах различных геологических формаций. Ею проведены аналитические и методические работы по микроэлементам и глинистым минералам.

Она вела исследования в различных научных центрах Польши, Чехословакии, Великобритании и США. В качестве стипендиата Рокфеллеровского фонда за 1958 г. А. Кабата-Пендиас работала в составе Лаборатории почв, растений и питания в Итаке (США).

Д-р А. Кабата-Пендиас - член ряда международных научных обществ, а также многих научных обществ и комитетов. Польши. Является советником ряда организаций.

Хенрик Пендиас, доктор философии, адъюнкт-профессор, руководитель отдела петрографии и минералогии Геологического института в Варшаве. Работает в этом институте с 1950 г. Результаты его геохимических исследований нашли отражение более чем в 50 публикациях.

Главные объекты его научных интересов - химизм различных геологических формаций, распределение микроэлементов в породах и минералах, влияние биологических процессов на подвижность элементов в различных геологических обстановках. Он был инициатором изучения распределения микроэлементов в углях Нижней Силезии. Много времени и внимания он уделяет методическим и аналитическим исследованиям в области геохимии.

Д-р Х. Пендиас был участником многих национальных и международных научных симпозиумов. Он - один из основателей Минералогического общества Польши, председатель его варшавского отделения. В течение ряда лет был членом Геологического общества Польши.

ЕДИНИЦЫ ИЗМЕРЕНИЯ, СИМВОЛЫ И АББРЕВИАТУРЫ

В качестве основных в книге использованы единицы измерения международной системы СИ. Исключения допускались только для того, чтобы сохранить необходимое согласование с некоторыми единицами, широко употребляемыми в практических исследованиях.

За исключением специально указанных случаев, концентрации микроэлементов в почвах и растениях выражены через суммарное массовое содержание элемента в высушенном (на воздухе или в сушильном шкафу) материале¹.

Единицы измерения

кг	- килограмм; кг = 10 ³ г	Ки	- кюри
г	- грамм; г = 10 ⁻³ кг	мКи	- милликюри,
мг	- миллиграмм; мг = 10 ⁻³ г	мкКи	- микрокюри,
мкг	- микрограмм; мкг = 10 ⁻³ мг	нКи	- нанокюри,
нг	- нанограмм; нг = 10 ⁻³ мкг	пКи	- пикокюри
пг	- пикограмм; пг = 10 ⁻³ нг	га	- гектар; га = 10 тыс. м ²
°С	- температура в градусах Цельсия	л	- литр; л = 1 дм ³
Бк	- беккерель	мл	- миллилитр; мл = 10 ⁻³ л
		м ³	- кубический метр; м ³ = 10 ³ дм ³

Символы

<i>M</i>	- концентрация в грамм-молях на литр, mM - миллимоль,
мкM	- микромоль,
нM	- наномоль

¹ Воздушно-сухая масса по принятой в СССР терминологии. - Прим. ред.

- N - концентрация в миллиграмм-эквивалентах на литр
 E_h - окислительно-восстановительный потенциал (в вольтах)
 pH - отрицательный десятичный логарифм активности иона H^+ ($-lg a_{H^+}$)
 p - отрицательный десятичный логарифм активности иона
 G - свободная энергия Гиббса (в кДж)
 AG_r° - стандартная свободная энергия реакции (в кДж/моль)
 K - константа равновесия реакции

Аббревиатуры

- ЭДТА - этилендиаминтетрауксусная кислота (трилон Б)
 ЭДДГА - этилендиамин-ди(о-гидрофенил)уксусная кислота
 ДТПА - диэтилентриаминпентауксусная кислота
 ДНК - дезоксирибонуклеиновая кислота
 РНК - рибонуклеиновая кислота
 АДФ - аденозиндифосфат
 АТФ - аденозинтрифосфат
 ФК - фульвокислота
 ГК - гуминовая кислота

ПЕРИОДИЧЕСКАЯ ТАБЛИЦА ЭЛЕМЕНТОВ

Элементы (см. таблицу) расположены в порядке возрастания атомного номера, по группам и подгруппам. Элементы, символы которых изображены тонким шрифтом, в естественных условиях отсутствуют в окружающей среде.

1a																	0																		
1	H																	2																	
		IIa														IIIa	IVa	Va	VIa	VIIa															
3	Li	4	Be														5	6	7	8	9	10													
				IIIb	IVb	Vb	VIb	VIIb	VIII			Ib	IIb																						
11	Na	12	Mg	13	Al	14	Si	15	P	16	S	17	Cl	18	Ar																				
19	K	20	Ca	21	Sc	22	Ti	23	V	24	Cr	25	Mn	26	Fe	27	Co	28	Ni	29	Cu	30	Zn	31	Ga	32	Ge	33	As	34	Se	35	Br	36	Kr
37	Rb	38	Sr	39	Y	40	Zr	41	Nb	42	Mo	43	Tc	44	Ru	45	Rh	46	Pd	47	Ag	48	Cd	49	In	50	Sn	51	Sb	52	Te	53	I	54	Xe
55	Cs	56	Ba	57 *	La	72	Hf	73	Ta	74	W	75	Re	76	Os	77	Ir	78	Pt	79	Au	80	Hg	81	Tl	82	Pb	83	Bi	84	Po	85	At	86	Rn
87	Fr	88	Ra	89 **	Ac	104	Rf	105	Ha																										

* Лантаниды

58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71
Ce	Pr	Nd	Pm	Sm	Eu	Gd	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu

** Actinides

90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103
Th	Pa	U	Np	Pu	Am	Cm	Bk	Cf	Es	Fm	Md	No	Lr

БЛАГОДАРНОСТИ

Многие лица помогали, поддерживали и ободряли нас при написании этой книги, что было очень важно, ибо дало нам возможность посвятить все время по завершении научных обязанностей написанию данного труда.

Подготовке книги содействовали многие наши коллеги. Всех их перечислить здесь невозможно, но особая благодарность должна быть выражена д-ру А. Чумакову (Чехословакия), д-рам Б. Э. Дейвису и Дж. Н. Фирту (оба из Великобритании), проф., д-ру Э. Шлихтингу (ФРГ) и д-ру К. Г. Тиллеру (Австралия). Большая поддержка и помощь были оказаны авторам д-ром А. У. Тейлором (США).

Помощь д-ра Х. Т. Шаклетта (США) превзошла все наши ожидания. При подготовке текста американского издания и печатании рукописи он действовал как наилучший помощник, и без него завершение книги было бы невозможно.

Неоценимое значение имело преданное содействие наших коллег из Института почвенных наук и растениеводства (Пула-вы), в особенности из Лаборатории микроэлементов и Геологического института в Варшаве.

Наша благодарность была бы неполной без упоминания нашей матери, Гелены Кабата, которая взяла на себя большую часть домашних забот и всегда была готова прийти нам на помощь.

Авторы

Глава 1. БИОСФЕРА

Биосфера, называемая также экосферой, - это природная среда живых организмов, сложная биологическая оболочка Земли. Ее точные границы трудно определить. Она включает верхнюю часть литосферы, нижнюю часть атмосферы и гидросферу. Химические и физические характеристики биосферы определяются характеристиками других сфер, которые создают относительно постоянную среду обитания живых организмов в каждой экосистеме. Экосистема - это основополагающая природная ячейка окружающей среды, состоящая из сообщества всех живых организмов в данной области и имеющая сбалансированные циклы элементов и потоков энергии.

В целом биосфера состоит из трех главных экосистем - пресноводной, морской и экосистемы суши. Эти главные экосистемы включают множество меньших систем с разнообразными размерами и условиями. Значительная доля экосистем уже заметно изменена человеком, и эти изменения будут продолжаться.

Источник энергии жизненных процессов - это лучистая энергия Солнца, благодаря которой происходит химическая реакция фотосинтеза. Значение других источников - геотермальной и гравитационной энергии и электрических потенциалов - мало в сравнении с общим потоком энергии, однако они могут определять некоторые условия существования экосистем.

Наиболее древние биохимические процессы образования органического вещества на поверхности Земли датируются ранним докембрием, т. е. примерно 3 млрд. лет назад. По расчетным данным процесс фотосинтеза получил развитие уже более 1,5 млрд. лет назад. За это время в ходе эволюции возникли многие миллионы видов живых организмов, и все они приспособивались к своей среде обитания.

Большинство минеральных питательных веществ для жизни на суше поставляется преимущественно почвой, покрывающей поверхность литосферы. Атмосфера служит источником только нескольких важных компонентов (N_2 , O_2 и CO_2), а гидросфера (главный источник воды) - основная составляющая всех живых организмов.

Общая масса живого вещества (более 90%) состоит главным образом из органических соединений и воды. Органо-минеральные и минеральные компоненты слагают относительно малую долю живого вещества. Живое вещество в основном состоит из четырех химических элементов: С, О, Н и N. Такие элементы, как К, Р, Са, Mg, S, Na и Cl, присутствуют в живых организмах в меньших и сильно варьирующих количествах. Все эти элементы очень подвижны в биосфере, для них характерно образование летучих или легкорастворимых соединений, которые вовлекаются в главные биогеохимические циклы.

Большинство химических элементов присутствует в живом веществе в очень малых концентрациях. Часть из них жизненно необходима для роста, развития и здоровья организмов. Обычно количественные различия между необходимыми и биологически избыточными количествами этих элементов очень малы. Некоторые микроэлементы также важны для жизненных процессов, но их биохимические функции еще не выяснены. В будущем может обнаружиться жизненно важное значение и остальных микроэлементов.

Химический состав живого вещества формировался и приспособивался к химическому составу окружающей среды в течение длительных периодов геологического времени. Однако все организмы для того, чтобы развиваться в условиях окружающей среды сложного геохимического состава, выработали механизмы активного извлечения элементов, участвующих в жизненных процессах, и удаления токсичных избытков других элементов. Эти процессы - основа гомеостаза, который необходим для существования любого организма.

Хотя все живые организмы, и в особенности растения, обнаруживают способность избирательно извлекать химические элементы, они все же сильно зависят от геохимии окружающей среды. Некоторые факторы среды, оказывающие неблагоприятное действие на растения, могут вызывать либо эволюционные, либо резкие изменения даже в течение коротких периодов времени, охватывающих жизнь всего нескольких поколений растительных видов. Подобные явления легко увидеть на примере возрастания толерантности популяций

(особенно популяций микроорганизмов) к высоким концентрациям микроэлементов в естественных геохимических провинциях или в условиях, вызванных деятельностью человека.

Хотя биологическая избирательность в отношении химических элементов и позволяет растениям контролировать в определенных пределах свой химический состав, относительно микроэлементов возможности подобного контроля все же ограничены. Поэтому концентрации микроэлементов в растениях часто имеют положительную корреляцию с содержанием этих элементов в почвах и даже с содержаниями в подстилающих породах. Вследствие такой корреляции для развития растений и животных возникают трудности, связанные либо с дефицитом микроэлементов, либо с их избытком. Вопросы о том, какие микроэлементы и в каких количествах поглощаются растениями из окружающей среды, являлись в последние годы областью активных исследований биологов. В наше время, когда производство продуктов питания и качество окружающей среды - главные тревоги человечества, расширение знаний о поведении микроэлементов в системе почва - растение представляется особенно важным.

Глава 2 АНТРОПОСФЕРА

Введение

Роль человека в биосфере в настоящее время настолько важна, что стало необходимо выделять антропосферу - сферу обитания и деятельности человека. Антропосфера, хотя и не представляет собой отдельную оболочку Земли, может рассматриваться как часть биосферы, измененная в результате производственной деятельности человека.

Воздействие человека на биосферу сложно и многообразно, весьма часто оно ведет к необратимым изменениям. В то время как изменения поверхности Земли, обусловленные геологическими и биологическими процессами, очень медленны, изменения, вносимые и/или интенсифицируемые человеком, накапливаются в последние годы чрезвычайно быстро. Все изменения антропогенной природы нарушают естественный баланс каждой экосистемы, сформировавшийся постепенно в течение длительного периода времени. Поэтому такие изменения ведут чаще всего к деградации естественной среды обитания человека. В результате расширения сельскохозяйственной деятельности некоторые экосистемы превратились в искусственные агроэкосистемы. Хотя воздействие человека на биосферу началось еще в неолите, проблема ухудшения состояния экосистем, вызванного их загрязнением, стала резко обостряться в последние десятилетия XX в.

Загрязнение среды, в особенности химическими веществами, - один из наиболее сильных факторов разрушения компонентов биосферы. Среди всех химических загрязнений микроэлементы рассматриваются как имеющие особое экологическое, биологическое и здравоохранительное значение. В последние годы опубликовано большое число книг о микроэлементах как компонентах загрязнения биосферы или отдельных экосистем, и во всех особое внимание уделено взаимосвязям между содержаниями неорганических микроэлементов - загрязняющих веществ в трех средах: воздухе, почвах и растениях.

Потребление энергии и минеральных ресурсов человеком - главная причина загрязнения биосферы микроэлементами. Оценка глобального поступления микроэлементов - загрязняющих веществ в окружающую среду может быть основана на данных о мировом спросе и потреблении минерального сырья и энергии (табл. 1 и 2). Боуэн [94] полагает, что когда скорость добычи элемента превысит естественную скорость его переноса в геохимическом цикле в 10 раз или более, этот элемент следует рассматривать как потенциально загрязняющее вещество. В таком случае потенциально наиболее опасными для биосферы металлами-микроэлементами могут быть Ag, Au, Cd, Cr, Hg, Mn, Pb, Sb, Sn, Te, W и Zn. Этот список не соответствует в точности списку элементов, которые считаются наиболее опасными для состояния окружающей среды - Be, Cd, Cr, Cu, Hg, Ni, Pb, Se, V и Zn.

Таблица 1. Мировая добыча химических элементов и прогноз спроса на них в 2000 г.

Элемент	Потребление		Прогноз на 2000 г., т
	Год	Тонны	
Железо	1974	507 000*10 ³	1 000 000*10 ³
Алюминий	1974	13 900*10 ³	60 000*10 ³
Марганец	1974	9 500*10 ³	18 000*10 ³
Медь	1975	7 470*10 ³	12 000*10 ³
Цинк	1975	6 190*10 ³	11000*10 ³
Свинец	1975	3 590*10 ³	5 000*10 ³
Барий	1974	3 025*10 ³	5 000*10 ³
Фтор	1975	2 350*10 ³	3 500*10 ³ -
Хром	1974	2 250*10 ³	3 750*10 ³
Титан	1974	1250*10 ³	1800*10 ³
Бор	1974	1000*10 ³	-

Никель	1975	740*10 ³	1 500*10 ³
Цирконий	1974	250*10 ³	500*10 ³
Олово	1975	205*10 ³	300*10 ³
Молибден	1974	88 940	130 000
Стронций	1973	85280	120 000
Сурьма	1975	73 400	100 000
Мышьяк	1974	45 000	51 000
Вольфрам	1974	36 420	47 000
Бром	1974	22 700	35 000
Кобальт	1975	21 100	30 000
Ванадий	1974	20 180	35 000
Уран	1974	18 900	250 000
Кадмий	1975	15 550	20 000
Тантал	1974	10 150	32 000
Серебро	1973	9 430	12 000
Ртуть	1974	9 240	14 000
Йод	1974	7 000	-
Ниобий	1969	5 175	-
Литий	1974	4 430	33000
Висмут	1974	4 400	6 000
Бериллий	1974	3 610	15 000
Золото	1974	1 467	2 000
Селен	1974	1 200	2 000
Торий	1974	700 ^a	-
Теллур	1974	192	250
Германий	1974	75	206
Индий	1975	60	-
Таллий	1974	30	-
Галлий	1974	15	-
Рений	1974	7,1	14
Гафний	1974	1,3	-
Рубидий	1975	1	3
Цезий	-	-	30

^a Данные только по капиталистическим странам.

Таблица 2. Мировой спрос на энергетическое сырье

Вид сырья	Добыча в 1974 г. (*10 ⁹)	Прогноз на 2000 г. (*10 ⁹)
Природный газ, м ³	1 255,250	2500,0
Сырая нефть, т	2,792	4,5
Каменный уголь, т	2,227	4,5
Бурый уголь, т	0,842	2,0

Микроэлементы, выделяющиеся из антропогенных источников, поступают в окружающую среду и вовлекаются в нормальные биогеохимические циклы. Исследование переноса, времени пребывания и судьбы загрязнений в каждой экосистеме представляет собой специальную задачу охраны окружающей среды. Поведение микроэлементов в любой экосистеме очень сложно, и поэтому обычно оно изучается отдельно в воздухе, воде, почве и живых организмах.

Загрязнение воздуха

Загрязнение воздуха происходит преимущественно при сжигании угля и других горючих ископаемых и при выплавке железа и цветных металлов. Устойчивое глобальное возрастание концентраций микроэлементов в атмосфере наглядно показано в табл. 3. Содержания некоторых микроэлементов, особенно Se, Au, Pb, Sn, Cd, Br и Te, могут более чем в 1000 раз

превышать их нормальные концентрации в воздухе. В целом элементы, которые образуют летучие соединения или входят в состав тонкодисперсных частиц при сжигании угля и других промышленных процессах, могут легче выноситься в атмосферу. Вещества, поступающие в результате деятельности человека, - не единственная составляющая глобального загрязнения воздуха. Необходимо принимать во внимание такие природные источники, как эоловая пыль, вулканические извержения, испарение с поверхности воды и некоторые другие.

Атмосферные выпадения микроэлементов, главным образом тяжелых металлов, участвуют в загрязнении всех других компонентов биосферы - воды, почв и растительности. Атмосферным выпадениям посвящены обширные сводки [669, 238, 780 и др.]. Было установлено, что организмы, наиболее чувствительные к атмосферным выпадениям при загрязнении микроэлементами, - это мхи и лишайники, однако их чувствительность, несомненно, изменяется от вида к виду. Наземные части растений - это коллекторы всех атмосферных загрязнений, и их химический состав может быть хорошим индикатором для выделения загрязненных областей, если сравнить его с фоновыми величинами, полученными для растительности, не подвергшейся загрязнению (табл. 4).

Перечислим главные характеристики неорганических загрязнителей-микроэлементов в воздухе:

1. Рассеяние на больших площадях и перенос на большие расстояния.
2. Биоаккумуляция, чаще всего влияющая на химический состав растений без появления видимых повреждений.
3. Воздействие на живые ткани путем нарушения метаболических процессов и угнетения поглощающих свет живых тканей.
4. Устойчивость к детоксикации при метаболизме, следствием чего является вхождение элементов в пищевые цепи.

Косвенное воздействие воздушных загрязнений проявляется через почвы. Оно имеет важное значение из-за большой продолжительности воздействия на почву сухих и влажных атмосферных выпадений, содержащих микроэлементы. Этим эффектам также должно уделяться большое внимание.

Загрязнение воды

Микроэлементы присутствуют в природных водах (грунтовых и поверхностных), и источники их поступления связаны либо с природными процессами, либо с деятельностью человека. Основные природные процессы, поставляющие микроэлементы в воды, - это химическое выветривание пород и высвобождение в процессах почвообразования. Оба этих процесса, по-видимому, в значительной степени контролируются биологическими и микробиологическими факторами. Антропогенные источники микроэлементов в водах связаны главным образом с добычей угля и руд, а также с промышленными и коммунальными сточными водами. Загрязнение вод микроэлементами - важный фактор, влияющий на геохимический круговорот этих элементов и качество окружающей среды.

Таблица 3. Содержание микроэлементов в воздухе, нг/м³

Элемент	Юж-ный полюс	Гренландия	Шотландские острова	Европа		Япония	Америка		
				Норвегия	ФРГ		Северная	Центральная	Южная
нг/м ³									
Al	0,32 - 0,81	240 - 380	60	32	160 - 2900	40 - 100	600 - 2330	760 - 880	460 - 15000
As	0,007	-	0,6	1,9	1,5 - 53	0,3 - 120	2 - 40	-	-
Be	-	-	-	-	0,9 - 4	5 - 100	0,1 - 0,3	-	-
Br	0,38 - 1,41	14 - 20	15	4,4	30,5 - 2500	1,6 - 150	6 - 1200	65 - 460	2 - 200
Cd	0,015	0,003	0,8	-	0,5 - 620	0,5 - 43	1 - 41	-	-

Cr	0,003 0,01	- 0,6 0,8	- 0,7	0,7	1 - 140	1,3 - 167	5 - 1100	1 - 2	1 - 8
Cu	0,03 0,06	- -	20	2,5	8 - 4900	11 - 200	3 - 153	70 - 100	30 - 180
Fe	0,51 1,19	- 166 171	- 90	48	130 5900	- 47 14000	- 829 2000	- 554 1174	- 312 9225
I	0,08	- -	4	0,6	3 - 15	6	40 6000	- -	-
Mn	0,004 0,02	- 2,8 4,5	- 3	3	9 - 210	5,3 - 680	60 - 900	14 - 16	4 - 330
Mo	-	- -	0,2	-	0,2 - 3,2	-	1 - 10	-	-
Ni	-	- -	4	1,2	4 - 120	1 - 150	120	-	-
Pb	0,19 - 1,2	15 - 22	- 21	-	120 5000	- 19 - 1810	45 - 13 000	0,2 - 317	11 - 344
Sb	0,001 0,003	- 0,9 45	- 0,4	0,3	2-51	0,13 - 63	1 - 55	0,8 - 15	1 - 24
Sn	-	- -	-	-	1,5 - 800	-	10 - 70	-	-
Ti	-	- -	10	2,6	22 - 210	5 - 690	10 - 230	-	-
V	0,0006 0,002	- 0,8 1,4	- 3	1,9	5 - 92	1,5 - 180	4 - 174	7 - 200	7-91
Zn	0,002 0,051	- 18 41	- 15	10	550 - 16 000	14 - 6800	88 - 741	60 - 182	25 - 1358
μг/м ³									
Ce	0,8 - 4,9	- -	100	60	360 - 14 000	100 - 18 000	20 - 13 000	-	-
Co	0,1 - 1,2	70 - 150	- 60	60	390 6790	- 44 - 6000	130 2200	- 250 - 650	120 - 360
Cs	-	- -	40	20	60 - 1500	16 - 1500	70 - 300	-	-
Eu	0,004 0,02	- -	4	-	5 - 80	7,3 - 27	10 1700	- -	-
Hf	-	40 - 60	- -	-	300	18 - 590	0,5 - 290	60 - 70	40 - 760
Hg	-	40 - 80	- 40	10	170 - 11 200	1600	70 3800	- 70 - 120	70 - 690
In	0,05	- -	20	-	30 - 360	1200	20 - 140	-	-
La	0,2 - 1,4	50 - 110	- 200	30	610 3420	- 53 - 3000	490 9100	- 440	290 - 3400
Sc	0,06 0,21	- 30 40	- 15	5	30 - 700	5 - 1300	80 3000	- 150 - 220	60 - 3000
Se	4,2 - 8,2	170 - 360	- 500	260	150 11000	- 160 21000	- 60 000	- 30 1210	280 - 1530
Sm	0,03 0,09	- 10 12	- 10	3	240 - 420	9,8 - 320	70 1000	- 30 - 80	30 - 630
Ta	-	10 - 30	- -	-	-	6 - 100	50 - 280	20 - 50	20 - 150
Tb	-	1-5	- -	-	10	-	19 - 34	8 - 27	20 - 120
Th	0,02- 0,08	20 - 40	- 20	11	30 - 1000	16 - 1300	50 1300	- 10 - 20	30 - 1050
U					20 ^a		<500		

^a Среднее значение для Европы [94, 381, 395].

Большинство микроэлементов, в особенности тяжелые металлы, не могут находиться в водах в растворенной форме в течение длительного времени. Они присутствуют главным образом в виде коллоидных взвесей или захвачены органическими и минеральными субстанциями. Поэтому их концентрация в донных осадках или планктоне часто является

индикатором загрязнения воды микроэлементами. Согласно Доссису и Уоррену [191], осадки можно рассматривать как конечный пункт миграции тяжелых металлов, поступающих в водную среду. С другой стороны, легколетучие элементы, такие, как Вг и I, могут достигать высоких концентраций в поверхностных водах, из которых в определенных климатических условиях они могут легко улетучиваться. Большое значение для миграционной способности группы металлов - Hg, Se, Te, As и Sn, - которые присутствуют главным образом в осадках и взвеси в воде, имеет также микробиологическое алкилирование [359].

Таблица 4. Факторы обогащения микроэлементами - загрязняющими веществами в надземных частях растений, произрастающих в индустриальных областях

Компонент загрязнений	Факторы обогащения	Компонент загрязнений	Факторы обогащения
Cd	4,5 - 450	Zn	1,4 - 164
Cu	10 - 68	²²⁶ Ra	1 - 5,5
F	7 - 34	U	1,4 - 2,4
Pb	2,4 - 134	Th	1 - 23

Примечание. Фактор обогащения - это отношение содержания элемента в растении к фоновой его величине. (Соответствует принятому в СССР термину «коэффициент концентрации». - *Прим. перев.*)

Установлено, что и фитопланктон, и сосудистые водные растения селективно концентрируют микроэлементы. Вследствие этой селективности концентрации некоторых микроэлементов в водах могут сезонно понижаться, тогда как другие элементы могут переходить в раствор при отмирании растительности.

Сточные воды, используемые в сельском хозяйстве, являются в целом источником некоторых микроэлементов. Поэтому использование их в этой области будет ограничиваться в связи с возможностью загрязнения почв тяжелыми металлами, накапливающимися в верхнем почвенном горизонте до опасных концентраций (рис. 1).

Почвы

Загрязнение почв. Почва - это весьма специфический компонент биосферы, поскольку она не только геохимически аккумулирует компоненты загрязнений, но и выступает как природный буфер, контролирующий перенос химических элементов и соединений в атмосферу, гидросферу и живое вещество. Микроэлементы, поступающие из различных источников, попадают в конечном итоге на поверхность почвы, и их дальнейшая судьба зависит от ее химических и физических свойств. Хотя химия веществ, загрязняющих почву, была в последнее время предметом большого числа исследований, наши знания о поведении микроэлементов-загрязнителей еще далеки от совершенства. Продолжительность пребывания загрязняющих компонентов в почвах гораздо больше, чем в других частях биосферы, и загрязнение почв, особенно тяжелыми металлами, по-видимому, практически вечно. Металлы, накапливающиеся в почвах, медленно удаляются при выщелачивании, потреблении растениями, эрозии и дефляции. Первый период полуудаления (т. е. удаления половины от начальной концентрации) тяжелых металлов, по расчетам Иимуры и др. [336], для почв в условиях лизиметра сильно варьирует: для Zn - от 70 до 510 лет, для Cd - от 13 до 1100 лет, для Cu - от 310 до 1500 лет и для Pb - от 740 до 5900 лет.

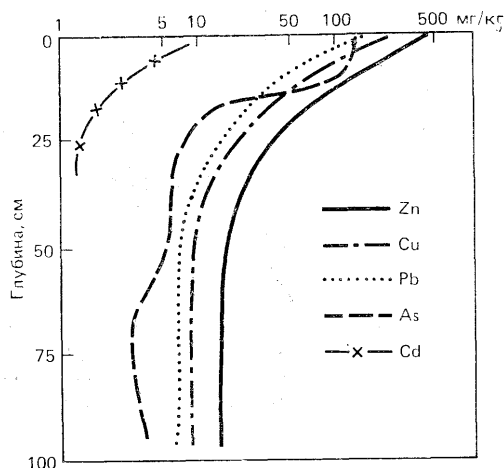


РИС. 1. Вертикальное распределение Zn, Cu, Pb и Cd в профиле почвы, орошавшейся сточными водами в течение 15 лет, и распределение As в легкой почве, загрязненной в результате работы рудника [297, 395].

Баланс привноса - выноса металлов в почвах (гл. 3) показал, что концентрации микроэлементов в поверхностном слое почв в глобальном масштабе, по-видимому, возрастают с расширением индустриальной и сельскохозяйственной деятельности. Есть признаки того, что поверхностный слой почв, вероятно, подвергается как локальному загрязнению, так и региональному переносу загрязнений. Первес [634] указывает, что степень зараженности почв в городах сейчас настолько велика, что можно идентифицировать большинство проб почв как городские или сельские по содержанию в них нескольких микроэлементов, известных как главные компоненты загрязнения в городской среде. Ежегодная прибавка тяжелых металлов вследствие выпадения пыли в Токио оценивается в 0,05 мг Cd/кг и около 0,5 мг Pb/кг и Mn [395].

Региональное загрязнение почв, как указывается в большинстве публикаций, происходит главным образом в промышленных районах и в центрах крупных населенных пунктов. Наиболее важными источниками микроэлементов здесь являются предприятия, транспорт и коммунальные сточные воды. Однако из-за воздушного переноса на большие расстояния микроэлементов-загрязнителей, особенно тех, которые образуют летучие соединения (например, As, Se, Sb, Hg), стало трудно определять природный фоновый уровень некоторых микроэлементов в почвах.

В дополнение к воздушным источникам микроэлементов следует также отметить поступление последних в почвы с удобрениями, пестицидами и при орошении. Важным источником загрязнения почв в некоторых промышленных районах могут быть отвалы металлургических заводов и рудников за счет мобилизации и переноса тяжелых металлов просачивающейся через них водой или разноса пыли ветром. Пределы колебаний содержания микроэлементов в веществах, используемых в сельском хозяйстве, представлены в табл. 5. В ряде работ [273, 620, 755a] сообщалось, что длительное использование неорганических фосфатных удобрений существенно повышает природный уровень Cd и F в почвах, тогда как для других элементов, например As, Cr, Pb и V, он заметно не возрастает. Влияние орошения сточными водами на состав почв вызывает особенно серьезное беспокойство, оно было предметом большого числа исследований и многих законодательных мер. Рекомендуемые стандарты и инструкции по предотвращению накопления микроэлементов при орошении полей стоками находятся еще в стадии разработки и обсуждения. Однако рядом авторов уже установлены предельные значения для максимальных добавок микроэлементов как одноразовых, так и за определенный промежуток времени. Несмотря на некоторые различия в оценках, они в целом согласуются, особенно в том, что касается максимальных концентраций тяжелых металлов в почвах. Максимальные допустимые пределы, установленные для рисовых полей в Японии, несколько различаются [395]. В качестве критических для выращивания риса

были определены следующие содержания: Cu - 125 мг/кг (растворимой в 0,1 N HCl) As - 15 мг/кг (растворимого в 1 N HCl). Опасные концентрации Cd в почвах определены по его допустимой концентрации в рисе, которая не должна превышать 1 мг/кг. Впрочем, нужно принимать во внимание, что при установлении допустимых пределов следует учитывать не только свойства данной системы растение - почва, но также соотношения между отдельными химическими элементами и их общую нагрузку на почву.

Таблица 5. Агротехнические источники загрязнения почв микроэлементами (мг/кг сухой массы)

Элемент	Орошение сточными водами [70, 249, 593]	Фосфатные удобрения [94, 381, 399]	Известняки 420, 25, 249, 532]	Азотные удобрения ³ [701]	Органические удобрения [20, 25, 249, 532]	Пестициды, %о [510]
As	2 - 26	2 - 1200	0,1 - 24,0	2,2 - 120	3 - 25	22 - 60
B	15 - 1000	5 - 115	10	-	0,3 - 0,6	-
Ba	150 - 4000	200	120 - 250	-	270	-
Be	4 - 13	-	1	-	-	-
Br	20 - 165	3-5	-	185 - 716[875]	16 - 41	20 - 85
Cd	2 - 1500	0,1 - 170	0,04 - 0,1	0,05 - 8,5	0,3 - 0,8	-
Ce	20	20	12	-	-	-
Co	2 - 260	1 - 12[744]	0,4 - 3,0	5,4 - 12	0,3 - 24 [744]	-
Cr	20 - 40 600	66 - 245	10 - 15	3,2 - 19	5,2 - 55	-
Си	50 - 3300	1 - 300	2 - 125	<1 - 15	2 - 60	12 - 50
F	2 - 740	8500 - 38 000[55,620]	300	-	7	18 - 45
Ge	1 - 10	-	0,2	-	19	-
Hg	0,1 - 55	0,01 - 1,2[701]	0,05	0,3 - 2,9	0,09 - 0,2	0,8 - 42
In	-	-	-	-	1,4	-
Mn	60 - 3900	40 - 2000	40 - 1200	-	30 - 550	-
Mo	1 - 40	0,1 - 60	0,1 - 15	1 - 7	0,05 - 3	-
Ni	16 - 5300	7 - 38[701]	10 - 20	7 - 34	7,8 - 30	-
Pb	50 - 3000	7 - 225 [755a]	20 - 1250	2 - 27	6,6 - 15	60
Rb	4 - 95	5	3	-	0,06	-
Sc	0,5 - 7	7 - 36	1	-	5	-
Se	2 - 9	0,5 - 25 [809]	0,08 - 0,1	-	2,4	-
Sn	40 - 700	3-19[701]	0,5 - 4,0	1,4 - 16,0	3,8	-
Sr	40 - 360	25 - 500	610	-	80	-
Te	-	20 - 23	-	-	0,2	-
U	-	30 - 300 [306]	-	-	-	-
V	20 - 400	2 - 1600[701]	20	-	-	45
Zn	700 - 49 000	50 - 1450	10 - 450	1 - 42	15 - 250	1,3 - 25
Zr	5 - 90	50	20	-	5,5	-

³ Главным образом сульфат аммония.

Есть участки почв, на которых предельные уровни уже превышены - в огородах, фруктовых садах и других местах - за счет загрязнения от промышленных источников или обильного и многократного орошения сточными водами. Высокое содержание тяжелых металлов в стоках - наиболее важное препятствие для использования последних в сельском хозяйстве. Хотя Первес [634] указывает, что при использовании сточных вод беспокойство обычно связано только с их фитотоксичностью, вызванной избытком Zn, Cu и Ni, с точки зрения риска для здоровья человека озабоченность должны вызвать также содержащиеся в стоках Pb, Hg и особенно Cd. По наблюдениям Андерсона и Нильсона [25], длительное использование стоков при орошении повышает в почвах уровень содержания Zn, Si, Ni, Cr,

Pb, Cd и Hg. Из этих элементов, однако, в зернах злаков накапливались только Zn, Cu, Ni и Cd, а в стеблях - Zn, Cu, Cr и Pb. В работах ряда авторов [127, 726] рекомендованы повышенные дозы орошения стоками, потому что тяжелые металлы для растений относительно малодоступны. Бекетт и др. [59] пришли к выводу, что в дополнение к обычно ведущемуся мониторингу уровней Cu, Ni, Zn, Cd, Cr и Pb при использовании стоков для орошения полей необходимо следить за уровнями Ag, Ba, Co, Sn, As, Hg, а, возможно, и Mo, Bi, Mn, Sb до тех пор, пока не будет выявлено, что их вероятная аккумуляция в поверхностном слое почвы безвредна.

Зараженные тяжелыми металлами почвы способны давать нормальные с виду злаки, которые могут быть опасны для людей и животных. Рассчитано [398], что, если концентрация Hg, Cd и Pb в почве не выше предельных значений (табл. 6), можно ожидать, что содержание их в пище человека не превысит легко переносимых уровней потребления, установленных FAO² и ВОЗ³. Таким образом, безопасное использование сточных вод при поливке должно определяться по безопасному уровню поступления микроэлементов в почвы. Недавно Гончарук и Сидоренко [933] опубликовали допустимые концентрации микроэлементов в почвах, приемлемые для производства здоровой пищи. Они оказались гораздо ниже пределов, приведенных в табл. 6. Однако некоторые из этих значений относятся к растворимой фракции металлов в почвах. Допустимые суммарные содержания микроэлементов-металлов в почвах, основанные на общих гигиенических ограничениях, были предложены Несвижской и Саеом [950]; они составили (мг/кг) всего 23 для Си, 150 для Zn, 35 для Pb и Ni.

Таблица 6. Суммарные концентрации микроэлементов в поверхностном слое почв, считающиеся предельными в отношении фитотоксичности (мг/кг сухой массы)

Элемент	Концентрации (по данным разных авторов)					
	[419]	[206]	[479]	[376a]	[398]	[395]
Ag			2			
As	.-	50	25	30	20	15
B	30	100	-	100	25	-
Be	-	10	-	10	10	-
Br	-	-	-	20	10	-
Cd	-	5	8	5	3	-
Co	30	50	25	50	50	50
Cr	-	100	75	100	100	-
Cu	60	100	100	100	100	125
F	-	500	-	1000	200	-
Hg	-	5	0,3	5	2	-
Mn	3000	-	1500	-	-	-
Mo	4	10	2	10	5	-
Ni	-	100	100	100	100	100
Pb	-	100	200	100	100	400
Sb	-	-	-	10	5	-
Se	-	10	5	10	10	-
Sn	-	-	-	50	50	-
Tl	-	-	-	-	1	-
V	-	-	60	100	50	-
Zn	70	300	400	300	300	250

Допустимые уровни содержания микроэлементов, особенно тяжелых металлов в почвах

2 FAO (FAO) - Продовольственная и сельскохозяйственная организация ООН (UN Food and Agricultural Organisation).

3 ВОЗ (WHO) - Всемирная организация по вопросам здравоохранения, специализированное учреждение ООН.

сельскохозяйственных угодий, можно вычислить, основываясь на различных факторах. Наиболее важно, однако, оценивать применяемые нормы в следующих аспектах:

1. Исходное содержание микроэлемента в почве.
2. Общая добавка по каждому из элементов и по всем тяжелым металлам.
3. Кумулятивная общая нагрузка тяжелых металлов.
4. Ограничение дозы тяжелых металлов.
5. Равноценность микроэлементов по токсичному действию на растения.
6. Предельные значения концентраций микроэлементов в почвах.
7. Относительные количества взаимодействующих между собой элементов.
8. Характеристики почвы, например pH, карбонатность, количество органического вещества, содержание глинистой фракции и влажность.
9. Баланс привноса - выноса.
10. Чувствительность растений.

Луином и Бекеттом [469] приведен обзор данных мониторинга накопления тяжелых металлов в почвах, подвергавшихся орошению сточными водами. Ими отмечается, что было бы неблагоразумно без проверки делать заключения о том, будут ли тяжелые металлы в почве неподвижны по истечении времени или нет.

Различия типов почв, видов растений и условий роста приводят к тому, что загрязнение почв по-разному может влиять на состояние микроэлементов в растениях. Некоторые авторы используют понятие «сопротивляемость почв к загрязнению тяжелыми металлами». Она определяется по критическим уровням содержания металлов-загрязнителей, при которых в растениях и среде в целом обнаруживаются токсические эффекты, и тесно связана с катионообменной емкостью почв (гл. 3). Обычно сопротивляемость некислой тяжелой почвы с высоким содержанием органического вещества в несколько раз выше, чем у легкой песчаной кислой почвы. Суглинистые нейтральные почвы могут накапливать большие количества микроэлементов с меньшей степенью риска для среды. Однако общая химическая неустойчивость таких почв обычно приводит к пониженной биологической активности, падению или росту pH и в последующем - к деградации органо-минеральных комплексов.

Загрязнение окультуренных почв стало сейчас сравнительно обычным явлением и, вероятно, будет продолжаться. Достоин внимания тот факт, что наиболее часто почвы загрязняются различными металлами там, где регулярно выпадают кислотные дожди (содержащие главным образом SO₂ и HF). Такая комбинация загрязнений почвы заметно отягощает их воздействие на окружающую среду.

Рекультивация почв. Восстановление плодородия почв, испорченных и зараженных загрязнениями, стало в настоящее время большой хозяйственной проблемой. Для восстановления почвы надо как можно более детально знать ее индивидуальные свойства и факторы, приведшие к ухудшению ее качества. Многие авторы [166, 365, 634, 395] указывают, что заражение почвы тяжелыми металлами имеет обычно весьма устойчивый характер. Поэтому нужно иметь в виду, что сильно зараженные почвы - особенно зараженные микроэлементами - могут быть накопителем этих загрязнителей, следствием чего и является деградация биологических и химических свойств почвы.

Некоторые специфические методы мелиорации и восстановления плодородия при использовании разнообразных промышленных стоков описаны Геммеллом [260]. Для загрязненных микроэлементами почв способы, направленные на защиту растений, основаны на двух главных реакциях - выщелачивании легкоподвижных элементов и переводе микроэлементов-катионов в почву в трудноподвижные формы. Сильно загрязненная почва нуждается в специальной обработке. Например, Кобаяси и др. [405] удаляли из почвы избыток Cd многократной обработкой ее раствором ЭДТА и известью, при этом содержание Cd в поверхностном слое почвы снижалось с 27,9 до 14,4 мг/кг. Для пахотных почв Японии использовались перемешивание загрязненного верхнего слоя с незагрязненным грунтом, а также засыпка грунтом поверх загрязненной почвы или снятие ее верхнего загрязненного слоя [395].

Рекультивация загрязненных тяжелыми металлами почв обычно основана на применении

известии и фосфатов с добавкой органических веществ. Внесение известии, приводящее к росту рН почвы, не всегда, впрочем, дает ожидаемый результат - иммобилизацию микроэлементов. Металлы, которые присутствуют в почве преимущественно в форме высокомолекулярных органических хелатов, могут оставаться достаточно растворимыми даже после сильного известкования. Такое явление установлено в основном для Cu, Zn и Сг [152, 260, 618]. Однако в большинстве случаев известь и фосфаты довольно эффективно понижают содержание тяжелых металлов в растениях, особенно в растущих на кислых песчаных почвах. Этот эффект - следствие химических и физических реакций в веществе почвы, а также взаимодействия катионов, свойственного для физиологии растений.

Анализ литературы не дает какой-либо универсальной методики для быстрой рекультивации почв, сильно зараженных микроэлементами. Действие каждого метода обработки зависит от свойств почвы, главным образом от катионообменной емкости, и от реакции растений. Поэтому рекультивация или мелиорация пахотных земель, загрязненных микроэлементами, нуждается в специальных исследованиях систем растение - почва.

Растения

Важная роль растений как в геохимическом круговороте микроэлементов, так и в поступлении загрязнений в пищевые цепи была прекрасно показана для разнообразных экосистем и описана во множестве публикаций. Растения могут накапливать микроэлементы, особенно тяжелые металлы, в тканях или на их поверхности вследствие больших возможностей адаптации к изменениям химических свойств окружающей среды. Поэтому растения являются промежуточным резервуаром, через который микроэлементы переходят из почв, а частично из воды и воздуха в человека и животных. Как полагал Тиффин [789], растения могут выступать пассивным рецептором микроэлементов (захватывая пыль или поглощая корнями), но они обладают также способностью контролировать поступление или удаление некоторых элементов посредством соответствующих физиологических реакций.

Одна из основных проблем охраны окружающей среды связана с количеством металлов, накапливающихся в используемых в пищу частях растений. Особое внимание должно быть уделено формам нахождения металлов в растительных тканях, поскольку это, вероятно, играет решающую роль в переносе металлов в другие организмы.

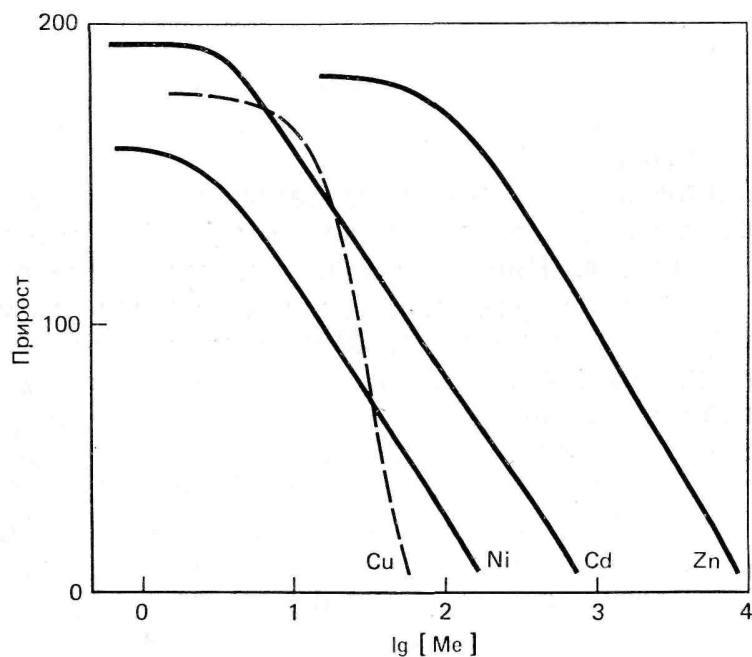


Рис. 2. Отклик молодых растений ячменя на содержание тяжелых металлов в их тканях [59]. Прирост выражен в миллиграммах сухой массы на горшок, содержания металлов в тканях - в мг/кг сухой массы (масштаб логарифмический).

Согласно наблюдениям многих авторов, рост различных сельскохозяйственных культур может замедляться вследствие загрязнения металлами (рис. 2). В обобщенном виде действие концентрации металла в питающем растворе на рост и содержание металла в растениях показано на рис. 3. Самым важным, однако, является воздействие загрязнения растений металлами на биологию и здоровье человека и животных. Эта проблема детально рассматривалась во многих обобщающих работах по охране окружающей среды.

Каждый случай заражения растений индивидуален и должен исследоваться во взаимосвязи со специфическими особенностями окружающей среды. Все более возрастает осознание того, что результаты исследований, использующих моделирующие системы, не могут быть сопоставлены с наблюдениями по природным системам. Это подтверждается данными де Ври и Тил-лера [831], которые установили, что салат-латук и лук, растущие в открытом грунте, гораздо слабее поглощают тяжелые металлы, чем растущие в теплице или на микроделянке.

Микроэлементы-загрязнители, проникшие в растительные ткани, играют активную роль в метаболических процессах, но они могут также сохраняться в виде неактивных соединений в клетках и на клеточных мембранах. В любом случае химический состав растений может меняться без появления явно видимых повреждений. Обычные симптомы фитотоксичности многих микроэлементов относительно неспецифичны, детально они описаны в табл. 29.

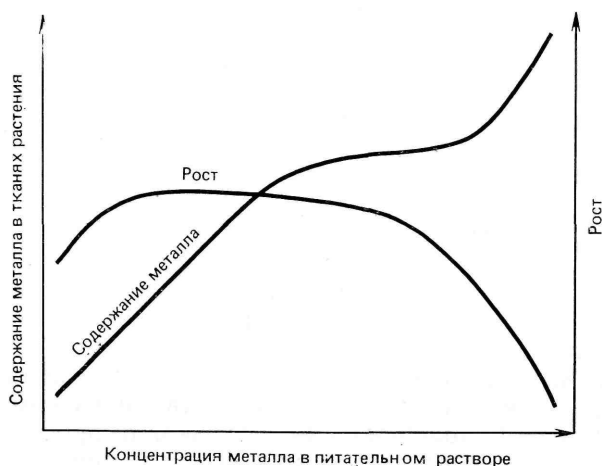


Рис. 3. Влияние возрастания концентрации микроэлемента в тательном растворе на рост растения и содержание металла в нем.

Глава 3. ПОЧВЫ И ПРОЦЕССЫ В НИХ

Введение

При создании концепции образования почв следует отказаться от обычного, но ошибочного мнения, что почва - это смесь неконсолидированных веществ, образовавшихся при выветривании подстилающих горных пород. Почва - это природное тело, включающее минеральные и органические компоненты и обладающее определенными физическими, химическими и биологическими свойствами. Свойства почв не являются простым результатом смешения свойств всех компонентов почвы, взятых по отдельности.

Любая классификация почв страдает определенными недостатками, потому что генезис и свойства почв очень сложны и учесть всю эту сложность в классификации просто невозможно. Понятия, используемые в различных системах для классификации почв, редко бывают строго эквивалентными. В этой книге приняты определения типов почв, рекомендованные ФАО и ЮНЕСКО [226]. Их краткое описание приведено в табл. 7. Названия почв, описанных в книге, взяты из оригинальных публикаций в переводе, а их характеристики приведены, где это возможно, в соответствии с систематикой почв ФАО/ЮНЕСКО⁴.

Состав почв крайне разнообразен, и, хотя он зависит от множества факторов, главную роль обычно играют климатические условия и состав коренных пород. Примерный состав почв показан на рис. 4 и 5. Почва состоит из трех фаз - твердой (минеральной и органической), жидкой и газообразной, и ее свойства возникают вследствие физических и химических равновесий между этими фазами. К важным факторам, влияющим на свойства почвы, относятся не только химический состав твердых компонентов почвы, но и их минеральная структура и степень дисперсности.

Хотя микроэлементы - малые компоненты в составе твердой фазы почвы, они играют важную роль в ее плодородии.

Значение связей микроэлементов с отдельными фазами почв и их средства к каждой составной части почвы - это ключ к лучшему пониманию принципов, управляющих поведением микроэлементов в почвах.

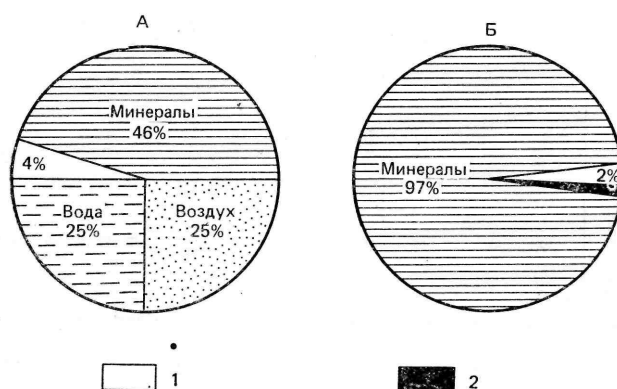


РИС. 4. Примерный состав верхнего слоя типичной суглинистой почвы, относящейся к типу вертисолей (буроземов). А - процент по объему от всей почвы; Б - процент по массе в твердой фазе почвы. Условные обозначения: 1 - органическое вещество; 2 - живые организмы.

Образование почв из коренных пород включает две стадии. Первая - это изменение первичных минеральных составляющих коренных пород в результате физических и химических процессов выветривания. Вторая стадия (педогенез), заключающаяся в образовании почвенного профиля по выветрелому материалу, ведет к развитию зрелой

⁴ Таблицы соответствия классификации ФАО/ЮНЕСКО и принятой в СССР классификации почв имеются в монографиях: Н.Н. Розов, М.Н. Строганова. Почвенный покров мира. - М.: МГУ, 1979; М. А. Глазовская. Почвы зарубежных стран. - М.: Высшая школа, 1983. - Прим, ред).

зональной почвы как конечному результату всех взаимодействующих процессов. Процессы выветривания и педогенеза не могут быть строго разграничены, поскольку они могут идти одновременно в одном и том же месте и обычно тесно взаимосвязаны. Однако в следующих разделах главы они обсуждаются раздельно.

Процессы выветривания

Выветривание - основной процесс, формирующий почву, - было объектом широких исследований. Оно рассматривалось как комплексное взаимодействие литосферы, атмосферы и гидросферы, происходящее в пределах биосферы. Движущая сила выветривания - солнечная энергия. С химической точки зрения выветривание может быть описано как совокупность процессов растворения, гидратации, гидролиза, окисления, восстановления и карбонатизации. Все эти процессы подчиняются законам химической термодинамики и ведут к образованию минералов и химических компонентов, относительно более устойчивых и равновесных в условиях данной почвы. Химическое выветривание приводит к разрушению исходных минералов и переходу элементов из этих минералов в растворы и взвеси.

Очень упрощенно главные процессы выветривания могут быть охарактеризованы следующим образом:

1. Растворение - минералы растворяются в водной фазе.
2. Гидратация - в минералах возрастает содержание воды.
3. Гидролиз - реакция минералов с водой, дающая новые ионы и/или нерастворимые компоненты.
4. Окисление - вхождение кислорода в химические соединения или повышение валентности элементов.
5. Восстановление - реакции, обратные окислению.
6. Карбонатизация - превращение соединений в карбонаты, вызванное поглощением CO_2 .

Все эти реакции контролируются химическими равновесиями в данном участке земной поверхности. Устойчивое состояние такой системы часто изображают в виде Eh-pH - диаграмм с заданными химическими реакциями [256, 477]. Несмотря на то что при практическом использовании таких диаграмм возникает много вопросов и встают определенные трудности, они отчетливо показывают, что оба этих фактора (Eh и pH) играют значительную роль в геохимической эволюции.

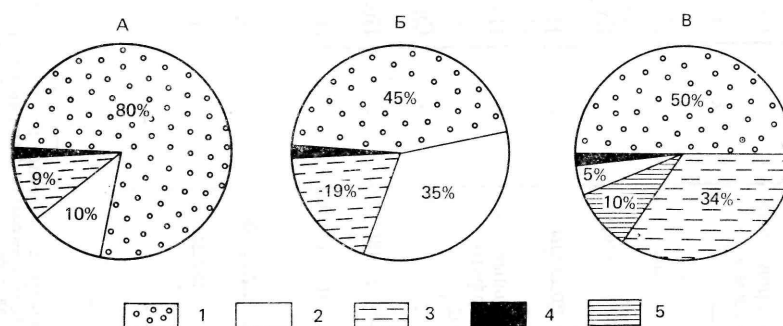


Рис. 5. Примерный состав минеральных компонентов поверхностного слоя почв, развитых на различных породах в условиях умеренного гумидного климата. А - подзолувисоли на песчаниках, Б - вертисоли на граните, В - рендзины. Условные обозначения: 1 - кварц; 2 - полевые шпаты; 3 - глинистые минералы; 4 - оксиды Fe, Mn и Al (около 1 %); 5 - кальцит.

Поведение разных элементов при выветривании сильно различается. В обобщенном виде их свойства представлены в табл. 8, построенной по данным многих авторов. Подвижность элементов в процессах выветривания определяется, во-первых, устойчивостью их минералов-

хозяев и, во-вторых, электрохимическими свойствами элементов.

Таблица 7. Классификация почв, используемая в Почвенной карте мира ФАО/ЮНЕСКО

Название почв	С и м в о л	Рас-про-стра-нен-ность ¹	Некоторые старые названия	Преобла даю-щие почво-образую-щие фак-торы ²	Краткое описание почв
Флювисоли	J	2,40	Аллювиальные почвы	а	Современные аллювиальные отложения, слабоизмененные
Глейсоли	G	4,73	Черные земли или гидроморфные почвы	в	Глеевые почвы, образованные на различных субстратах, с гидроморфными свойствами главным образом в верхнем горизонте
Регосоли	R	10,10	-	а	Слабоизмененные, неконсолидированные материнские породы
Ареносоли	Q	-	-	а	Песчаные почвы, без генетических (диагностируемых) горизонтов
Литосоли	I	-	-	а	Маломощные почвы на твердых породах
Рендзины	E	17,17	Рендзины	а	Маломощные почвы на известняках
Ранкеры	U	-	-	а	Маломощные почвы, сформированные на современных кремнеземистых осадках, слабоизмененные
Андосоли	T	0,76	Вулканические почвы	а	Почвы, сформированные на вулканическом пепле
Вертисоли	V	2,36	Бурые почвы	а	Глинистые почвы
Солончаки	Z	2,03	-	в	Почвы, часто формирующиеся на современных аллювиальных отложениях, с накоплением солей
Солонцы	S	-	-	в	Почвы с гидроморфными свойствами и высоким содержанием обменного Na
Йермосоли	Y	8,93	Аридные почвы	в	Пустынные или другие почвы, формирующиеся в аридных условиях
Ксеросоли	X	6,79	Серые почвы	в	Сходные с йермосолями, но с лучше развитым горизонтом A
Каштаноземы	K	-	-	б	Почвы, формирующиеся под сухостепной растительностью
Черноземы	C	-	-	а, б	Почвы, формирующиеся под растительностью прерий
Файоземы	H	3,09	Деградированные черноземы	б	Сходные с каштаноземами и черноземами, но более выщелоченные
Сероземы	M	-	-	б	Почвы, формирующиеся в лесах в холодном и умеренном климате
Камбисоли	B	7,02	Бурые почвы	в	Сильноизмененные почвы с оглиненным горизонтом
Лювисоли	L	7,00	Лессивированные	в	Сходные с камбисолями, с накоплением глины и более выщелоченные
Подзолувисоли	D	2,00	Серые подзолы	в	Переходные между лювисолями и подзолами
Подзолы	P	3,63	-	в	Сильноизмененный выщелачиванием профиль
Планосоли	W	0,91	Минеральные гидроморфные почвы	в	Почвы, слабо выщелоченные благодаря слабопроницаемому горизонту
Акрисоли	A	7,97	-	в	Сильновыветрелые тропические почвы с

Нитосоли	N		Красно-коричневые почвы	в	глинистым горизонтом Переходные между акрисолями и ферральосолями
Ферральсоли	F	8,11	Латеритные почвы	в	Почвы с глинистой фракцией, богатой полуторными окислами, образующиеся в тропическом климате
Гистосоли	O	1,82	Торфы, илы, богхеды	б	Органические почвы, имеющие торфяной горизонт мощностью более 40 см
Антропосоли ³	-	-	Садовые почвы и регосоли	-	Почвы, сформировавшиеся под преобладающим влиянием деятельности человека
Прочие		3,18			

Примечание. Классы почв, их определение и обозначение основаны на данных ФАО/ЮНЕСКО [226].

¹ Распространенность главных классов почв в процентах от мировой площади почв [194].

² а - состав материнских пород, б - растительность, в - почвообразующие процессы, обусловленные главным образом климатом.

³ Этот класс отсутствует в систематике ФАО/ЮНЕСКО.

Таблица 8. Поведение микроэлементов в различных средах при выветривании [75, 381, 599]

Степень подвижности	Условия среды	Микроэлементы
Высокая	Окислительные и кислые	B, Br, I
	Нейтральные или щелочные	B, Br, I, Mo, Re, Se, U, V, W
Средняя	Восстановительные	Br, I
	Окислительные и кислые	Cs, Mo, Ra, Rb, Se, Sr, Zn
	Главным образом кислые Восстановительные, с переменным потенциалом	Ag, Au, Cd, Co, Cu, Hg, Ni As, Cd, Co, Cr, F, Fe, Ge, Mn, Nb, Sb, Sn, Tl, U, V
Низкая	Окислительные и кислые	Ba, Be, Bi, Cs, Fe, Ga, Ge, La, Li, Th, Ti, Y
	Нейтральные или щелочные	Ba, Be, Bi, Ge, Hf, Ta, Te, Zr
Очень низкая	Окислительные и кислые	Cr, Os, Pt, Rh, Ru, Ta, Te, Zr
	Нейтральные или щелочные	Ag, Au, Cu, Co, Ni, Th, Ti, Zn
	Восстановительные	Ag, B, Ba, Be, Bi, Co, Cu, Cs, Ge, Hg, Li, Mo, Ni, Re, Se, Zn, Zr

Характер распределения микроэлемента - параметр очень чувствительный к изменению среды выветривания. Так называемая химическая природа элемента отражает в основном его электроотрицательность и размер иона. Некоторые характерные свойства микроэлементов, приведенные в табл. 9, могут объяснить, почему те или иные микроэлементы обнаруживают стремление к образованию устойчивой ассоциации с макроэлементом в разнообразных геохимических условиях. Элементы с ионными потенциалами ниже 3 преимущественно существуют в виде свободных ионов, тогда как элементы с ионными потенциалами 3 - 12 стремятся образовать гидролизованные или комплексные формы. Легкоподвижные элементы обычно дают в водных растворах гидратированные ионы меньших размеров по сравнению с элементами малоподвижными. К тому же свободная энергия, требуемая для образования этих ионов, обычно ниже, чем энергия образования ионов менее подвижных элементов.

Таблица 9. Геохимические ассоциации и некоторые свойства макро- и микроэлементов

Главные элементы (жирный шрифт) и ассоциирующиеся с ними микроэлементы	pH осадков гидроксидов	Ионный радиус, А	Электроотрицательность, кДж/моль	Ионный потенциал (заряд\ радиус)	Диаметр гидратированного иона в водных растворах, А
K+	-	1,7 - 1,6	3,3	0,6	3,0
Na+	-	1,2 - 1,1	3,8	0,9	4,5
Cs+	-	2,0 - 1,9	2,9	0,5	2,5
Rb+	-	1,8 - 1,7	3,3	0,6	2,5
Ca²⁺	-	1,2 - 1,1	4,2	1,8	6,0
Mg²⁺	10,5	0,8	5,0	2,5	8,0
Sr ²⁺	-	1,4-1,3	4,2	1,5	5,0
Ba ²⁺	-	1,7 - 1,5	3,8	1,3	5,0
Pb ²⁺	7,2 - 8,7	1,6 - 1,4	7,5	1,9	4,5
Se ³⁺	-	0,8	5,4	3,7	9,0
Fe²⁺	5,1 - 5,5	0,9 - 0,7 ^a	7,5	2,6	6,0
Cu ²⁺	5,4 - 6,9	0,8	8,4	2,5	6,0
Ge ⁴⁺	-	0,5	7,5	8,3	-
Mo ⁴⁺	-	0,7	-	5,5	-
Mn ²⁺	7,9 - 9,4	1 - 0,8	6,3	2,0	6,0
Zn ²⁺	5,2 - 8,3	0,9 - 0,7	7,5	2,6	6,0
Fe³⁺	2,2 - 3,2	0,7 - 0,6 ^a	7,9	4,4	9,0
Co²⁺	7,2-8,7	0,8 - 0,7	7,1	2,6	6,0
Cd²⁺	8,0 - 9,5	1,03	-	-	-
Ni²⁺	6,7 - 8,2	0,8	7,1	2,6	6,0
Cr ³⁺	4,6 – 5,6	0,7	6,7	4,3	9,0
Mn ⁴⁺	-	0,6	-	6,5	-
Li+	-	0,8	4,2	1,2	6,0
Mo ⁶⁺	-	0,5	7,5	12,0	-
V ⁵⁺	-	0,5	-	11,0	-
Al³⁺	3,8-4,8	0,6 - 0,5 ^a	6,3	5,6	9,0
Be ²⁺	-	0,3	6,3	5,7	8,0
Cr ⁶⁺	-	0,4	-	16,0	-
Ga ³⁺	3,5	0,7 - 0,6	6,7	4,9	-
La ³⁺	-	1,4 - 1,3	4,6	2,3	9,0
Sn ²⁺	2,3 - 3,2	1,3	7,5	1,5	-
Y ³⁺	-	0,9	5,0	3,1	-
Si ⁴⁺	-	0,4	7,5	12,0	-
Ti⁴⁺	1,4 - 1,6	0,7	6,3	5,8	-
Zr ⁴⁺	2,0	-	5,9	4,3	11

^a Данные для высоко- и низкоспинового состояний соответственно.

Процессы почвообразования

В образовании почвенного профиля помимо вышерассмотренных реакций, входящих в процесс выветривания, участвует ряд дополнительных специфических реакций. Эти реакции, хотя они и чрезвычайно разнообразны, включают следующие элементарные акты:

1. Поступление органических и минеральных веществ в почву.
2. Потеря этих веществ почвой.
3. Пространственное перемещение этих веществ в почве как вертикальное, так и горизонтальное.
4. Превращения органических и минеральных веществ в почве.

Эти процессы могут быть конструктивными или деструктивными. Характер образующейся в итоге почвы контролируют в основном шесть факторов:

1. Климат (температура, количество осадков).

2. Растительность и прочая почвенная биота.
3. Материнская порода (свойства минералов).
4. Топография (открытые или закрытые системы).
5. Время.
6. Антропогенная деятельность (истощение, загрязнение, рекультивация).

Классификации почв часто основываются на факторах, преобладающих в почвообразовательном процессе (см. табл. 7). Обычно доминирующим фактором является климат, но достаточно часто в этой роли выступают также состав материнской породы и характер растительности.

На ранних стадиях выветривания и почвообразования состав микроэлементов в почве, как правило, наследуется от материнской породы. Со временем, однако, состояние микроэлементов в почве начинает дифференцироваться под действием доминирующих почвообразовательных процессов (табл. 10). Судьба микроэлементов, мобилизованных при растворении минералов или соединений-хозяев, зависит от свойств ионов и комплексов, образуемых в почвенных растворах (см. табл. 8). Они могут быть:

1. Вымыты (выщелочены) из почвы.
2. Осаждены.
3. Включены в минералы.
4. Адсорбированы компонентами почвы.
5. Адсорбированы или абсорбированы органическим веществом.

Таблица 10. Главные типы почвообразовательных процессов и тенденции поведения в них микроэлементов

Процесс	Наиболее благоприятная климатическая зона	Характерные типы почв ³	Поведение микроэлементов в поверхностном слое почв	
			Накопление	Миграция
Отсутствие химического изменения	Многолетняя мерзлота или пустыня	R, Q, Y	-	-
Оподзоливание	Холодная северная	D, P	Co, Cu, Mn, Ni, Ti, V, Zr (в иллювиальном горизонте)	B, Ba, Br, Cd, Cr, I, Li, Mn, Rb, Se, Sr, V, Zr
Аллитизация	Прохладная и умеренная гумидная	B, L, M, W, A	Co, Mn, Mo, V (в глеевом горизонте)	B, Ba, Br, Cu, I, Se, Sr
Сиаллитизация	Теплая умеренная и сухая тропическая	V, K	B, Ba, Cu, Mn, Se, Sr	-
Латеритизация	Гумидная тропическая	A, F, N	B, Ba, Si, Co, Cr, Ni, Sr, Ti, V	-
Осолонцевание	Теплая с сухими сезонами	Z, S, (X)	B, Co, Cr, Cu, Mo, Ni, Se, Zn, V	-
Гидроморфные образования	Интразональные почвы		B, Ba, Co, Cu, I, Mn, Mo, Se, Sr, U (в органическом горизонте)	B, Br, Co, Cu, Mn, Ni, U, V

^a Символы почв даны согласно табл. 7.

Таким образом, разнообразные взаимодействия между твердой и газообразной фазами почвы, живым веществом и почвенным раствором управляют динамическим равновесием между компонентами почвы (рис. 6). Для биологических, химических и физических характеристик таких природных систем, как почвы, свойственны сильные изменения с глубиной. В них наблюдаются также значительные сезонные вариации таких важных переменных, как pH и Eh. Методы надежного измерения *in situ* этих принципиально важных химических параметров отсутствуют, нет данных и об их распределении и вариациях на уровне отдельных пор и частиц в почве. Это накладывает существенные ограничения на наши

познания химических аспектов поведения почвенных систем.

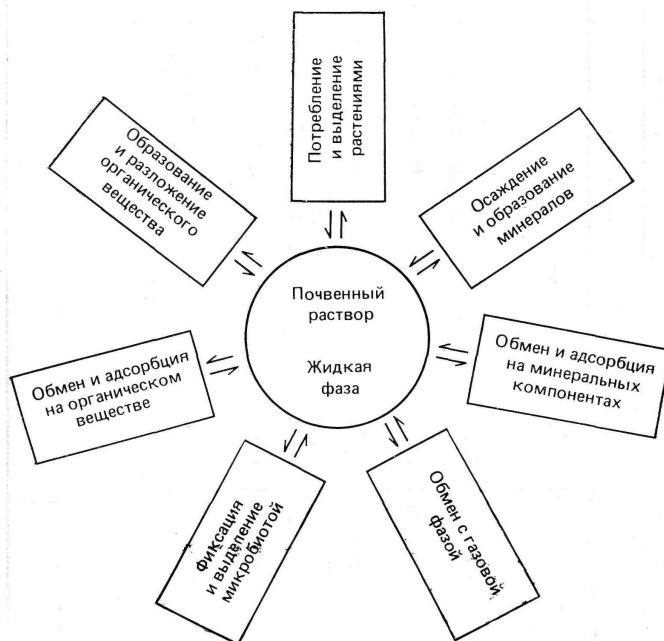


РИС. 6. Динамическое равновесие между компонентами почвы

В последнее время проведен ряд исследований кинетики реакций в почвенных системах. Были описаны (или предложены) некоторые общие принципы, механизмы и модели процессов (в том числе вычислительная программа «Geochem») [956 - 958]. Главным объектом моделирования и расчетов были химические формы нахождения микроэлементов, управляющие их подвижностью и биологической доступностью, а также определяющие время пребывания поступающих с загрязнениями микроэлементов в почвенном слое. Спаркс [956] показал, что на основе термодинамических данных можно предсказать только конечное состояние системы по свойствам первоначального неравновесного состояния. Однако кинетические данные дают возможность проникнуть в сущность путей и механизмов химических реакций в сложных многофазных почвенных системах.

Растворение. Химические реакции, переводящие все виды ионов в раствор, можно описать термодинамическими уравнениями. В равновесном состоянии скорости протекания реакций в прямом и обратном направлениях равны, и состав фаз почвы (твердой, жидкой и газообразной) остается постоянным.

Химические равновесия изучались в разных типах почв. Весьма подробные математические модели для определенных почвенных условий приведены в работе [86]. Хотя о поведении микроэлементов в почвах опубликовано много статей, его химические аспекты известны еще недостаточно. Разнообразие ионных частиц, образуемых микроэлементами, и их разная способность к образованию комплексных соединений с органическими и неорганическими лигандами дают возможность любому элементу переходить в раствор в достаточно широком интервале рН и Eh. Любой элемент может также довольно легко осадиться и/или адсорбироваться даже при небольших изменениях условий равновесия. В почвах равновесия растворимости могут сильно изменяться на расстояниях, измеряемых несколькими сантиметрами (и даже миллиметрами) как в вертикальном, так и в горизонтальном направлении. Поэтому такие равновесные состояния локальны и могут быть различными в разных частях (точках) почвенной системы. Поскольку поведение компонентов, вызывающих растворение и осаждение, весьма динамично, многие минералы и аморфные вещества могут быть неравновесными в условиях почвы.

Диаграммы устойчивости ионных форм микроэлементов как функции рН и Eh приведены во многих руководствах [166, 256, 477]. В условиях природных почв значения рН лежат чаще всего между 5 и 7, а Eh - между +0,5 и - 0,1, за исключением заболоченных почв с очень восстановительными условиями. Свойства ионных форм каждого элемента разные, и интервалы рН для осаждения их водных оксидов неодинаковы (см. табл. 9). Можно, однако,

сделать одно заключение: обычно доля подвижных форм максимальна при пониженных рН и пониженном окислительно-восстановительном потенциале. Следует поэтому ожидать, что при возрастании рН почвенного субстрата растворимость большинства микроэлементов будет понижаться. Действительно, концентрации микроэлементов в почвенных растворах в щелочных и нейтральных почвах ниже, чем в легких кислых почвах (табл. 11).

Спозито [957] проведено исследование применимости методов термодинамики к изучению почвенных растворов. Им описаны также возможные реакции катионного обмена с участием микроэлементов.

Растворимость микроэлементов в почвах имеет большое значение для их биологической доступности и миграционной способности. Тяжелые почвы - как щелочные, так и нейтральные - хорошо удерживают микроэлементы и поэтому медленно поставляют их растениям. Однако такое медленное выделение приводит к нехватке некоторых микроэлементов для развития растений. Легкие почвы, напротив, могут быть источником легкодоступных элементов, но в течение относительно короткого промежутка времени. Такие почвы будут довольно быстро терять свой запас доступных микрокомпонентов питания растений.

Одно из первых исследований почвенных растворов, проведенное Ходжсоном и др. [320], показало, что в них присутствуют заметные количества микроэлементов в виде комплексных соединений, главным образом с органическими лигандами. Неорганические лиганды также могут иметь значение, но лишь для определенных элементов и в определенных условиях.

Таблица 11. Содержание микроэлементов (мкг/л) в природных почвенных растворах, полученных центрифугированием из почв с разными значениями рН [915]

Элемент	Тип почвы и интервал рН				
	Кислая песчаная (2,5 - 4)	Песчаная (4 - 4,5)	Алевритовая (5,5 - 6,5)	Суглинистая (7-7,5)	Известковая (7,5 - 7,8)
B				200	800
Cd	107	-	-	-	-
Co	-	-	-	0,5	5
Cu	783	76	20	50	50
Fe	2223	1000	500	200	100
Mn	5965	8000	5000	100	700
Mo	-	-	-	5	3
Pb	5999	-	-	-	-
Zn	7137	1000	5000	100	300

Примечание. Приведены средние арифметические значения по 4 - 5 образцам.

Концентрации микроэлементов в почвенных растворах сильно изменчивы - от почвы к почве и с течением времени. Очень большие колебания наблюдаются под действием следующих факторов:

- 1) времени;
- 2) растительности;
- 3) активности микроорганизмов;
- 4) заболачивания;
- 5) гетерогенности твердой фазы почвы.

Кроме того, методы, применяемые для получения растворов из почв, сильно различаются, и вследствие этого трудно адекватно определить средние концентрации микроэлементов. Тем не менее, порядок концентраций микроэлементов, измеренных в различных почвенных растворах, свидетельствует о довольно хорошем совпадении (табл. 12).

При выпадении дождей, испарении и транспирации растений концентрации микроэлементов в почвенных растворах могут изменяться более чем в 10 раз, тогда как наблюдаемые вариации главных ионов (Ca, Mg, K, Na, NO₃ и PO₄) - гораздо меньше.

Растворенные главные ионы сильно влияют на количество растворенных

микроэлементов. Растворы в большинстве почв содержат в избытке Са: свыше 90% общей концентрации катионов. Поэтому Са - наиболее важный катион, определяющий степень растворения микроэлементов в почве. Однако есть примеры, когда комплексообразование защищает микроэлементы - катионы от осаждения в присутствии Ca^{2+} и в почвенных растворах с относительно высоким рН. Таким образом, повышенные против нормы концентрации растворенных ионов металлов и быстрое поглощение микроэлементов растениями обычно связаны с комплексообразованием. Это согласуется также с наблюдениями, что половина кальция в почвенных растворах присутствует, как правило, в виде органических комплексов [356]. Анионный состав почвенных растворов также важен для состояния микроэлементов. Однако о связи микроэлементов с анионными частицами почвенных растворов известно мало.

Различная способность катионов к образованию комплексных соединений с лигандами может быть объяснена с позиций правил координационной химии. Можно предсказать, какие катионы лучше связываются в комплексы с определенным лигандом. Такие ионы металлов, как Be^{2+} , Cr^{3+} и Co^{3+} , будут легко реагировать с PO_4^{3-} , CO_3^{2-} , NO_3^- , органическими аминами и т. п. Группа элементов, включающая Ni^{2+} , Co^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Cd^{2+} , Pb^{2+} и Sn^{2+} , может легко связываться с Cl^- , Br^- , NO_2^- и NH_3 , тогда как катионы Hg^{2+} , Ag^+ и Tl^+ , обладающие сходными химическими свойствами, связываются преимущественно с I^- , CN^- , CO , S , P и As .

В почвенной водной фазе самые распространенные лиганды - это органические вещества и молекулы воды, поэтому гидролиз и комплексообразование с органикой - наиболее обычные реакции в почвенных растворах. Эти реакции чувствительны к рН и проявляют корреляцию с размером и зарядом катионов. Повышенные ионные потенциалы обычно указывают на большую степень гидратации в растворе, а следовательно, и на более легкое осаждение. По степени подвижности в окислительно-восстановительных условиях почв катионы можно представить следующим рядом в соответствии с интервалами рН для осаждения водных оксидов (см. табл. 9): $\text{Mg}^{2+} = \text{Ca}^{2+} > \text{Ag}^+ > \text{Hg}^{2+} > \text{Mn}^{2+} > \text{Cd}^{2+} > \text{Ni}^{2+} = \text{Co}^{2+} = \text{Pb}^{2+} > \text{Be}^{2+} > \text{Zn}^{2+} = \text{Cu}^{2+} > \text{Cr}^{3+} > \text{Bi}^{3+} > \text{Sn}^{4+} > \text{Fe}^{3+} > \text{Zr}^{4+} > \text{Sb}^{3+}$. Однако данные об активности тяжелых металлов, полученные в чистых системах, можно применять к почвам только как ориентировочные из-за комплексообразования ионов, образования твердых растворов, и поверхностных явлений.

Растворимость микроэлементов в почвах, очевидно, зависит от комплексообразования. Большинство растворенных форм микроэлементов, особенно свободные катионы, имеет малую растворимость, и только небольшая их доля присутствует в водной фазе. Расчеты, проведенные Кабата-Пендиас [375], показали, что общее содержание микроэлементов-катионов в целом колеблется в пределах 10 - 100 мкг/л в нормальных почвенных растворах, тогда как в загрязненных почвах оно может быть гораздо выше. Когда растворимые соединения микроэлементов; добавляются в почву, их концентрации в равновесных растворах возрастают с увеличением добавленной дозы. В опытах, проведенных Коттени и др. [148], относительная доля растворившегося металла из внесенной добавки в условиях высокой скорости его поступления в легкую песчаную почву составила 39% от дозы 1000 мг Zn/кг, 50% от 5000 мг Си/кг, 30% от 5120 мг Cd/кг и 26% от 2695 мг РЬ/кг.

Перенос. Перенос растворенных микроэлементов может происходить через почвенный раствор (диффузия) и вместе с движущимся почвенным раствором (течение, вымывание). В целом в почвах, формирующихся в прохладном влажном климате, вымывание микроэлементов вниз по профилю почвы проявляется сильнее, чем их накопление, если только нет большого привноса этих элементов в почву. В теплом сухом климате, а также до* некоторой степени в гумидном жарком климате более характерно восходящее движение микроэлементов. Однако специфические свойства почв, в основном их катионообменная емкость, контролируют скорость миграции микроэлементов в профиле-почвы.

Хотя изучению перемещения микроэлементов в почвенном профиле посвящено множество работ, полного понимания их круговорота и баланса еще не достигнуто. Обзоры теоретических вопросов, связанных с переносом и аккумуляцией растворенных компонентов почв, недавно были опубликованы рядом авторов [86, 447]. Обсуждавшиеся этими

исследователями равновесия применимы не только для разъяснения фундаментальных реакций, важных для понимания выветривания и почвообразования, но также для использования в различных областях управления агротехническими мероприятиями и охраны среды. Однако эти модели нельзя применять для проверки качества термодинамических данных, полученных на конкретной почве, без внесения необходимых изменений, учитывающих вариации свойств почвы, и даже тогда может сохраняться определенная доля сомнений.

Некоторые детальные исследования, основанные на лизиметрических экспериментах, а также исследования, использующие изотопные трассеры, дают много данных о переносе элементов. Однако каждый почвенный профиль с хорошо развитыми горизонтами имеет свои собственные характеристики движения микроэлементов.

Обеднение почв микроэлементами связано главным образом с выносом последних с инфильтрующимися водами через профили легкодренируемых кислых почв, а также с поглощением микроэлементов растениями. Другая сторона баланса складывается из поступления микроэлементов с атмосферными осадками и их аккумуляции в определенных почвенных горизонтах. В кислых почвах (т. е. с pH < 6,5) некоторые элементы, такие, как Zn, Mn, Cu, Fe, Co и V, легко выщелачиваются. Эти элементы, однако, склонны к образованию довольно устойчивых соединений, если pH почв поднимается выше 7. Другие элементы, как, например, Mo и Se, мобилизуются в щелочных почвах, а в кислых почвах они становятся почти нерастворимыми.

Таблица 12. Содержание микроэлементов в природных почвенных растворах из различных почв (мкг/л)

Элемент	Методика, использованная для получения почвенного раствора								
	Отсасы- вание из почвен- ной пасты [99]	Вытесне- ние рас- твором 0,01 N CaCl ₂ [320]	Центрифугирование			Отсасывание через керамическую пластинку или пористую чашку			Мето- дика не указана ^a [794]
			[375]	[892]	[905]	[311]	[342]	[292]	
Al	400	-	-	460	-	-	-	-	-
As							4 - 12		
B	3060	-	67-880	-	-	-	-	-	-
Ba	260	-	-	-	-	-	-	-	-
Cd	-	-	-	6	-	3-5	5 - 300	0,2	<0,01-0,2
Co	60	<0,4 - 14	0,3 - 5	3	-	12 - 87	-	0,3 - 1,0	-
Cr	10	-	-	0,4	-	0,6 - 0,7	Следы	-	-
Cu	40	3 - 18	28 - 135	37	78	18 - 27	14 - 44	0,5 - 3,0	<1-3
Fe	50	-	150-549	16	-	36	-	30 - 40	<50 - 1000
Hg	2,4	-	-	-	-	-	-	-	-
Li	111								
Mn	170	-	32 - 270	243	55	1000 - 2200	-	25 - 50	2000 - 8000
Mo	730	-	2 - 8	2	30	-	-	-	-
Ni	20	-	-	150	-	3 - 15	20 - 25	3 - 8	-
Pb	50	-	-	8	-	5 - 63	Следы	0,6 - 2,0	<2
Sr	930	-	-	-	-	-	-	-	-
Ti	<100	-	-	-	-	-	-	-	-
V	70								
Zn	70	21 - 180	73 - 270	351	22	190 - 570	40- 17000	4 - 25	1-15

^a Данные для рисовых почв после заливки их в течение 14 нед.

Таблица 13. Годовой баланс привноса/выноса микроэлементов для почв из различных экосистем (г/(га-год))

Элемент	Поступление из атмосферы (суммарное)	Вынос потоком воды или поглощение растениями	Тип почвы	Экосистема, местоположение
По Ван-Хуку и др. [823]				
Cd	21	7(a)	Кислая легкая суглинистая, развитая по доломитам	Листопадный лес, Теннесси (США)
Pb	286	6		
Zn	538	149		
По Хансену и Тьеллу [304]				
Cd	3	0,3(б)	Нет данных	Сельскохозяйственный район (Дания)
Pb	260	0,3		
Zn	250	120		
По Зёттлу и др. [907]				
Be	0,3	5.6(в)	Бурый подзол	Сосновый лес, Шварцвальд (ФРГ)
Cd	4,5	1,4		
Co	5,6	4,3		
Cu	18	7		
Ni	34	17		
Mn	70	430		
Pb	110	6		
Zn	210	76		
Fe	300	2000		
По Хейнрихсу и Майеру [310]				
Bi	0,4	0,2(в)	Бурая кислая суглинистая почва	Березово-еловый лес, плато Золлинг (ФРГ) .
Hg	0,4	0,2		
Tl	1,2	0,3		
Sb	3	0,3		
Cd	13	9		
Ni	15	14		
Cr	22	2		
Mn	200	6300		
Cu	224	108		
Zn	3900	1900		
Fe	1600	1900		
По Тайлеру [815, 816]				
Cd	2	5(б)	Подзолистая лесная почва	Еловый лес (лизиметр), Хеслехольм (Южная Швеция)
Cr	8	10		
Ni	10	9		
V	12	28		
Cu	20	29		
Pb	150	81		
Zn	180	270		
Fe	2000	13 000		
По Рушковской [671] и неопубликованным данным авторов				
Cd	5	- 3(в)	Подзолистая легкая суглинистая почва	Лизиметры и участки полей, Пулавы (Польша)
Cu	39	18(б) 25		
B	71	29 40		
Mn	181	35 90		
Pb	207	- 40		
Zn	547	163 180		
По Бублиниеку [109]				
Cu	40	40(г)	Бурая почва	Дубовый лес, Зволен

Mo	70	50		(Чехословакия)
Fe	840	1040		
B	1460	80		
Mn	2480	1930		

Примечание. Методы расчета основаны на следующих данных:

- (а) - вода в водотоках; (б) - дренажные воды;
(в) - поливные воды; (г) - потребление деревьями.

Балансы микроэлементов в последние годы рассчитывались для разнообразных экосистем (табл. 13). Разница в привносе/выносе показывает, что для большинства элементов скорость аккумуляции в поверхностном слое имеет положительное значение. Выщелачивание Mn, Fe и Be, как оказалось, выше атмо-сферного привноса только в кислых лесных почвах. Однако все данные, представленные в табл. 13, относятся к областям с возможным поступлением загрязнений через атмосферу.

В работе Ковды [940] была оценена интенсивность химического загрязнения почв; по его расчетам, техногенное осаждение микроэлементов-металлов на поверхности земли составляет 1-100 г/(га-год). Недавно были рассчитаны потоки микроэлементов-металлов в «техносистемах», которые дали следующие значения общего отложения из атмосферы [в г/(га-год)]: Cd - 29, Си - 136, Mn - 214, РЬ - 4708, Zn - 1098 [931]. Вынос этих элементов из систем не превышал 10% их привноса, будучи наибольшим для Си и наименьшим для РЬ.

Сорбция. Почвы представляют собой поглотитель микроэлементов и поэтому играют важную роль в круговороте последних в окружающей среде. Они обладают большой способностью удерживать многие ионные соединения микроэлементов. Термин «сорбция», используемый в этой главе, относится ко всем явлениям на границе твердая фаза - раствор и включает следующие мономолекулярные взаимодействия:

- 1) силы Ван-дер-Ваальса;
- 2) ион-дипольное взаимодействие;
- 3) гидрофобные и водородные связи;
- 4) перенос заряда;
- 5) ионный и лигандный обмены;
- 6) хемосорбцию;
- 7) магнитное притяжение.

Компонентами почв, участвующими в сорбции микроэлементов, являются:

- 1) оксиды (водные, аморфные) - главным образом железа и марганца и в гораздо меньшей степени алюминия и кремния;
- 2) органическое вещество и живые организмы;
- 3) карбонаты, фосфаты, сульфиды и основные соли;
- 4) глины.

Среди всех этих компонентов глинистые минералы, водные оксиды металлов и органическое вещество считаются наиболее важными группами, которые участвуют и конкурируют между собой в процессах сорбции микроэлементов.

Механизмы сорбции могут быть основаны на химических валентных связях, в этом случае процесс называется «хемосорбция». Если в сорбции участвуют силы Ван-дер-Ваальса, процесс называется «физисорбция». Оба вида сорбции играют важную роль в фиксации незаряженных комплексов. Каждый микроэлемент-катион может сорбироваться специфически и неспецифически, как это было показано для Cd [796].

Реакции ионного обмена (называемые также «обмен на поверхности») играют основную роль в процессах сорбции в целом, но почти исключительно связаны с коллоидными частицами. В сорбцию могут включаться и другие процессы, например осаждение, образование минералов, поглощение мезо- и микро-биотой и корнями растений (см. рис. 6).

Адсорбция. Термин «адсорбция» обычно употребляется для обозначения процессов сорбции химических элементов из раствора на поверхности почвенных частиц. Адсорбция - это кинетическая реакция, основанная на правилах равновесной термодинамики. Силы, участвующие в адсорбции ионизированных частиц на заряженной поверхности, - электростатические по своей природе; они описываются законом Кулона, согласно которому разноименные заряды притягиваются, а одноименные - отталкиваются. При адсорбции на почвенных частицах равновесная концентрация элемента может быть описана уравнениями изотермы адсорбции Ленгмюра или Фрейндлиха [86].

Поверхностный заряд почвенных веществ связан в первую очередь с замещением ионов, что обнаруживается главным образом в коллоидах. При низких рН преобладают положительно заряженные поверхности, а при высоких рН - отрицательно заряженные. Поэтому коллоиды в большинстве почв несут отрицательный заряд и могут нейтрализоваться катионами, находящимися в окружающем растворе. В случае избытка катионов электронейтральность системы поддерживается процессами обмена одних катионов на другие, т. е. катионы, адсорбированные на твердой фазе, могут быть замещены другими катионами, в том числе часто ионом H^+ . В результате дегидратации и рекристаллизации прочность связи адсорбированных ионов металлов возрастает, что наблюдается на поверхности коллоидов, особенно в щелочных почвах.

Способность твердой фазы почв к обмену катионов, так называемая катионообменная емкость, - одно из наиболее важных свойств почв, управляющих круговоротом микроэлементов. Адсорбционная емкость определяет количество ионов, требуемое для занятия всех способных к адсорбции позиций на поверхности единицы массы почвы. Превышение количества адсорбированных катионов над количеством их в растворе интерпретируется как буферная емкость почвы.

Катионообменная емкость различных почв изменяется в широких пределах и может составлять 1-100 мг-экв/100 г почвы⁵. Поверхностные свойства почвенных частиц - самый важный фактор, определяющий емкость адсорбции в отношении микроэлементов-катионов. Хотя адсорбционные процессы в общем не связаны простыми соотношениями с величиной катионообменной емкости, количества адсорбированных катионов соответствуют этой величине. Обычно твердая фаза почв с большей площадью поверхности обладает и большей величиной катионообменной емкости, большими адсорбционной и буферной емкостями. (табл. 14).

Таблица 14. Поверхностные и сорбционные свойства некоторых минералов почв [227, 287, 373а, 575, 638, 699, 763, 809, 833, 835, 901]

Минерал	Общая площадь поверхности, м ² /г	Катионообменная емкость, мг-экв/100 г	Общая сорбция микрокатионов, мкмоль/г	Сорбция микрокатионов, мг-экв/100г			
				Cd ²⁺	Mn ²⁺	Zn ²⁺	Hg ²⁺
Каолинит	7-30	3-22	30-70	3,1	3,5	3,4	0,46
Галлуазит	30	3-57	-	-	-	-	-
Монтмориллонит	700-800	69-150	390-460	60-86	72-116	88-108	0,4-2,2
Иллит	65-100	10-40	65-95	-	-	-	-
, Хлорит	25-40	10-40	-	-	-	-	-
Вермикулит	700-800	100-150	-	98	92	98	9,7
Гиббсит	25-58	-	-	-	-	-	-
Гётит	41-81	-	51-300	-	-	-	-
Оксиды марганца	32-300	150	200-1000	-	-	-	-
Имоголит	900-1500	30-135	-	-	-	-	-
Цеолиты	720-880	-	-	-	-	-	-
Аллофан	145-900	5-50	-	-	-	-	-
Пальгорскит	5-30	-	-	-	-	-	-
Сепиолит	20-45	-	-	-	-	-	-
Мусковит	-	15	-	-	-	-	-
Плагиоклаз	-	7	-	0,47	0,26	1,2	0,14
Кварц	-	7	-	-	-	-	-

Сродство катионов к адсорбции, т. е. к анионным обменным позициям, тесно связано с ионным потенциалом (равным отношению заряда к радиусу). В некоторых системах ионы металлов (Zn, Cd, Mn) занимают почти одинаковую долю катионообменной емкости различных минералов [763]. Другие катионы, напротив, могут обладать большей энергией замещения по сравнению с остальными и будут поэтому селективно фиксироваться сорбционными позициями. Установлено, что селективность адсорбции свидетельствует о возможном образовании координационных комплексов тяжелых металлов при вытеснении ими протонов из групп OH и COOH [2]. Такая специфическая сорбция хорошо видна на примере тяжелых металлов, обладающих большим сродством к органическому

⁵ В большинстве почв не выше 30 мг-экв/100 г почвы.

веществу и поверхности оксидов, поскольку их энергия замещения больше, чем у щелочных и щелочноземельных элементов. Это явление очень существенно для процессов поступления питания растениям и загрязнения почв.

Формы нахождения. Микроэлементы поступают в почвенные слои разными путями, в том числе: непосредственно осажаясь из атмосферы, при выщелачивании, при разложении надземных частей растений, при использовании отходов, применении пестицидов, из речной воды и осадков (при дноуглубительных работах).

Формы нахождения и локализация микроэлементов-металлов в почвах зависят от их химических форм, унаследованных от материнской породы, либо от тех, в которых они поступают в почву. Микроэлементы-металлы, поступающие с атмосферной пылью, обычно находятся в минеральной форме - в виде оксидов, силикатов, карбонатов, сульфатов и сульфидов. Когда же они поступают от сжигания угля, преобладают стекловидные частицы. Если микроэлементы поступают в почву при орошении сточными водами, их формы зависят от источника поступления и способа обработки стоков.

Почвы представляют собой гетерогенные смеси различных органических и органо-минеральных субстанций, глинистых минералов, оксидов Fe, Al и Mn и других твердых компонентов, а также разнообразных растворимых веществ. Поэтому механизмы связывания тяжелых металлов в почвах многообразны и меняются в зависимости от состава почв, их реакционной способности и окислительно-восстановительных условий. Таким образом, элементы могут образовывать различные соединения в зависимости от того, с каким компонентом почвы они связаны и каковы площади реагирующих поверхностей фаз, от наличия . внешних или внутренних позиций в кристаллической структуре с различными энергиями связи [938].

Для того чтобы оценить формы нахождения или формы связывания тяжелых металлов в твердых веществах, были разработаны различные аналитические методики с использованием последовательной экстракции. Одна из первых методик с последовательной экстракцией для определения форм интересующего элемента в почвах была предложена Тессье и др. [960]. Были разработаны также другие - кинетические - методы разделения. Все эти методики основаны на предположении, что в почвах присутствуют следующие формы тяжелых металлов:

- 1) водно-растворимые (например, в почвенном растворе);
- 2) обменные;
- 3) связанные в органические соединения;
- 4) захваченные в оксидах железа и марганца;
- 5) собственные минералы (например, карбонаты, фосфаты и сульфиды тяжелых металлов);
- 6) связанные в структуре силикатов (т. е. в нерастворимом остатке).

Растворимая и обменная формы представляют собой подвижную фракцию металлов в почве. Другие формы - более или менее неподвижные. Мобилизация металлов из этих форм или трансформация подвижной фракции металлов в неподвижную - обычно процесс очень медленный, контролирующийся в основном кинетическими факторами [921].

Вопрос о том, в каких условиях собственные соединения микроэлементов (карбонаты, фосфаты, силикаты и некоторые другие) присутствуют в почвах, остается до сих пор открытым. Представляется более вероятным, что эти элементы связываются минералами почв, например оксидами Fe и Mn, карбонатами и глинистыми минералами, путем изоморфного замещения или фиксации в свободных структурных позициях. Адсорбционная емкость некоторых компонентов почв в отношении микроэлементов может быть очень высокой, поэтому посредством адсорбции могут быть связаны значительные количества этих элементов, прежде чем начнется образование их собственных соединений. Однако известно, что микроэлементы (например, Cd, Co, Cr, Cu, Pb, Zn) все же могут образовывать отдельные твердые фазы в специфических условиях, когда они присутствуют в почвах в повышенных концентрациях вследствие диагенетических процессов или загрязнения. В почвах были идентифицированы такие минералы, как $\text{Cu}_2(\text{OH})_2\text{CO}_3$, $\text{Pb}_3(\text{PO}_4)_2$, $\text{Pb}_5(\text{PO}_4)_3\text{Cl}$, $\text{Zn}_5(\text{OH})_6(\text{CO}_3)_2$, $\text{Zn}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ и ZnSiO_4 [922, 936, 938].

Глава 4. КОМПОНЕНТЫ ПОЧВЫ

Введение

В количественном отношении микроэлементы составляют ничтожную долю в составе почв, но они важны в качестве микрокомпонентов питания растений. Первые публикации о микроэлементах были посвящены проблемам питания растений. В дальнейшем выяснилось, что поведение микроэлементов в почве различно как для разных элементов, так и для одного элемента в разных почвах и что эти различия необходимо знать как можно лучше, чтобы уметь прогнозировать и эффективно управлять состоянием микроэлементов в почвах. Хотя микроэлементы в основном наследуются от материнских пород, их распределение в почвенных профилях и между компонентами почв отражает действие различных почвообразующих процессов, а также вмешательство внешних факторов (например, сельскохозяйственной деятельности и антропогенного загрязнения).

Связь микроэлементов с определенными фазами и компонентами почв является основой, определяющей их поведение. Составы почв в отношении микроэлементов уже сравнительно хорошо известны (рис. 7), хотя сохраняется заметный разброс аналитических данных, особенно при измерении очень низких содержаний. В области же распределения этих элементов между компонентами почв и сейчас еще требуется большой объем исследований. При этом нужно осознавать, что современные методы разделения компонентов почв довольно грубые и не могут поэтому обеспечить хорошую сопоставимость и воспроизводимость результатов. Знания о поведении и реакциях выделения из почвы компонентов с микроэлементами, хотя они и являются фундаментальными, не могут прямо переноситься на свойства почвы в целом. Нужна большая осторожность при использовании теоретических моделей для предсказания поведения микроэлементов в почвах.

Минералы

Унаследованные от материнских пород минеральные составляющие почв с течением времени подвергаются воздействию процессов выветривания и почвообразования. Почвенная минеральная система не обязательно находится в равновесии с почвенными растворами, и ее состав усложняется в результате протекания процессов разрушения и новообразования минералов, а также вследствие реакций минералов с органическими компонентами.

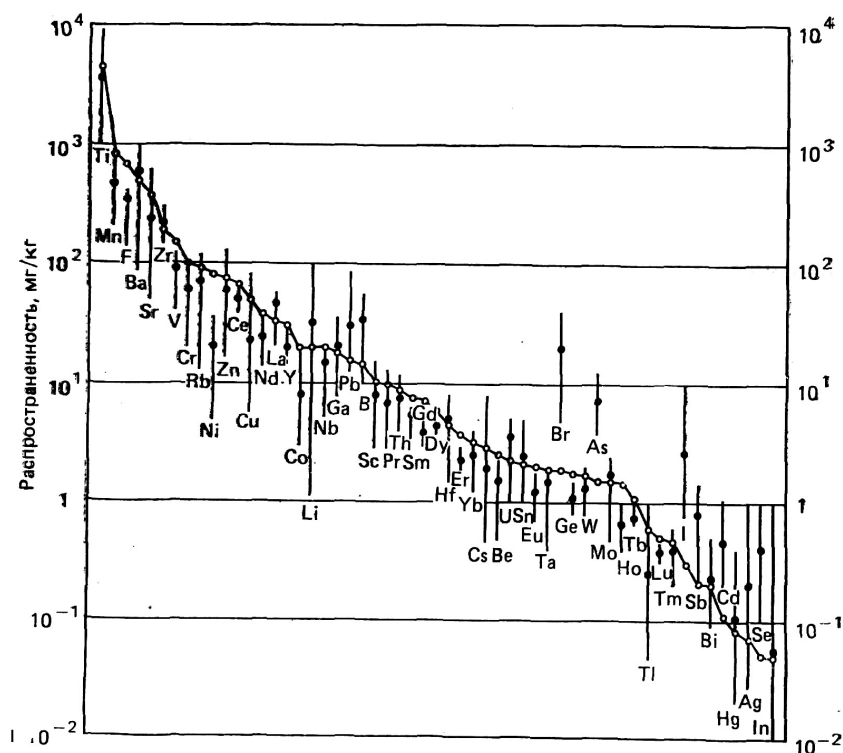


РИС. 7. Содержание микро-элементов в почвах в сравнении с их распространенностью в литосфере.

Светлые кружки - среднее содержание в литосфере; темные кружки - среднее содержание в верхнем слое почв; вертикальными линиями показан диапазон обычно наблюдаемых значений.

Первичные минералы почв, унаследованные от материнского вещества, могут быть расположены в две параллельные серии в соответствии с их чувствительностью к процессам выветривания:

- 1) серия фельзических минералов - плагиоклазы ($Na \approx Ca$) > калиевый полевой шпат > мусковит > кварц;
- 2) серия мафических минералов – оливин > пироксены > амфиболы > биотит.

Эти серии имеют весьма обобщенный характер, и в каждой данной почвенной обстановке могут наблюдаться исключения. Первичные минералы, присутствующие в почвах, представлены обычно зернами довольно больших размеров и не участвуют в сорбционных процессах. Однако их считают источником ряда микроэлементов, важных как компоненты питания растений.

Примерный минеральный состав поверхностного слоя почв, приведенный на рис. 5, показывает, что кварц - наиболее распространенный минерал в почвах. Он составляет от 50 до более чем 90% твердой фазы почв. Даже если геохимические условия благоприятны для растворения силикатов, кварц остается главным минералом почвы. Полевые шпаты относительно менее устойчивы к выветриванию в почвенных средах, и с их изменением обычно поставляется материал для образования глинистых минералов. Карбонаты (кальцит, доломит) и оксиды металлов в почвах гумидных климатических зон, как правило, являются аксессуарными минералами, тогда как в аридных климатических зонах они могут быть важными компонентами почв.

Размер и форма минеральных частиц определяют отношение их поверхности к объему и массе, а от этого зависят физические и химические свойства самих частиц. Поэтому гранулометрический (физический) состав почв рассматривается как один из наиболее важных факторов, определяющих свойства почв, и входит в системы оценки и классификации почв.

Сорбционные свойства минеральной составляющей почв связаны главным образом с глинистой и алевритовой фракциями. Эти фракции представляют собой смесь различных глинистых минералов - алюмосиликатов с небольшой примесью кварца, тюловых шпатов и разнообразных оксидов и гидроксидов. В некоторых почвах присутствуют карбонатные и фосфатные минералы, иногда могут быть сульфиды и сульфаты.

Глинистые минералы и другие алюмосиликаты. Границы группы минералов, описываемой как глинистые минералы, строго не определены и с возрастанием наших знаний испытывают тенденцию к расширению. Вследствие этого деление минералов в данной главе не связано с какой-либо классификационной системой. Обычно глинистые минералы почв подразделяются на пять групп:

- 1) каолиниты;
- 2) монтмориллониты, часто относимые к смектитам;
- 3) иллиты;
- 4) хлориты;
- 5) вермикулиты.

Каждая группа включает в себя многие структурные и химические разновидности, однако все они относятся к слоистым алюмосиликатам типа 1:1 или 2:1. Структуры и химический состав глинистых минералов почв детально описаны во многих монографиях [49, 281]. Поверхностные свойства этих минералов (большая площадь поверхности, наличие электрического заряда) - по-видимому, главные свойства, определяющие способность почв быть буфером или источником вещества.

Таблица 15. Площадь поверхности частиц в различных почвах

Типы почв	Площадь поверхности, м ² /г	
	По Алрихсу [5]	По Добржанскому и др. [182]
Глинистые и суглинистые	150-250	22-269
Алевритовые	120-200	24-117
Супесчаные	10-40	4-67
Рендзины		17-167

Глинистые минералы могут содержать ничтожные количества микроэлементов в качестве структурных компонентов, однако их большая сорбционная емкость по отношению к микроэлементам играет важнейшую роль. Средство микроэлементов к поверхности глинистых минералов исследовалось многими учеными, и хотя некоторые аспекты адсорбционных процессов уже ясны, остается еще много вопросов, требующих дальнейшего изучения.

Хотя разные образцы глинистых минералов могут варьировать по химическому составу и свойствам, каждой минеральной группе можно приписать некоторые общие поверхностные свойства (см. табл. 14), от которых зависит величина удельной площади поверхности частиц почвы (табл. 15).

Обменная емкость для разных типов глин меняется в такой последовательности: монтмориллонит, вермикулит > иллит, хлорит > каолинит > галлуазит. Способность глин связывать ионы металлов коррелирует с их обменной емкостью, и обычно чем больше обменная емкость, тем больше и количество адсорбированных катионов.

Минералы группы монтмориллонита могут разбухать и сжиматься в зависимости от заряда и размера катиона, адсорбированного между слоями структуры. Поэтому их сорбционная емкость будет различной, если их насыщать разными катионами. Сорбированные монтмориллонитом микрокатионы легко переходят в жидкую фазу и, следовательно, могут служить важным резервом микрокомпонентов, необходимых для питания растений.

Несмотря на то, что процессы абсорбции катионов весьма внимательно изучались, они все еще остаются дискуссионными [2, 227, 356]. Однако было доказано, что состояние равновесия и величина pH - это главные характеристики реакций сорбции и десорбции микрокатионов глинистыми минералами.

Химические свойства переходных металлов, адсорбированных на глинистых минералах, стали в последнее время объектом пристального интереса. Глины, содержащие обменные катионы переходных металлов (главным образом Cu, Fe и Co), действуют как акцепторы электронов или протонов, вследствие чего они могут служить катализаторами трансформации, разложения и полимеризации адсорбированных органических молекул.

Об адсорбции ионов металлов на аморфных гелях оксидов алюминия и кремния известно относительно мало. Механизмы соосаждения и мобилизации некоторых микрокатионов на этих гелях могут играть значительную роль в их поведении в некоторых почвах, особенно в тропической климатической зоне. Есть предположение, что ионы металлов (в основном Cu^{2+}) могут замещать алюминий в структуре минералов, тогда как растворенная кремниевая кислота способствует поглощению глинами Co, Ni и Zn [517, 793].

Сильная адсорбция двухвалентных микрокатионов (Cu, Pb, Zn, Ni, Co, Cd и Sr) на свежесаженном геле оксида алюминия, по предположению Киннибурга и др. [392], играет определяющую роль в доступности их для растений и в переносе некоторых из них в почве.

Известно, что в почвах присутствует и ряд других алюмосиликатов, например филлосиликаты (пальгорскит, аттапульгит, сепиолит) и цеолиты. Они имеют открытые 2 : 1-структуры другого типа и обычно ассоциируются с глинистыми минералами. Они могут наследоваться от материнской породы, но способны образовываться и в почве [901]. Наиболее часто эти минералы образуются в нейтральных или щелочных почвах, особенно в присутствии солей (например, в солонцах, солончаках, андосолях, рендзинах). Некоторые из них более кислотоустойчивы чем другие, в обстановке почвы. Впрочем, методики обнаружения этих минералов, особенно цеолитов, не вполне надежны в связи с возможностью разрушения минералов при химической подготовке проб почвы.

Цеолиты обладают способностью поглощать газы, пары и жидкости. Известно, что они активно сорбируют Ba, Br, F, I, а также Mn и Sr. Большая способность цеолитов сорбировать и связывать в комплексы микроэлементы, особенно тяжелые металлы и радионуклиды, показана Баррером [49].

Аморфные алюмосиликаты, присутствующие в почвах, часто описывают как аллофан и имоголит. Аллофаны есть во многих почвах и некоторые исследователи отмечают их важное значение для образования и трансформации некристаллического глинистого вещества и опала [833]. Аллофан и имоголит образуют последовательности разных типов и возникают главным образом в почвах в условиях теплого гумидного климата. Аллофаны более стабильны в кислых почвах, а имоголит - в нейтральных и щелочных. Очень часто они присутствуют в виде «гелеобразной пленки», покрывающей частицы почвы. Действие таких неорганических покрытий может быть различным - как усиливающим, так и ослабляющим сорбцию микроэлементов; кроме того, они могут понижать биологическую доступность окклюдированных микроэлементов [356].

Все эти минеральные составляющие имеют относительно высокую катионообменную емкость и большое сродство к реакциям с органическими компонентами почв. В условиях нормальных почв они являются важным поглотителем микроэлементов.

Оксиды и гидроксиды. В почвах присутствуют многие окисные минералы, в том числе оксиды и гидроксиды кремния, титана, алюминия. Однако в отношении поведения микроэлементов самые важные из них - оксиды Fe и Mn. Гидроксиды Al могут адсорбировать широкий круг микроэлементов, и в некоторых почвах их роль в удержании определенных микроэлементов может быть важнее, чем оксидов Fe. Однако, как показал Норриш [570], мало данных, свидетельствующих в пользу этого утверждения.

Оксиды и гидроксиды Fe и Mn - сравнительно обычные составляющие почв. Имея яркую окраску (особенно оксиды Fe), они определяют цвет многих почв. Оксиды и гидроксиды Fe и Mn присутствуют

в виде различных минералов как кристаллических, так и скрытокристаллических или аморфных. Их структуры и химические свойства прекрасно описаны в ряде работ [313, 356, 524, 526, 699].

В почвах зафиксировано много минералов - оксидов Fe, но наиболее часто встречающейся формой считается гётит. По данным Норриша [570], простые оксиды и гидроксиды Mn в почвах не встречаются, и наиболее распространенные минеральные формы - это литиофорит и бёрнессит. Однако Чухров и др. [140] идентифицировали простой водный оксид Mn - вернадит - как самую часто встречающуюся форму в большинстве почв.

Эти оксиды подвергаются восстановлению и растворению с образованием хелатов, а также окислительно-восстановительным реакциям, в которых важную роль играют микробиологические процессы. Под действием как химических, так и микробиологических процессов образуются разнообразные железомарганцевые конкреции. Известно, что образование некоторых кристаллических минералов также происходит под действием микроорганизмов. Наиболее обычные бактерии, окисляющие Fe (*Thiobacillum*) и Mn (*Metallogenium*), способны переносить высокие концентрации тяжелых металлов (Zn, Ni, Cu, Co, Mn). Поэтому они также участвуют в круговороте тяжелых металлов в почвах.

Оксиды Fe и Mn присутствуют в почвах в виде пленок на отдельных частицах, заполнения трещин и жилков, конкреций и включений. Норриш [570] с помощью электронного микроскопа показал, что многие микроэлементы в почвах концентрируются в окисных пленках на частицах почвы. Оксиды Fe и Mn имеют большую сорбционную емкость, в особенности по отношению к микроэлементам, и поэтому в конкрециях и обогащенных Fe и Mn участках почвы могут накапливаться большие количества микроэлементов (табл. 16). Механизм сорбции включает изоморфное замещение ионов Fe и Mn двух- и трехвалентными катионами, катионообменные реакции и окислительные эффекты на поверхности оксидных осадков. Переменный заряд поверхности (преимущественно у оксидов Fe) благоприятствует также адсорбции анионов. Особенно часто наблюдается высокая адсорбционная емкость оксидов Fe по отношению к фосфатам, молибдатам и селенатам; она сильно зависит от величины pH, понижаясь с ее ростом [638]. Количество каждого адсорбированного иона зависит главным образом от pH равновесного раствора. Максимумы адсорбции на оксидах Fe для различных ионов лежат между pH 4 и 5 [699].

Некоторые исследователи приводят следующий ряд предпочтительной сорбции металлов на гётите: Cu > Zn > Co > Pb > Mn [699], тогда как другие, опираясь на сродство ионов металлов к поверхности оксида, приводят другие ряды: Cu > Pb > Zn > Co > Cd [240] и Pb > Zn > Cd > Tl [252]. Впрочем, экстраполяция любых таких данных на все почвы затруднительна. Вероятно, водные оксиды Fe и Mn - наиболее важные компоненты в отношении сорбции микроэлементов-металлов, поступающих в составе загрязнений. Они обнаруживают большее или меньшее сродство к катионам, которые имеют примерно такие же размеры, как Mn²⁺, Mn³⁺, Fe²⁺ и Fe³⁺, т. е. к Co²⁺, Co³⁺, Ni²⁺, Cu²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, Pb⁴⁺ и Ag⁺.

Карбонаты. Карбонаты в почвах часто присутствуют в виде метастабильных и полиморфных разновидностей, поэтому они чувствительны к условиям дренажа почв. Карбонаты - обычный компонент тех почв, где испарение преобладает над количеством атмосферных осадков. С другой стороны, в почвах с высокой скоростью фильтрации воды карбонаты легко растворяются и вымываются. Тем не менее, Ca, как правило, - преобладающий катион в растворах почти всех почв.

Наиболее широко распространенная и относительно подвижная форма карбоната кальция в почвах - это кальцит. Обычно он очень дисперсный и сильно влияет на pH почв, а, следовательно, и на поведение микроэлементов.

Микроэлементы могут соосаждаться с карбонатами, входя в их структуру, или сорбироваться на оксидах (главным образом Fe и Mn), которые оседают на поверхности карбонатов и других частиц почв. Ионы металлов могут также влиять на процессы осаждения карбонатов [356]. Наибольшее сродство к карбонатам отмечено у Co, Cd, Cu, Fe, Mn, Ni, Pb, Sr, U и Zn. Однако большой круг других элементов в зависимости от геохимических условий может также замещать в различных пропорциях Ca в кальцитовых стяжениях. По наблюдениям Фохтена и Гейеса [828], кристаллы вторичного кальцита содержат заметно больше Sr и Co (до 1000 мг/кг). Карбонаты могут быть главным осадителем микроэлементов в некоторых почвах, но самый важный механизм регуляции поведения микроэлементов карбонатами связан с вариациями pH почв.

Фосфаты. Кристаллические формы фосфатных минералов редко присутствуют в почвах, однако метастабильные и метаморфные разновидности фосфатов имеют важное значение в почвообразовательных процессах. О присутствии фосфатов Ca (апатита и гидроапатита) или других фосфатов данных мало. Тем не менее предполагают, что преобладающая в почвах форма - это тонкая смесь фосфатов Ca, Fe и Al [356].

Некоторые фосфатные породы содержат большие количества микроэлементов, среди которых наибольших концентраций достигают F и иногда Cd (табл. 17). Замещение Ca микроэлементами известно в природных апатитах, однако оно не имеет большого значения для почв. Многие микроэлементы (Ba, Bi, Cu, Li, Mn, Pb, Re, Sr, Th, U и Zn) могут входить вместе с Fe³⁺ и Al³⁺ в водные фосфаты [809]. Норришем [570] сообщается о крайне высоком содержании свинца (1-35% PbO) в фосфатных концентратах, выделенных из ферральсолей (латеритных подзолистых почв).

Сульфиды, сульфаты и хлориды. В почвах, образующихся в гумидном климате, сульфиды, сульфаты и хлориды не имеют большого значения, но в аридных климатических зонах они могут играть главную роль в поведении микроэлементов. Ионы металлов (в основном Fe²⁺, Mn²⁺, Hg²⁺ и Cu²⁺) могут образовывать сульфиды, относительно устойчивые в кислых или нейтральных восстановительных условиях затопляемых почв. Некоторые другие тяжелые металлы (Cd, Co, Ni, Sn, Ti и Zn) могут при этом легко соосаждаться с сульфидами железа [356, 828].

Осаждение ионов металлов в виде сульфидов - важный механизм регуляции концентраций в растворе и для S²⁻, и для катионов металлов. Сульфиды тяжелых металлов могут превращаться при окислении в более растворимые сульфаты, когда затопленные почвы осушаются и аэрируются.

Самый обычный минерал среди сульфидов Fe в почвах и других геохимических обстановках - это пирит. Поведение некоторых тяжелых металлов, легко образующих сульфиды, может, так же как и для железа, в значительной степени зависеть от микробиологического цикла серы в почвах, что было недавно показано Трудингером и Суэйном [809].

Таблица 16. Содержание микроэлементов в оксидах железа и марганца (%)

Элемент	Минералы Fe и их конкреции		Минералы Mn и их конкреции				
	Обогащенные Fe участки на поверхности почв [570]	Гётит [570, 881]	Обогащенные Mn участки на поверхность и почв [570]	Марганцевые конкреции		Марганцевые минералы	
				по Маккензи [524]	по Боуэну [94]	из почв ^a [525]	из осадков ^b [837]
Fe	7,97-29,65	51,7-61,9	3,92-17,69	—	0,016	0,65-4,60	0,1-4,5
Mn	0,07-1,52	0,26-0,50	5,50-13,59	0,36-7,20	16,0	47,4-59,9	28-61
Ba	0,089-0,179	-	0,573-2,864	0,014-0,23	0,2	3,2-5,4	11,0-12,8
Cd	-	-	-	-	0,0008	-	-
Ce	-	-	-	-	0,072	-	-
Co	0,04-0,07	0,008 ^b	0,54-2,44	0,0082-0,038	0,3	0,45-1,20	0,014-1,200
Cr	-	0,1 ^c	-	0,003-0,012	0,0014	-	-
Cu	0,004-0,072	0,08	0,039-0,096	-	0,26	-	0,013-1,260
I	-	-	-	-	0,012-0,090	-	-
Li	-	-	-	-	-	0,03-0,07	0,0002-0,534
Mo	-	0,85	-	-	0,041	-	-
Ni	0,026-0,063	0,017 ^b	0,086-0,487	0,0039-0,0067	0,49	0,10-0,34	0,012-1,090
Pb	0,046-0,139	-	0,26-2,04	0,0034-0,010	0,087	-	-
Sb	-	-	-	-	0,0004-0,0025	-	-
Sr	-	-	-	-	0,0825	-	-
V	-	1,7	-	0,0088-0,011	0,044	-	-
Zn	0,072-0,257	1,73-2,35	0,032-0,554	0,0030-0,0033	0,071	-	0,005-0,380
Zr	-	-	-	-	0,065	-	-

^a Идентифицированы минералы: литиофорит, бёрнессит, голландит.

^b Идентифицированы минералы: псиломелан, криптомелан, литиофорит, пирролюзит.

^c В магнетите, выделенном из почв (на массу обожженного образца).

Сульфиды тяжелых металлов довольно редки в почвах, особенно в хорошо дренируемых. В то же время сульфаты, в основном железа (ярозит), а также алюминия (алунит) и кальция (гипс, ангидрит), достаточно часто присутствуют в почвах в окислительных условиях. Они хорошо растворимы и поэтому быстро вовлекаются в почвенные процессы. Сульфаты тяжелых металлов также легко доступны для растений, и их наличие в почве важно в агротехническом отношении [673]. Хлориды как наиболее растворимые соли присутствуют только в почвах аридных и семиаридных климатических

Таблица 17. Содержание микроэлементов в фосфоритах и фосфатных удобрениях (мг/кг)

Элемент	Фосфориты		Фосфатные удобрения [381]
	По Боуэну [94]	По Трудингеру [809]	
As	30	0,4-188	2-1200
B	<50	3-33	5-115
Ba	100	1-1000	<200
Be	<0,5	1-10	-
Cd	0,01-35 (75-[399])	1-10	7-170(188-[554])
Ce	100	9-85	20
Co	<3-5	0,6-12	1-10
Cr	2-1000	7-1600	66-245
Cu	100	0,6-394	1-300
F	31000	-	8500-15 500
Hg	0,2	10-1000	0,01-0,12
I	0,8-280	0,2-280	-
La	-	7-130	-
Li	-	1-10	-
Mn	30	1-10 000	40-2000
Mo	0,03	1-138	0,1-60
Ni	<2-1000	2-30	7-32
Pb	2-14	<1-100	7-225
Sb	0,2-7	1-10	-
Se	-	1-10	<0,5
Sn	0,2	10-15	3-4
Sr	1000	1800-2000	25-500
Ti	600	100-3000	-
U	90	8-1300	-
V	300	20-500	2-180
Zn	300	4-345	50-1450
Zr	30	10-800	50

Организмы в почвах

Живые организмы, часто объединяемые названием «почвенная биота», в изобилии присутствуют в почвах. Почвенная биота состоит из фауны и флоры, и входящие в нее организмы имеют самые разные размеры (макро-, мезо- и микробиота). Значение живых организмов, создающих биологическую активность почв, обсуждается во многих руководствах [187, 651, 856, 898].

Количество микроорганизмов в верхнем слое почв меняется в зависимости от почвенных и климатических условий. Их биомасса может достигать 20% общей биомассы почвы. Для надежного определения биомассы микроорганизмов нет прямых способов, так как их количество может быть определено только косвенными методами. Максимальные массы почвенной биоты, приведенные Ричардсом [651] для гипотетической луговой почвы, - 7 т/га микробиоты (бактерий и грибов) и до 1,3 т/га мезобиоты. Ковальский и др. [422] рассчитали, что биомасса бактерий и грибов в пахотном слое почвы (20 см) составляет 0,4-1,1 т/га. Биомасса бактерий существенно изменяется в зависимости от сезона и может возрастать примерно втрое с весны до осени [421].

Микроорганизмы очень важны в экологическом отношении, потому что они выступают как продуценты, потребители и транспортирующие агенты в почвенной экосистеме и тем самым оказываются включенными в потоки энергии и круговорот химических элементов. Микробиота ответственна за множество различных процессов в почве - от мобилизации до аккумуляции химических элементов. Хотя микроорганизмы чувствительны как к дефициту, так и к избытку микроэлементов, они могут адаптироваться к высоким их концентрациям в окружающей среде.

Роль микроорганизмов в геохимических циклах макроэлементов хорошо изучена на глобальном уровне. Биогеохимические циклы микроэлементов привлекали гораздо меньше внимания. После того как стало ясно, что микробиологические трансформации соединений этих элементов могут в ряде случаев приводить к повышению плодородия почв, а в других - к процессам загрязнения или очищения

среды, участие микроорганизмов в циклах микроэлементов, в особенности тяжелых металлов, стало изучаться более интенсивно.

К главным микробиологическим явлениям в процессах круговорота вещества в почвах относятся:

- 1) перенос элементов в клетки или из них;
- 2) изменение заряда атомов элементов;
- 3) взаимодействие элементов с органическими веществами с образованием функциональной системы;
- 4) образование комплексов элементов с органическими кислотами и другими веществами, выделяемыми микроорганизмами;
- 5) микробиологическая аккумуляция или мобилизация элементов;
- 6) микробиологическая детоксикация отравленной почвы.

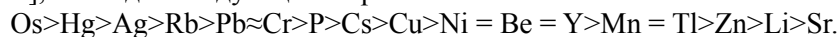
Однако наиболее важная микробиологическая функция в почве - это разложение растительных и животных остатков. Было обнаружено, что содержания микроэлементов влияют на биологическую активность почв, причем характер влияния зависит от того, достаточны ли эти содержания или уже вредны для роста микроорганизмов.

Имеющиеся данные показывают, что низкая концентрация микроэлементов стимулирует рост бактерий в почве, а повышенные их содержания вредны, причем обычно микроэлементы более токсичны для бактерий, фиксирующих свободный азот, или нитрифицирующих бактерий [505, 812]. Из 19 микроэлементов, изученных Лиангом и Табатабаи [471], все ингибировали образование неорганического азота в почвах. При концентрации в почве 5 мкмоль/г наиболее токсичными оказались Ag^+ и Hg^+ , а наименее токсичными - Co^{2+} , As^{3+} , Se^{4+} и W^{6+} . Тяжелые металлы особенно токсичны для микробиоты, а грибы и актиномицеты имеют большую сопротивляемость. В загрязненных тяжелыми металлами почвах часто наблюдается ослабление развития микроорганизмов и ферментативной активности [83, 733, 814]. Матер и др. [515] показали, что действие естественных высоких содержаний Cu в гистосолях сильнее всего проявляется в подавлении уровня общей ферментативной активности, которая в свою очередь влияет на разложение главных компонентов органических остатков в почве. Низкая скорость разложения растительности, отличающейся высокой концентрацией Pb и Zn , по-видимому, вызвана процессом такой же природы [877].

Подавление и/или стимуляция биосинтеза у микроорганизмов тяжелыми металлами зависит от свойств организма, характера металла и pH почвы. Даже у одного вида пределы колебаний необходимых или подавляющих концентраций элемента весьма изменчивы [421].

Основываясь на данных, приведенных в монографии Вайнберга [856], можно сказать, что наиболее высокие концентрации, остающиеся еще благоприятными для развития разнообразных микроорганизмов (грибов, бактерий, бацилл, актиномицетов), составляют порядка $n-100$ мкмоль/л. Концентрации этих элементов, ингибирующие вегетативный рост и вторичный метаболизм микроорганизмов, по имеющимся оценкам должны быть на порядок выше.

Известно, что тяжелые металлы - наиболее токсичные элементы, особенно для грибов. Сомерс [746] указывает, что фунгицидное действие микроколичеств катионов вызвано в первую очередь образованием неионизированных комплексов на поверхностях клеточных структур функциональными группами, например фосфатом, карбоксилатом и сульфгидрилом. Этим же автором показано, что между токсичностью ионов металлов и их электроотрицательностью существует корреляция. Порядок токсичности водных растворов нитратов и сульфатов по отношению к конидиям *Alternaria tenuis*, согласно Сомерсу [746], выглядит следующим образом:



В почвенных системах Hg , Cd и As , по-видимому, наиболее вредоносны для процессов аммонификации, в то время как Cu сильно понижает скорость минерализации фосфатов [762, 813].

Микроорганизмы могут адаптироваться к высоким концентрациям микроэлементов. Это было убедительно показано Арис-товской [35] и Летуновой [464] для таких элементов, как Fe , Mn , Mo , Se и V (рис. 8). Такая адаптация была установлена для разнообразных микробиологических процессов (детальное описание см. в работах [41, 251, 419, 898]). Чувствительность микроорганизмов (в основном грибов) к различным концентрациям микроэлементов часто используется для определения доступности питательных микрокомпонентов для растений, например Fe , Cu , Zn и Mo [531, 572].

Физико-химические взаимоотношения между бактериями и поверхностью минералов приводят к разнообразным эффектам растворения и вторичного осаждения ионов микроэлементов-металлов, включая изменение их валентности и/или переход в органо-металлические соединения. Например, биологическое окисление и восстановление Fe и Mn - один из наиболее важных факторов, управляющих растворимостью, а, следовательно, и биодоступностью этих металлов в почве. Многие бактериальные виды участвуют в преобразовании соединений микроэлементов, в том числе и в

новообразовании некоторых минералов Fe и Mn [140]. Этот эффект, впрочем, может иногда быть косвенным. Бактерии также играют весьма важную роль в образовании пятнистости почв, что влияет на подвижность металлов в них [81]. Мобилизация металлов в широких масштабах имеет большое геохимическое значение, потому что она может привести к образованию руд (например, Cu, U). Подобные процессы возникают в результате развития ацидофильных и/или хемо-литотрофных бактерий, которые извлекают энергию из реакций окисления восстановленных (или частично восстановленных) соединений серы и солей металлов [924].

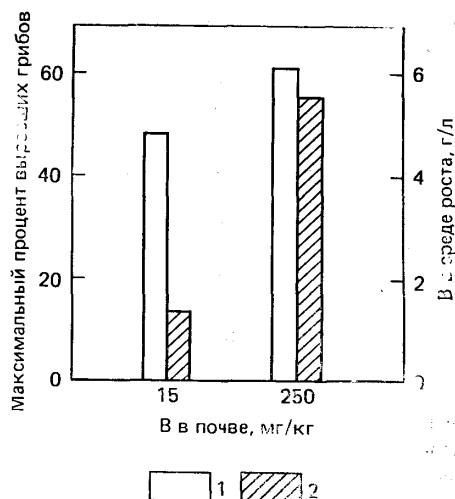


РИС. 8. Устойчивость *Actinomycetes*, выделенных из почв с различным содержанием бора, к концентрации бора в среде роста [464].

1 - выросшие грибы (в процентах от общего числа);
2 - максимальная переносимая концентрация В в растворе.

Микроорганизмы поглощают микроэлементы, часть которых выполняет важные метаболические функции [344, 614, 467]. Однако, как показал Кокке [407], клетки микроорганизмов могут проявлять весьма изменчивое сродство к радионуклидам элементов, необходимых для их биологических функций (табл.18).

Таблица 18. Поглощение радионуклидов дрожжами *Candida humicola* в зависимости от времени роста (% от начальной концентрации) [407]

Радионуклид	Начальная концентрация в питательной среде, мкмоль/л	Время роста, сут.				
		1	2	4	8	16
⁸⁹ Ce	40	93	95	98	99	99
⁵⁵ Fe	40	68	83	95	95	95
⁶⁵ Zn	64	60	60	60	75	99
⁸⁹ Sr	40	18	18	18	37	99
¹³¹ I	20	16	18	25	-	25
¹⁰⁶ Ru	40	15	30	45	60	75
⁶⁰ Co	40	3	5	5	18	77
⁶³ Nd	40	3	3	3	5	12
¹³⁷ Cs	40	1	2	2	3	5

Сложный баланс микроэлементов, необходимый для микробиологической деятельности, имеет важное значение для продуктивности почв. Количества специфических микроэлементов, доступные для почвенных микроорганизмов, могут служить определяющим параметром при оценке условий, способствующих заболеванию некоторых растений. В многочисленных исследованиях выявлена конкуренция между растениями и микроорганизмами за микроэлементы, причем она может возникать различными путями. Вызванное микроорганизмами уменьшение доступности микроэлементов возникает вследствие существенного усиления аккумуляции некоторых элементов микробиотой, а также путем биологического окисления соединений этих элементов. С другой стороны, повышение доступности также может быть вызвано микроорганизмами, способными восстанавливать некоторые соединения (главным образом Mn и Fe), а также за счет изменения биоаккумуляции ими микроэлементов (табл. 19).

Фумигация, или пропаривание, почв, а также многие фунгициды убивают грибы; это позволяет воздействовать на способность растений поглощать питательные микрокомпоненты. Механизмы этих явлений еще не вполне понятны, однако они могут быть связаны с нарушением баланса между почвенными микроорганизмами и изменениями в участии последних в переносе ионов в

биологические системы и в выносе их из этих систем. По данным Мартина [510a], после фумигации почв у растений наблюдались разнообразные эффекты токсикоза на В, Cu, Li, Mn, Zn или недостаточности Cu, Mn и Zn.

Таблица 19. Аккумуляция Cu, Mo и V в биомассе микроорганизмов верхнего слоя почвы по сезонам года [421]

Характеристика почвы	Cu		Mo		V	
	Почва, мг/кг	Биомасса, кг/га	Почва, мг/кг	Биомасса, кг/га	Почва, мг/кг	Биомасса, кг/га
С низким содержанием элемента	43	0,004 ^a	6	0,0013	66	0,002
		0,006 0,028		0,002 0,009		0,003 0,013
С высоким содержанием элемента	270	0,60	72	0,075	840	0,124
		0,25 0,22		0,031 0,029		0,052 0,049
Контрольная почва (чернозем)	73	0,019	10	0,005	148	0,005
		0,069		0,017		0,019
		0,059		0,013		0,015

^aВерхние строки чисел соответствуют весне, средние - лету, нижние - осени.

Как показали Годд и Гриффите [251], возможны два главных типа поглощения металлов микроорганизмами. Первый включает неспецифическое связывание катионов на поверхности клеток, в слоях слизи, на внеклеточных матрицах и т. д. Второй представляет собой внутриклеточное поглощение, зависящее от метаболического процесса. Полигалактуриновая кислота, обычный компонент внеклеточного слизистого слоя клеток бактерий, может связывать в комплексы различные микроэлементы.

Адсорбция микроэлементов микроорганизмами сильно изменчива, что хорошо видно из табл. 18 и 19. Хотя масса микробиоты в почвах по расчетам лежит в пределах 0, n - n т/га, наибольшие количества металлов, зафиксированные в микроорганизмах, составляют (г/га): Ni - 350, Cu - 310, Zn - 250, Co - 150, Mo - 148, Pb - 8,4, что соответствует 0,002-0,216% их общего содержания в 20-см верхнем слое почвы на площади 1 га [422, 465].

Расчеты, выполненные Ковальским и др. [422], Летуновой и Грибовской [465], показывают, что в расчете на год, в течение которого сменяется в среднем 11 поколений микробиоты, в общий биологический круговорот включаются в среднем следующие количества микроэлементов (кг/га): Ni - 147, Zn - 104, Cu - 78, Co - 28. Как показано в работе [426], в биомассе микроорганизмов микроэлементы могут накапливаться в столь высоких по сравнению с обычными концентрациях, что это влияет на уровень их содержаний в почве в целом.

Микробиологическая аккумуляция микроэлементов может иметь большое значение как для круговорота микроэлементов в почве, так и для доступности их растениям. Грибы и актиномицеты - наиболее устойчивые к высоким концентрациям тяжелых металлов среди микроорганизмов, а нитрифицирующие микроорганизмы и микроорганизмы ризосферы - самые чувствительные.

Различные сточные воды, в том числе используемые для орошения и удобрения почв, могут быть источником микробов и других патогенных микроорганизмов, представляющих серьезную опасность для здоровья человека и животных. Обзор этой проблемы недавно опубликован Кристенсенем и Бондом [429]. Бактериальное извлечение тяжелых металлов из сточных вод, применяемых для орошения, - это практическое применение процессов биотрансформации форм нахождения химических элементов [694].

Более 80% микроорганизмов способны адсорбироваться на почвенном органическом веществе и глинистых минералах [884]. Вследствие этого сравнение результатов, полученных в чистых культурах микроорганизмов, с тем, что реально происходит в почвах, может быть затруднительно.

Флора ризосферы играет специфическую роль в биологической активности почв и доступности питательных веществ. Хотя микоризе почти всегда приписывают способность увеличивать только фосфатное питание, некоторые наблюдения показывают что она может влиять и на потребление питательных микрокомпонентов. По данным ряда авторов [456, 884], Zn, Cu и Sr являются ведущими элементами, получаемыми растениями через микоризу изученного типа. Негативные эффекты в ризосфере могут наблюдаться при возникновении вокруг поверхности корней анаэробных условий, вызванных высоким потреблением кислорода микрофлорой. Это приводит к образованию соединений двухвалентного железа, которые поглощаются растениями до концентраций, вызывающих физиологические нарушения, известные как Fe-токсичность [807].

Мезо- и макробиота, присутствующие в почвах, также участвуют в биологическом круговороте микроэлементов. Некоторые виды почвенной фауны, в особенности земляные черви (Annelida), поедают вместе с разлагающимися растительными веществами и минеральные компоненты почвы. Известно, что эти организмы способны накапливать определенные микроэлементы в своих тканях. Земляные черви способны селективно извлекать микроэлементы, и следовательно, их можно иногда использовать как индикаторы загрязнения почв (табл. 20). Хотя концентрации тяжелых металлов в земляных червях нередко в значительной степени связаны с соответствующими концентрациями в почвах, на подобную корреляцию могут влиять и многие другие факторы. В почвах, сильно загрязненных микроэлементами, численность мезо- и макробиоты снижается, их метаболизм тормозится, и в конце концов все организмы могут исчезнуть.

Таблица 20. Содержание металлов в поверхностном слое почв и в земляных червях (мг/кг сухой массы)

Металл	Почва	Земляные черви	Отношение содержаний в червях и в почве	Источник данных
Cd	2	15	7,5	[339]
	4	4	1	[339]
	1,6	11,1	6,9	[264]
	0,9	14,4	16	[264]
	1,1	18	16	[160]
	0,6	12	20	[160]
	0,1	2,7	27	[160]
	4,1	10,3 ^a	27,6	[179]
Cu	20	13	0,65	[339]
	252	11	0,04	[339]
	335	11	0,03	[339]
	52	28	0,53	[160]
	26	18	0,69	[160]
	9	5	0,55	[160]
Hg	3,8	1,296	0,33	[111]
	0,1	0,046	0,40	[111]
Mn	1330	82	0,06	[339]
	226	28	0,12	[339]
	164	27	0,16	[339]
Ni	26	31	1,19	[264]
	18	29	1,61	[264]
	12	32	2,66	[264]
Pb	1314	3592	2,73	[339]
	629	9	0,01	[339]
	700	331	0,47	[264]
	94	101	1,04	[264]
	170	62	0,36	[160]
	20	9	0,45	[160м]
	870	109 ^a	0,12	[160]
Zn	138	739	5,35	[339]
	992	676	0,68	[339]
	219	670	3,05	[264]
	49	400	8,16	[264]
	275	2000	7,27	[160]
	40	900	22,50	[160]
	81	662 ^a	8,17	[179]

Примечание. Анализировались *Lumbricus nibellus* или *L. terrestris*, кроме специально указанных случаев. ^a Другие беспозвоночные. ^б На влажную массу.

Органические вещества

Органическое вещество почв состоит из смеси растительных и животных продуктов на разных стадиях разложения и соединений, которые синтезируются в почве химически и биологически. В крайне упрощенном виде это сложное вещество может быть разделено на гуминовые и негуминовые соединения. Органическое вещество широко распространено в почвах, разнообразных осадках и природных водах. По расчетам количество органического углерода ($C_{орг}$), существующее на Земле в виде гумуса ($50 \cdot 10^{11}$ т), превосходит количество $C_{орг}$ в живых организмах ($7 \cdot 10^{11}$ т) [201].

Главная доля органического вещества в большинстве почв образуется при биологическом разложении остатков организмов. Конечные продукты этого разложения - гуминовые вещества, низко- и высокомолекулярные органические кислоты, углеводы, протеины, пептиды, аминокислоты, липиды, воски, полициклические ароматические углеводороды и фрагменты лигнина. В дополнение к этому в почвах присутствуют выделения корневых систем, состоящие из большого набора простых органических кислот. Необходимо отметить, что состав и свойства органического вещества зависят от климатических условий, типа почвы и агротехнических приемов.

Наиболее устойчивые компоненты в почвах - это гуминовые вещества. Они подразделяются на фракции: гуминовые кислоты, фульвокислоты и гумус, которые сходны по структуре, но различаются по поведению в химических реакциях. Гуминовые вещества имеют структуру скрученной полимерной цепочки и содержат относительно большее число функциональных групп (CO_2 , OH, C = C, COOH, SH, CO_2H), имеющих большое сродство к ионам металлов. Благодаря специфической комбинации различных групп (в особенности OH и SH) гуминовые вещества способны образовывать комплексные соединения с некоторыми катионами. Хорошо известно образование связей с органическим веществом почвы и для некоторых микроэлементов-анионов, например В, I и Se. Гуминовые вещества легко адсорбируются на глинистых и окисных частицах в почве и водной среде, и эта их способность сильно зависит от микроэлементов-катионов [779, 799].

Взаимодействие между гуминовыми веществами и металлами может быть описано с помощью явлений ионного обмена, сорбции на поверхности, хелатообразования, коагуляции и пептизации. Необходимо иметь в виду, что существование специфических позиций для каждого катиона доказать нелегко, потому что этот катион может связываться двумя или большим числом лигандов в разных молекулах. Все реакции между органическими веществами и катионами ведут к образованию водорастворимых и/или нерастворимых в воде комплексов. Шолковитц и Копланд [720] провели исследования комплексообразования и хелатообразования микроэлементов с органическими лигандами в природных водах. Из этих исследований следует, что величины растворимости комплексов гуминовых кислот с Fe, Co, Ni, Cd, Cu и Mn ведут себя прямо противоположно тому, что было предсказано по данным о неорганических комплексах. Комплексообразование этих ионов с гуминовой кислотой приводит к растворению при высоких pH (3-9,5) и осаждению - при низких pH (1-3).

Органические вещества важны для переноса и накопления ионов металлов, присутствующих в почвах и водах в виде хелатов, с разной устойчивостью и для поступления этих ионов в корни растений. С целью определения констант устойчивости металлоорганических комплексов в почвах были проведены интенсивные исследования ионообменных равновесий. Величины констант устойчивости отражают способность гуминовых кислот образовывать комплексы с металлами (табл. 21). Комплексы металлов с фульвокислотами, имеющие более низкие константы устойчивости, обычно лучше растворимы и поэтому более доступны для корней растений.

Наибольшие значения констант устойчивости были установлены Такамацу и Иосидой [771] для комплексов Cu^{2+} , Pb^{2+} и Cd^{2+} с гуминовой кислотой при pH 5 и Китагиси и Ямане [395] для Cu^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} и Cd^{2+} при pH 7. Андржеевский и Розикиевич [28] обнаружили, что комплексы Mn^{2+} , Co^{2+} и Ni^{2+} с гуминовыми кислотами отчасти растворимы, тогда как комплексы Cu^{2+} , Fe^{2+} и Cr^{3+} нерастворимы. Установлено также, что из всех ионов металлов наибольшее удержание гуминовой кислотой наблюдается у Fe^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+} [40]. Впрочем, Fe^{3+} и Al^{3+} образуют наиболее стабильные комплексы с фульвокислотами, что тесно связано с кристаллизацией полиморфных модификаций гидроксида алюминия [406].

Устойчивость комплексов металлов с фульвокислотами и гуминовыми кислотами возрастает во многих случаях с ростом pH от 3 до 7 (табл. 21). Наилучшим образом это можно видеть на примере Pb, детально исследованном Гильдебрандом и Блюмом [319]. Связывание Fe^{2+} и Fe^{3+} фульвокислотами в растворе при pH ниже 5,0 очень велико, и, вероятно, эти ионы не могут легко обмениваться на другие металлы. Относительно высокие значения констант устойчивости для Ca^{2+} позволяют предполагать, что он может конкурировать с Zn^{2+} и Mn^{2+} в ионообменных процессах. Впрочем, наиболее вероятно, что такие тяжелые металлы, как Cu^{2+} , Ni^{2+} , Co^{2+} и Pb^{2+} , будут легко образовывать устойчивые

комплексы с фульвокислотами, а возможно, и с другими органическими веществами.

Таблица 21. Константы устойчивости комплексов металлов с фульвокислотами (ФК) и гуминовыми кислотами (ГК) при различных pH среды. (В таблице приведены lg K.)

Катион	pH = 3		pH = 3,5	pH = 5				pH=7 ГК [395]
	ФК [692]	ГК [395]		ФК [692]	ФК [571]	ГК [771]	ГК [395]	
Cu ²⁺	3,3	6,8	5,8	4,0	8,7	8,7	12,6	12,3
Np ⁺	3,2	5,4	3,5	4,2	4,1	-	7,6	9,6
Co ²⁺	2,8	-	2,2	4,1	3,7	-	-	-
Pb ²⁺	2,7	-	3,1	4,0	6,2	8,3	-	-
Zn ²⁺	2,3	5,1	1,7	3,6	2,3	-	7,2	10,3
Mn ²⁺	2,1	0	1,5	3,7	3,8	-	0	5,6
Cd ²⁺	-	5,3	-	-	-	6,3	5,5	8,9
Fe ²⁺	-	5,4	5,1	-	5,8	-	6,4	4,8
Ca ²⁺	2,7	0	2,0	3,4	2,9	-	0	6,5
Mg ²⁺	1,9	0	1,2	2,2	2,1	-	0	5,5
Fe ³⁺	6,1 ^a	11,4	-	-	-	-	8,5	6,6
Al ³⁺	3,76							

^a Определено при pH 1,7. ^б Определено при pH 2,4.

Анализы разделенных на фракции органических кислот из почв, выполненные Степановой [756], подтверждают большое сродство фульвокислот к тяжелым металлам (табл. 22). Сообщается также о гораздо большей концентрации Cu, Pb и Ti в фульвокислоте по сравнению с гуминовой кислотой [537]. Тяжелые металлы в почвах стремятся накапливаться в органических веществах, при этом, чем ниже содержание металла, тем выше энергия их связывания в металлоорганические соединения [908].

Таблица 22. Содержание микроэлементов в органическом веществе и в глинистой фракции почв (мг/кг сухой массы) [756]

Почва	Элемент	Содержание в глинистой фракции (<1 мкм)			
		В целом	Органическое вещество	Гуминовая кислота	Фульвокислота
Чернозем	Cu	90	33,0	3,6	29,4
	Zn	116	41,5	3,4	38,1
	Mn	1110	262	Следы	254
	Mo	5	1,7	0,8	0,9
Подзол	Cu	44	17,9	1,2	16,7
	Zn	80	44,7	15,6	29,1
	Mn	1830	307	44	267
	Mo	3	0,7	0,2	0,5

Используемые обычно константы устойчивости комплекса представляют собой равновесные константы реакций образования растворимых комплексов или хелатов. Для того чтобы пользоваться данными о поведении нерастворимых комплексов, Коттени и др. [148] предложили понятие «индекс устойчивости». Этот индекс определяется как отношение количества металла, связанного с органическими соединениями, к его количеству в неорганической фракции. Индекс устойчивости чистых гуминовых и фульвокислот показывает, что тяжелые металлы (Cu, Zn, Pb, Mn) образуют комплексы с гуминовой кислотой во много раз лучше, чем с фульвокислотой, и что максимальная доля Cu связывается гуминовой кислотой при pH примерно 4-5, тогда как фульвокислотой при pH 6-7. Обе кислоты часто обнаруживают большее сродство к Cu и Pb, чем к Fe и Mn. Эти факты согласуются с данными, приведенными другими авторами [820, 757, 242, 601, 825, 692]. Они показывают, что константы устойчивости металлоорганических комплексов, хотя и меняются довольно сильно в зависимости от pH и других свойств среды, могут быть представлены в виде следующего ряда: U>Hg>>Sn>Pb>Cu>Ni>Co>Fe>Cd>Zn>Mn>Sr.

Шнитцер и Керндорф [690] недавно исследовали сродство ионов металлов к образованию нерастворимых в воде комплексов с фульвокислотой. Хотя последовательность полученных величин зависит от pH среды, ее можно представить в виде такого ряда: Fe = Cr = Al>Pb = Cu>Hg>Zn = Ni = Co=Cd = Mn. Растворимость фульватных комплексов металлов сильно зависит от отношения ФК/металл: когда это отношение меньше 2, предпочтительно образуются нерастворимые в воде

комплексы. Однако в интерпретации данных о связывании ионов металлов торфом существуют и другие точки зрения. Блум и Макбрайд [80] показали, что торф и гуминовые кислоты в кислой среде способны связывать большинство двухвалентных катионов (Mn, Fe, Co, Ni и Zn) в виде гидратированных ионов. Исключение составляет ион Cu^{2+} , который образует координационное соединение с атомами кислорода функциональных групп в торфе, вследствие чего Cu^{2+} связывается очень прочно.

Индекс сродства микроэлементов к органическим соединениям в разнообразных образцах угля был рассчитан Гласкотером и др. [269]. Ими выделены три группы элементов:

- 1) с наибольшим сродством к органическому веществу - Ge, Be, B, Vg и Sb;
- 2) с умеренным сродством - Co, Ni, Cu, Cr, Se;
- 3) с малым сродством, но присутствующие во всех органических фракциях - Cd, Mn, Mo, Fe, Zn и As.

Склонность гуминовых веществ аккумулировать микроэлементы имеет большое значение для их геохимии. Так называемые факторы геохимического обогащения для гуминовых кислот, выделенных из торфа, могут достигать 10 000 и это при том, что концентрации катионов-микроэлементов в природных водах очень низки [299, 691]. Микроэлементы, мигрирующие в виде анионов (V и Mo), восстанавливаются гуминовыми кислотами и связываются в катионных формах (VO^{2+} и MoO_2^{2+}). Металлы, связанные в комплексы с фульвокислотой, по всей видимости, более доступны для корней растений и почвенной биоты, чем аккумулированные гуминовой кислотой, которая может образовывать как водно-растворимые, так и нерастворимые комплексы с ионами и гидратированными оксидами металлов.

Коттени и др. [148] подсчитали, что в почве, содержащей 4% гумуса, гуминовая кислота может связать 4500 кг Pb, 17 929 кг Fe, 1517 кг Cu, 1015 кг Zn и 913 кг Mn на 1 га. Способность гуминовой кислоты образовывать комплексы с металлами была рассчитана также Овчаренко и др. [587]. Она составила (г/кг гуминовой кислоты) для Cu - 3,3; Zn - 3,3; Co - 3,2; Fe - 3,0; Mn - 2,6. Сапеком [681] было показано, что эта способность может сильно меняться: гуминовая кислота, выделенная из горизонта A_0 подзолистой почвы, имела примерно вдвое меньшую сорбционную емкость по металлам, чем выделенная из горизонта B_n той же почвы. В эксперименте содержание тяжелых металлов в воздушно-сухой гуминовой кислоте повышалось более чем на 29%. Все указанные величины определялись в лабораторных условиях; в природных почвенных системах эти пропорции могут оказаться заметно меньше. В целом, однако, можно полагать, что в минеральных почвах более 50% общего содержания микроэлементов удерживается органическим веществом. Эта величина, впрочем, может сильно меняться [756].

Благодаря относительно плохой растворимости комплексов гуминовых кислот с тяжелыми металлами, особенно в кислой среде, эти комплексы можно рассматривать как органический запас тяжелых металлов в почве. Органическое вещество может действовать как важный регулятор подвижности микроэлементов в почвах. Однако в большинстве минеральных почв органическое вещество не превышает 2% общего веса почвы, поэтому оно не может быть наиболее важным контролирующим фактором в поведении микроэлементов в почвах.

Высокие содержания органического вещества в почве сложным образом влияют на поведение микроэлементов. Симптомы дефицита в растениях, произрастающих на осушенных верховых и низовых торфяниках (гистосолях), могут быть результатом сильного удержания Cu, Zn, Mo и Mn нерастворимыми гуминовыми кислотами [135]. Сильная фиксация Cu в почвах, богатых гумусом, - обычное явление; оно может приводить к высокому отношению Mo/Cu в кормах, которые становятся токсичными для крупного рогатого скота. Однако внесение органических веществ в почву повышает количество микроорганизмов, которые способны восстанавливать некоторые катионы, особенно Fe и Mn, и таким путем повышать их доступность. Повышение содержания органического вещества на загрязненных свинцом участках вызвано повышенной сохранностью гумуса, по-видимому, благодаря новообразованным Pb-органическим комплексам с гуминовыми и фульвокислотами, защищенным от действия микроорганизмов [903]. Однако есть также свидетельства, что комплексы Pb с низкомолекулярными гуминовыми веществами подвижны в почвенных растворах. С другой стороны, некоторые органические соединения, присутствующие в выделениях корневых систем и в гумусе, могут окислять и тем самым лишать подвижности в почве соединения одновалентной меди [81, 189].

Простые органические соединения, например некоторые аминокислоты, оксикислоты, а также фосфорсодержащие кислоты,

присутствующие в почвах в естественном состоянии, являются активными хелатообразующими агентами для микроэлементов. Образование хелатов катионов - важный фактор почвообразовательных процессов. Оно имеет значение и для поступления питательных веществ в корни растений. Растворимость комплексов металлов зависит от силы связи и от подвижности образующегося

комплекса, которая определяется главным образом размером участвующих органических функциональных групп. Сильное связывание металла с низкомолекулярным органическим веществом будет заметно повышать его подвижность в почве (рис. 9). Известно, что органические кислоты листового опада активно мобилизуют тяжелые металлы в почвах. Экстракт из сосновых иголок растворяет металлы лучше, чем экстракт из дубовых листьев. Впрочем, в обоих случаях Cu и Zn легче образуют комплексы, чем Co, Ni и Cd [87, 374]. Несмотря на высокую подвижность тяжелых металлов, лесная подстилка, как установлено рядом авторов [602, 603, 692, 823], является важным поглотителем загрязнений- тяжелых металлов и радионуклидов. Способность простых органических кислот переводить тяжелые металлы в раствор, по-видимому, имеет важное значение для их круговорота. Рассчитано, что каждый грамм аминокислот, присутствующих в осадках, может мобилизовать 4-440 мг разных металлов, причем в наибольшей степени они мобилизуют Ni и Co, а в наименьшей - Mn [642].

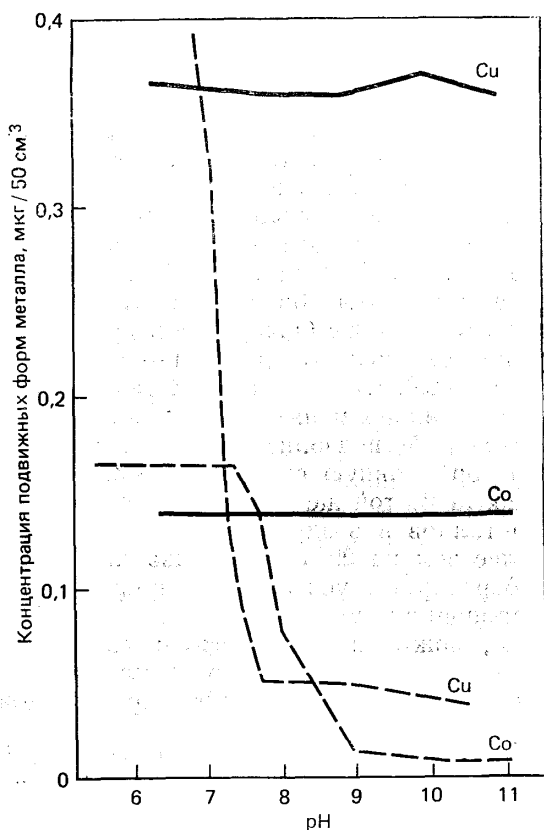


РИС. 9. Влияние pH на растворимость Co и Cu, мобилизующихся при аэробном разложении люцерны [81].

Сплошные линии - комплексы металлов; штриховые линии - контрольные растворы CuCl_2 и CoCl_2 соответственно.

Некоторые хелатообразователи сейчас используются для экстракции при диагностике доступности питательных микрокомпонентов в почвах (см. [571, 531, 477]). Из их числа обычно используются этилендиаминтетрауксусная кислота (ЭДТА, трилон Б) и диэтилен-триаминпентауксусная кислота (ДТПА) (рис. 10). Хотя при сравнении величин, полученных с обоими экстрагентами, и данных о поглощении растениями результаты различаются, эти вещества используются во многих методах тестирования. Для ряда микрокомпонентов, таких, как Cu, Zn, Mn и Fe, с помощью этих методов уже определены критические уровни содержаний. Почвенные тесты с ДТПА были применены и для оценки загрязнения почв тяжелыми металлами [143]. Растворимые хелаты некоторых микроэлементов-металлов, главным образом Mn и Zn (т. е. Mn-ЭДТА, Na_2Zn -ЭДТА), эффективны так же, как удобрения.

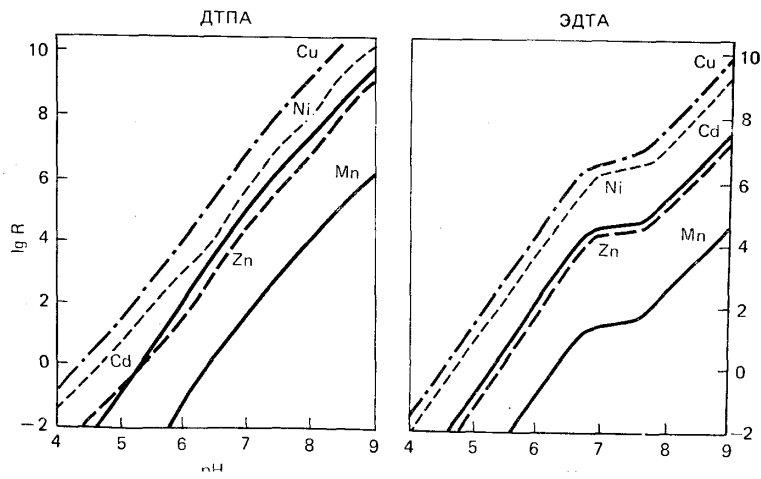


РИС. 10. Влияние рН на способность ДТПА и ЭДТА образовывать хелаты металлов [571]. R - отношение [хелат металла]/ Me^{2+} .

Введение

Метаболизм микроэлементов в растениях изучается весьма интенсивно, и основные сведения по многим разделам этой проблемы можно найти в монографиях по физиологии и питанию растений. Характерные черты поведения и роль любого микроэлемента в метаболических процессах в растении могут быть изложены на основе описания нескольких главных процессов и явлений:

- 1) потребление (поглощение) и перенос в растении;
- 2) энзиматические процессы;
- 3) концентрации и формы нахождения;
- 4) дефицитность и токсичность;
- 5) конкуренция и взаимодействие ионов.

Эти процессы относительно хорошо изучены для ряда микроэлементов - компонентов питания, но для многих других микроэлементов они нуждаются в дальнейшем изучении. Реакции растений на химические стрессы, вызванные недостатком или избытком микроэлементов, нельзя рассматривать как определенные раз и навсегда, потому что у растений в ходе эволюции и в течение жизни индивида (онтогенез и филогенез) вырабатываются механизмы, приводящие к адаптации и нечувствительности к изменению и нарушению химического баланса в окружающей среде. Поэтому реакции растений на микроэлементы в почве и окружающем воздухе должны всегда исследоваться для конкретной системы почва - растение.

Химический состав растений отражает в целом элементный состав среды роста. Однако степень проявления этой связи чрезвычайно изменчива и зависит от многих разнородных факторов. Обычные концентрации микроэлементов в растениях, произрастающих на различных, но не загрязненных почвах, обнаруживают весьма широкие вариации.

Поглощение

Главный источник микроэлементов для растений - это их питательная среда, т. е. питательные растворы или почвы. Связь микроэлементов с компонентами почвы - один из наиболее важных факторов, определяющих их биологическую доступность. В целом растения легко поглощают формы микроэлементов, растворенные в почвенных растворах, как ионные, так и хелаты и комплексы. О поглощении микроэлементов из растворов приведено много данных [548, 489, 531]. Основные его черты можно суммировать следующим образом:

- 1) Поглощение обычно происходит при очень низких содержаниях в растворах.
- 2) Поглощение сильно зависит от концентрации в растворе, особенно при низком ее уровне.
- 3) Скорость его сильно зависит от концентрации H^+ и других ионов.
- 4) Интенсивность меняется в зависимости от вида растений и стадии развития.
- 5) Процессы поглощения чувствительны к таким свойствам почвенной среды, как температура, аэрация, окислительно-восстановительный потенциал.
- 6) Поглощение может быть избирательным по отношению к определенным ионам.
- 7) Накопление некоторых ионов может происходить в направлении, противоположном градиенту их концентраций в почве.
- 8) В круговороте элемента между корнями и внешней средой важную роль играет микориза.

Подобного рода генерализованные схемы процессов, действующих при поглощении микроэлементов растением, обычно бывают в полной мере справедливы для одного или нескольких элементов, но чаще они представляют собой некую аппроксимацию процессов, действующих в природной системе растение - почва. Главный путь поступления микроэлементов в растение - это абсорбция корнями, однако отмечена способность и других тканей легко поглощать некоторые питательные компоненты.

Поглощение корнями. Поглощение микроэлементов корнями может быть пассивным (неметаболическим) и активным (метаболическим). Для ряда элементов в литературе, посвященной определению способа поглощения, имеются противоречия. Несмотря на это, в любом случае скорость

поглощения микроэлементов будет положительно коррелироваться с их доступным запасом, контактирующим с корневой системой.

Пассивное поглощение происходит путем диффузии ионов из внешнего раствора в эндодерму корней. При активном поглощении необходимы затраты энергии метаболических процессов, и оно направлено против химических градиентов. Ряд данных подтверждает предположение, что при обычных концентрациях в почвенном растворе поглощение микроэлементов корнями растений контролируется метаболическими процессами внутри самих корней [489, 548, 788].

Есть много свидетельств тому, что корневая система растений проявляет большую активность в переводе микроэлементов, связанных с различными компонентами почвы, в подвижное состояние. Наиболее доступны растениям те микроэлементы, которые адсорбированы на глинистых минералах (в особенности на монтмориллоните и иллите), тогда как фиксированные на оксидах и связанные микроорганизмами оказываются менее доступными. Обнаруживаемое в ряде случаев падение концентрации микроэлементов в растворе вблизи поверхности корней отражает более высокую скорость поглощения корнями по сравнению с их диффузионным и конвективным переносом в почве [531, 638]. В поглощении микроэлементов корнями участвует несколько процессов:

- 1) катионный обмен с корневой системой;
- 2) перенос внутри клеток хелатообразующими веществами или другими носителями;
- 3) действие ризосферы.

Ионы и другие вещества, выделяемые корнями в окружающую среду, оказывают влияние на поглощение последними компонентов питания. Видимо, эти процессы имеют большое значение для состояния окисления катионов. Особенно важную роль в доступности некоторых микроэлементов могут играть изменения pH окружающей корня среды [241].

Чейни и др. [128] полагают, что стадия восстановления - необходимое условие поглощения Fe корнями. Восстановления других металлов, например Mn, Cu, Sn или Hg, на стадии поглощения, по-видимому, отчетливо не наблюдалось. С другой стороны, у корней риса обнаружен специфический механизм поглощения Si и Se в форме оксидов [395].

Способность различных растений поглощать микроэлементы весьма изменчива. Однако при рассмотрении в целом способность к биоаккумуляции микроэлементов обнаруживает некоторые общие тенденции. Такие элементы, как Cd, B, Br, Cs, Rb, поглощаются чрезвычайно легко, тогда как Ba, Ti, Zr, Sc, Bi, Ga, а до некоторой степени Fe и Se лишь слабо доступны растениям (рис. 11). Впрочем, для частных систем почва - растение могут быть заметные отклонения от этой тенденции.

Грибы - это нефотосинтезирующие растения, обладающие существенно иным механизмом питания; они имеют специфическое сродство к некоторым микроэлементам. Грибы могут накапливать Hg, а также Cd, Se, Cu, Zn и другие элементы до высоких концентраций (рис. 11).

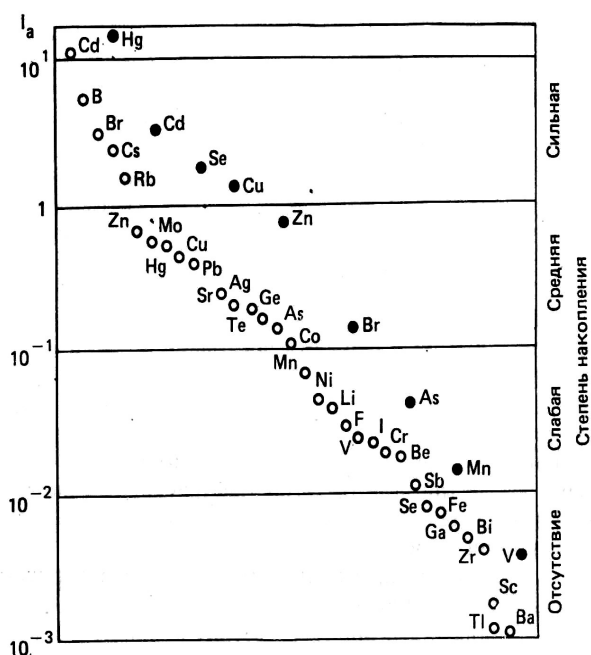


РИС. 11. Биоаккумуляция микроэлементов растениями относительно почвы. Индекс аккумуляции I_a рассчитывался как отношение содержаний микроэлементов в растении к их концентрациям в почве. Расчеты основаны на данных по разнообразным растениям и почвам. Значения для грибов - по данным Берна и Равника [117].

Светлые кружки - зеленые растения;
темные кружки - грибы.

Поглощение листьями. Биодоступность микроэлементов, поступающих из воздушных источников через листья (фолиарное поглощение), может оказывать значительное

воздействии на заражение растений. Это имеет и практическое значение при некорневой подкормке, особенно такими элементами, как Fe, Mn, Zn и Cu. Фолиарное поглощение радионуклидов, попадающих в атмосферу при испытаниях ядерного оружия и работе предприятий атомной энергетики, вызывает сейчас особенно большую тревогу.

Считается, что фолиарное поглощение состоит из двух фаз - неметаболического проникновения через кутикулу, которое в целом рассматривается как главный путь поступления, и метаболических процессов, которыми объясняется накопление элементов, противоположное действию градиентов концентрации. Вторая группа процессов ответственна за перенос ионов через плазматические мембраны и в протоплазму клеток.

Микроэлементы, поглощенные листьями, могут переноситься в другие растительные ткани, включая и корни, где избыточное количество некоторых элементов может быть запасено. Скорость движения микроэлементов в тканях сильно изменяется в зависимости от органа растения, его возраста и природы элемента. Приведенные на рис. 12 результаты показывают, что Cd, Zn и Pb, поглощенные надземной массой растений (подопытное растение - костёр), по-видимому, не могут быстро перемещаться к корням, тогда как Cu очень подвижна.

Таблица 23. Вариации содержаний микроэлементов в соснах (мг/кг сухой массы) [186]

Часть дерева	Al	B	Co	Cr	Cu	Fe	Mn	Ni	Pb	Ti	V
Хвоя											
однолетняя	400	18,0	0,9	4,8	4,2	150	430	6,0	0,2	15	0,6
более старая	200	24,0	0,8	4,0	2,5	370	740	2,1	0,5	30	1,2
Ветви	400	6,0	0,6	1,6	3,0	650	430	1,1	0,6	25	1,8
Сучья	120	4,5	0,2	0,8	1,2	78	185	0,3	0,1	6	0,8
Кора	230	4,5	0,4	1,0	2,0	100	123	0,4	0,3	15	2,8
Древесина	7	0,9	0,1	0,3	0,6	5	61	0,3	0,1	1	0,2
Корни											
диаметром 1 мм	143	6,5	0,1	0,9	3,5	717	134	1,1	0,3	46	0,6
диаметром 5 мм	82	3,2	0,7	0,6	1,2	46	50	0,4	0,1	6	0,5

Примечание. Образцы взяты в сосновом лесу на древних аллювиальных песках на Украине (СССР).

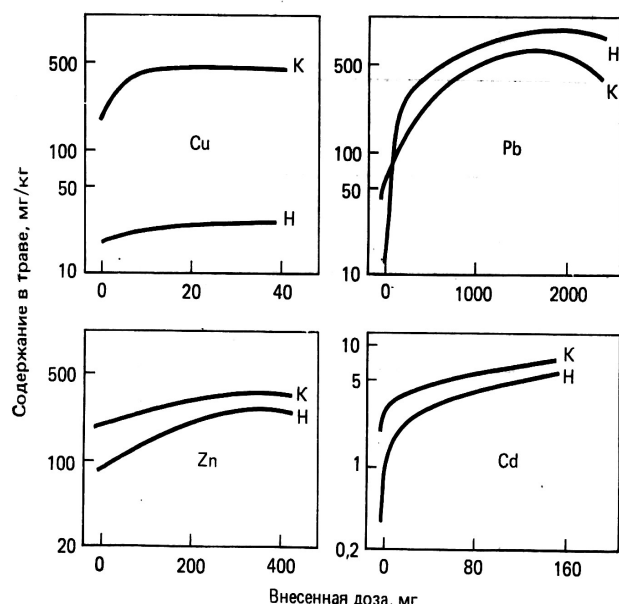


РИС. 12. Распределение тяжелых металлов, поступающих из атмосферных источников, между наземной массой растения (H) и корнями (K). Данные для костра (*Bromus sp.*) [376].

Часть микроэлементов, захваченная листьями, может быть вымыта дождевой водой. Различия в эффективности вымывания разных микроэлементов могут быть сопоставлены с их функциями или метаболическими связями. Например, легко происходящее удаление Pb при смывании заставляет предполагать, что этот элемент присутствует в основном в виде осадка на поверхности листьев. Напротив, малая доля Cu, Zn и Cd, которая может быть смыта, указывает на значительное проникновение этих металлов в листья [482, 374]. О существенном поглощении внесенных через

листву Zn, Fe, Cd и Hg сообщается и Робертсом [657]. Вымывание элементов из листьев кислотными дождями может включать катионообменные процессы, в которых H^+ -ион дождевой воды замещает микрокатионы, удерживавшиеся в связанном положении на кутикуле листьев [885].

Перемещение

Перенос ионов в тканях и органах растений включает несколько процессов:

- 1) движение в ксилеме;
- 2) движение в флоэме;
- 3) хранение, накопление и переход в неподвижное состояние.

Хелатообразующие лиганды наиболее важны для переноса катионов в растениях. Однако на подвижность металлов в растительных тканях влияют и многие другие факторы: pH, окислительно-восстановительные условия, конкуренция между катионами, гидролиз, полимеризация, образование нерастворимых солей (например, фосфатов, оксалатов и др.).

Тиффином [788] приведен детальный обзор механизмов, участвующих в переносе питательных микрокомпонентов в растениях. В целом далекий перенос микроэлементов в высших растениях зависит от деятельности сосудистых тканей (ксилемы и флоэмы) и частично связан с интенсивностью транспирации. Химические формы микроэлементов в выделениях флоэмы различны для разных элементов. Сообщается, например, что Zn почти целиком связан с органическими веществами, тогда как Mn связан в комплексы только отчасти [822].

Характер распределения и накопления микроэлементов заметно варьирует для разных элементов, видов растений и сезонов роста. Как сообщили Шеффер и др. [688a], в фазе интенсивного роста ярового ячменя содержания Fe и Mn относительно низкие, а Cu и Zn - очень высокие. В то время как первые два элемента накапливаются главным образом в старых листьях и листовых влагалищах, Cu и Zn распределены, по-видимому, более однородно по всему растению. Дифференцированное распределение микроэлементов между различными частями сосны хорошо видно из табл. 23. Накопление и иммобилизация микроэлементов в корнях - относительно обычное явление, особенно при достаточном их поступлении.

Биологическая доступность

Рис. 13 иллюстрирует линейный отклик поглощения микроэлементов многими видами растений на возрастание их концентраций в питательных и почвенных растворах. Этот отклик подтверждает вывод о том, что наиболее достоверные методы установления доступности микроэлементов в почвах - это методы, основанные на концентрациях элементов в почвенных растворах, а не на определении запаса растворимых и/или способных к обмену микроэлементов.

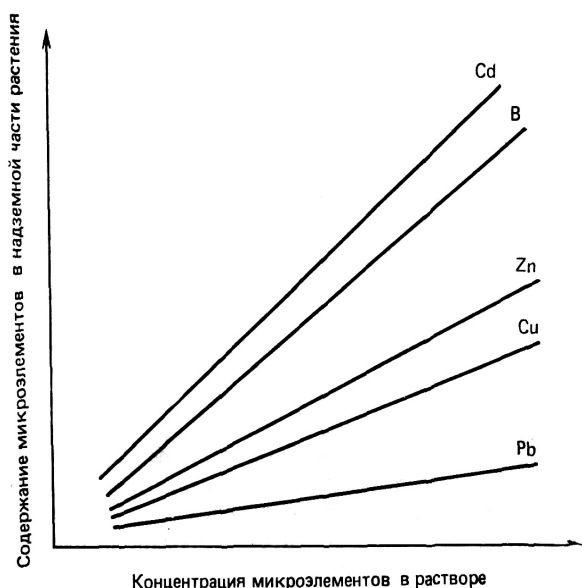


РИС. 13. Поглощение микроэлементов растениями в зависимости от их концентрации в питательных растворах.

Из различных методик почвенных тестов, предлагавшихся многими авторами, чаще всего используются те, которые основаны на применении специфических комплексообразователей или на кислотной экстракции исследуемого элемента. В поисках универсального экстрагирующего реагента

для оценки доступности микрокомпонентов питания при почвенных тестах было выполнено множество работ. Рядом авторов [151, 847] приведены прекрасные обзоры химических тестов для определения водорастворимых, кислоторастворимых, способных к обмену комплексных или хелатных форм микроэлементов в почвах. Интерпретация результатов почвенных тестов - нелегкая проблема; они могут давать достоверную информацию только для конкретных систем почва - растение. Подобные методы, тем не менее, широко применяются с разной степенью успеха в агротехнической практике.

При определении биологической доступности микроэлементов очень важны специфические свойства растений. Они довольно сильно варьируют в зависимости от условий почвы и состояния растений. Способность разных видов растений поглощать некоторые микроэлементы из одной и той же почвенной среды иллюстрируется табл. 24. Из приведенных данных следует, что для получения эффективной оценки запаса биологически доступных микроэлементов нужно совместно применять методики, основанные на почвенных тестах и на данных анализа растений.

Таблица 24. Вариации содержаний микроэлементов в различных видах растений, произрастающих в одном и том же месте, в одной и той же лесной экосистеме^a
(мг/кг сухой массы)

Виды растений	B	Cd	Cu	Fe	Mn	Pb	Zn	Cr	Ni
Полевица <i>Agrostis alba</i>	3,4	0,6	4,2	80	740	1,2	59	1,0	1,8
Клевер <i>Trifolium pratense</i>	9,0	0,7	6,0	115	136	2,8	99	1,0	2,2
Подорожник <i>Plantago major</i>	7,0	1,9	9,8	135	100	2,4	97	1,4	3,0
Мхи <i>Polytrichum juniperinum</i>	3,4	0,8	9,2	800	176	22,4	69	2,0	2,0
<i>Entodon schreberi</i>	3,2	0,7	10,3	425	180	13,0	77	2,8	1,6
Лишайники <i>Parmelia physodes</i>	2,4	0,4	5,0	1100	62	17,0	78	3,2	4,8
<i>Lobaria pulmonaria</i>	2,4	0,5	7,5	1450	66	28,0	74	3,2	2,4
Съедобные грибы <i>Cantharellus cibarius</i>	4,0	1,0	24,5	49	19	1,2	150	0,4	2,2
<i>Leccinum scabra</i>	0,8	2,7	18,0	44	6	<0,1	125	0,4	1,8
Несъедобные грибы <i>Tylopilus felleus</i>	3,5	1,6	35,0	50	14	0,4	180	0,4	1,2
<i>Russula veternosa</i>	6,4	1,0	32,0	28	18	1,0	175	0,4	1,0

^a Сосново-березовый лес на легкой песчанистой почве около Варшавы (Польша).

Чтобы получить сравнимые результаты, которые можно было бы классифицировать по категориям «дефицит», «достаточность» и «избыток» (или «токсичность для растений»), методики взятия образцов для каждого поля, каждой культуры и специфических частей растения в одной и той же стадии развития должны быть стандартизованы. Существующие почвенные и растительные тесты неудовлетворительно предсказывают дефицит микроэлементов для сельскохозяйственных культур, что может вызвать ошибки при внесении микроудобрений.

Интервалы концентраций микроэлементов в зрелых тканях листьев и их классификация, приведенные в табл. 25, носят весьма общий и приближенный характер и могут сильно меняться для частных систем почва - растение. Нужно отметить, что интервалы необходимых растениям концентраций микроэлементов часто близки к таким содержаниям, которые уже оказывают вредное действие на метаболизм растений. Поэтому не вполне ясно, как можно точно провести границу между достаточными и избыточными количествами микроэлементов в растениях.

Таблица 25. Примерная концентрация микроэлементов в зрелых тканях листьев по обобщенным данным для многих видов (мг/кг сухой массы) [66, 171, 279, 322, 369, 381, 395, 531]

Элемент	Дефицит или меньше, чем установленные необходимые количества элемента	Достаточная или нормальная	Избыточная, или токсичная
Ag	-	0,5	5-10
As	-	1-1,7	5-20
B	5-30	10-200	50-200
Ba	-	-	500
Be	-	<1-7	10-50
Cd	-	0,05-0,2	5-30
Co	-	0,02-1	15-50
Cr	-	0,1-0,5	5-30
Cu	2-5	5-30	20-100
F	-	5-30	50-500
Hg	-	-	1-3
Li	-	3	5-50
Mn	15-25	20-300	300-500
Mo	0,1-0,3	0,2-1	10-50
Ni	-	0,1-5	10-100
Pb	-	5-10	30-300
Se	-	0,01-2	5-30
Sn	-	-	60
Sb	-	7-50	150
Ti	-	-	50-200
Tl	-	-	20
V	-	0,2-1,5	5-10
Zn	10-20	27-150	100-400
Zr	-	-	15

Примечание. Значения для очень чувствительных или очень толерантных видов растений не учитывались.

Жизненно важные микроэлементы, их дефицит и избыток

Понимание важности некоторых микроэлементов для нормального роста и развития растений сложилось только в этом столетии. В настоящее время лишь для десятка микроэлементов известно, что они жизненно необходимы всем растениям, и еще для нескольких доказано, что они необходимы небольшому числу видов. Для остальных элементов известно, что они оказывают стимулирующее действие на рост растений, но их функции пока не установлены (табл. 26). Характерная особенность физиологии этих элементов состоит в том, что, если: даже многие из них и необходимы для роста растений, при высоких концентрациях они могут оказывать токсичное действие на клетки. Гипотетические схемы реакций растений на возрастающие концентрации необходимых и не имеющих жизненно важного значения микроэлементов приведены на рис. 14 и 15.

Микроэлементы, жизненно важные для растений, - это такие, которые не могут быть заменены другими элементами в их специфической биохимической роли и которые имеют прямое влияние на организм, т. е. без них он не может ни расти, ни завершить некоторые метаболические циклы. Есть элементы, для доказательства необходимости которых нужны дополнительные данные; обычно это элементы, требующиеся, по-видимому, в малых количествах (на уровне мкг/кг или нг/кг) или жизненно необходимые только для определенных групп или отдельных видов растений.

Боуэн [94], основываясь на современном состоянии знаний, расклассифицировал функции и формы элементов в организмах и разделил присутствующие в растениях микроэлементы на следующие группы:

1. Входящие в несущий скелет - Si, Fe, редко Ba и Sr.
2. Связанные в разнообразные мелкие молекулы, в том числе антибиотики и порфирины - As, B, Br, Cu, Co, F, Fe, Hg, I, Se, Si и V.
3. Связанные с большими молекулами, главным образом с протеинами, в том числе энзимы,

- обладающие каталитическими свойствами - Co, Cr (?), Cu, Fe, Mn, Mo, Se, Ni (?) и Zn.
4. Фиксированные в больших молекулах, включая накопление, перенос или неизвестные функции - Cd, Co, Cu, Fe, Hg, I, Mn, Ni, Se и Zn.
 5. Связанные с органеллами (например, митохондриями, хлоропластами, некоторыми энзиматическими системами) - Cu, Fe, Mn, Mo, Zn.

Таблица 26. Формы нахождения и главные функции микроэлементов, жизненно важных для растений [94, 142, 349, 531, 614, 859]

Элемент	В какие компоненты входит	В каких процессах участвует
Al ^a	-	Контролирует коллоидные свойства в клетке, вероятно, активирует некоторые дегидрогеназы и оксидазы
As ^a	Фосфолипиды (у водорослей)	Метаболизм углеводов в водорослях и грибах
B	Фосфоглюконаты	Метаболизм и перенос углеводов, синтез флавоноидов, синтез нуклеиновых кислот, утилизация фосфата, образование полифенолов
Bг ^a	Бромфенолы (у водорослей)	-
Co	Кофермент кобамид	Симбиотическая фиксация азота (возможно также у не клубеньковых растений), стимулирование окислительно-восстановительных реакций при синтезе хлорофилла и протеинов (?)
Cu	Разнообразные оксидазы, пластоцианины и ценилоплазмиды	Окисление, фотосинтез, метаболизм протеинов и углеводов, возможно, участвует в симбиотической фиксации азота и окислительно-восстановительных реакциях
F ^a	Фторацетат (у некоторых видов)	Конверсия цитрата
Fe	Гемопротеины и другие Fe-протеины, дегидрогеназы, ферредоксины	Фотосинтез, фиксация азота, окислительно-восстановительные реакции
I ^a	Тирозин и его производные (у покрытосемянных и водорослей)	-
Li ^a	-	Метаболизм в галофитах
Mn	Многие энзиматические системы	Фотопродукция кислорода в хлоропластах и косвенно в восстановлении NO ₃ ⁻
Mo	Нитрат-редуктаза, нитрогеназа, оксидазы и молибдоферредоксин	Фиксация N ₂ , восстановление NO ₃ ⁻ , окислительно-восстановительные реакции
Ni ^a	Энзим уреазы (в ростках <i>Canavalia</i>)	Возможно, в реакциях с участием гидрогеназы и в перемещении N
Rb ^a	-	Функции, аналогичные калию, у некоторых растений
Se ^a	Глицин-редуктаза (в клетках <i>Clostridium</i>).	
Si	Компоненты несущего скелета	-
Sr ^a	-	Функции, аналогичные Ca, у некоторых растений
Ti ^a	-	Возможно, в фотосинтезе и фиксации N ₂
V ^a	Порфирины, гемопротеины	Метаболизм липидов, фотосинтез (в зеленых водорослях) и, возможно, в фиксации N ₂
Zn	Ангидразы, дегидрогеназы, протеиназы и пептидазы	Метаболизм углеводов и белков

^a Элементы, жизненная необходимость которых требует подтверждения, либо известна только для ряда групп или видов.

Таким образом, по имеющимся в литературе данным микроэлементы участвуют в ключевых

метаболических событиях, таких, как дыхание, фотосинтез, фиксация и ассимиляция некоторых главных питательных веществ (например, N, S). Микроэлементы - металлы переходной группы периодической системы активируют энзимы или входят в металлоэнзимы в системы переноса электронов (Cu, Fe, Mn, Zn), а также катализируют изменения валентности в веществах субстрата (Cu, Co, Fe, Mo). Есть сообщения о том, что некоторые микроэлементы (Al, Cu, Co, Mo, Mn, Zn) выполняют, видимо, специфические функции в защитных механизмах у морозостойких и засухоустойчивых разновидностей растений [511, 718].

Потребность растений в целом, а также отдельных их видов в определенных микрокомпонентах питания прекрасно показана Хьюиттом [317] и Чапманом [131]. Если поступление какого-либо необходимого микроэлемента недостаточно, рост растения отклоняется от нормы или прекращается и дальнейшее развитие растения, в особенности его метаболические циклы, нарушаются. Хотя симптомы недостаточности нельзя свести воедино, они: могут быть весьма характерны для конкретных элементов. Бергманн и Чумаков [66] приводят обширные сведения о симптомах недостаточности (а также о некоторых симптомах токсичности) у культурных растений. Описания симптомов недостаточности, сведенные в табл. 27, показывают, что наиболее частый симптом - это хлороз. Визуально обнаруживаемые симптомы очень важны для диагностики недостаточности. Однако нарушения метаболических процессов и происходящие вследствие этого потери в продукции биомассы могут наступать прежде, чем симптомы недостаточности станут заметны. Для разработки лучших методов диагностики рядом авторов [672, 639, 258] были предложены биохимические индикаторы. Они основаны на энзиматических пробах, являющихся чувствительным тестом на скрытую недостаточность данного питательного микрокомпонента. Активность некоторых энзимов коррелирует в основном с уровнем содержания Cu, Fe и Mo в тканях растения. Однако практическое использование энзиматических проб весьма ограничено из-за большой изменчивости энзиматической активности и технических трудностей ее определения.

Наиболее широко используемые тесты - это анализы почв и растений. Более точный диагноз критических содержаний некоторых микроэлементов в тканях растений мог бы быть получен при изменении отношений антагонистических элементов, как это показано на примере отношения Fe/Zn в маисе [560].

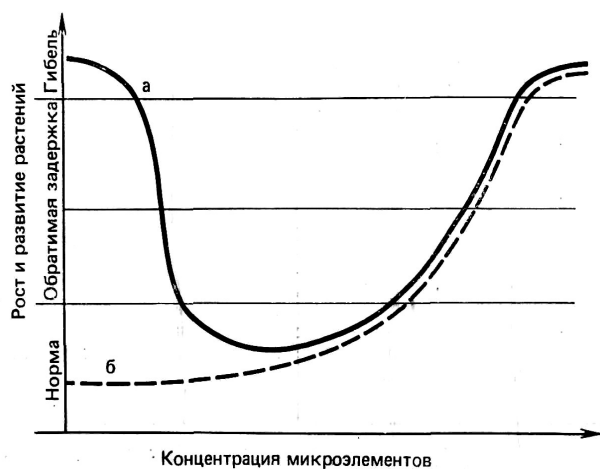


РИС. 14. Отклик растений на стрессы, вызванные дефицитом или токсичностью микроэлементов,
а - жизненно необходимые микроэлементы;
б - микроэлементы, не имеющие жизненно важного значения.

Неподвижные формы микроэлементов, сконцентрированные в старых листьях или в растении в целом, в отличие от подвижных форм питательных микрокомпонентов могут ввести в заблуждение при попытке оценить состояние питания растений.

Тем не менее, анализы растительных тканей можно успешно использовать для определения дефицита элементов, если они сравниваются с содержаниями в нормальных тканях генотипов или видов растений, в тех же органах и на той же стадии развития. По вопросам диагностики дефицита микроэлементов и его коррекции с помощью тех или иных микроудобрений в разных странах опубликована обширная литература. Последний обзор текущей информации о микрокомпонентах был опубликован Менгелем и Керкби [531], он свидетельствует о необходимости применения микроудобрений для ряда сельскохозяйственных культур. Следует, однако, отметить, что внесение определенных микроудобрений эффективно только в том случае, если содержание элемента в почве или его доступность достаточно низкие.

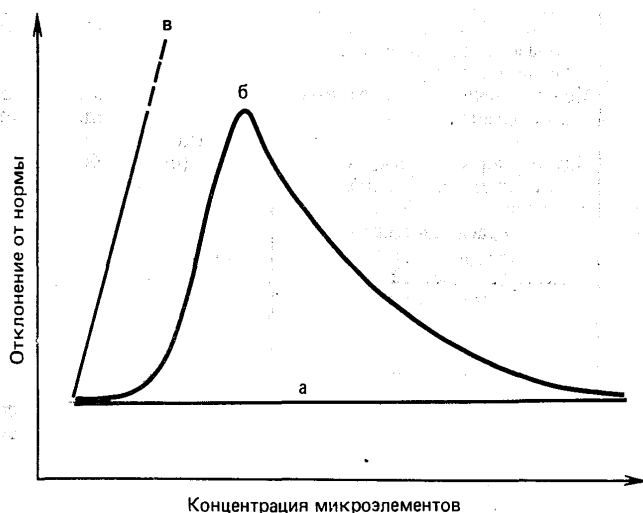


РИС. 15. Пластичность растений при адаптации к воздействию химических стрессов,
 а - отсутствие изменений у толерантных видов;
 б - развитие нечувствительности в ходе приспособления;
 в - реакция нетолерантных видов; ведущая к гибели организмов из-за невозможности выздоровления.

Таблица 27. Симптомы недостаточности микрокомпонентов питания у некоторых сельскохозяйственных культур [66, 114, 531, 718]

Элемент	Симптомы	Культуры, чувствительные к недостаточности элемента
B	Хлороз и покоричневение молодых листьев, погибшие верхушечные почки, нарушение развития цветков, поражение сердцевин растений и корней, мультипликация деления клеток	Бобовые, капуста и близкие виды, свекла, сельдерей, виноград, фруктовые деревья (яблони и груши)
Cu	Вилт, меланизм, белые скрученные макушки, ослабление образования метелок, нарушение одревеснения	Злаки (овес), подсолнечник, шпинат, люцерна (альфаalfa)
Fe	Междужилковый хлороз молодых органов	Фруктовые деревья (цитрусы), виноград, некоторые кальцефобные виды
Mn	Пятна хлороза и некроз молодых листьев, ослабленный тургор	Злаки (овес), бобовые, фруктовые деревья (яблони, вишни, цитрусы)
Mo	Хлороз краев листьев, виптейл листьев и нарушение свертывания цветной капусты, «огненные» края и деформация листьев, вызванные избытком NO_3^- , разрушение зародышевых тканей	Капуста и близкие виды, бобовые
Zn	Междужилковый хлороз (в основном у однодольных), остановка роста, розетчатость листьев у деревьев, фиолетово-красные точки на листьях	Зерновые (кукуруза), бобовые, травы, хмель, лен, виноград, фруктовые деревья (цитрусы)

И дефицит, и токсичность микроэлементов для растений чаще всего являются результатом сложного взаимодействия ряда факторов, которые меняются в зависимости от специфических свойств среды. Однако многие наблюдения и эксперименты, проведенные на различных типах почв в разных странах, ясно показали, что генезис и свойства почв -

главные факторы, контролирующие появление дефицита микроэлементов. Данные, представленные в табл. 28, показывают главные соотношения между проявлением дефицита микроэлементов в растениях и свойствами почв. Наблюдающаяся недостаточность элементов обычно связана с крайне кислыми (светлыми песчанистыми) или щелочными (известковистыми) почвами, с неблагоприятным водным режимом и с избытком фосфатов, N и Ca, а также оксидов Fe и Mn.

Токсичность и толерантность

Метаболические нарушения в растениях вызываются не только недостатком микрокомпонентов питания, но и их избытком. В целом растения более устойчивы к повышенным, нежели к пониженным концентрациям элементов. К настоящему времени опубликовано большое число работ о вредном действии избытка микрокомпонентов, однако природа этих эффектов еще плохо изучена. Согласно обзорным работам [609, 241, 94], главные реакции, связанные с токсичным действием избытка элементов, следующие:

1. Изменение проницаемости клеточных мембран - Ag, Au, Br, Cd, Cu, F, Hg, I, Pb, UO₂.
2. Реакции тиольных групп с катионами - Ag, Hg, Pb.
3. Конкуренция с жизненно важными метаболитами - As, Sb, Se, Te, W, F.
4. Большое сродство к фосфатным группам и активным центрам в АДФ и АТФ - Al, Be, Sc, Y, Zr, лантаноиды и, вероятно, все тяжелые металлы.
5. Замещение жизненно важных ионов (главным образом макрокатионов) - Cs, Li, Rb, Se, Sr.
6. Захват в молекулах позиций, занимаемых жизненно важными функциональными группами, такими, как фосфат и нитрат - арсенат, фторид, борат, бромат, селенат, теллулат, вольфрамат.

Оценка токсичных концентраций и действия микроэлементов на растения очень сложна, потому что она зависит от такого множества факторов, что их нельзя сопоставить в единой линейной шкале. К числу наиболее важных факторов относятся пропорции, в которых ионы и их соединения присутствуют в растворе. Например, токсичность арсената и селената заметно понижается в присутствии избытка фосфата или сульфата, а металлоорганические соединения могут быть и гораздо более токсичными, чем катионы того же элемента, и гораздо менее токсичными. Нужно отметить также, что некоторые соединения, например кислородные анионы элементов, могут быть более ядовиты, нежели их простые катионы.

В литературе неоднократно приводились ряды микроэлементов по степени их токсичности для растений. Они различны для каждого типа экспериментов и каждого растения, но достаточно хорошо коррелируются со следующими факторами:

- 1) электроотрицательность двухвалентных ионов;
- 2) произведение растворимости сульфидов;
- 3) устойчивость хелатов;
- 4) биологическая доступность.

Несмотря на расхождения в опубликованных уровнях токсичности, можно констатировать, что наиболее ядовитыми как для высших растений, так и для ряда микроорганизмов являются Hg, Cu, Ni, Pb, Co, Cd и, вероятно, также Ag, Be и Sn.

Хотя растения быстро адаптируются к химическим стрессам, они все же могут быть весьма чувствительны к избытку определенного микроэлемента. Токсичные концентрации этих элементов в растительных тканях очень трудно установить. Приведенные в табл. 25 величины представляют собой весьма грубую аппроксимацию вероятных вредоносных количеств микроэлементов в растениях. Видимые симптомы токсичности меняются от вида к виду и даже для отдельных растений, но наиболее общие и неспецифические симптомы фитотоксичности - это хлорозные или бурые точки на листьях и их краях и коричневые, чахлые, кораллоподобные корни (табл. 29).

Общее свойство растений - толерантность - это способность сохранять жизнедеятельность в условиях избытка микроэлемента в окружающей среде, в основном в почве. Низшие растения - микроорганизмы, мхи, печеночники и лишайники обнаруживают особенно высокую степень адаптации к токсичным концентрациям некоторых микроэлементов. Вопросы участия микроорганизмов в круговороте микроэлементов-металлов и их устойчивость к высоким уровням содержания металлов всесторонне рассмотрены рядом авторов [898, 856, 344].

Таблица 28. Почвенные факторы, способствующие дефициту микрокомпонентов питания

Элемент	Типы почв ^а	Способствующие факторы				Критические пределы дефицита элемента в почве, мг/кг	Поражаемые культуры	Страны, где установлен дефицит элемента
		Значения рН	Органическое вещество	Водный режим	Другие факторы			
B	Подзолы, рендзины, глейсоли, нитосоли, ферральсоли	Кислые и нейтральные	Очень мало или очень много	Заливные почвы	Рыхлая структура, свободный CaCO ₃	0,1-0,3 (ГВ)	Свекла, бобовые, крестоцветные, виноград	Австралия, Египет, Франция, Польша, Тайвань, США, СССР
Co	Подзолы, гистосоли, рендзины, солонцы	Нейтральные, щелочные или сильнокислые	Много	Сильное увлажнение	Свободный CaCO ₃ , много Fe и Mn	0,02-0,30 (УК) ^Г	Бобовые	Австралия, Франция, ФРГ, Польша, Швеция, США, СССР
Cu	Гистосоли, подзолы, рендзины, солончаки и солонцы	•	Мало или много	Сильное увлажнение	Легко промываемые почвы, много N, P, Zn, свободный CaCO ₃	1-2 (АК, 0,5N) 0,8-3 (АК, 1N) 0,8-1 (ААЭД) 0,2 (АА)	Злаки, бобовые, цитрусы	Австралия, Египет, США, СССР и европейские страны
Fe	Рендзины, ферральсоли, солонцы, ареносоли, черноземы	Щелочные	Много при свободном CaCO ₃ или мало в кислых почвах	Плохой дренаж, предельное увлажнение	Свободный CaCO ₃ , много P, Mn и HCO ₃ ⁻	0,2-1,5 (ЭД) 2,5-4,5 (ДТ) <30-35 (ААЭД)	Цитрусы, груши, ананасы, помидоры	По всему миру, особенно в аридных и семиаридных областях
Mn	Подзолы, рендзины, гистосоли	Сильнокислые или щелочные	Много, например в щелочных торфах	Предельное увлажнение	свободный CaCO ₃ и много Mn	1-5 (ДТ) 20.100 (ГХ) 1.2 (АА) 14-70 (ФК)	Зерновые, бобовые, свекла, цитрусы	Австралия, Франция, США, СССР
Mo	Подзолы, декарцифицированные ферральсоли	Кислые и сильнокислые	"	Хороший дренаж	Много оксидов Fe и Al и много SO ₄ ²⁻	0,01-0,6 (ОА) ^Д <0,1 (ГВ)	Крестоцветные, тыквы, бобовые	Австралия Индия, США, СССР

Se	Тодзолы, гистосоли, ферральсоли	Кислые	Много	Заболоченность	Много оксидов Fe и много SO_4^{2-}	<0,04 (общ.) ^Г	-	Австралия, США, некоторые европейские страны
Zn	Тодзолы, рендзины, солонцы	Сильнокислые или щелочные	Мало		Свободный CaCO_3 , много N и P	1-8 (СК) 1,5-3 (ЭД) 0,4-1,5 (ДТ) 0,3-2 (АА)	Злаки, бобовые, цитрусы	Австралия, Франция, Индия, США, СССР

Примечания.

^a - Типы почв соответствуют приведенным в таблице 7.

^б - Буквы обозначают реагенты, использованные для экстракции растворимых форм элементов:

- АА - ацетат аммония;
- ОА - оксалат аммония;
- ААЭД - ацетат аммония + ЭДТА;
- УК - уксусная кислота, 2,5%;
- СК - 0,1 N соляная кислота;
- АК - 0,5 или 1 N азотная кислота;
- ФК - 0,1 N фосфорная кислота;
- ЭД - ЭДТА;
- ДТ - ДТПА;
- ГХ - восстановление гидрохиноном;
- ГВ - горячая вода;
- общ. - суммарное содержание.

^в - Критические пределы изменяются в зависимости от видов растений и типов почв.

^г - Отражается на животных.

^д - Сильно зависит от pH.

Хотя высшие растения менее устойчивы к повышенным концентрациям микроэлементов, известно, что они также могут накапливать эти металлы и развиваться на почвах, загрязненных большим количеством разнообразных микроэлементов. Многие исследователи [33, 609, 101, 886 и др.] пытались определить, что понимается под термином «толерантность» растений. Этот термин относится как к видам, произрастающим в областях с сильным загрязнением, так и к отдельным растениям, способным выживать при более высоких содержаниях токсичных элементов по сравнению с другими.

Таблица 29. Главные проявления токсичности микроэлементов у распространенных сельскохозяйственных культур [66, 241, 381, 395, 531, 731]

Элемент	Симптомы	Чувствительные культуры
Al	Общая задержка роста, темно-зеленые листья, пурпурная окраска стеблей, отмирание кончиков листьев, кораллоподобные и уродливые корневые системы	Злаки
As	Красно-бурые некротические точки на старых листьях, пожелтение или покоричневение корней, угнетение образования побегов	-
B	Хлороз краев и концов листьев, бурые точки на листьях, загнивание ростовых точек, скручивание и отмирание старых листьев	Злаки, картофель, помидоры, огурцы, подсолнечник, горчица
Cd	Бурые края листьев, хлороз, красноватые жилки и черешки, скрученные листья и бурые недоразвитые корни	Бобовые (бобы, фасоль), шпинат, редис, морковь, овес
Co	Междужилковый хлороз молодых листьев, как при Fe-индуцированном хлорозе; белые края и кончики листьев, уродливые кончики корней	-
Cr	Хлороз молодых листьев, затрудненный рост корней	-
Cu	Темно-зеленые листья, как при Fe-индуцированном хлорозе; толстые, короткие или похожие на колючую проволоку корни, угнетение образования побегов	Злаки и бобовые, шпинат, саженцы цитрусовых, гладиолусы
F	Некроз краев и концов листьев, хлорозные и красно-бурые точки на листьях	Гладиолусы, виноград, фруктовые деревья, ананасы
Fe	Темно-зеленая окраска листьев, замедленный рост надземных частей растений и корней, темно-коричневые до пурпурных листья на некоторых растениях (например, «бронзовая болезнь» риса)	Рис и табак
Hg	Некоторое торможение ростков и корней, хлороз листьев и бурые точки на них	Сахарная свекла, маис и розы
Mn	Хлороз и некротические поражения старых листьев, буровато-черные или красные некротические пятна, накопление частиц MnO_2 в клетках эпидермиса, засохшие кончики листьев, чахлые корни	Злаки, бобовые, картофель, капуста
Mo	Пожелтение или покоричневение листьев, угнетение роста корней, угнетение кущения	Злаки
Ni	Междужилковый хлороз молодых листьев, серо-зеленые листья и бурые, чахлые корни	Злаки
Pb	Темно-зеленые листья, скручивание старых листьев, чахлая листва, бурые короткие корни	-
Rb	Темно-зеленые листья, чахлая листва, увеличенное количество побегов	-
Se	Междужилковый хлороз или черные пятна при содержании Se около 4 мг/кг, полное почернение или пожелтение молодых листьев при более высоких содержаниях, розоватые пятна на корнях	-
Zn	Хлороз и некроз концов листьев, междужилковый хлороз молодых листьев, задержка роста растения в целом, поврежденные корни, похожие на колючую проволоку	Злаки, шпинат

Сопrotивляемость растений действию тяжелых металлов имеет особое значение. Практические задачи и интересы, касающиеся толерантных к металлам организмов, могут быть связаны со следующими проблемами:

- 1) микробиологическое происхождение месторождений руд металлов;
- 2) круговорот металлов в среде;
- 3) геоботанические методы поисков полезных ископаемых, т. е. использование толерантных и чувствительных растений для поиска природных рудных месторождений;
- 4) микробиологическая экстракция металлов из бедных руд;
- 5) выращивание растений на токсичных отходах;
- 6) микробиологическая очистка сточных вод;
- 7) развитие сопротивляемости микроорганизмов к металлсодержащим фунгицидам и пестицидам.

Развитие толерантности к металлам происходит довольно быстро и, как известно, имеет генетическую основу. Эволюционные изменения, вызванные тяжелыми металлами, обнаружены ныне у большого числа видов, произрастающих на обогащенных металлами почвах. Такие изменения отличают эти растения от популяций тех же видов, растущих на обычных почвах. Виды высших растений, обнаруживающие толерантность к микроэлементам, принадлежат обычно к следующим семействам: Сагуорhуllасеае, Cruciferae, Суperасеае, Gramineae, Leguminosae и Chenopodiaceae.

Наибольшие значения концентраций микроэлементов, обнаруженные в различных видах растений, приведены в табл. 30. Известно, что различные грибы способны накапливать высокие концентрации легкорастворимых и/или легколетучих элементов, таких, как Hg, Se, Cd, Cu и Zn. Верхний критический уровень содержания элемента равен наименьшей концентрации его в тканях, при которой возникают токсические эффекты. Макникол и Бекетт [944] провели обработку большого числа опубликованных данных с целью оценки критических уровней по 30 элементам, из числа которых наиболее широко охвачены Al, As, Cd, Cu, Li, Mn, Ni, Se, Zn. Полученные этими авторами значения верхних критических уровней содержания довольно близки к приведенным в табл. 25 в графе «Избыточные или токсичные» концентрации. Ими также отмечено, что эти значения для каждого элемента весьма непостоянны, что отражает, с одной стороны, влияние взаимодействия с другими элементами, а с другой - увеличение сопротивляемости растений к высоким содержаниям элементов в тканях.

Таблица 30. Наибольшее накопление некоторых металлов (% на массу золы), обнаруженное у различных видов растений [609, 613]

Элемент	Растение
	>10%
Ni	<i>Alyssum bertolonii</i>
Zn	<i>Thlaspi calaminare</i>
	1-3%
Cr	<i>Pimelea suteri</i> и <i>Leptospermum scoparium</i>
Co	<i>Crotalaria cobaltica</i>
Ni	<i>Alyssum bertolonii</i>
Se	<i>Astragalus racemosus</i>
Sr	<i>Arabis striata</i>
U	<i>Uncinia leptostachya</i> и <i>Coprosma arborea</i>
	0,1-1,0%
Cu	<i>Becium homblei</i>
Hg	<i>Betula papyrifera</i>
W	<i>Pinus sibiricus</i>
Zu	<i>Equisetutn arvensе</i>

Механизмы сопротивляемости растений действию микроэлементов были предметом многих детальных исследований, которые показали, что может наблюдаться как высокоспецифичная, так и групповая толерантность к металлам [33, 101, 728, 241, 149]. В указанных работах суммированы возможные механизмы, участвующие в создании толерантности к металлам. Авторы выделяют внешние факторы, такие, как низкая растворимость и низкая подвижность катионов в окружающей корню растений среде, а также антагонистическое действие ионов металлов. Истинная толерантность, однако, связана с внутренними факторами. Она не представляет собой некий единый механизм, а включает в себя несколько метаболических процессов:

- 1) селективное поглощение ионов;
- 2) пониженную проницаемость мембран или другие различия в их структуре и функциях;
- 3) иммобилизацию ионов в корнях, листьях и семенах;
- 4) удаление ионов из метаболических процессов путем отложения (образования запасов) в фиксированных и/или нерастворимых формах в различных органах и органеллах;
- 5) изменение характера метаболизма - усиление действия энзиматических систем, которые подвергаются ингибированию, возрастание содержания антагонистических метаболитов или восстановление метаболических цепей за счет пропуска ингибированной позиции;
- 6) адаптацию к замещению физиологического элемента токсичным в энзиме;
- 7) удаление ионов из растений при вымывании через листья, соковыделении, сбрасывании листьев и выделении через корни.

Некоторыми авторами [33, 149] приведены доказательства того, что толерантные растения могут стимулироваться в своем развитии повышенным количеством металлов, что свидетельствует об их физиологической потребности в избытке определенных металлов по сравнению с основными генотипами или видами растений. Однако в физиологии толерантности к металлам многие моменты еще не ясны. Устойчивость растений к повышенным содержаниям микроэлементов и их способность накапливать предельно высокие концентрации микроэлементов могут представлять большую опасность для здоровья людей, так как допускают проникновение загрязнений в пищевые цепи.

Взаимодействие

Сбалансированность химического состава живых организмов - основное условие их нормального роста и развития. Взаимодействие химических элементов имеет такое же значение для физиологии растений, как явления дефицита и токсичности. Взаимодействие между химическими элементами может быть антагонистическим или синергическим, и его несбалансированные реакции могут служить причиной химических стрессов у растений.

Антагонизм возникает, когда совместное физиологическое действие одного или более элементов меньше суммы действия элементов, взятых по отдельности, а синергизм - когда совместное действие больше. Такие взаимодействия можно связать со способностью одного элемента ингибировать или стимулировать поглощение других элементов растениями (рис. 16). Все эти реакции весьма переменчивы. Они могут происходить внутри клеток, на поверхности мембран, а также в среде, окружающей корни растений. Процессы взаимодействия контролируются многими факторами, и их механизмы еще плохо изучены, хотя некоторые данные все же имеются [241, 581, 840].

Взаимодействия между макро- и микроэлементами, сведенные в табл. 31, ясно показывают, что Са, Р и Mg - главные антагонистические элементы в отношении поглощения и метаболизма многих микроэлементов. Однако и для антагонистических пар элементов наблюдались иногда синергические эффекты, что связано, вероятно, со специфическими реакциями у отдельных генотипов или видов растений.

Антагонистические эффекты чаще всего реализуются двумя путями: макрокомпонент может ингибировать поглощение микроэлемента, или, наоборот, микроэлемент ингибирует поглощение макрокомпонента. Эти реакции наблюдаются особенно часто для фосфатов, но были обнаружены также для других макрокомпонентов питания, потребление и метаболическая активность которых ингибировались рядом микроэлементов [395, 463].

Для практического применения наиболее важно антагонистическое действие Са и Р на такие опасные для здоровья человека тяжелые металлы, как Be, Cd, Pb и Ni. Примечательно, что, хотя антагонистическое действие Р и Са на многие микрокатионы и микроанионы часто рассматривается в литературе, об антагонистическом воздействии Mg на микроэлементы имеются только случайные работы.

Взаимодействия между микроэлементами, наблюдающиеся в самих растениях, также показывают, насколько сложны эти процессы, так как они могут быть то антагонистическими, то синергическими. Иногда они проявляются в метаболизме более чем двух элементов (рис. 16). Наибольшее число антагонистических реакций наблюдалось для Fe, Mn, Cu, и Zn, которые, очевидно, являются ключевыми элементами в физиологии растений (табл. 26). Функции этих микроэлементов связаны с процессами поглощения и с энзиматическими реакциями. Среди остальных микроэлементов в антагонистических отношениях к этой четверке часто оказываются Cr, Mo и Se.

Синергическое взаимодействие между микроэлементами обычно не наблюдается. Синергизм Cd с такими микроэлементами, как Pb, Fe и Ni, может быть артефактом, возникающим вследствие

разрушения физиологических барьеров под действием стресса, вызванного избыточными концентрациями тяжелых металлов. Кроме того, некоторые реакции, происходящие в среде, окружающей корни, и влияющие на потребление микроэлементов корнями, по-видимому, не связаны непосредственно с метаболическими взаимодействиями, однако эти два типа реакций нелегко различить.

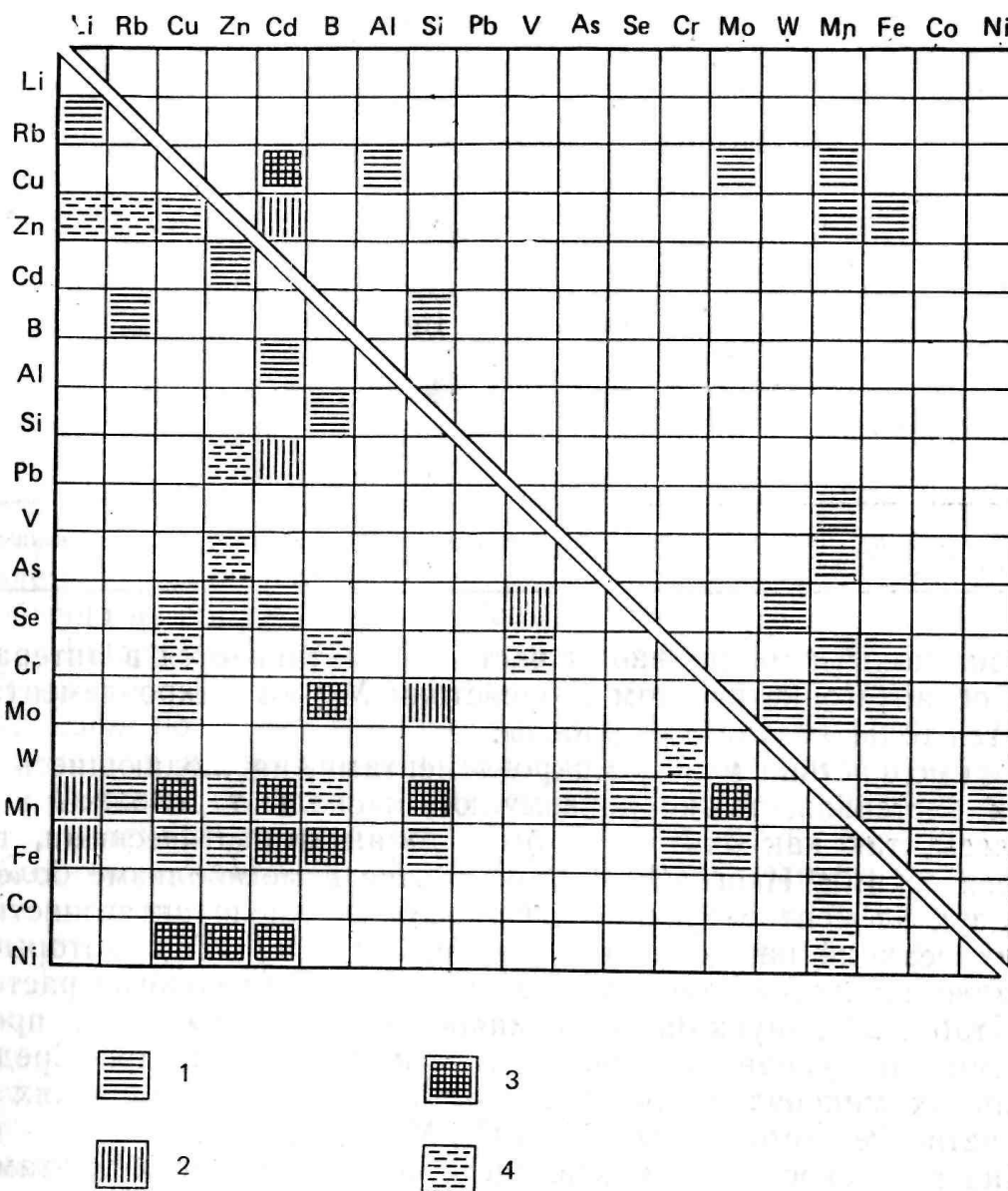


РИС. 16. Взаимодействие микроэлементов в самих растениях и в среде, окружающей корни растений. 1 - антагонизм; 2 - синергизм; 3 - антагонизм и/или синергизм; 4 - возможный антагонизм.

Таблица 31. Взаимодействие между макро- и микроэлементами в растениях [251, 381, 531, 554, 663]

Макро-элемент	Антагонизм с микроэлементами	Синергизм
Ca	Al, B, Ba, Be, Cd, Co, Cr, Cs, Cu, F, Fe, Li, Mn, Ni, Pb, Sr, Zn	Cu, Mn, Zn
Mg	Al, Be, Ba, Cr, Mn, F, Zn, Ni ^a , Co ^a , Cu ^a , Fe ^a	Al, Zn
P	Al, As, B, Be, Cd, Cr, Cu, F, Fe, Hg, Mo, Mn, Ni, Pb, Rb, Se, Si, Sr, Zn	Al, B, Cu, F, Fe, Mo, Mn, Zn
K	Al, B, Hg, Cd, Cr, F, Mo, Mn, Rb	-
S	As, Ba, Fe, Mo, Pb, Se	F ⁶ , Fe
N	B, F, Cu	B, Cu, Fe, Mo
Cl	Br, I	

^a Данные для микроорганизмов. ^б Совместное загрязнение вызывает существенные повреждения растений.

Глава 6 ЭЛЕМЕНТЫ I ГРУППЫ

Введение

Щелочные микроэлементы подгруппы 1а - это Li, Rb и Cs. Общее свойство атомов щелочных элементов - единственный электрон на внешнем энергетическом уровне, вследствие чего эти элементы легко вступают в химические реакции. По силе образуемой химической связи одновалентные катионы этих элементов выстраиваются в ряд $Cs^+ > Rb^+ > Li^+$. Эти катионы, обычно не образуют комплексных ионов.

Подгруппа 1б включает Cu и благородные металлы Ag и Au. В природе Cu в основном существует в виде двухвалентного катиона, но может также образовывать простой одновалентный катион и комплексные анионы. Этот металл проявляет многие необычные свойства, в том числе большое сродство к S, Se и Te, и играет очень важную роль в биохимических процессах. Химические свойства Ag в общих чертах похожи на свойства Cu, однако его роль в биохимии остается в значительной степени неясной. В химическом отношении Au сравнительно слабоактивно. Образуемые золотом простые катионы - одновалентный и трехвалентный - присутствуют обычно в очень низких концентрациях, поэтому биогеохимические свойства Au связаны главным образом с его комплексными ионами. Между поведением Cu, Ag и Au в геохимических процессах наблюдается устойчивая корреляция.

Литий

Почвы. Литий широко распространен в земной коре. Для него свойственно концентрирование в кислых магматических породах и осадочных алюмосиликатах (табл. 32). При выветривании Li сравнительно легко высвобождается из первичных минералов при окислении и в кислой среде и затем захватывается глинистыми минералами, в небольшой степени он фиксируется также в органическом веществе. Поэтому содержание Li в почвах контролируется больше условиями почвообразования, нежели его начальными содержаниями в материнских породах. Распределение Li в профиле почвы подчиняется общим тенденциям циркуляции почвенных растворов. Однако оно может быть и сильно неупорядоченным [864].

Таблица 32. Литий, рубидий, цезий, медь, серебро и золото в главных типах горных пород

Типы горных пород	Li, мг/кг	Rb, мг/кг	Cs, мг/кг	Cu, мг/кг	Ag, мкг/кг	Au, мкг/кг
<i>Магматические породы</i>						
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	0,5 - n,0	0,1 - 2	0, n	10 - 40	50 - 60	5
Основные (базальты, габбро)	6 - 20	20 - 45	0,5 - 1,5	60 - 120	100	0,5 - 3
Средние (диориты, сиениты)	20 - 28	100	0,6	15-80	50 - 70	3,2
Кислые (граниты, гнейсы)	25 - 40	150	2 - 5	10 - 30	40	1,2 - 1,8
Кислые эффузивные (риолиты, трахиты, дациты)	15 - 45	100 - 200	2	5 - 20	50	1,5
<i>Осадочные породы</i>						
Глинистые осадки	60	120 - 200	5 - 10	40 - 60	70	3-4
Сланцы	50 - 75	140 - 160	6 - 8	40	70 - 100	2,5 - 4
Песчаники	10 - 40	45	0,5 - 2	5 - 30	50 - 250	3-7
Известняки, доломиты	5 - 20	5 - 30	0,5 - 2	2 - 10	100 - 150	2 - 6

Примечание. Приведены наиболее часто встречающиеся в литературе значения (по данным многих источников).

Таблица 33. Содержание лития в поверхностном слое почв США (мг/кг сухой массы) [706]

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосоли на песчаниках	<5 - 50	16,5
Легкие суглинистые почвы	9 - 46	24,5
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	9 - 30	20,5
Глинистые и суглинистые почвы	10 - 64	23,5
Аллювиальные почвы	10 - 120	34,0
Почвы на гранитах и гнейсах	10 - 45	23,5
Почвы на вулканических породах	15 - 41	25,5
Почвы на известняках и известковых породах	6 - 88	26,5
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	10 - 30	18,0
Светлые почвы пустынь	9 - 69	25,0
Пылеватые почвы прерий	10 - 34	20,5
Черноземы и темные почвы прерий	8 - 40	22,5
Органические легкие почвы	<5 - 71	13,0
Лесные почвы	10 - 57	24,0
Разные типы почв	<5 - 100	28,0

Распространенность Li в поверхностном слое различных типов почв, как видно из табл. 33 и 34,

Таблица 34. Содержание лития в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	СССР	17 - 60	34	[92]
	Новая Зеландия	5 - 72	31	[864]
Лёссовые и пылеватые почвы	Новая Зеландия	-	95	[864]
	Новая Зеландия	1,4 - 130	45,5	[864]
Суглинистые и глинистые почвы	Новая Зеландия	1,4 - 130	45,5	[864]
Почвы на ледниковой морене	Дания	-	6,2	[801]
Флювисоли	Новая Зеландия	65 - 160	98	[864]
Глейсоли	Новая Зеландия	50 - 100	68	[864]
Рендзины	СССР	-	42	[7]
	Новая Зеландия	60 - 105	80	[864]
Каштановые и бурые почвы	СССР	31 - 48	37	[7, 92]
	Новая Зеландия	9 - 175	57,5	[864]
Ферральсоли	СССР	10 - 25	17	[92]
	СССР	23 - 53	42	[7, 92]
Солончаки и солонцы	Новая Зеландия	36 - 68	55	[864]
	СССР	20 - 65	45	[7, 92, 713]
Черноземы	СССР	20 - 65	45	[7, 92, 713]
Почвы прерий и луговые почвы	СССР	-	73	[713]
Гистосоли и другие органические почвы	Дания	0,5 - 3,2	1,6	[1, 801]
	Новая Зеландия	0,01 - 2,8	1,2	[864]
Лесные почвы	СССР	25 - 65	50	[7, 92, 713]
	Дания	-	8,6	[801]
Разные типы почв	Новая Зеландия	10 - 100	64	[864]
	Великобритания	-	25	[818]
	Новая Гвинея	6 - 28	15	[164]

весьма однообразна. Средние содержания Li колеблются от 1,2 мг/кг в легких органических почвах до 98 мг/кг в аллювиальных. Пониженные содержания Li установлены для светлых песчаных почв,

особенно если они образовались на ледниковых отложениях в условиях гумидного климата. В аридной климатической зоне Li вовлекается в восходящее движение почвенных растворов и может осаждаться в верхних горизонтах в составе легкорастворимых солей - хлоридов, сульфатов и боратов. Этими реакциями объясняются относительно высокие содержания Li в солончаках, каштановых почвах и почвах прерий. Повышенные концентрации Li выявлены еще в интразональных молодых почвах, развитых на аллювиальных отложениях.

В начале почвообразовательного процесса Li, по-видимому, очень подвижен, но затем он может становиться более консервативным из-за сильного связывания глинистыми минералами [864]. Однако есть данные [713], что водорастворимые формы Li в почвенном профиле достигают примерно 5% от его общего содержания в почве, и, следовательно, Li должен присутствовать в грунтовых водах тех областей, где его содержание в коренных породах и почвах повышено. Содержание обменного Li в почвах сильно коррелирует с Ca и Mg [164].

Растения. Растворенный Li, содержащийся в почвах, доступен для растений, поэтому его содержания в растениях могут служить хорошим показателем состояния Li в почве [279]. По устойчивости к повышенным концентрациям Li, а также по способности поглощать этот элемент между разными видами растений существуют заметные различия. Боровик-Романова и Белова рассчитали коэффициенты биологического поглощения лития по данным о его концентрациях в золе растений и верхнем слое почв [92]. Для растений семейства Rosaceae с наиболее высоким средним содержанием Li (табл. 35) этот показатель оказался равен 0,6, а для Polygonaceae - всего 0,04. Наибольшее его значение (0,8) было установлено для растений семейства Solanaceae, которые характеризуются самой высокой толерантностью к Li. Некоторые виды этого семейства, растущие в аридной климатической зоне, способны накапливать Li в количестве более 1000 мг/кг [725]. Максимальное потребление Li установлено для растительных видов, произрастающих на солончаках, солончаках и других почвах с повышенным содержанием щелочных металлов.

Механизм переноса Li в растениях, по-видимому, тот же, что и K⁺, поэтому он легко мигрирует, накапливаясь главным образом в тканях листьев. Содержания лития в съедобных частях растений, приведенные в табл. 36, показывают, что листья некоторых растений аккумулируют большую долю Li, нежели корнеплоды или луковицы. Впрочем, повышенные содержания Li нередко обнаруживаются и в корнях. Отношение содержания Li в корне и стебле в райграсе - 4,4, а в клевере ползучем - 20 [864]. Это позволяет думать, что разница в толерантности растений к высоким концентрациям Li связана в основном с действием биологических барьеров в тканях корней.

Уоллас и др. [844a] сообщают, что в большинстве опытов с кустовой фасолью, растущей на растворе с высокой концентрацией Li, накопление элемента наблюдается в большей степени - в стеблях, чем в корнях. В той же работе отмечено, что при высоком уровне содержания Li концентрации Zn в листьях понизились, а Ca, Fe и Mn - повысились во всех тканях растения.

Таблица 35. Содержание лития в растениях различных семейств (мг/кг сухой массы)

Семейство	СССР [92] (среднее)	США [29] (пределы колебаний)	Новая Зеландия [864] (пределы колебаний)
Rosaceae	2,9		
Ranunculaceae	2,0	-	-
Solanaceae	1,9	0,01 - 31 (1120 [725])	-
Violaceae	1,3	-	-
Leguminosae	0,67	0,01 - 3,10	<0,03 - 143
Compositae	0,55	-	-
Cruciferae	0,54	-	-
Chenopodiaceae	0,32	-	-
Urticaceae	0,24	-	-
Gramineae	0,24	0,07 - 1,50	<0,02 - 13
Polygonaceae	0,10	-	-
Лишайники		0,02 - 0,30 [94] (среднемировые величины)	

Хотя литий не входит в число основных компонентов минерального питания растений, есть некоторые свидетельства его влияния на рост и развитие растений [29]. Однако стимулирующий

эффект некоторых литиевых солей, отмечавшийся разными авторами, не подтвердился. Наблюдавшаяся стимуляция могла быть связана с влиянием других факторов, в том числе с вторичными эффектами анионов, входящих в соли лития.

Таблица 36. Содержание лития в растительных пищевых продуктах [705]

Растение	Исследованная ткань	Среднее содержание, мг/кг	
		на сухую массу	в золе
Сельдерей	Листья	6,6 [131]	-
Свекла листовая, мангольд	Листья	6,2 [131]	-
Кукуруза	Початки и солома	0,8 [131]	-
Кукуруза	Зерно	0,05 [197]	-
Капуста	Листья	0,5	4,9
Морковь	Корнеплоды	0,2	2,3
Салат-латук	Листья	0,3	2,0
Лук	Луковицы	0,06	1,6
Картофель	Клубни	-	<4
Томат	Плоды	-	<4
Яблоня	Плоды	-	<4
Апельсин	Плоды	0,2	5,3

В недавней публикации [959] есть данные о еще более высоких содержаниях Li в растительных пищевых продуктах, чем приведенные в табл. 36. Несмотря на детальные исследования, роль Li в высших растениях остается до сих пор невыясненной.

Возрастание концентраций Li в почвах токсично для некоторых видов растений. Цитрусы, как известно, наиболее чувствительны к избытку Li. Токсические повреждения у них происходят при концентрации лития в листьях 140 - 220 мг/кг. Пороговые концентрации Li в растениях весьма изменчивы, и токсические эффекты от умеренных до тяжелых у цитрусов отмечались даже при содержаниях Li в листьях 4 - 40 мг/кг [279]. В почвах с высоким уровнем содержания Li у кукурузы наблюдались повреждения кончиков корней, некротические пятна в межсосудистых тканях листьев и другие неспецифические симптомы [29].

Са ингибирует поглощение лития растениями, поэтому внесение извести в почвы с высоким содержанием Li может понизить токсичное действие этого элемента. Li также токсичен для многих микроорганизмов, однако грибы *Penicillium* и *Aspergillus* легко приспосабливаются к высоким содержаниям лития в питательной среде.

Рубидий

Почвы. Распространенность Rb в главных типах горных пород свидетельствует о его геохимическом сходстве с Li, поэтому концентрации Rb выше в кислых магматических породах и осадочных алюмосиликатах (см. табл. 32). В процессах выветривания Rb тесно связан с K, однако связь Rb в силикатах, по-видимому, сильнее, чем у K. Поэтому в ходе почвообразовательных процессов отношение K/Rb постепенно снижается. Содержание Rb в почвах в основном наследуется от материнских пород. Об этом свидетельствует тот факт, что самые высокие средние содержания Rb (100 - 120 мг/кг) наблюдаются в почвах, развитых на гранитах и гнейсах, и в аллювиальных почвах (табл. 37). Самые низкие концентрации рубидия (30 - 50 мг/кг) характерны для песчаных почв [706]. Среднее содержание Rb в светлых суглинистых почвах Польши составляет 66 мг/кг [181], средние же значения для почв многих стран изменяются от 33 до 270 мг/кг [855]. В почвах Болгарии содержания рубидия составляют 63 - 420 мг/кг (среднее - 179) [558]. В присутствии органического вещества и слюдяных глинистых минералов сорбционная емкость почв по отношению к Rb повышается.

Растения. Rb, как и другие одновалентные катионы, по-видимому, легко поглощается растениями. Он может отчасти замещать позиции K в соединениях, но не может заменить K в процессах метаболизма. Вследствие этого высокие его концентрации довольно токсичны для растений. Если некоторые растения (например, сахарная свекла) испытывают дефицит K, рубидий, как и натрий, может стимулировать их рост [211].

Таблица 37. Содержание рубидия в поверхностном слое почв США

(мг/кг сухой массы) [706]

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосоли на песчаниках	<20 - 120	50
Легкие суглинистые почвы	30 - 100	60
Лессовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	45 - 100	75
Глинистые и суглинистые почвы	45 - 120	80
Аллювиальные почвы	55 - 140	100
Почвы на гранитах и гнейсах	<20 - 210	120
Почвы на вулканических породах	20 - 115	65
Почвы на известняках и известковых породах	50 - 100	75
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	30 - 80	65
Светлые почвы пустынь	70 - 120	95
Пылеватые почвы прерий	50 - 100	65
Черноземы и темные почвы прерий	55 - 115	80
Органические легкие почвы	<20 - 70	30
Лесные почвы	<20 - 120	55

Несмотря на химическое сходство Rb и K, поглощение и перенос Rb в растениях, как установлено [749, 839], отличаются от K. Содержание Rb в зеленых растениях различно для разных видов и от растения к растению (табл. 38). В грибах концентрация Rb колеблется от 3 до 150 мг/кг [898]. Для некоторых бактерий известно накопление Rb и других одновалентных катионов в вакуолях ([856]. По данным Горовица и др. [325], максимальное содержание Rb в грибах превышало 100 мг/кг. Однако у большинства видов высших растений, проанализированных теми же авторами, содержание Rb составляло 20 - 70 мг/кг сухой массы.

Таблица 38. Содержание рубидия в растительных пищевых продуктах и кормах.

(мг/кг сухой массы) [381, 588, 710]

Растение	Исследованная ткань	Среднее содержание
Пшеница	Зерно	4
Кукуруза	Зерно	3
Лук	Луковицы	1
Салат-латук	Листья	14
Капуста	Листья	12
Бобы	Стручки	51
Соя	Бобы	220
Яблоня	Плоды	50
Авокадо	Плоды	20
Клевер	Надземная часть	44
Люцерна (альфаalfa)	Надземная часть	98
Кормовые травы	Надземная часть	130

Цезий

Почвы. По геохимическим свойствам Cs похож на Rb, но по-видимому, имеет большее сродство к алюмосиликатам. Cs, как и другие одновалентные катионы, концентрируется преимущественно в кислых магматических породах и глинистых осадках (см. табл. 32).

Цезий, высвобождающийся в почве при выветривании, должен сильно адсорбироваться, однако о его состоянии в почве мало известно. По старым данным, приведенным Ведеполем [855], пределы содержаний Cs в почвах 0,3 - 26 мг/кг. Для 4 стандартных почв Канады дается интервал 0,3 - 5,1 мг/кг [409], в почвах Болгарии 2,2 - 16,7 мг/кг ([558], причем самые высокие концентрации - в верхнем слое лесной почвы и в черноземе. Эти величины находятся в хорошем соответствии с содержанием Cs в породах, а повышенные содержания свидетельствуют о возможной аккумуляции Cs в богатых органическим веществом горизонтах почв.

Растения. Cs не входит в число главных компонентов растительных тканей, и о его содержаниях в

растениях мало сведений. По старым аналитическим данным, приведенным Велеполом [855], содержание Cs в цветковых растениях составляет 3 - 89 мг/кг (среднее 22). В листьях чая Cs содержится 0,5 - 1 мг/кг (в золе) [7], а в растительности пустынь - 0,03 - 0,4 мг/кг сухой массы при среднем значении 0,1 [840]. Озолина и Кюньке [588] определили содержание Cs в различных частях растений трех сельскохозяйственных культур - салата-латука, ячменя и льна. Все они аккумулировали Cs в корнях (максимальное значение 0,32 мг/кг сухой массы), тогда как в молодых листьях максимальное значение было у льна - всего 0,07 мг/кг. По данным Монфорда и др. [547], пределы содержания Cs в овощах составляли 0,2 - 3,3 мкг/кг влажной массы и в фруктах - от <0,1 до 2,9 мкг/кг влажной массы.

Cs относительно легко поглощается растениями [749, 896], однако его абсорбция в корнях, по-видимому, не параллельна абсорбции K. Внесение извести и торфа в почву в значительной степени подавляет биодоступность этого элемента.

¹³⁷Cs. Этот изотоп цезия вызывает особую заботу при охране окружающей среды, поскольку он является побочным продуктом атомной энергетики. Геохимические свойства этого радионуклида точно такие же, как у нерадиоактивных изотопов цезия, поэтому поступающий из атмосферы ¹³⁷Cs сразу же адсорбируется глинистыми минералами, а также органическим веществом почв. Распределение ¹³⁷Cs в почвах и растениях было объектом многих детальных исследований (табл. 39).

Таблица 39. Концентрация ¹³⁷Cs (нКи/г (*похоже на опечатку, по-видимому кг? - ШВК*)) в различных растениях, выросших на почвах с добавкой ¹³⁷Cs в количестве 0,03 нКи/кг (*мкКи?*)[290, 292]

Растение, исследованная ткань	Песчаная почва		Суглинистая почва		Чернозем	
	ВМ	СМ	ВМ	СМ	ВМ	СМ
Капуста, листья	4,0	34,9	0,4	6,3	0,6	8,3
Морковь, корнеплоды	0,9	6,5	-	-	0,2	1,5
Свекла, корнеплоды	1,0	5,1	0,4	2,2	0,3	1,6
Картофель, клубни	1,3	5,9	1,0	2,3	0,6	2,3
Огурец, плоды.	0,3	8,1	0,1	2,5	0,1	2,4
Томат, плоды	0,11	2,5	0,02	0,6	0,03	1,2
Овес, стебли	-	10 - 19	-	-	-	-
Овес, зерно	-	3 - 15	-	-	-	-

ВМ и СМ - на влажную и сухую массу соответственно.

Медь

Почвы. Среди пород земной коры повышенные содержания меди свойственны основным и средним горным породам, а пониженные - карбонатным (см. табл. 32). Cu образует большое число минералов, из которых наиболее распространенные первичные минералы - простые и сложные сульфиды. Они довольно легко растворяются при выветривании и высвобождают ионы меди. Особенно характерно это для кислых сред. Поэтому Cu считается одним из наиболее подвижных тяжелых металлов в гипергенных процессах. Однако катионы меди обладают многообразными свойствами и в почвах и осадках проявляют большую склонность к химическому взаимодействию с минеральными и органическими компонентами. Ионы Cu могут также легко осаждаться такими анионами, как сульфид, карбонат и гидроксид. В итоге Cu - относительно малоподвижный/ элемент в почвах, и ее суммарные содержания обнаруживают сравнительно слабые вариации в почвенных профилях (рис. 17).

Несмотря на то, что в агрономической практике важное значение имеют растворимые, а следовательно, подвижные и доступные формы Cu в почвах, при геохимических исследованиях основная доля получаемой информации - это валовые содержания Cu в почвах. Распределение валовых содержаний Cu в поверхностном слое почв различных стран представлено в табл. 40. При составлении этой таблицы особое внимание было уделено тому, чтобы исключить из нее данные по загрязненным почвам, и поэтому средние значения для Cu в приведенных типах почв можно рассматривать как фоновые содержания. Что касается средних содержаний Cu, то они колеблются в пределах 6 - 60 мг/кг, достигая максимума в ферралитовых почвах и минимума - в песчаных и органических./По данным Шаклетта и Бернгена [706], весьма близкие фоновые содержания Cu рассчитаны и для верхнего слоя почв США (табл. 41). I Закономерное в широком масштабе распределение Cu в почвах показывает, что

ее начальным состоянием в них управляют два главных фактора - материнское вещество и почвообразовательные процессы.



РИС. 17. Распределение меди в профиле различных почв, развившихся в условиях гумидного климата.

(Буквами обозначены генетические горизонты почв.)

Аккумуляция в верхних горизонтах - обычная черта распределения Си в почвенном профиле. Это явление есть результат действия разных факторов, но прежде всего концентрация Си в верхнем слое почвы отражает ее биоаккумуляцию, а также современное антропогенное влияние.

Приведенный в табл. 13 баланс меди в верхнем слое почв для различных экосистем показывает, что атмосферный привнос этого элемента может отчасти возмещать удаление Си при образовании биомассы живого вещества, а в некоторых случаях даже превышать общее удаление этого металла из почв. Наблюдаемое ныне загрязнение почв медью может приводить к экстремально высокому ее накоплению в верхнем слое почв (табл. 42). Полученные недавно данные показывают, что даже в странах со средним уровнем развития промышленности почвы уже заражены медью, например огородные почвы на Филиппинах (до 352 мг/кг [962]) и почвы кофейных плантаций в Кении (до 883 мг/кг [942]).

Таблица 40. Содержание меди в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Песчаные почвы и подзолы	Австралия	22 - 52	-	[792]
	Израиль	-	16 ^a	1644 J
	Польша	1 - 26	8	[91,378, 382]
	Нигерия	7 - 12	9	[817]
	СССР	1,5 - 29	11	[900]
Лёссовые и пылеватые почвы	Израиль	-	25 ^a	[644]
	ГДР	-	21	[428]
	ФРГ	14 - 31	-	[689]
	Польша	8 - 54	19	[91,378, 382]
	Нигерия	21 - 41	31	[817]
Суглинистые и глинистые почвы	ГДР	-	14	[428]
	ФРГ	16 - 70	-	[689]
	Великобритания	-	37	[876]
	Польша	4 - 36	15,5	[91,378, 382]
	СССР	4 - 21	12	[346, 900]i
Почвы на ледниковых отложениях	Дания	-	13,2	[801]

Флювисоли	Египет	50 - 146	80	[561]
	Индия	114 - 160	-	[640]
	Израиль	-	34 ^a	[644]
	Польша	16 - 28,5	22	[378]
	СССР	11,5 - 36	25	[900]
Глейсоли	Австралия	38 - 61	-	[792]
	Великобритания	-	31	[876]
	Мадагаскар	35 - 40	-	[557,a]
	Польша	3 - 53	12,5	[378, 683]
Рендзины	Австралия	6,8 - 43	-	[522]
	Египет	11 - 13	12	[561]
	ГДР	35 - 46	-	[428]
	Израиль	-	35 ^a	[644]
	Польша	7 - 54	16	[378, 382, 685]
	СССР	7 - 23	15	[900]
Каштановые и бурые почвы	Австралия	83 - 140	-	[792]
	СССР	14 - 44,5	25,5	[343, 900]
Ферральсоли	Австралия	2 - 96	-	[522]
	Индия	44 - 205	-	[640]
	Израиль		60 ^a	[644]
	Берег Слоновой кости	1 - 100	-	[650]
	Мадагаскар	15 - 40	-	[557,a]
Солончаки и солонцы	Индия	55 - 112	-	[640]
	Мадагаскар	15 - 60	-	[557,a]
	СССР	9 - 37	19	[12, 351,900]
Черноземы	Болгария	26 - 38	29	[774]
	Польша	6,5 - 53	19	[378, 683]
	СССР	16 - 70	27,5	[346,351, 900]
Почвы прерий и луговые почвы	Суринам	1 - 22,5	-	[178]
	СССР	13 - 70	35	[12, 900]
Гистосоли и другие органические почвы	Дания	4 - 24	15	11, 801]
	Израиль	27 - 41 ^a	-	[644]
	Берег Слоновой кости	1 - 3	-	[650]
	Польша	1 - 113	6	[682, 6831]
	СССР	5 - 23	12,5	[900]
Лесные почвы	КНР	-	22	[225 J]
	СССР	12,5 - 32	22	[346, 900]
Разные типы почв	Канада	5 - 50	22 ^a	[521]

	Чехословакия	23 - 100 ^a	-	[64]
	Дания	-	12,5	[801]
	Великобритания	11 - 323	23	[100, 876]
	Япония	4,4 - 176	34	[395]
	СССР	1 - 60	28	[432, 900]

^a Для почвенного профиля в целом.

Таблица 41. Содержание меди в поверхностном слое почв США (мк/кг сухой массы) [706]

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосолы на песчаниках	1 - 70	14
Легкие суглинистые почвы	3 - 70	25
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	7 - 100	25
Глинистые и суглинистые почвы	7 - 70	29
Аллювиальные почвы	5 - 50	27
Почвы на гранитах и гнейсах	7 - 70	24
Почвы на вулканических породах	10 - 150	41
Почвы на известняках и известковых породах	7 - 70	21
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	15 - 50	21 ^a
Светлые почвы пустынь	5 - 100	24
Суглинистые почвы прерий	10 - 50	20 ^a
Черноземы и темные почвы прерий	10 - 70	27
Органические легкие почвы	1 - 100	15
Лесные почвы	7 - 150	17 ^a
Разные типы почв	3 - 300	26

^a По данным Эрдмана и др. [218, 219].

Таблица 42. Загрязнение поверхностного слоя почв медью (мг/кг сухой массы)

Место опробования или источник загрязнения	Страна	Среднее или пределы колебаний	Источник данных
Старый рудничный район	Великобритания	13 - 129	[166]
Добыча цветных металлов	Великобритания	415 - 733	[166]
	Япония	456 - 2020	[395]
Металлообрабатывающая промышленность	Австралия	847	[57]
	Болгария	24 - 2015	[774]
	Канада	1400 - 3700 ^a	[245]
	Польша	72 - 125	[380]
Огороды, фруктовые сады и парки в пределах города	Австралия	210	[795]
	Канада	11 - 130	[332]
	Япония	31 - 300	[395]
	Польша	12 - 240	[159]
	США	3 - 140	[628]
	СССР	50 - 83 ^b	[394]
Орошение стоками, мелиорируемые или удобряемые сельскохозяйственные угодья	Нидерланды	265	[314]
	Польша	80 - 1600	[682]
	США	90	[593]
Применение фунгицидов	ФРГ	187 - 280	[176]
	ФРГ	273 - 522	[652]

^a На расстоянии 3 - 6,3 км от металлургического завода. ^b Виноградник.

Реакции с компонентами почв. Преобладающей обычно в поверхностных средах подвижной формой меди является катион с валентностью +2, однако в почвах могут присутствовать и другие ионные формы (рис. 18). Впрочем, ионы меди способны прочно удерживаться в обменных позициях

как на неорганических, так и на органических веществах. Процессы, контролирующие фиксацию меди на восстанавливающих почву компонентах, связаны со следующими явлениями:

- 1) адсорбцией;
- 2) окклюзией и соосаждением;
- 3) образованием органических хелатов и комплексообразованием;
- 4) микробиологической фиксацией.

Механизмы адсорбции Cu интенсивно изучались многими учеными. Исчерпывающая информация о поведении этого элемента в физических и химических процессах, протекающих в почвах, может быть найдена в ряде обзорных работ [527, 518, 352, 395].

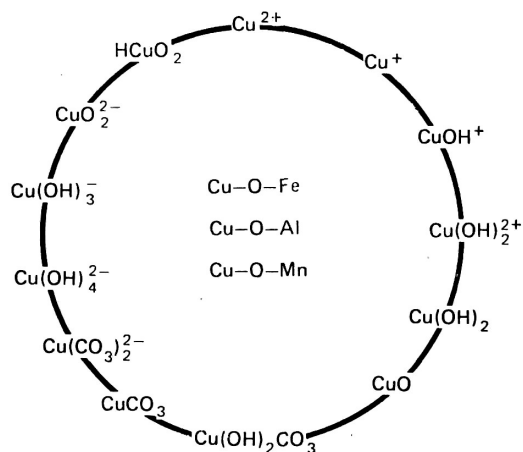


РИС. 18. Ионные формы, соединения и химические связи Cu, проявляющиеся в почвах.

Все минералы почв способны адсорбировать ионы Cu из раствора. Это свойство зависит от заряда поверхности адсорбента. Поверхностный заряд строго контролируется величиной pH, следовательно, адсорбцию ионных форм Cu можно представить как функцию pH (рис. 19). Этот тип адсорбции Cu, по-видимому, самый важный в почвах с высоким содержанием минералов с переменным поверхностным зарядом [352].

По сведениям многих авторов, значения адсорбции Cu на минералах лежат в пределах 0,001 - 1 мкмоль/г или 30 - 1000 мкмоль/дм³. Наибольшие количества адсорбированной меди всегда связаны с оксидами Fe и Mn (гематитом, гётитом, бёрнесситом), аморфными гидроксидами Fe и Al и глинистыми минералами (монтмориллонитом, вермикулитом, имоголитом). Наиболее сильная корреляция в поверхностном слое почв наблюдалась между адсорбцией Cu и суммой оснований, тогда как в подповерхностных слоях она была больше связана с содержанием вермикулита [307].

Неспецифическая адсорбция меди включает окклюзию, соосаждение и замещение в кристаллической решетке. Фракция меди, неспособная к диффузионному переносу в почве, по всей вероятности, представляет собой Cu, заключенную в различные минеральные структуры. Некоторые почвенные минералы, такие, как гидроксиды Al и Fe, карбонаты, фосфаты, а до некоторой степени и глинистые силикаты, имеют большую склонность к связыванию Cu в неподвижные соединения, которые представляют собой наиболее устойчивую ее форму в почве. Это явление - хемосорбция - может включать в себя также образование кислородных мостиковых связей (см. рис. 18).

Ключевые реакции, управляющие поведением Cu в большинстве почв, - хелато- и комплексообразование. Способность органических составляющих почв связывать Cu хорошо известна, и этому вопросу посвящено огромное число публикаций.

Множество органических соединений образуют растворимые или нерастворимые комплексы с Cu, поэтому способность почв связывать Cu или содержать ее в растворенном виде сильно зависит от характера и количества органического вещества в почвах. Стивенсон и Фитч [758] установили, что максимальное количество Cu²⁺, которое может быть связано с гуминовыми и фульвокислотами, примерно равно содержанию в них кислородных функциональных групп. В целом это соответствует сорбции 48 - 160 мг Cu на 1 г гуминовой кислоты. По данным Сапека [682], максимальная сорбционная емкость торфяно-навозной почвы составляет 130 - 190 мг-экв на 100 г торфа. По расчетам Овчаренко и др. [587], гуминовая кислота сорбирует 3,3 г Cu на 1 кг. Эти значения, впрочем, должны сильно колебаться в зависимости от физических и химических свойств органических соединений.

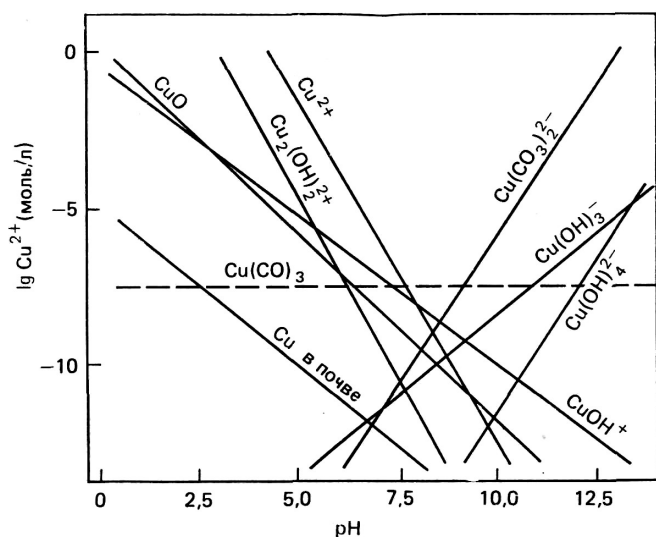


РИС. 19. Схематическая диаграмма растворимости ионных форм меди и медь-содержащих компонентов почв [475, 518].

Характер связи Cu с органическими веществами в почвах отличается в некоторых отношениях от того, что установлено для других двухвалентных ионов. Так, торф и гуминовые кислоты прочно фиксируют ионы Cu^{2+} путем образования прямых координационных связей с кислородом функциональных групп [80, 81].

Подводя итог обсуждению ключевой роли, которую играет органическое вещество в судьбе Cu в почве, нужно подчеркнуть, что гуминовые и фульвокислоты способны образовывать устойчивые комплексы с Cu, когда она присутствует в малых количествах, и что органическое вещество может изменять характер некоторых реакций Cu с неорганическими компонентами почв.

Микробиологическая фиксация играет важную роль в связывании Cu в некоторых типах почв. Количество Cu, связанной в биомассе микроорганизмов, меняется в широких пределах и зависит от многих факторов - концентрации меди, свойств почвы, сезона года (см. табл. 19). Микробиологическая фиксация Cu - важный этап в ее экологическом круговороте.

Хотя медь - один из наименее подвижных тяжелых металлов в почве, ее содержание в почвенных растворах достаточно велико во всех типах почв. Концентрация Cu в почвенных растворах, выделенных различными способами из разных почв, колеблется от 3 до 135 мкг/л, что соответствует 0,047 - 2,125 мкмоль/л (см. табл. 12). Суммарная растворимость катионных и анионных форм Cu понижается при pH около 7 - 8. По имеющимся оценкам при pH ниже 7 наиболее существенные формы меди - это продукты гидролиза CuOH^+ и $\text{Cu}_2(\text{OH})_2^{2+}$, тогда как при pH выше 8 становятся важными анионные окси-комплексы Cu (см. рис. 19). Растворимость меди в виде комплекса CuCO_3° не зависит от pH [677], и это соединение, вероятно, является главной неорганической растворенной формой Cu в нейтральных и щелочных почвенных растворах. Доля комплексов с нитратом, хлоридом и сульфатом в почвенных растворах незначительна. Однако наиболее важная форма меди в почвенных растворах - это ее растворимые органические хелаты. О природе растворенных органических форм Cu известно еще очень мало, но по имеющимся оценкам органические хелаты Cu составляют около 80% от суммы ее растворенных форм [320]. Благодаря большой склонности Cu к образованию органических комплексов последние, по-видимому, преобладают в растворе в широком интервале pH [519]. Образование органических комплексов Cu имеет важное практическое значение для управления биологической доступностью и миграцией Cu в почве. Биологическая доступность растворенных форм Cu зависит, по-видимому, в основном от молекулярной массы комплексов меди и ее суммарного количества. Соединения с низкой молекулярной массой, образующиеся при разложении растительных и животных останков, а также вносимые при орошении сточными водами, могут сильно увеличить доступность Cu для растений. В заключение необходимо особо подчеркнуть, что концентрация Cu в почвенных растворах контролируется главным образом реакциями Cu с активными группами на поверхности твердой фазы и реакциями Cu со специфическими веществами.

Загрязнение почв. Загрязнение почв соединениями меди - это результат использования медьсодержащих веществ: удобрений, растворов для опрыскивания, сельскохозяйственных и коммунальных отходов, а также поступления из промышленных источников (табл. 42). Некоторые локальные аномалии Cu в почвах могут возникать в результате коррозии конструкционных материалов, содержащих сплавы меди (например, электрических проводов, труб).

С крупными источниками загрязнения (главным образом предприятия цветной металлургии) связаны аномалии, особенно явно выраженные в подветренном направлении, в которых концентрация Cu в поверхностном слое почв убывает с расстоянием (рис. 20). Точечные источники индустриального загрязнения дают локальные выбросы в окружающую среду, но в то же время они вносят определенный вклад и в глобальное загрязнение атмосферы, распространяющееся на большие расстояния. Ветровой перенос загрязнений, содержащих Cu, сильно меняется в зависимости от региональных условий. Наибольшие масштабы он имеет в Центральной Европе. Для ФРГ зафиксирован максимум (см. табл. 13) атмосферного поступления Cu - 224 г/(га-год) [310].

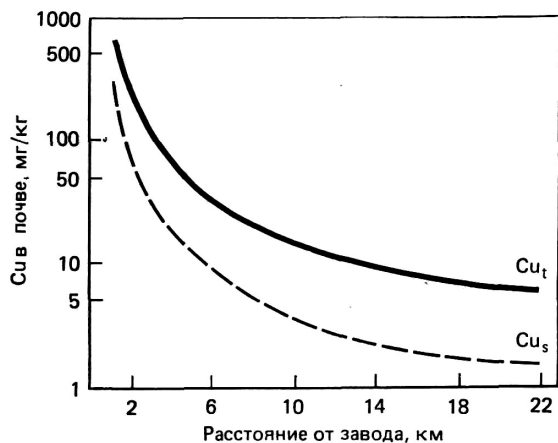


РИС. 20. Сглаженные кривые концентрации Cu в почвах как функция расстояния от медеплавильного завода по направлению преобладающих ветров. (Среднее за 3 года.) [380].

Cu_t - общее содержание;
 Cu_s - растворимые формы.

В последнее время интенсивно изучалось поступление Cu в обрабатываемые почвы с удобрениями, химикатами и сточными водами. Обзор основных проблем, связанных с поведением Cu в загрязненных почвах и с оценкой загрязнения окружающей среды, приведен Тиллером и Мерри [795]. Изучение поведения форм меди в отстое сточных вод при различных условиях показало, что при высыхании внесенных в почву отстоев происходит возрастание доли легкорастворимых форм Cu, что может быть источником загрязнения медью растений, а в некоторых случаях - и грунтовых вод [947].

Самое важное обстоятельство в заражении почв медью - это большая склонность поверхностного слоя почв к ее накоплению. Вследствие этого содержание Cu в почвах выросло в некоторых случаях до крайне высоких значений - около 3500 мг/кг вблизи индустриальных источников загрязнения и примерно 1500 мг/кг в случае источников загрязнения агротехнического происхождения (табл. 42). Пороговое значение в 100 мг/кг (см. табл. 6) уже давно превышено во многих загрязненных почвах.

Методы обезвреживания почв, основанные главным образом на внесении извести, торфа (в качестве органического вещества) и фосфатов, оказывают различное действие в зависимости от особенностей почв и растительности. Следует учитывать, что медь, сохраняющаяся в поверхностном слое, влияет на биологическую активность почвы и может становиться доступной для растений в самых различных условиях.

Растения. Поглощение и перенос. Проведенные к настоящему времени многочисленные исследования значительно расширили наши знания о механизмах поглощения меди. Хотя эти механизмы еще не вполне ясны, можно констатировать, что, несмотря на возрастающее число работ, свидетельствующих об активной абсорбции Cu, по-видимому, преобладает пассивная абсорбция, особенно в интервале токсичных содержаний меди в растворах.

В тканях корней Cu почти целиком присутствует в комплексных формах, однако представляется более вероятным, что в клетки корневой системы она проникает в диссоциированных формах. Грэхем [280] сопоставил результаты различных исследований, в которых определялись скорости абсорбции Cu корневыми системами высших растений, и установил, что эти скорости сравнимы с наименьшими, полученными для жизненно важных элементов, и изменялись от пикомолей до микромолей в час на грамм сухой массы корней при физиологически нормальных концентрациях меди (0,01 - 20 мкмоль/л).

Несмотря на большую сложность механизмов абсорбции, между концентрациями меди, измеренными в питательных или почвенных растворах, и концентрациями в растениях можно наблюдать взаимосвязь, особенно в области токсичных содержаний (рис. 21 и 22).

Перемещение Cu между различными частями растения играет главную роль в ее утилизации. Была обнаружена способность корневых тканей удерживать Cu от переноса в побеги как в условиях ее дефицита, так и избытка. Эти процессы еще не совсем понятны, однако в работах [490 и 788] сделан вывод о том, что выделение Cu из клеток корней в соки ксилемы и флоэмы, где Cu находится в подвижных формах, - ключевой процесс питания растения медью.

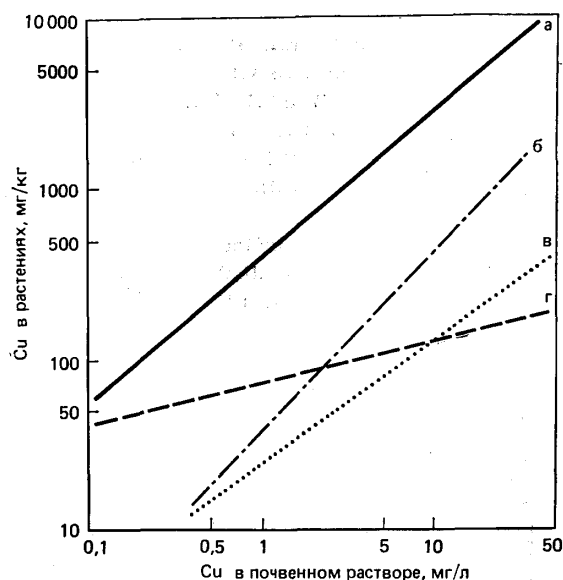


РИС. 21. Соотношения между содержаниями Cu в растениях и почвенных растворах, полученные на загрязненных медью почвах [379].

- a* - корни кукурузы;
- б* - гречиха;
- в* - конский боб;
- г* - стебли кукурузы (x 10).

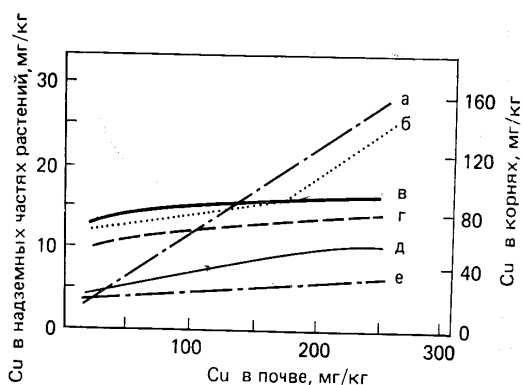


РИС. 22. Потребление меди различными растениями и их органами из загрязненных медью почв,

- a* - корни апельсина сладкого;
- б* - стебли картофеля;
- в* - трава на пастбище;
- г* - листья салата-латука;
- д* - зерна ячменя;
- е* - зерна пшеницы [176, 231, 783].

Концентрации Cu в соках ксилемы и флоэмы изменяются от следов до 140 мкмоль/л и, по-видимому, коррелируют с концентрациями аминокислот. Подвижность Cu в растительных тканях сильно зависит от уровня ее поступления, достигая максимума при оптимальном уровне [490]. Однако Cu имеет меньшую подвижность в растениях по сравнению с другими элементами. Большая ее доля, вероятно, остается в тканях корней и листьев, пока они не отомрут, и только малые количества могут переместиться в молодые органы. Вследствие этого именно с молодых органов растения обычно развиваются симптомы дефицита меди.

Распределение Cu в растениях очень изменчиво. В корнях Cu связана в основном с клеточными стенками и крайне малоподвижна. В ростках наибольшие концентрации меди обнаруживаются всегда в фазе интенсивного роста при оптимальном уровне ее поступления. Шеффер и др. [688a] показали, что распределение Cu в листьях ячменя сравнительно однородно для каждой стадии роста растений.

Заметная доля Cu, присутствующей в зеленых тканях, связана, вероятно, в пластоцианине и в некоторых белковых фракциях. Есть также тенденция к накоплению Cu в репродуктивных органах растений, однако ее проявления очень различны для разных видов. Наибольшие концентрации Cu обнаружены в зародышках зерен злаков и в семенных оболочках. Установлено [490], что концентрация меди в зародышках была 2 - 18 мг/кг, а в семенных оболочках 8 - 23 мг/кг, тогда как в зерне в целом наибольшее значение составляло 4 мг/кг (все - на сухую массу). Эти данные не вполне согласуются с результатами Лю и др. [484], согласно которым распределение Cu в зернах ячменя более однородно.

Биохимические функции. Формы нахождения и поведение меди в растениях изучаются очень интенсивно. Все данные, опубликованные в ряде замечательных работ, можно суммировать следующим образом:

1. Cu присутствует в основном в комплексных соединениях с низкомолекулярными органическими веществами и протеинами.
2. Cu присутствует как в составе ферментов, имеющих жизненно важные функции для метаболизма растений, так и в веществах с неизвестными функциями.

3. Cu играет значительную роль в некоторых физиологических процессах - фотосинтезе, дыхании, перераспределении углеводов, восстановлении и фиксации азота, метаболизме протеинов и клеточных стенок.
4. Cu влияет на проницаемость сосудов ксилемы для воды и таким образом контролирует баланс влаги.
5. Cu контролирует образование ДНК и РНК, и ее дефицит заметно тормозит репродукцию растений (уменьшает образование зерен, приводит к стерильности спор).
6. Cu оказывает влияние на механизмы, определяющие устойчивость к заболеваниям.

Устойчивость растений к грибковым заболеваниям, по-видимому, зависит от оптимального поступления меди. С другой стороны, есть доказательства, что растения с повышенной концентрацией Cu имеют повышенную чувствительность к некоторым заболеваниям. Это явление может показывать, что Cu в устойчивости растений к болезням играет косвенную роль.

Наиболее важное практическое применение приведенных выше результатов связано с проблемами дефицита и токсичности меди. Дефицит Cu отражается на физиологических процессах, а следовательно, и на продуктивности растений. Однако, как показал Басслер [115], в большинстве процессов, на которые влияет дефицит Cu, ее недостаточность проявляется косвенно. Этим объясняются трудности, возникающие при оценке потребностей в меди и ее доступности для растений.

Хотя явление дефицита Cu широко распространено (см. табл. 28) и уже давно известно, его диагностика и методы коррекции требуют дальнейших исследований. Для диагностики применялись различные методы, использующие проявляющиеся в растениях симптомы, почвенные и биохимические тесты и пробы. Однако, когда такие способы используются по отдельности, результаты оказываются ограниченными и специфика почв, которая обнаружилась бы в случае универсальных тестов, остается невыявленной. Для более точной оценки необходимости внесения медьсодержащих удобрений было предложено рассматривать результаты тканевых тестов совместно с другой сопутствующей информацией (полевыми наблюдениями, почвенными анализами и т. д.) [660, 258, 531].

Для разных видов растений уровни содержания, при которых обнаруживается дефицит Cu, сильно различаются. Однако приведенные в табл. 25 обобщенные данные показывают, что содержания Cu ниже 2 мг/кг, по-видимому, неблагоприятны для большинства растений. Пороговые содержания Cu в почвах, оцененные по различным методикам, сильно различаются (см. табл. 28), и использовать их с целью определения дефицита Cu для различных сельскохозяйственных культур не рекомендуется. Извлечение Cu растениями ничтожно мало по сравнению с ее содержанием в почве. В среднем зерновые культуры извлекают из почвы примерно 20-30 г Cu на 1 га, а лесная растительность - около 40 г на 1 га в год. При сравнении количеств вносимой в почву Cu с количествами, удаляемыми в виде сельскохозяйственной продукции и вымываемыми фильтрующей водой, видно, что «истощение почвенных резервуаров» не может служить объяснением появления дефицита Cu за короткий промежуток времени [257]. Внесение Cu в почву имеет долговременный эффект, и даже через 10 лет после внесения медьсодержащих удобрений ее концентрация в пастбищных травах остается повышенной. Неоднократное внесение Cu в почвы может привести к накоплению ее до концентраций, токсичных для некоторых культур.

Несмотря на общую толерантность растительных видов и генотипов к меди, этот элемент все же рассматривается как сильно токсичный. Главные симптомы отравления медью, перечисленные в табл. 29, показывают, что наиболее обычными из них, характеризующими такое отравление, являются Cu-индуцированный хлороз и пороки развития корневой системы.

Основываясь на данных ряда авторов [886, 678], процессы, вызванные избытком ионов Cu^{2+} и Cu^{+} , можно суммировать следующим образом:

- 1) повреждение тканей, вытянутость клеток корней;
- 2) изменение проницаемости мембран, вызывающее потерю корнями ионов (например, K^{+} и PO_4^{3-}) и растворенных веществ;
- 3) переокисление липидов в мембранах хлоропластов и ингибирование переноса электронов при фотосинтезе;
- 4) иммобилизация Cu на стенках и в вакуолях клеток и в виде неспособных к диффузии Cu-протеиновых комплексов.

Предсказать, при каких концентрациях меди в почве возникнут токсические эффекты в растениях, чрезвычайно сложно. Уже задолго до того, как симптомы отравления и снижения урожайности станут очевидны, продукты питания, получаемые из сельскохозяйственных культур с повышенным уровнем

содержаний Cu, будут представлять значительную опасность для здоровья людей. Согласно наблюдениям Тиллера и Мерри [795], избыток Cu в поверхностном слое почв угнетает развитие растений, в особенности замедляет прорастание зерен и развитие корневой системы.

Взаимодействие с другими элементами. Для оптимального развития растения необходимы не только благоприятный уровень активности меди в клетках, но и правильное соотношение химических элементов. Из-за важной роли, которую играет медь в энзимах, и ее переменной валентности другие ионы, обладающие таким же, как Cu, сродством к протеинам и прочим соединениям, могут проявлять антагонистическое действие. Во многих случаях установлены сложные взаимосвязи Cu с другими элементами в растительных тканях. Это наблюдается в средах, где находятся корни, и особенно в процессах поглощения и переноса.

Часто наблюдается взаимодействие Cu и Zn [280, 654]. Механизм поглощения этих металлов, вероятно, один и тот же, и каждый из них может вследствие взаимной конкуренции ингибировать поглощение другого корневой системой.

Антагонизм Cu и Fe проявляется как Cu-индуцированный хлороз. Высокий уровень Cu в растении снижает содержание Fe в хлоропластах [647]. Fe, со своей стороны, ослабляет поглощение Cu из почвенных растворов, особенно в торфянистых почвах. Оптимальное соотношение Cu и Fe различно для разных видов растений. Токсическое действие Cu может быть снижено при внесении Fe. Однако есть сообщение о синергическом действии Cu на поглощение Fe рисовой рассадой [395].

Взаимодействие Cu - Mo тесно связано с метаболическим циклом азота. Cu мешает участию Mo в энзиматическом восстановлении NO_3^- . Взаимный антагонизм, существующий между этими элементами, сильно зависит от вида растений и типа азотного питания. Cu обостряет дефицит молибдена в растениях, особенно в потребляющих азот в виде NO_3^- , ибо мешает энзиматическому восстановлению NO_3^- с участием Mo. Некоторые растения довольно чувствительны к дефициту Mo, если они растут на почвах с высоким уровнем содержания Cu, а у других дефицит Cu усиливается при внесении Mo в почву [581].

Взаимодействие Cu - Cd при поступлении этих элементов в корневую систему, по сообщениям разных авторов, бывает как антагонистическим, так и синергическим. Синергизм может быть вторичным эффектом повреждения мембран, вызванного несбалансированным соотношением этих элементов. Взаимодействие Cu - Se проявляется главным образом в ингибировании потребления Cu при высоком уровне содержания Se. О взаимодействии Cu - Mn в процессах потребления их растениями есть сведения как о синергических, так и антагонистических отношениях в зависимости от условий и величины концентраций. Синергизм Cu - Ni наблюдается в тех же условиях, что и для Cu - Mn. Антагонизм Cu - Al ведет к ослаблению поступления Cu в корневую систему при токсичных уровнях содержания Al, особенно в кислых почвах.

Взаимосвязи Cu и Cr могут проявляться как в растительных тканях, так и в среде, окружающей корни. Антагонистические реакции, видимо, связаны с переменной валентностью хрома. Важная информация о синергических взаимосвязях между Cu - F и Cu - Ag в метаболизме микроорганизмов приведена Годдом и Гриффитсом [251].

Взаимосвязи между Cu и главными элементами приведены в табл. 31. Наиболее сильно в питании растений взаимодействуют Cu и N. Концентрации этих двух элементов сильно коррелируют в ростках широкого круга видов, что связано с образованием прочных комплексов Cu с протеинами. С другой стороны, у растений с высокими уровнями содержания азота вследствие быстрого роста легко проявляются симптомы дефицита Cu.

Антагонизм между Cu и P существует в корневой среде, поскольку фосфаты обладают большой способностью к адсорбции Cu. Высокие уровни содержания фосфатов в почвах также понижают абсорбцию Cu микоризой. Избыток меди, напротив, ингибирует активность фосфатазы, вследствие чего уменьшается доступность P для растений [813].

Взаимоотношения Cu с Ca очень сложны и, видимо, могут меняться на противоположные в зависимости от pH среды. Наиболее обычная причина, приводящая к дефициту Cu в почвах с щелочной средой или содержащих свободный CaCO_3 , - это склонность карбонатов к осаждению Cu. Для восстановления зараженных медью почв чаще всего применяется известкование. Частые случаи понижения содержания Cu в растениях, получающих усиленное питание, нередко связаны с вторичным эффектом - разбавлением Cu вследствие повышенной скорости роста растений.

Концентрации в растениях. Благоприятное содержание Cu в растениях важно как для здоровья самих растений, так и для их использования в питании человека и животных. Некоторые виды имеют большую устойчивость к повышенным содержаниям Cu и могут аккумулировать экстремально высокие количества этого элемента в своих тканях (см. табл. 30).

Таблица 43. Вариации содержаний меди в красном клевере (в стадии бутона) и луговой тимофеевке (незрелые растения) в зависимости от почвенных факторов (мг/кг сухой массы).

Материнская порода почвы	Красный клевер [32]		Тимофеевка луговая [388]
	Луг	Обрабатываемое поле	
Филлитовый сланец	11,1	11,3	
Порфирит	11,5	10,2	-
Базальт	9,6	10,0	-
Лёсс или алевроит	9,7	9,8	4,1
Гранит	9,2	9,7	
Аллювиальные суглинистые отложения	9,0	9,8	4,8
Перигляциальный песок	8,4	8,1	3,9
Ледниковая морена	8,5	7,5	4,0
Торф	6,4	6,3	4,0

Концентрация Cu в тканях растений, по-видимому, зависит от уровня ее содержания в питающих растворах и почвах (рис. 21 и 22). Однако параметры этой связи различны для разных видов растений и их частей.

В вопросе о том, что сильнее влияет на концентрацию Cu в растительных тканях - почва или растение, мнения сильно расходятся. Сообщалось, например, о значительных вариациях потребления Cu красным клевером, растущим на различных почвах [32], тогда как, по другим данным, содержания Cu в луговой тимофеевке, растущей на разных по составу почвах, были почти одинаковыми [388]. В последней работе авторы не подкрепляют свои результаты какой-либо информацией о состоянии Cu в почвах (табл. 43).

Содержание Cu в растениях из незагрязненных регионов разных стран колеблется от 1 до 10 мг/кг сухой массы (табл. 44 - 46). В золе разнообразных растительных видов меди содержится 5 - 1500 мг/кг [710]. У ряда видов, произрастающих в широком диапазоне природных условий, концентрации меди в побегах редко превышают 20 мг/кг сухой массы, поэтому такая величина часто рассматривается как граница, отделяющая область избыточных содержаний (см. табл. 25).

Таблица 44. Средние уровни и пределы колебаний содержания меди в травах и клевере на стадии незрелых растений (мг/кг сухой массы)

Страна	Травы		Клевер		Источник данных
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	
Венгрия	3,6 - 8,4	5,0	4,2 - 16,2	10,5	[803]
Новая Зеландия	7,3 - 13,4	10,5 ^a	8,1 - 17,5	11,7 ^б	[536]
Польша	2,2 - 21,0	6,0	4,2 - 20,9	11,3	[381]
СССР, экосистемы:					
болотно-луговая	1,1 - 3,8	1,8	8,8 - 20,0	12,5	[806]
лесостепная	1,1 - 3,9	2,6	5,1 - 24	14,8	[806]
лесная	2,2 - 3,8	3,0	-	6,4	[806]
США	1,5 - 18,5	9,6	10,2 - 29,0	16,2	[172]
Финляндия	3,8 - 4,8	4,3	-	-	[388]
ФРГ	7,4 - 15,0	10,1	7,6 - 15,0	10,5	[31, 32, 65]
Япония	1,3 - 33,1	6,9 ^в	2,0 - 12,5	6,5 ^г	[395]

^a *Lolium perenne*. ^б *Trifolium pratense*. ^в *Dactylis glomerata*. ^г *Trifolium repens*.

Однако и в природных, и в искусственных условиях большинство растительных видов могут аккумулировать гораздо больше меди, особенно в тканях корней (табл. 47). Сообщалось, что у кофе (*Coffea arabica*) побеги растений и их коричневая кора содержат экстремально высокие количества меди - до 4186 мг/кг сухой массы [942]. Значение повышенных содержаний Cu в пищевых и кормовых растениях, возникающих вследствие антропогенного загрязнения, нуждается в дальнейшей оценке с точки зрения охраны окружающей среды.

Таблица 45. Среднее содержание меди в растительных пищевых продуктах (мг/кг)

Растение	Исследованная ткань	На влажную массу		На сухую массу			В золе	
		[547, 574]	[395]	[705]	[354, 381]	[354]	[705]	[354]
Кукуруза сладкая	Зерно	0,60	-	1,4	2,1	-	54	88
Бобы	Стручки	1,7	10,0 ^a	5,1	-	8	73	126
Капуста	Листья	0,33	0,3	2,9	3,3	4	31	40
Салат-латук	Листья	0,11	1,7 ^б	8,1	-	6	58	42
Свекла	Корнеплоды	-	-	-	8,1	5		87
Морковь	Корнеплоды	0,22	-	4,6	8,4	4	65	70
Лук	Луковицы	0,69	-	4,6	6,0	4	110	68
Картофель	Клубни	0,38	1,3	3,7	6,6	3	88	105
Томат	Плоды	0,65	-	8,8	-	6	73	84
Яблоня	Плоды	0,03	-	1,1	-	-	63	-
Апельсин	Плоды	0,11	0,4 ^в	1,9	-		52	-

^a Бобовые в целом. ^б Шпинат. ^в *Citrus unshiu*.

Таблица 46. Содержание меди в зерне злаковых культур из разных стран (мг/кг сухой массы)

Страна	Культура	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Австралия	Пшеница	1,3 - 5,0	3,5	[391, 867]
Афганистан	Ячмень	-	6,3	[446]
	Пшеница	-	4,1	[446]
Великобритания	Ячмень	2,5 - 6,0	4,3	[783]
Египет	Пшеница яровая	4,5 - 10,3	6,7	[213]
Канада	Овес	-	5,5	[514]
Норвегия	Овес	2,1 - 9,2	5,5	[446]
	Пшеница яровая	2,1 - 6,1	4,0	[446]
Польша	Рожь	-	3,7	[424]
	Тритикале	-	3,2	[667]
	Пшеница озимая	2,6 - 6,5	3,8	[267, 355]
СССР	Ячмень	-	5,2	[586]
	Овес	2,3 - 4,2	3,2	[586]
	Пшеница озимая	3,8 - 6,5	5,1	[586]
США	Ячмень	4 - 15	-	[484]
	Рожь	4 - 8	-	[490, 492]
	Тритикале	-	7,8	[490, 492]
	Пшеница	0,6 - 5,4	4,5	[906]
Финляндия	Пшеница яровая	4,7 - 6,9	5,7	[508]
	Пшеница озимая	3,7 - 6,8	5,3	[508]
ФРГ	Ячмень	1,8 - 6,2	-	[65]
	Овес	2 - 4	-	[65]
	Пшеница	6 - 10	-	[65]
Япония	Рис	-	2,8 ^a	[395]
	Пшеница (мука)		1,1 ^a	[395]

^a На влажную массу.

Таблица 47. Содержание меди в растениях, выросших на загрязненных участках (мг/кг сухой массы)

Место опробования или источник загрязнения	Растение, исследованная ткань	Среднее или пределы колебаний	Страна	Источник данных
Металлообработывающая промышленность	Салат-латук, листья	64	Австралия	[57]
	Черника, листья	75	Канада	[866]
	Трава, надземная часть	20 - 70 ^a	Канада	[245]
	Хвощ, надземная часть	70 - 250 ^a	Канада	[245]
	Одуванчик, надземная часть	73 - 274 ^b	Польша	[380]
	Одуванчик, корни	22 - 199 ^b	Польша	[380]
Огороды в черте города	Редис, корнеплоды	2 - 14	Великобритания	[167]
	Листовые овощи	4 - 19	США	[628]
Орошаемые стоками или поливные поля	Трава, надземная часть	14 - 38	Нидерланды	[297]
	Рис, зерно	4	Япония	[395]
	Рис, корни	560	Япония	[395]
	Картофель, клубни	5	ФРГ	[176]

^a На расстоянии 1,6 - 5,8 км от завода. ^b На расстоянии 0,5 - 2,5 км от завода.

Серебро

Почвы. Геохимические свойства Ag похожи на свойства Cu, но его концентрация в породах примерно в 1000 раз ниже (см. табл. 32). Ag легко высвобождается при выветривании и затем осаждается в щелочных восстановительных средах и в средах, богатых соединениями серы.

Ag может образовывать много ионных форм, в том числе простые катионы (Ag^+ , Ag^{2+} , AgO^+) и комплексные анионы (AgO^- , $Ag(S_2O_3)_2^{3-}$, $Ag(SO_4)_2^{3-}$). Несмотря на наличие подвижных комплексов, Ag в почвах, по-видимому, не мобилизуется, если pH выше 4. Гуминовые соединения способны абсорбировать и связывать Ag в комплексы, что приводит к обогащению поверхностного слоя почв этим элементом.

Обзор литературы по распределению Ag в окружающей среде приведен Смитом и Карсоном [739]. Согласно этим авторам, обычный уровень содержания Ag в почвах составляет 0,03 - 0,09 мг/кг. Почвы рудных районов обогащены Ag, но и здесь его содержания редко превышают 1 мг/кг [96]. В почвах Канады содержание Ag колеблется от 0,2 до 3,2 мг/кг, а для стандартных образцов почв Англии среднее значение - 0,4 мг/кг [629,818].

По последним данным [706] в пахотной зоне минеральных почв содержится Ag около 0,7 мг/кг, а в почвах, обогащенных органическим веществом, 2 - 5 мг/кг. Средние концентрации Ag в почвах, приведенные Ведеполем [855], лежат в пределах 0,01 - 5 мг/кг, а по оценке Боуэна [94]; - 0,01 - 8 мг/кг. Все высокие значения для Ag в почвах получены из рудных районов. Дейвисом и Джинвером [168] найдено до 44 мг Ag на 1 кг в почвах недалеко от старого полиметаллического рудника. По данным Кирилюка [394], в черноземах на виноградниках содержится Ag от 0,44 до 0,93 мг/кг.

Растения. Концентрации Ag в растениях, приведенные Смитом и Карсоном [739], лежат в пределах 0,03 - 0,5 мг/кг сухой массы. По оценке Чапмана [131], средний уровень Ag в растительных продуктах составляет 0,07 - 2,0 мг/кг сухой массы. Среднее содержание Ag в золе растений обычно меньше 5 мг/кг [279. 705].

Концентрации Ag сильно различаются для разных видов растений и в зависимости от времени сбора образцов. Так, в растениях, собранных в сентябре, было гораздо меньше Ag, чем в собранных в мае, а содержания Ag в растениях лежали в пределах 0,01 - 16 мг/кг сухой массы, причем наиболее высокие значения были получены для грибов и зеленых водорослей [325].

Количества Ag, поглощенного различными растениями (например, конским щавелем, лишайниками, мхами, грибами и некоторыми широколиственными породами деревьев), по-видимому, связаны с содержанием этого элемента в почвах. Поэтому в растениях, произрастающих в районах развития серебряной минерализации, Ag может концентрироваться до токсичного уровня [120, 417].

Уоллас и др. [841] показали, что при содержании Ag около 5 мг/кг в наземных частях и свыше 1500 мг/кг (на сухую массу) в корнях у кустовой фасоли наблюдается сильное снижение урожайности, однако растения вырастают без проявлений симптомов токсикоза. Как полагают Хендрикс и Хайгенботам [315], Ag может замещать K^+ в мембранах и таким образом тормозить поглощение корнями других катионов. Соединения серебра способны переводить в осадок протеины бактерий, а также образовывать нерастворимые комплексы с рибонуклеиновыми кислотами [856]. Ионы Ag имеют большое сродство к SH^- -группам органических соединений.

Золото

Почвы. Au - редкий элемент в земной коре. Его средняя концентрация в породах не превышает $n \cdot 10^{-3}$ мг/кг (см. табл.32). Золото относительно устойчиво в зоне гипергенеза, однако известно, что в определенных условиях при выветривании оно может образовывать ряд комплексных ионов ($AuCl_2^-$, $AuBr_2^-$, AuI_2^- , $Au(CN)_2^-$, $Au(CNS)_4^-$, $Au(S_2O_3)_2^{3-}$), которые легкоподвижны. Однако чаще Au переносится, вероятно, в форме органометаллических соединений, или хелатов [97].

Лакиным и др. [453] было изучено распределение Au в почвенных профилях и показано, что в зависимости от происхождения вещества почвы и степени его выветрелости Au может присутствовать в составе тонких частиц почвы или в гальке. Чаще всего золото обогащает гуминовый слой, поскольку этот слой может действовать в качестве восстановителя и среды осаждения подвижных форм Au. Однако в распределении Au в почвенном слое могут наблюдаться разные тенденции в зависимости от его содержания в материнских породах.

Информация о содержании Au в почвах относительно бедна. В нормальной почве средний уровень его концентраций можно оценить в 1 - 2 мкг/кг. Росляков [664] приводит диапазон фоновых содержаний Au в почве от 0,8 до 8 мкг/кг, с наибольшими значениями для черноземов и каштановых почв. По данным о рудных районах в перегное лесных почв золота содержится 0,05 - 5,0 мг/кг, тогда как в минеральной фракции 0,04 - 0,44 мг/кг [453].

Растения. Растения могут поглощать Au, находящееся в растворимых формах, и когда оно попадает в сосудистую систему корней растений, то легко переносится в надземные части. Однако в восстановительной среде Au осаждается на поверхности клеток и тем самым ингибирует проницаемость мембран.

Цианогенные растения и некоторые широколиственные деревья способны накапливать Au более 10 мг/кг сухой массы [453, 711]. Конский щавель также известен как хороший индикатор на золото. Однако, по данным Каннона [120], в видах конского щавеля с Аляски было найдено 0,1 - 0,5 мг Au на 1 кг (в золе), тогда как в образцах из рудных районов концентрации золота были лишь немного выше. Различные виды растений, собранные в рудных районах Британской Колумбии, содержали Au от 0,7 до 6,5 мг/кг сухой массы, а травянистое растение *Phacelia sericea* (семейство Hydrophyllaceae) оказалось лучшим концентратором золота. Обзор данных, приведенный Шаклет-том и др. [710], показал, что содержание Au в растениях колеблется от 0,0005 до 125 мг/кг (в золе). Все аномально высокие концентрации Au характерны для растений из рудных районов. Установлено, что концентрация Au в фруктах и овощах составляет 0,01 - 0,4 мкг/кг влажной массы [574]. Для других сосудистых растений приводятся значения 1 - 40 мкг/кг сухой массы. В ячмене и льне золото обнаруживается только в корнях в количестве 14 - 22 мкг/кг сухой массы [588]. Некоторые растительные виды относительно устойчивы к высокому содержанию Au в тканях. Токсичное действие золота ведет к омертвлению и увяданию вследствие потери тургора листьями.

Введение

Микроэлементы группы IIa (Be, Sr и Ba) входят в число щелочноземельных элементов и по своему поведению близки к Ca и Mg. Эти микроэлементы - катионы - склонны к образованию связей с донорами кислорода и обычно не дают комплексных ионных частиц. По своим свойствам катионы Sr и Ba больше похожи на Ca, чем на Mg, а Sr²⁺, в частности, очень близок по размерам к Ca²⁺. Эти катионы могут замещать друг друга, тогда как небольшой размер иона бериллия препятствует его замещению другими ионами. Характерная черта щелочноземельных элементов - тесная связь с циклом углерода, поскольку поведение этих элементов в условиях суши в большой степени контролируется процессами растворения их бикарбонатов и осаждения в виде карбонатов.

Группа IIb включает три переходных металла - Zn, Cd и Hg, которые обладают относительно высокой электроотрицательностью и легко образуют существенно ковалентные связи с неметаллами. Они присутствуют чаще всего в виде двухвалентных катионов и обнаруживают большое сродство к анионам S и к некоторым органическим соединениям, поэтому все они имеют большое значение в биохимии. Для всех трех элементов известно образование неорганических комплексных ионов. В отличие от элементов группы IIa сульфиды Zn, Cd и Hg нерастворимы в воде. Однако соединения Zn и Cd быстро гидролизуются, тогда как соответствующие соединения Hg относительно устойчивы к гидролизу. Все три металла сравнительно подвижны на поверхности Земли, их круговорот может сильно видоизменяться при аккумуляции в растениях и органических остатках.

Бериллий

Почвы. Бериллий - самый легкий из щелочноземельных элементов - хотя и обнаруживается повсеместно, присутствует в относительно малых количествах (менее 10 мг/кг) в главных типах пород. Этот элемент склонен накапливаться в кислых магматических породах. Его концентрация в глинистых осадках и сланцах также повышена и составляет 2 - 6 мг/кг (табл. 48).

Таблица 48. Бериллий, стронций, барий, цинк, кадмий и ртуть в главных типах горных пород (мг/кг)

Типы горных пород	Be	S,r	Ba	Zn	Cd	Hg
<i>Магматические породы</i>						
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	0,п	2 - 20	0,5 - 25,0	40 - 60	0,03-0,05	0,0п
Основные (базальты, габбро)	0,3 - 1,0	140-460	250 - 400	80 - 120	0,13 - 0,22	0,0п
Средние (диориты, сиениты)	1,0 - 1,8	300 - 600	600 - 1000	40 - 100	0,13	0,0п
Кислые (граниты, гнейсы)	2 - 5	60 - 300	400 - 850	40 - 60	0,09 - 0,20	0,08
Кислые вулканические (риолиты, трахиты, дациты)	5,0 - 6,5	90 - 400	600 - 1200	40 - 100	0,05 - 0,20	0,0п
<i>Осадочные породы</i>						
Глинистые осадки	2 - 6	300 - 450	500 - 800	80 - 120	0,30	0,20-0,40
Сланцы	2 - 5	300	500 - 800	80 - 120	0,22 - 0,30	0,18-0,40
Песчаники	0,2 - 1,0	20 - 140	100 - 320	15 - 30	0,05	0,04-0,10
Известняки, доломиты	0,2 - 2,0	450 - 600	50 - 200	10 - 25	0,035	0,04-0,05

Примечание. Приведены наиболее часто встречающиеся в литературе значения (по данным многих источников).

При выветривании пород Be обычно сохраняется в остаточных продуктах и по своим геохимическим свойствам похож на Al. Однако его поведение сильно изменяется в разных средах из-за характерных особенностей - малого размера атомов, высокого потенциала ионизации и высокой

электроотрицательности.

Бериллий существует чаще всего в виде двухвалентного катиона, но известны также его комплексные ионы - $(\text{BeO}_2)^{2-}$, $(\text{Be}_2\text{O}_3)^{2-}$, $(\text{BeO}_4)^{6-}$, $(\text{Be}_2\text{O})^{2+}$. Поэтому Be присутствует в почвах преимущественно в кислородных соединениях. В щелочной среде он образует комплексные анионы, например $\text{Be}(\text{OH})\text{CO}_3^-$ и $\text{Be}(\text{CO}_3)_2^{2-}$.

Распространенность Be в поверхностном слое почв США почти одинакова в разных типах почв и составляет в среднем 1,6 мг/кг, колеблясь от <1 до 15 мг/кг (табл. 49). Содержание Be в почвах СССР, по опубликованным данным, изменяется в пределах 1,2 - 13 мг/кг, тогда как в пахотном слое почв Канады от 0,10 до 0,89 мг/кг при среднем значении 0,35 мг/кг [45, 244]. В стандартных почвах Англии среднее содержание Be 2,7 мг/кг [818]. По данным Асами и Фукадзавы [918], содержание Be в загрязненных озерных осадках составляет 2,0 - 2,4 мг/кг, а в поверхностном слое почв этими же авторами установлены такие фоновые уровни: для андосолов - от 0,59 до 1,57 мг/кг, для известковистых почв - от 0,67 до 2,47 мг/кг.

Таблица 49. Содержание бериллия в поверхностном слое почв США (мг/кг сухой массы) [706]

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосолы на песчаниках	<1-3	1,9
Легкие суглинистые почвы	1 - 3	1,7
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	1-3	1,7
Глинистые и суглинистые почвы	<1 - 15	1,9
Аллювиальные почвы	1 - 3	1,6
Почвы на гранитах и гнейсах	1 - 2	1,6
Почвы на вулканических породах	<1-3	1,7
Почвы на известняках и известковых породах	1 - 2	1,6
Почвы на моренах и других ледниковых отложениях	<1-2	1,6
Светлые почвы пустынь	<1-7	2,1
Пылеватые почвы прерий	1 - 1,5	1,4
Черноземы и темные почвы прерий	<1-3	1,5
Легкие органические почвы	<1 - 1,5	1,2
Лесные почвы	1 - 3	1,9
Разные типы почв	<1-5	1,6

Известно, что органические вещества легко связывают Be, поэтому им обогащены некоторые угли и он накапливается в органических горизонтах почв. Be может замещать Al и некоторые двухвалентные катионы, чем обусловлено сильное связывание его монтмориллонитовыми глинами. По данным Хёд-риха и др. [298], концентрации Be в почвенных растворах составляют примерно 0,4 - 1,0 мкг/л. Хотя Be, по-видимому, относительно неподвижен в почвах, его легкорастворимые соли (BeCl_2 и BeSO_4) могут быть доступны и, следовательно, токсичны для растений. Распределение Be в почвенном профиле отражает процессы его выщелачивания и накопления в подпочвенных горизонтах.

Вследствие использования Be в некоторых новых технологических процессах (ракетное топливо и легкие, твердые, высококоррозионностойкие сплавы), а также из-за сжигания большого количества углей есть опасность увеличения содержания Be в возделываемых почвах. Данных о содержании Be в загрязненных почвах пока немного, сообщается лишь, что вблизи металлургических предприятий и угольных электростанций в почвах содержится бериллия примерно 15 - 50 мг/кг, в то время как в контрольных почвах его менее 1 мг/кг [592].

Растения. Бериллий, если он содержится в почве в растворимых формах, по-видимому, легко поглощается растениями. В естественных условиях его концентрация в растениях колеблется в пределах 0,001 - 0,4 мг/кг сухой массы или от <2 до 100 мг/кг в золе.

Высокие концентрации Be - до 250 мг/кг (в золе) - приводятся для одного накапливающего Be растения (*Vaccinium myrtillus*) [855]. Некоторые виды семейств бобовых и крестоцветных имеют явно выраженную способность накапливать Be, особенно в корневых тканях [283].

Хотя для Be известна концентрация в основном в корнях, Крампцом [425] сообщалось об относительно высоких содержаниях Be в листьях салата (0,033 мг/кг сухой массы) и в плодах томата (0,24 мг/кг сухой массы). В лишайниках и мхах обнаружено Be 0,04 - 0,9 мг/кг сухой массы [94]. В работе [592] приводятся содержания Be в траве из промышленного района - 0,19 мг/кг сухой массы. Установлено, что содержание Be в растениях возросло до 20 мг/кг сухой массы при внесении его в почву в количестве 100 мг/кг [84].

Механизмы поглощения Ве растениями, по-видимому, те же, что у Mg^{2+} и Ca^{2+} . Однако между этими элементами существуют антагонистические соотношения, и Ве способен замещать Mg^{2+} в некоторых растениях. Рядом исследователей [279, 425] установлено стимулирующее действие разбавленного раствора $Be(NO_3)_2$ на рост некоторых видов растений, в частности на микроорганизмы (*Aspergillus niger*), но биохимические механизмы этого явления не ясны.

С другой стороны, часто отмечается токсичность Ве для растений. Токсичные концентрации Ве в созревших листьях составляют чаще всего 10 - 50 мг/кг сухой массы. Этот интервал очень изменчив для разных видов и условий произрастания.

Уже относительно низкие концентрации Ве в растворе (2 - 16 мг/кг, или 10^{-3} - 10^{-4} моль Be^{2+}) очень ядовиты для растений. Известно, что Ве тормозит прорастание семян и потребление Са и Мг корнями, вызывает разнообразные эффекты при поглощении Р и разрушает некоторые протеины и энзимы. Однако эти процессы еще не до конца понятны. Специфические симптомы токсичности Ве у растений неизвестны; обычно проявляющиеся симптомы - бурые недоразвитые корни и чахлая листва. Хотя в настоящее время нет свидетельств того, что в используемых в пищу растениях Ве может быть опасен для здоровья человека, для оценки степени риска требуются дополнительные данные [285].

Стронций

Почвы. Стронций - довольно распространенный микроэлемент в земной коре, он концентрируется преимущественно в магматических породах среднего состава и в карбонатных осадках (см. табл. 48). Геохимические и биохимические свойства Sr близки к свойствам Са, поэтому в природных условиях суши Sr часто ассоциируется с Са и в меньшей степени с Mg. Отношение Sr/Ca, по-видимому, довольно постоянно в биосфере, вследствие чего оно обычно используется для идентификации повышенных концентраций Sr в среде.

Sr легко мобилизуется при выветривании, особенно в кислой окислительной среде. Он может затем захватываться глинистыми минералами и сильно связываться органическим веществом, однако большая часть Sr осаждается в виде биогенных карбонатов, в основном в форме раковин беспозвоночных. Стронций существует преимущественно в виде иона Sr^{2+} , однако хелатные формы также играют важную роль в круговороте Sr, который тесно связан с круговоротом Са.

Содержание Sr в почвах в большой степени контролируется составом материнских пород и климатом. Интервал его содержания в поверхностных горизонтах составляет 18 - 3500 мг/кг (табл. 50), причем наивысшие значения характерны для русских черноземов и лесных почв. Почвы, развитые на ледниковых отложениях в условиях гумидного климата Дании, как отмечалось в литературе, очень бедны Sr, тогда как почвы такого же типа в США относительно богаты этим элементом (табл. 51). Средние содержания Sr по расчетам, проведенным для верхнего слоя почв США, составляют 110 - 445 мг/кг. Наивысшие значения отмечены в пустынных почвах и почвах, развившихся на магматических породах.

Таблица 50. Содержание стронция в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Средн ее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Австралия	-	118	[196]
	Новая Зеландия	350 - 570 ^a	-	[861]
Лёссовые и пылеватые почвы	Новая Зеландия	220 - 380 ^a	-	[861]
	Новая Зеландия	18 - 86 ^a	-	[861]
Суглинистые и глинистые почвы	СССР	280 - 310	295	[714]
	Дания	-	14,7	[801]
Почвы на ледниковых отложениях	СССР	-	280	[714]
	СССР	520 - 3500	-	[714]
Каштановые почвы	СССР	150 - 500	300	[714]
Черноземы	СССР	-	92	[801]
Почвы прерий и луговые почвы	СССР	-	675	[714]
	Дания	-	17,2	[801]
Гистосоли и другие органические почвы	СССР	-	261	[818]
	Канада	30 - 500 ^b	210	[521]
Лесные почвы	Дания	-	17,2	[801]
	Великобритания	-	261	[818]

^a Почвы, образовавшиеся на базальтах и андезитах. ^b Для почвенного профиля в целом.

Таблица 51. Содержание стронция в поверхностном слое почв США
(мг/кг сухой массы) [706]

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосоли на песчаниках	5 - 1000	125
Легкие супесчаные почвы	10 - 500	175
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	20 - 1000	305
Глинистые и суглинистые почвы	15 - 300	120
Аллювиальные почвы	50 - 700	295
Почвы на гранитах и гнейсах	50 - 1000	420
Почвы на вулканических породах	50 - 1000	445
Почвы на известняках и известковых породах	15 - 1000	195
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	100 - 300	190
Светлые почвы пустынь	70 - 2000	490
Пылеватые почвы прерий	70 - 500	215
Черноземы и темные почвы прерий	70 - 500	170
Органические легкие почвы	5 - 300	110
Лесные почвы	20 - 500	150
Разные типы почв	7 - 1000	200

Распределение Sr в почвенном профиле наследует главные тенденции циркуляции почвенного раствора. Впрочем, в зависимости от свойств почвы оно может быть и незакономерным. В кислых почвах Sr активно вымывается вниз по профилю почвы, в известковых может замещаться различными катионами, в особенности H^+ . Вытеснение Sr растворами, содержащими Ca, имеет практическое значение при восстановлении загрязненных почв [450].

Изотоп ^{90}Sr образуется в ходе многих ядерных реакций. Он считается одним из наиболее биологически опасных для человека радиоактивных элементов. Поскольку Ca и Sr выступают как элементы - носители ^{90}Sr , круговорот ^{90}Sr связан с круговоротом Ca и Sr.

Поведению ^{90}Sr в биологических средах посвящено множество исследований. Рядом авторов установлено, что ^{90}Sr как загрязнитель легкоподвижен в легких почвах и поэтому быстро поглощается растениями [603, 676, 791]. Павлоцкая и др. [604] сообщают о легком соосаждении ^{90}Sr с водными оксидами Fe, что ведет к его аккумуляции в богатых Fe почвенных горизонтах.

Растения. Концентрация Sr в растениях очень изменчива, и есть данные о содержании Sr от <1 до 10 000 мг/кг сухой массы и до 15 000 мг/кг золы. Однако обычно его количества в пищевых и кормовых растениях (по средним данным) колеблются в пределах 10 - 1500 мг/кг сухой массы (табл. 52). Наименьшие средние содержания установлены в фруктах, зерне, клубнях картофеля, тогда как бобовые растения содержат Sr 219 - 662 мг/кг сухой массы. В лишайниках отмечен широкий интервал содержаний - от 0,8 до 250 мг/кг сухой массы [94].

Поглощение Sr корневой системой, по-видимому, связано как с конвективным переносом, так и с обменной диффузией [209]. По предположениям некоторых авторов, отношение количеств поглощенных Ca и Sr определяется источником этих элементов и скоростью их поглощения. Как сообщалось [842], Sr переносится из корней в побеги не очень быстро, однако наибольшие содержания Sr часто фиксируются в надземных частях растений [710].

Взаимодействие между Sr и Ca весьма сложно. Эти элементы могут конкурировать между собой, но Sr обычно не может заменить Ca в его биохимических функциях. В работе [856] сообщается, что фермент амилазы, в котором Ca^{2+} был замещен на Sr^{2+} , сохранил свою активность, но отличался по некоторым физическим свойствам. Известкование почв может иметь как ингибирующее, так и стимулирующее действие в зависимости от почвенных и растительных факторов [450]. Однако у кустовой фасоли, выращенной гидропонным методом, Ca понижает содержание стронция, особенно в корнях и стебле (рис. 23).

Взаимодействие между Sr и P, вероятно, связано с процессами в почве, однако мнения о действии P на поглощение Sr растениями неоднозначны [175, 439].

О токсичности Sr для растений немного сведений, и растения по толерантности к этому

элементу сильно различаются. По данным Шаклетта и др. [710], токсичный уровень Sr для растений составляет 30 мг/кг золы. О том, что существующие в биосфере уровни содержания стабильных изотопов стронция могли бы вызвать какие-либо вредные эффекты у человека и животных, нет данных. Однако возможность аккумуляции радионуклида ^{90}Sr в пище и кормовых продуктах вызывает серьезные опасения.

^{90}Sr относительно легко поглощается растениями, но его доступность может быть снижена внесением в почву Ca, Mg, K и Na. Бобы, выросшие на почве, обработанной ^{90}Sr , накапливали в листьях до 565 нКи/г сухой массы, а в зернах только 24 нКи/г сухой массы [290]. В овсе в аналогичном эксперименте содержания ^{90}Sr составляли в соломе 17 - 137 нКи/г, а в зерне от 1 до 11 нКи/г (все - на сухую массу) [291, 292].

Таблица 52, Средние уровни и пределы колебаний содержания стронция в пищевых и кормовых растениях (мг/кг сухой массы) [131, 381, 514, 574, 705, 853]

Растение	Исследованная	Пределы колебаний	Среднее
	ткань		
Пшеница	Зерно	0,48 - 2,3	1,5
	Овес	Зерно	1,8 - 3,2
Кукуруза	Зелень	9 - 31	20
	Зерно	0,06 - 0,4	-
Салат-латук	Листья	-	74
Шпинат	Листья	45 - 70	-
Капуста	Листья	1,2 - 150	45
Бобы	Стручки	1,5 - 67	18
Соя	Листья	58 - 89	-
Морковь	Корнеплоды	1,5 - 131	25
Лук	Луковицы	10 - 88	50
Картофель	Клубни	-	2,6
Томат	Плоды	0,4 - 91	9
Яблоня	Плоды	0,5 - 1,7	0,9 ^a
Апельсин	Плоды	-	0,5 ^a
Клевер	Надземные части	95 - 850	219
Люцерна (альфаalfa)	Надземные части	50 - 1500	662
Кормовые травы	Надземные части	6 - 37	24

^a на влажную массу.

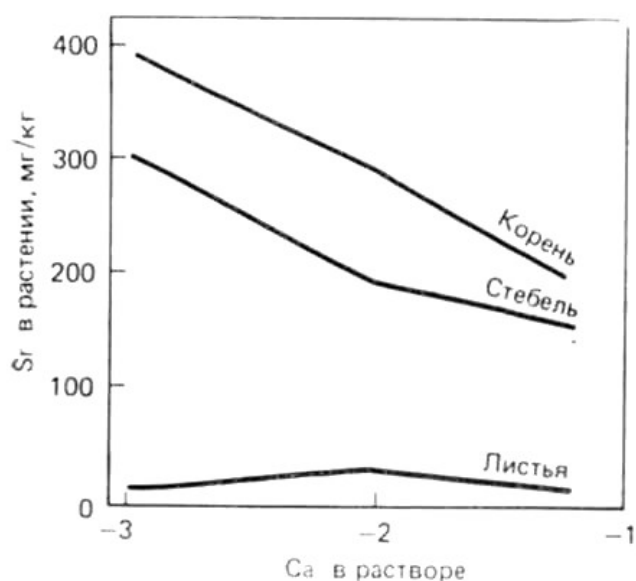


РИС. 23. Влияние Ca на распределение Sr в кустовой фасоли после экспонирования ее в течение 48 ч в растворе, содержащем 10^{-3} N Sr и переменные количества Ca [842]. Содержание Ca дано в логарифмической шкале: $\lg(N_{\text{Ca}})$.

Барий

Почвы. В земной коре барий концентрируется преимущественно в средних и кислых магматических породах, при этом пределы его содержания составляют, как правило, 400 - 1200 мг/кг (см. табл. 48). В геохимических процессах Ва обычно ассоциируется с K^+ из-за большой близости их ионных радиусов (см. табл. 9), поэтому он присутствует в основном в составе щелочного полевого шпата и биотита.

Барий, высвобождающийся при выветривании, малоподвижен, поскольку он легко осаждается в виде сульфатных и карбонатных солей, сильно адсорбируется глинами и концентрируется в минералах и конкрециях, содержащих Mn и P (см. табл. 16 и 17). Корки, образующиеся на поверхности почв в аридном климате, всегда обогащены барием.

Концентрации Ва в верхнем слое почв и в материнских породах имеют сходные пределы колебаний (табл. 53 и 54). По имеющимся мировым данным в почвах в целом содержания Ва составляют 19 - 2368 мг/кг (средние по типам почв от 84 до 838 мг/кг), а по данным для почв США - от 10 до 3000 мг/кг (средние от 265 до 835 мг/кг). В почвах Ва легко мобилизуется в различных условиях, поэтому его концентрации в почвенных растворах обнаруживают значительные вариации.

Растения. Хотя по имеющимся данным Ва обычно присутствует в растениях, он, по-видимому, не является для них жизненно необходимым элементом. Содержания бария составляют 1 - 198 мг/кг сухой массы, достигая наибольших значений в листьях злаков и бобовых и наименьших в зерне и фруктах (табл. 55). Наиболее высокие содержания Ва (более 10 000 мг/кг сухой массы) были обнаружены в некоторых деревьях и кустарниках, а также в американском орехе [710].

Таблица 53. Содержание бария в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Австралия		207	[196]
	Новая Зеландия	270 - 780 ^a	-	[861]
	СССР	180 - 260	220	[493]
Лёссовые и пылеватые почвы	Новая Зеландия	240 - 590 ^a	-	[861]
	СССР	-	960	[493]
Суглинистые и глинистые почвы	Новая Зеландия	19 - 200 ^a	-	[861]
	СССР	-	240	[493]
	Болгария	-	402	[558]
Флювисоли	СССР	-	240	[493]
	Болгария	-	691	[558]
Черноземы	СССР	475 - 620	525	[4]
	Болгария	-	458	[558]
Гистосоли и другие органические почвы	СССР	-	84	[493]
	СССР	-	560	[4]
Лесные почвы	Болгария	397 - 850	631	[558]
	Болгария	492 - 2368	838	[558]
Разные типы почв	Канада	262 - 867	669	[409]
	Великобритания	-	672	[818]

^a Почвы, образовавшиеся на базальтах и андезитах.

Растения могут довольно легко поглощать Ва из кислых почв. Уэйнбергом [856] отмечается большая склонность Ba^{2+} к связыванию на поверхности клеток дрожжей. Однако о токсичных концентрациях Ва в растениях мало данных. Чаудри и др. [134] отмечают, что содержания 1 - 2% Ва (на сухую массу) для растений очень ядовиты, в то время как, по данным Брукса, приведенным Шаклеттом и др. [710], 220 мг/кг золы обладают умеренной

токсичностью.

Таблица 54. Содержание бария в поверхностном слое почв США
(мг/кг сухой массы) [706]

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосолы на песчаниках	20 - 1500	400
Легкие суглинистые почвы	70 - 1000	555
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	200 - 1500	675
Глинистые и суглинистые почвы	150 - 1500	535
Аллювиальные почвы	200 - 1500	660
Почвы на гранитах и гнейсах	300 - 1500	785
Почвы на вулканических породах	500 - 1500	770
Почвы на известняках и известковых породах	150 - 1500	520
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	300 - 1500	765
Светлые почвы пустынь	300 - 2000	835
Пылеватые почвы прерий	200 - 1500	765
Черноземы и темные почвы прерий	100 - 1000	595
Органические легкие почвы	10 - 700	265
Лесные почвы	150 - 2000	505
Другие типы почв	70 - 3000	560

Таблица 55. Средние уровни и пределы колебаний содержания бария в пищевых и кормовых растениях (мг/кг) [381, 705 и др.]

Растение	Исследованная ткань	На сухую массу		На влажную массу, среднее [267]
		Пределы колебаний	Среднее	
Злаки	Зерно	4,2 - 6,6	5,5 [574]	-
	Надземные части	132 - 181	160	-
Кукуруза сахарная	Зерно	-	0,034	0,4
Фасоль ломкая	Стручки	-	7	-
	Бобы	1 - 15	8	-
Капуста	Листья	-	4,8	1,3
Салат-латук	Листья	-	9,4	0,5
Морковь	Корнеплоды	2 - 50	13	0,14
Лук	Луковицы	3 - 75	12	-
Картофель	Клубни	1,3 - 35	5	0,7 - 1,4
Помидоры	Плоды	-	2	-
Яблони	Плоды	-	1,4	0,03
Апельсины	Плоды	-	3,1	0,17
Клевер	Надземные части	142 - 198	170	0,17
Люцерна (альфаalfa)	Надземные части	-	100	-

Возможное токсичное действие Ва на растения может быть существенно снижено внесением солей Са, Mg и S в среду развития растений. Антагонистическое взаимодействие между этими элементами и Ва (см. табл. 31) может проявляться как в тканях растений, так и в почвах.

Радий

В окружающей среде присутствует несколько радиоактивных изотопов радия, среди которых основную долю составляют ^{224}Ra , ^{226}Ra и ^{228}Ra . Это промежуточные продукты рядов распада урана и тория. ^{226}Ra - наиболее долгоживущий и относительно распространенный в биосфере радионуклид.

Согласно Боуэну [94], содержания ^{226}Ra в породах составляют 0,6 - 1,1 нг/кг, в почвах

около 0,8 нг/кг, а в растениях от 0,03 до 1,6 нг/кг сухой массы.

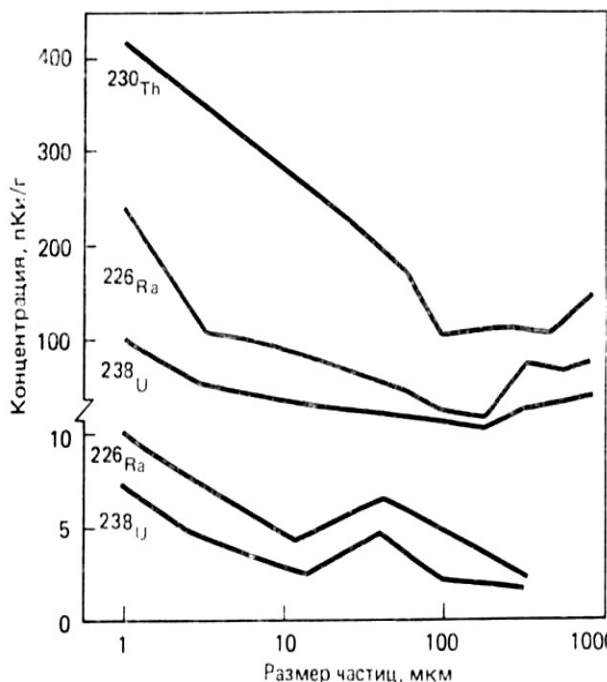


РИС. 24. Концентрация некоторых радионуклидов в почвенных частицах в зависимости от их размера. Данные по горизонту В почв, развитых на двух различных гранитных массивах в Японии [529].

Мегами и Мамуро [529] изучали концентрации радионуклидов уранового ряда в почвах, сформировавшихся на гранитах, и установили, что они возрастают с уменьшением размера частиц почвы (рис. 24). Отмечается, что двухвалентные катионы Ra, по-видимому, сильно поглощаются водными оксидами Mn и Fe.

Таскаев и др. [773] сообщают об образовании устойчивых комплексов ^{226}Ra в почвах, где этот радионуклид присутствовал в количестве 36 - 351 пг/г. ^{226}Ra был наиболее подвижен в очень кислых условиях, и его растворимость достигала 1 - 10% от общего содержания в поверхностном слое почв.

Содержание ^{226}Ra в поверхностном слое почв выше, чем в глубоких почвенных горизонтах, что связано с современным поступлением этого радионуклида из антропогенных источников. Как установлено в работе [509], калийные и фосфатные удобрения повышают содержание ^{226}Ra в пахотном слое почв. Согласно данным Мура и Пота [550], производство фосфатных удобрений и цемента, а также сжигание углей - главные источники радиоактивных изотопов радия.

Цинк

Почвы. В магматических породах цинк распределен, по-видимому, довольно однородно. Наблюдается лишь небольшое обогащение им мафических пород (80 - 120 мг/кг) и слабое обеднение кислых пород (40 - 60 мг/кг) (см. табл. 48). Концентрации Zn в глинистых осадках и сланцах повышены (до 80 - 120 мг/кг), а в песчаниках и карбонатных породах они колеблются в пределах 10 - 30 мг/кг. Zn присутствует в породах главным образом в виде простого сульфида ZnS , а также замещает Mg^{2+} в силикатах.

При растворении минералов Zn в процессе выветривания образуется подвижный ион Zn^{2+} , особенно в кислых окислительных средах. Однако Zn легко адсорбируется как минералами, так и органическими компонентами, поэтому в большинстве типов почв наблюдается его аккумуляция в поверхностных горизонтах (рис. 25).



РИС. 25. Распределение Zn в профиле различных почв, сформировавшихся в условиях гумидного климата. (Буквами обозначены генетические горизонты почв.)

Средние содержания Zn в поверхностных слоях почв различных стран и США изменяются в пределах 17 - 125 мг/кг (табл. 56 и 57). Кипингом и др. [952] приведены данные об относительно высоком среднем содержании Zn в известковых почвах Южного Китая (236 мг/кг) при диапазоне колебаний 54 - 570 мг/кг. Эти значения могут рассматриваться как фоновые содержания Zn. Наибольшие средние величины установлены для некоторых аллювиальных почв, солончаков и каштаноземов, а наименьшие - для светлых минеральных и органических почв.

Баланс Zn в поверхностных слоях почв в различных экосистемах показывает, что атмосферное поступление этого металла превышает его вынос за счет выщелачивания и образования биомассы (см. табл. 13). Только в незагрязненных лесных районах Швеции вынос Zn водными потоками оказался выше, чем поступление его из атмосферы [816].

Реакции с компонентами почв. Основной и наиболее подвижной формой Zn в почвах считается Zn^{2+} , однако в почвах могут присутствовать и некоторые другие ионные формы (рис. 26). Главные факторы, контролирующие подвижность Zn в почвах, сходны с указанными выше для Cu, однако Zn, по-видимому, присутствует в более растворимых формах. Линдсеем [476] приведен обзор большого числа работ по адсорбции и удержанию Zn в почвах, в которых было показано, что глины и органические вещества почв способны довольно сильно удерживать Zn. Поэтому растворимость его в условиях почв ниже по сравнению с $Zn(OH)_2$, $ZnCO_3$ и $Zn_3(PO_4)_2$ в чистых экспериментальных системах.

Процессы, участвующие в адсорбции Zn, еще не вполне понятны, однако, по данным ряда исследований [475, 228, 605а, 440, 834], можно сделать некоторые общие заключения. Существуют два различных механизма адсорбции: один - в кислой среде - связан с катионным обменом, а другой - в щелочной среде - рассматривается как хемосорбция и сильно зависит от присутствия органических лигандов.

Мак-Брайд и Блейсиак [519] установили, что образование микрочастиц гидроксида Zn на поверхности глин может привести к сильной зависимости удержания Zn в почвах от pH (рис. 27). Адсорбция Zn^{2+} может ослабляться при низких pH (<7) за счет конкуренции со стороны других ионов, что приводит к легкой мобилизации и выщелачиванию Zn из кислых почв (см. табл. 11). При повышенных pH, когда в почвенном растворе явно возрастает концентрация органических веществ, Zn-органические комплексы могут также вносить свой вклад в растворимость этого металла (рис. 27).

Цинк ассоциируется в почвах главным образом с водными оксидами Fe и Al (14 - 38% от общего содержания Zn) и с глинистыми минералами (24 - 63%), тогда как его легкоподвижные формы и органические комплексы составляют 1 - 20 и 1,5 - 2,3% соответственно [911].

Таблица 56. Содержание цинка в поверхностном слое почв различных стран
(мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Австралия	39 - 86		[792]
	Новая Зеландия	14 - 146	42	[870]
	Польша	5 - 220	24	[378, 382]
	ФРГ	40 - 76	-	[689]
	СССР	3,5 - 57	31	[271, 900]
Лёссовые и пылеватые почвы	Новая Зеландия	-	61	[870]
	Польша	17 - 127	47	[378, 382]
	Румыния	-	73	[42]
	СССР	40 - 55	48	[271]
	ФРГ	58 - 100	-	[689]
Суглинистые и глинистые почвы	Канада	15-20	17	[692]
	Великобритания	-	70	[876]
	Новая Зеландия	31 - 177	79	[870]
	Польша	13 - 362	67,5	[378, 382]
	СССР	9 - 77	35	[271, 900]
	ФРГ	40 - 50	-	[689]
Почвы на ледниковых отложениях	Дания	-	28	[801]
Флювисоли	Болгария	-	62	[752]
	Великобритания	67 - 180	125	[166, 786]
	Новая Зеландия	53 - 67	60	[870]
	Польша	55 - 124	84,5	[378]
	СССР	34 - 49	42	[900]
Глейсоли	Австралия	31 - 62	-	[792]
	Чад	25 - 300	-	[39]
	Великобритания	-	54	[876]
	Новая Зеландия	60 - 84	73	[870]
	Польша	13 - 98	50,5	[378]
	СССР	26,5 - 79	52,5	[900]
Рендзины	Польша	58 - 150	77	[378, 382]
	СССР	23 - 71	47	[271, 900]
	ФРГ	-	100	[689]
Каштаноземы и бурые почвы	Австралия	29 - 79	-	[792]
	Чад	25 - 100	-	[39]
	Новая Зеландия	30 - 67	53,5	[870]
	СССР	32,5 - 54,0	43	[343, 900]
Ферральсоли	Чад	25 - 145	-	[39]
Солончаки и солонцы	Израиль	200 - 214	-	[644]
	Болгария	39 - 63	-	[752]
	Чад	25 - 100	-	[39]
	Новая Зеландия	54 - 68	62	
	СССР	44 - 155	100	[12, 900]
Черноземы	Болгария	63 - 97	-	[752]
	Польша	33 - 82	61,5	[378]
	СССР	39 - 82	57	[712, 900]
Луговые почвы и почвы прерий	Болгария	88 - 98	-	[752]
	СССР	31 - 192	105	[12, 89, 271, 900]
Гистосоли и другие	Болгария	-	80	[752]

органические почвы	Дания	48 - 130	72,5	[1, 801] [870]
	Новая Зеландия	21 - 34	27	
	Польша	13 - 250	60	[392]
	СССР	7,5 - 74	34	[271, 900]
Лесные почвы	Болгария	35 - 106		[752]
	КНР	-	85	[225]
	СССР	42,5 - 118	71,5	[900]
Разные типы почв	Болгария	39 - 99	65	[541]
	Канада	20 - 110	57	[629]
	Канада	10 - 200	74 ^a	[521]
	Чад	25 - 90	-	[39]
	Дания	-	31	[801]
	Великобритания	20 - 284	80	[100, 786, 818, 876]
	Япония	10 - 622	86	[395]
	Новая Зеландия	45 - 88	59	[870]
	Румыния	35 - 115	61	[43]
	СССР	47 - 139	78	[900]

^a Для почвенного профиля в целом.

Таблица 57. Содержание цинка в поверхностном слое почв США (мг/кг сухой массы) [706]

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосолы на песчаниках	<5 - 164	40,0
Легкие суглинистые почвы	20 - 118	55,0
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	20 - 109	58,5
Глинистые и суглинистые почвы	20 - 220	67,0
Аллювиальные почвы	20 - 108	58,5
Почвы на гранитах и гнейсах	30 - 125	73,5
Почвы на вулканических породах	30 - 116	78,5
Почвы на известняках и известковых породах	10 - 106	50,0
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	47 - 131	64,0 а
Светлые почвы пустынь	25 - 150	52,5
Пылеватые почвы прерий	30 - 88	54,3 а
Черноземы и темные почвы прерий	22 - 246	83,5
Органические легкие почвы	<5 - 108	34,0
Лесные почвы	25 - 155	45,7 а
Разные типы почв	13 - 300	73,5

^a По данным Эрдмана и др. [218, 219].

Наибольшая селективность адсорбции Zn обнаружена у оксидов Fe, галлуазита, аллофана и имоголита, а наименьшая - у монтмориллонита [2]. Таким образом, наиболее важными факторами, контролирующими растворимость Zn в почвах, являются содержание глинистых минералов и водных оксидов и величина pH, тогда как образование органических комплексов и осаждение Zn в виде гидроксидов, карбонатов и сульфидов, по-видимому, не имеют большого значения. Zn может входить также в кристаллическую структуру некоторых слоистых силикатов (например, монтмориллонита), при этом он становится малоподвижным.

Органическое вещество почв способно связывать Zn в устойчивые формы, вследствие чего наблюдается накопление Zn в органических горизонтах почв и в торфе. Однако константы устойчивости Zn-органических соединений в почвах относительно низкие. Максимальные величины адсорбции Zn для различных почв составляют 16 - 70 мкг/г для предварительно насыщенных Ca образцов [834]. Эти данные подтверждают вывод о наличии обменных позиций с высокой селективностью в отношении Zn. С другой стороны, Шукла и др. [721] привели следующий ряд по степени адсорбции Zn для почв, насыщенных разными

катионами [721]: $H < Ca < Mg < K < Na$.

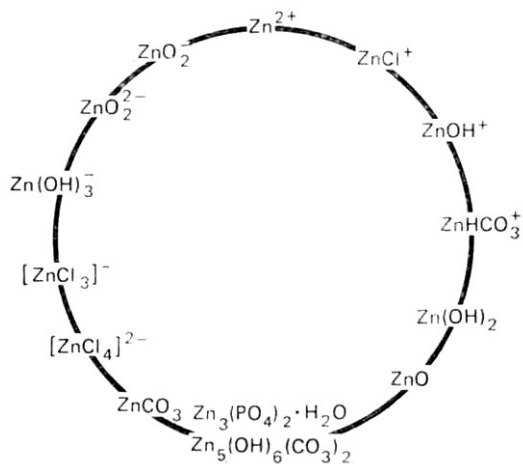


РИС. 26. Ионные формы и соединения Zn, присутствующие в почвах.

Принято считать, что Zn более растворимый элемент в почвах, нежели другие тяжелые металлы. Концентрация его в почвенных растворах колеблется от 4 до 270 мкг/л в зависимости от свойств почвы и метода, использованного для выделения раствора (см. табл. 12). По данным Ито и др. [341], наибольшее значение составляет 17 000 мкг/л и относится, по всей вероятности, к сильно загрязненной почве. Однако в естественных условиях для очень кислых почв ($pH < 4$) по имеющимся данным среднее содержание Zn в растворе составляет 7137 мкг/л.

Цинк наиболее подвижен и биологически доступен в кислых легких минеральных почвах. Как установлено Норришем [570], фракция Zn, связанная с оксидами Fe и Mn, по-видимому, более доступна растениям. Кислотное выщелачивание особенно действенно для мобилизации Zn, поэтому наблюдается потеря этого металла определенными горизонтами, в частности в подзолах и бурых кислых почвах, развитых на песках (см. рис.25).

Растворимость и доступность Zn в почвах обнаруживают отрицательную корреляцию со степенью насыщенности кальцием и с содержанием соединений фосфора. Эти соотношения могут отражать как влияние адсорбции и осаждения, так и взаимодействие между этими элементами. Кроме того, в области высоких значений pH необходимо учитывать влияние на растворимость и доступность Zn образования растворимых Zn-органических комплексов и комплексных анионных форм Zn (см. рис. 26, 27). Это подтверждено Блумфилдом [81], установившим, что Zn мобилизуется из основных карбонатов и оксидов веществами, образующимися при аэробном разложении растительных материалов.

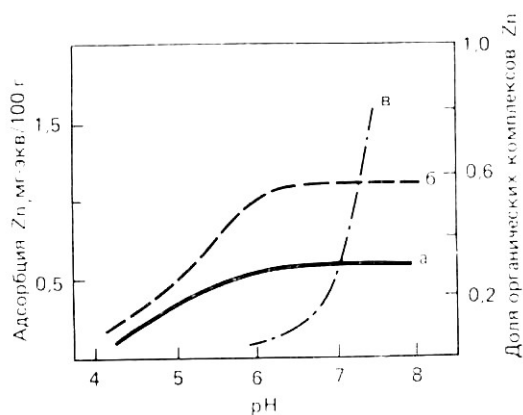


РИС. 27. Влияние pH почвы на адсорбцию Zn и образование растворимых Zn-органических комплексов в почвенных растворах в суглинистой почве [519].

а - адсорбция при содержании Zn в исходном растворе 20 мг/кг;
 б - то же при 40 мг/кг;
 в - относительная доля органических комплексов Zn.

Неподвижность Zn в богатых Ca и P почвах, в хорошо аэрируемых почвах, содержащих соединения серы, и в почвах, содержащих повышенные количества насыщенных кальцием минералов (аллофана, имоголита, монтмориллонита), а также водных оксидов, имеет важное практическое значение, определяя возникновение дефицита Zn для растений.

Загрязнение почв. Антропогенные источники Zn - это в первую очередь предприятия цветной металлургии и затем агротехническая деятельность. Наблюдения показывают, что происходящее в настоящее время загрязнение почв цинком привело в некоторых областях к крайне высокой аккумуляции его в верхнем слое почв (табл. 58).

Таблица 58. Загрязнение поверхностного слоя почв цинком (мг/кг сухой массы)

Место опробования или источник загрязнения	Страна	Среднее или пределы колебаний	Источник данных
Старый горнорудный район	Великобритания	220 - 66 400	[808]
	Великобритания	455 - 810	[165]
Добыча руд цветных металлов	Великобритания	185 - 4500	[165, 786]
	США	500 - 53 000	[615]
	СССР	400 - 4245	[467,567]
Металлообрабатывающая промышленность	Канада	185 - 1397	[363]
	Нидерланды	915 - 3626	[305]
	Япония	800 - 5400	[891, 403]
	Польша	1665 - 5567	[224]
	США	155 - 12 400	[365, 259]
	Замбия	180 - 3500	[573]
Сады и огороды в городской черте	Канада	30 - 117	[243, 844]
	Польша	15-99	[159]
Орошаемые стоками сельскохозяйственные угодья	США	20 - 1200	[628]
	Великобритания	217 - 525	[59]
	Великобритания	1097 - 7474	[165, 166]
	ФРГ	190 - 1485	[397, 176]
	Нидерланды	234 - 757 ^a	[314]
	Швеция	369	[24]

^a При поступлении стоков в количестве 6 и 16 т/(га-год) (в расчете на сухое вещество) в течение 5 лет.

Расчеты «периода полуудаления»⁶ Zn из загрязненных почв, проведенные в условиях лизиметра, показали, что содержание Zn убывает довольно быстро, и в почве, содержащей цинка 2210 мг/кг, его концентрация понизится наполовину за 70 - 81 год [395]. Однако эти результаты относятся к рисовым чекам с долгим периодом промывки. По данным других экспериментов период полуудаления Zn из загрязненных почв может быть гораздо больше. Восстановление качества загрязненных цинком почв обычно основано на ограничении его биологической доступности путем внесения извести и/или органического вещества. Растворимые Zn-органические комплексы, доля которых особенно велика в используемых для полива коммунальных стоках, очень подвижны в почвах и поэтому легко доступны для растений [451]. Загрязнение почв цинком может вырасти в важную проблему охраны окружающей среды. Растения. Поглощение и перенос. Растворимые формы Zn доступны для растений, и по имеющимся данным потребление

Zn линейно возрастает с повышением его концентрации в питающем растворе и в почвах (рис. 28). Скорость поглощения Zn сильно колеблется в зависимости от вида растений и условий среды роста. Большое значение имеет состав питающего раствора, в особенности присутствие Ca (рис. 29). По вопросу о том, является ли потребление Zn активным или пассивным процессом, существуют разногласия. Обзоры этого вопроса приведены в ряде работ [548, 489, 317]. Из них следует, что при всей дискуссионности результаты явно

⁶ Время, необходимое для удаления из почвы половины исходного количества цинка. - Прим. перев.

свидетельствуют о том, что потребление Zn контролируется метаболизмом растений, но может участвовать и неметаболический процесс.

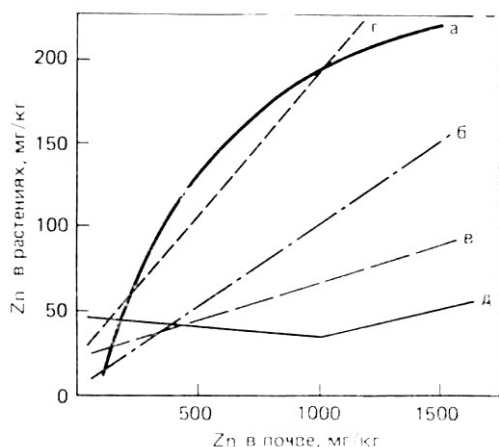


РИС. 28. Потребление Zn растениями из почв, загрязненных этим элементом [176, 783].

- а - кормовые травы;
- б - солома пшеницы;
- в - зерно пшеницы;
- г - стебли картофеля;
- д - клубни картофеля.

Форма поступления Zn в корни растений точно не установлена. Однако в целом мнения сходятся на том, что преобладает поглощение иона Zn^{2+} и гидратированных форм Zn. Могут также потребляться и некоторые другие комплексные ионы и Zn-органические хелаты [489, 788, 856]. Халворсен и Линдсей [302] пришли к заключению, что корни кукурузы поглощают только Zn^{2+} и что даже очень низкие концентрации этого иона достаточны для развития растений.

Имеются данные, подтверждающие общий вывод о том, что Zn связан главным образом в растворимых низкомолекулярных протеинах; однако сообщалось также об образовании Zn-фита-та и других нерастворимых комплексов Zn [856, 798].

Связывание Zn низкомолекулярными органическими соединениями в соках киселмы и в экстрактах из других растительных тканей может означать, что он очень подвижен в растениях [789, 822]. По сообщению Тинкера [798], доля Zn, связанного в комплексы с отрицательным зарядом, составляет более половины его общего содержания в растениях.

Некоторые авторы считают Zn очень подвижным элементом, другие же полагают, что он обладает умеренной подвижностью. В действительности при оптимальном поступлении Zn некоторые виды растений перемещают заметные количества этого элемента из старых листьев в генеративные органы, но в условиях дефицита Zn эти же виды мобилизовали только небольшие количества или вообще не мобилизовали цинк из старых листьев. Суммируя различные данные, можно полагать, что Zn, по-видимому, концентрируется в зрелых листьях. Однако Шеффером и др. [688а] отмечалось, что наибольшие концентрации Zn в листьях, листовых влагалищах и междоузлиях ячменя наблюдались всегда в фазу интенсивного роста, что указывает на большие флуктуации содержания Zn в растении на протяжении вегетативного периода. С другой стороны, имеются данные о том, что вариации содержания цинка в пшенице удивительно малы и количество его слабо увеличивается на протяжении всего периода роста [895]. Подсчитано, что у молодых растений из общего объема поглощенного ими Zn более 75% присутствует в надземной части, а у старых эта доля снижается до 20 - 30% [55].

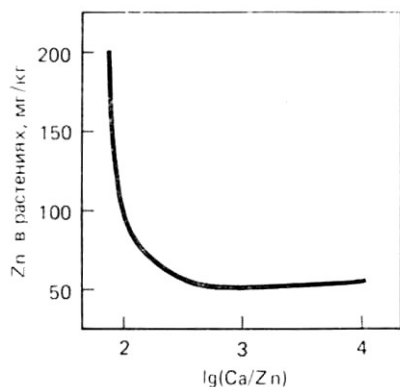


РИС. 29. Содержание Zn в надземной части злаков на стадии выхода в трубку в зависимости от величины отношения Ca/Zn в почвенном растворе [915]. Отношения даны в логарифмической шкале.

Корневые системы часто содержат гораздо больше Zn, чем надземные части, в особенности если растение выросло на почве, богатой Zn. При оптимальном уровне содержания Zn в почве этот элемент может перемещаться из корней и накапливаться в верхних частях растений. По опубликованным данным Zn концентрируется в хлоропластах. У некоторых видов это особенно заметно, например у шпината. Цинк, вероятно, накапливается также в жидкости, заполняющей вакуоли, и в клеточных мембранах [798].

Биохимические функции. Zn выполняет важные функции в метаболизме растений. Наиболее существенная из них - это вхождение в состав разнообразных энзимов, таких, как дегидрогеназы, протеиназы, пептидазы и фосфогидролазы (см. табл. 26). Рядом авторов [476, 630, 718] показано, что основные функции Zn в растениях связаны с метаболизмом углеводов, протеинов и фосфата, а также с образованием ауксина, ДНК и рибосом. Есть свидетельства того, что Zn влияет на проницаемость мембран и что он стабилизирует клеточные компоненты и системы у микроорганизмов [718, 856]. Полагают, что Zn повышает устойчивость растений к сухим и жарким погодным условиям, а также к бактериальным и грибковым заболеваниям.

Растительные виды и разновидности сильно различаются по чувствительности к дефициту Zn. Хотя такой дефицит относительно обычен (см. табл. 28), установить его довольно сложно. Наилучший диагноз получается при совместном использовании визуальных симптомов, анализов химического состава растений и почвенных тестов. Следует отметить, что для ряда культур и почв два экстрагента-хелатообразователя (ДТПА и ЭДТА) дают линейную зависимость между содержанием Zn в растении и запасом его растворимых форм в почве [476, 797].

Согласно Намбиару и Мотирамани [560], при использовании для предсказания дефицита цинка содержания его в тканях часто получаются неверные результаты, тогда как отношение Fe/Zn в тканях представляется более перспективным для предсказания даже скрытого дефицита Zn. Критическое значение отношения Fe к Zn в маисе составляет примерно 0,6. Линдсей [476] опубликовал обзор данных о проявлениях дефицита Zn и его распространении на Земле. Согласно этому автору, наиболее важными факторами, участвующими в создании дефицита цинка, являются:

- 1) низкое содержание Zn в почве;
- 2) карбонатность почв и значения pH больше 7;
- 3) низкие содержания органических веществ в почве;
- 4) слабая микробиологическая активация Zn в почве;
- 5) ограниченное поглощение Zn корнями, вызванное сужением зоны развития корневых систем и холодными весенними сезонами;
- 6) различия свойств видов и генотипов растений;
- 7) антагонистические эффекты.

Степень токсичности и толерантности Zn для растений в последнее время была предметом особых беспокойств, так как продолжающееся использование удобрений, содержащих Zn, а также поступление его из промышленных источников загрязнения привели к повышению содержания Zn в поверхностном слое почв (см. табл. 58).

Известно, что некоторые виды и генотипы обладают большой толерантностью к Zn и большой способностью к селективному поглощению его из почв. Изменения содержания Zn в среде роста обычно отражаются на составе растений, поэтому растения - хороший индикатор для биогеохимических исследований. Некоторые генотипы, растущие на богатых цинком почвах или в областях с большим его поступлением из атмосферы, могут накапливать экстремально высокие количества этого элемента без видимых симптомов токсикоза. Петрунина [613] и Ковалевский [417] приводят списки некоторых видов, особенно из семейств *Caucophyllaceae*, *Syringaceae* и *Plumbaginaceae*, а также некоторых древесных видов - самых хороших индикаторов на цинк, которые концентрируют этот элемент до содержаний примерно 0,1 - 1% (на сухую массу). Выносливые виды могут ослаблять действие избыточных концентраций Zn либо путем метаболической адаптации и комплексообразования, либо путем ограничения присутствия элемента в клетках, либо переводя его в нерастворимую форму в запасующих тканях.

Большинство растительных видов и генотипов обладает высокой толерантностью к избыточным количествам цинка. Обычные симптомы токсикоза Zn - хлороз, особенно у молодых листьев, и ослабление роста растений (см. табл. 29).

Фитотоксичность Zn отмечается довольно часто, особенно на кислых и интенсивно орошаемых стоками почвах. Физиология и биохимия токсичного действия Zn у растений, по-видимому, сходны с описанными для других тяжелых металлов. Однако цинк не считается сильно фитотоксичным. Предел токсичности Zn зависит как от видовой принадлежности и генотипа растения, так и от стадии развития. Например, есть данные, что 300 мг Zn на 1 кг ядовиты для молодого ячменя, в то время как для овса в начале стадии кушения токсичны примерно 400 мг/кг. В тканях корней, где Zn иммобилизован в стенках клеток или связан в комплексы с неспособными к диффузии протеинами, его критические концентрации гораздо выше.

Взаимодействие с другими элементами. Zn относительно активен в биохимических процессах. Известно, что он участвует в биологических и химических реакциях с некоторыми элементами. Результаты изучения взаимодействия Zn - Cd представляются кое в чем дискуссионными, поскольку есть данные как об антагонизме, так и о синергизме между этими двумя элементами в процессах поглощения и переноса. Китагиси и Ямане [395] объясняют наблюдавшийся синергизм в рисе с точки зрения конкуренции Zn и Cd за позиции в соединениях, что ведет к повышению растворимости Cd и переносу его из корней в надземную часть растения. Уоллас и др. [846] сообщают о значительной аккумуляции Cd в корнях растений при высоком уровне содержания Zn и при низком pH раствора. Однако более ранние данные, подтвержденные затем в работе [449], указывают на антагонизм между этими катионами в процессах поглощения и переноса. Можно полагать, что наличие синергизма или антагонизма между этими катионами контролируется отношением Cd к Zn в среде обитания растения.

Антагонистические взаимоотношения между Zn и Си проявляются в торможении поглощения одного элемента другим, что может указывать на участие в поглощении обоих элементов одних и тех же носителей.

Антагонизм Zn - Fe широко известен. Его механизм, по-видимому, сходен с угнетающим действием других тяжелых металлов на поглощение Fe. Избыток Zn ведет к заметному понижению содержания Fe в растениях. Олсен [581] установил, что Zn сильнее, чем Си и Мп, препятствует поглощению и перемещению Fe. Есть два возможных механизма такого взаимодействия: а) конкуренция между Zn^{2+} и Fe^{2+} при поглощении; б) создание препятствий хелатообразованию при поглощении и переносе Fe из корней в верхние части растения. С другой стороны, Fe снижает поступление Zn в растения и токсичность уже поглощенного Zn.

Взаимодействие Zn - As, по данным Школьника [718], носит, вероятно, антагонистический характер, проявляющийся в том, что токсическое действие избытка As ослабляется после обработки цинком. Взаимодействие Zn - P наблюдалось весьма часто и установлено для многих культур, в особенности после внесения в почвы фосфатов и извести [491]. Известно, что нарушение соотношения P и Zn, возникающее при интенсивном накоплении фосфора, вызывает дефицит цинка. Этот антагонизм, вероятно, основан на химических реакциях в среде, окружающей корни [581, 675]. Однако установлено, что антагонизм Zn - P не может быть объяснен только взаимным ограничением миграционной способности. Это взаимодействие является главным образом физиологическим свойством [738]. Обычно антагонистическое действие P на концентрацию Zn более выражено, чем Zn на P. В некоторых растениях наблюдался также и синергизм между P и Zn [654]. Как установили Шукла и Ядав [722], сбалансированное по P и Zn питание - необходимое условие правильного развития *Rhizobium* и фиксации азота.

Взаимодействие Zn - N выражается главным образом во вторичном эффекте разбавления, связанном с ростом биомассы при внесении больших количеств азотных удобрений. Имеются также сведения об обогащении цинком надземной части растения, вызванном усилением связывания Zn протеинами и аминокислотами в тканях корней [581].

Взаимодействия Zn - Ca и Zn - Mg, по-видимому, различны в зависимости от вида растений и среды (см. табл. 31). Вероятно, антагонистический или синергический характер взаимоотношений между этими элементами определяется какими-то другими факторами, в частности рН. Олсен [581] полагает, что реакции, которые снижают дефицит цинка при обработке магнием, происходят скорее всего в растении, а не в почве, однако при этом не удается устранить эффекты, связанные с конкуренцией между Mg и Zn за обменные позиции в почве.

Концентрации в растениях. Считается, что содержания Zn в растениях заметно изменяются под влиянием различий в генотипах и факторов, действующих в разнообразных экосистемах. Однако содержания Zn в некоторых пищевых растениях, зерне злаков и кормовых травах из разных стран мира сильно не различаются. Содержания Zn колеблются в пределах 1,2 (в яблоках)-73 (в листьях салата) мг/кг сухой массы (табл. 59).

Средние содержания Zn в зернах пшеницы колеблются от 22 до 33 мг/кг сухой массы и не обнаруживают каких-либо различий в зависимости от места произрастания (табл. 60). Рожь, по-видимому, содержит Zn несколько меньше, а ячмень несколько больше, чем пшеница.

Фоновые содержания Zn в травах и клевере по всему миру также относительно постоянны. Средние содержания Zn в травах лежат в пределах 12 - 47 мг/кг сухой массы, а в клевере 24 - 45 мг/кг сухой массы (табл. 61).

Содержания Zn при его дефиците оцениваются в 10 - 20 мг/кг сухой массы (см. табл. 25). Эти величины, впрочем, могут заметно изменяться, потому что дефицит Zn отражает как потребности каждого генотипа, так и эффекты взаимодействия Zn с другими элементами в тканях растений.

Загрязнение окружающей среды цинком заметно влияет на концентрацию этого элемента в растениях (табл. 62). В экосистемах, куда Zn поступает в виде компонента атмосферных загрязнений, надземные части растений концентрируют, по-видимому, большую его часть. С другой стороны, произрастающие на загрязненных цинком почвах растения накапливают главную долю этого элемента в корневой системе. Опубликованные в литературе содержания Zn в растениях из некоторых загрязненных местностей уже достигают 0,н % (на сухую массу), что представляет реальную опасность для здоровья людей.

Таблица 59. Среднее содержание цинка в растительных пищевых продуктах (мг/кг сухой массы)

Растение	Исследованная ткань	На влажную массу		На сухую массу			На массу золы	
		[574]	[395]	[705]	[852]	[381]	[705]	[852]
Кукуруза сахарная	Зерно	-	-	25	36	-	980	1060
Фасоль	Стручки	0,3	28,3	38	32	-	550	500
Капуста	Листья	0,6	2,2 ^a	24	26	31	270	275
Салат-латук	Листья	0,1	11,7	73	44	-	520	240
Морковь	Корнеплоды	0,5	-	21	24	27	290	325
Свекла	Корнеплоды	-	-	-	28	46	-	485
Лук	Луковицы	-	-	22	22	32	530	395
Картофель	Клубни	0,3	3,4	14	10	26	340	310
Томат	Плоды	-	-	26	17	-	220	235
Яблоня	Плоды	0,03	-	1,2	-	-	67	-
Апельсин	Плоды	0,09	0,9 ^б	5,0	-	-	140	-

а Бобовые в целом. б Citrus unshiu.

Таблица 60. Содержание цинка в зерне злаковых культур из различных стран (мг/кг сухой массы)

Страна	Культура	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Австралия	Пшеница	16 - 35	22	[867]
Афганистан	Ячмень	-	20	[446]
	Пшеница	-	25	[446]
Великобритания	Ячмень	16 - 49	30	[783]
ГДР	Пшеница	6 - 40	23а	[65]
Египет	Пшеница яровая	19 - 29	25	[213]
Канада	Овес	-	37	[514]
Норвегия	Ячмень	15 - 51	29	[446]
	Пшеница	21 - 67	33	[446]
Польша	Пшеница озимая	23 - 38	27	[268]
	Рожь	18 - 22	21	[424]
	Тритикале	-	22	[667]
СССР	Рожь	-	19	[501]
США	Ячмень	20 - 23	22	[484, 710]
	Пшеница мягкая	-	5	[906]
	Пшеница твердая	20 - 47	28	[906]
	Рожь	-	34	[492]
	Тритикале	-	26	[492]
Финляндия	Пшеница яровая	25 - 47	37	[508]
	Пшеница озимая	27 - 35	32	[508]
Швеция	Пшеница озимая	20 - 40	34б	[26]
Япония	Пшеница (мука)	-	5в	[395]
	Бурый рис	19 - 28	23	[395]
	Нешлифованный рис		21в	[891]

^а Рассчитано по приведенному интервалу, ^б рассчитано по приведенным в источнике графикам.

^в На влажную массу.

Таблица 61. Средние уровни и пределы колебаний содержания цинка в травах и клевере на стадии незрелых растений из различных стран (мг/кг сухой массы)

Страна	Травы		Клевер		Источник данных
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	
Болгария	24 - 50	34			[680]
Великобритания	22 - 54	33	-	-	[165]
Венгрия	21 - 36	27	30 - 126	39	[803]
ГДР	15 - 80	47а	20 - 50	246	[65]
Новая Зеландия	16 - 45	28	20 - 49	27	[536]
Польша	15 - 34	25	30-44	37	[838]
СССР	-	-	-	45	[501]
Финляндия	28 - 39	32	-	-	[388]
ФРГ	27 - 67	31в	-	-	[596]
Чехословакия	15 - 35	25а	-	-	[154]
Югославия	6 - 11		48 - 94	62	[623, 755]
Япония	18 - 38	28	23 - 55	34	[770]

^а Рассчитано по приведенному интервалу. ^б Люцерна (альфаalfa). ^в Смесь райграсса пастбищного (*Lolium perenne*) и клевера.

Таблица 62. Избыточные уровни содержания цинка в растениях, выросших на загрязненных участках (мг/кг сухой массы)

Место опробования или источник загрязнения	Растение, исследованная ткань	Среднее или пределы колебаний	Страна	Источник данных
--	-------------------------------	-------------------------------	--------	-----------------

Старый горнорудный район	Трава	65 - 350	Великобритания	[165, 167]
	Клевер	450	Великобритания	[513]
Добыча руд цветных металлов	Лук, луковицы	39 - 710	Великобритания	[169a]
	Салат-латук, листья	55 - 530	Великобритания	[169a]
Металлургическая промышленность	Салат-латук, листья	316	Австралия	[57]
	Капуста пекинская, листья	1300	Япония	[403]
	Овес, зерно	132 - 194	Польша	[224]
	Картофель, клубни	74 - 80	Польша	[224]
	Салат-латук, листья	213 - 393	Польша	[224]
	Морковь, корнеплоды	201 - 458	Польша	[224]
Огороды в городской черте	Редис, корнеплоды	27 - 708	Великобритания	[166, 167]
	Листовые овощи	35 - 470	США	[628]
Орошаемые стоками, обводняемые или удобряемые сельскохозяйственные угодья	Трава	126 - 280	Нидерланды	[297]
	Рис, зерно	21	Япония	[395]
	Рис, корни	4510	Япония	[395]
	Овес, зерно	27 - 85	США	[726]
	Соя, листья	156	США	[126]
	Соя, бобы	114	США	[126]
	Польнь трехзубчатая	2600a	США	[278]
	Картофель, клубни	36	ФРГ	[176]

^a На влажную массу.

Кадмий

Почвы. Распространенность Cd в магматических и осадочных породах не превышает 0,3 мг/кг. Этот элемент, по-видимому, концентрируется в глинистых осадках и сланцах (см. табл. 48). Геохимия кадмия тесно связана с геохимией Zn, но Cd имеет большее сродство к сере, чем Zn, и обнаруживает большую, чем Zn, подвижность в кислых средах. Кадмий образует соединения, изотипичные соответствующим соединениям таких катионов, как Zn²⁺, Co²⁺, Ni²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺ и в некоторых случаях Ca²⁺.

При выветривании Cd легко переходит в раствор, где присутствует в виде Cd²⁺. Он может образовывать также комплексные ионы (CdCl⁺, CdOH⁺, CdHCO₃⁺, CdCl₃⁻, CdCl₄²⁻, Cd(OH)₃⁻ и Cd(OH)₄²⁻) и органические хелаты. Главное валентное состояние кадмия в природных средах +2, и наиболее важные факторы, контролирующие подвижность ионов Cd, - это pH и окислительно-восстановительный потенциал. В сильноокислительных условиях Cd способен образовывать собственные минералы (CdO, CdCO₃), а также накапливаться в фосфатах и биогенных осадках (биолитах).

Главный фактор, определяющий содержание Cd в почвах, - это химический состав материнских пород. Средние содержания Cd в почвах лежат между 0,07 и 1,1 мг/кг (табл. 63). При этом фоновые уровни Cd в почвах, по-видимому, не превосходят 0,5 мг/кг, и все более высокие значения свидетельствуют об антропогенном вкладе в содержание Cd в верхнем слое почв.

В последние годы широко исследовалась сорбция различных форм Cd компонентами почв. Было установлено, что в связывании Cd ведущим процессом является конкурирующая адсорбция на глинах [228]. Данные ряда авторов [796, 747] подтверждают мнение, что именно адсорбция, а не осаждение контролирует концентрацию Cd в почвенных растворах до тех пор, пока не будет превышена некоторая предельная величина pH. Диаграмма pH - растворимость (рис. 30) показывает, что при pH выше 7,5 сорбированный почвой Cd перестает быть легкоподвижным, поэтому контролировать его подвижность в почве будут растворимость CdCO₃ и, возможно, Cd₃(PO₄)₂.

Таблица 63. Содержание кадмия в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Польша	0,01 - 0,24	0,07	[378]
	Канада	0,10 - 1,80	0,43	[243]
Лёссовые и пылеватые почвы	Польша	0,18 - 0,25	0,20	[378]
				[378]
Суглинистые и глинистые почвы	Польша	0,08 - 0,58	0,26	
	Канада	0,12 - 1,61	0,64	[243]
Почвы на ледниковых отложениях	Дания	-	0,25	[801]
	Великобритания	0,49 - 0,61	-	[353]
Флювисоли	Австрия	0,21 - 0,52	0,37	[6]
	Великобритания	0,41 - 2,00	1,10	[166, 353, 786]
	Польша	0,24 - 0,36	0,30	[378]
	Болгария	0,42	-	[612]
Глейсоли	Польша	0,14 - 0,96	0,50	[378]
Рендзины	Польша	0,38 - 0,84	0,62	[378]
Бурые почвы	Австрия	0,22 - 0,49	0,33	[6]
Черноземы	Польша	0,18 - 0,58	0,38	[378]
	Болгария	0,55 - 0,71	0,61	[612]
Гистосоли и другие органические почвы	Дания	0,8 - 2,2	1,05	[1, 801]
	Канада	0,19 - 1,22	0,57	[243]
	Великобритания	0,56	-	[353]
Лесные почвы	США	0,5 - 1,5	0,73	[87]
Разные типы почв	Австрия	0,19 - 0,46	0,29	[6]
	Дания	-	0,26	[801]
	Великобритания	0,27 - 4,00	1,00	[100, 353, 786, 818]
	ФРГ	0,3 - 1,8	0,80	[390]
	Япония	0,03 - 2,53	0,44	[395]
	Польша	0,09 - 1,80	0,44	[158, 378]
	Болгария	0,24 - 0,35	0,29	[612]
	Канада	-	0,56	[243]
	США	0,41 - 0,57	-	[396]
	СССР	0,01 - 0,07	0,06	[233]

Растворимость Cd, по-видимому, сильно зависит от pH, однако важное значение имеет также природа сорбирующих поверхностей и органических лигандов. По данным Джона [361], энергия связи при адсорбции Cd больше у органического вещества, чем у присутствующих в почве глин. С другой стороны, установлено, что оксиды Fe, аллофан и имоголит обладают наибольшей склонностью к селективной адсорбции Cd [2].

Недавно адсорбция Cd на органическом веществе, а также оксидах Fe и Mn была детально изучена рядом исследователей [253, 240, 761]. Все полученные данные приводят к следующим выводам: в любой почве активность Cd сильно зависит от pH. В кислых почвах органическое вещество и полуторные оксиды могут в значительной степени контролировать растворимость Cd, а в щелочных почвах при рассмотрении равновесий с участием Cd надо, по-видимому, учитывать осаждение кадмиевых соединений.

Cd наиболее подвижен в кислых почвах в интервале pH 4.5 - 5,5, тогда как в щелочных он относительно неподвижен. Однако при росте pH до щелочных значений, по-видимому, появляется одновалентный гидроксокомплекс CdOH⁺, который не может легко занимать позиции в ионообменном комплексе.

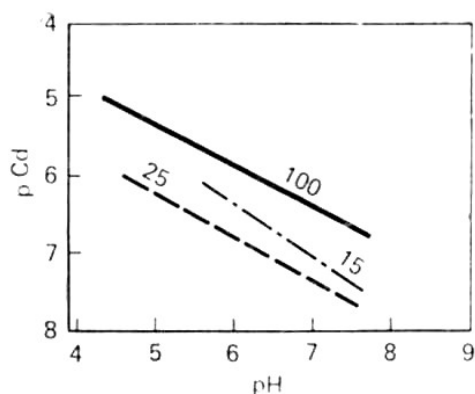


РИС. 30. Растворимость Cd²⁺ в условиях почвы в зависимости от pH. Равновесные состояния для содержаний Cd 15, 25 и 100 мкг в 2 г почвы [747].

Концентрация Cd в почвенных растворах относительно низкая и по имеющимся данным составляет 0,2 - 6 мкг/л. Гораздо более высокое значение (300 мкг/л) [342], вероятно, указывает на заражение почвы. Оно согласуется с величиной 400 мкг/л, полученной для загрязненной почвы [379].

В почвах, развивающихся в условиях гумидного климата, миграция Cd вниз по профилю более вероятна, чем его накопление в поверхностном горизонте почв, поэтому часто наблюдаемое обогащение кадмием поверхностных слоев должно быть связано с загрязнением.

Загрязнение почв кадмием рассматривается как наиболее серьезная опасность для здоровья. В антропогенных условиях содержание кадмия в поверхностном слое почв обычно возрастает (табл. 64). Даже в лесных и сельских местностях различных стран (за исключением единственного района в Швеции - табл. 13) атмосферное поступление Cd превышает вынос этого металла из почвенного профиля.

Известно, что сорбция Cd - очень быстрый процесс. Кристенсен [925] показал, что сорбция Cd на 95% проходит за 10 мин, а через 1 ч устанавливается равновесие, и, что почвы имеют очень высокое сродство к Cd при pH 6. В интервале pH 4 - 7,7 сорбционная емкость почв возрастает примерно втрое при увеличении pH на единицу. Повышение концентрации Ca в почвенных растворах существенно уменьшает сорбционную емкость почв в отношении Cd.

Современные концентрации Cd в верхнем слое почв по имеющимся данным высоки вблизи свинцово-цинковых рудников и в особенности в окрестностях предприятий цветной металлургии (табл. 64). Орошение сточными водами и фосфатные удобрения - также важные источники Cd, поэтому им посвящено несколько обширных обзорных работ [233, 878, 879, 761, 129, 372, 22].

Ввиду важности проблемы накопления Cd в почвах для охраны окружающей среды было проведено изучение ряда методов, предназначенных для управления режимом обогащенных Cd сельскохозяйственных угодий. Как и в случае цинкового заражения почв, эти методы основаны на повышении pH и катионообменной емкости почв. Хотя известкование в целом рассчитано на ослабление поглощения Cd при увеличении pH почвы, оно эффективно не для всех почв и растений. Сообщалось, что наилучшие и наиболее надежные результаты по снижению биодоступности Cd были получены при насыпке поверх загрязненной почвы слоя незагрязненной почвы толщиной до 30 см [395]. Предельно допустимая скорость поступления

Cd в почву, вероятно, сильно зависит от pH почвы.

Таблица 64. Загрязнение поверхностного слоя почв кадмием (мг/кг сухой массы)

Место опробования или источник загрязнения	Страна	Пределы колебаний	Источник данных
Старый горнорудный район	Великобритания	0,6 - 14,0	[166]
	Великобритания	2 - 468	[806]
Добыча руд цветных металлов	Бельгия	2 - 144	[728]
	Великобритания	1,5 - 5,7	[166]
Металлообрабатывающая промышленность	Болгария	2 - 5	[611]
	Канада	2 - 36	[363]
	Нидерланды	9 - 33	[305]
	Япония	2,2 - 88,0	[336, 403, 891]
	Польша	6 - 40	[224, 871]
	США	26 - 160	[233]
Огороды в городской черте	Замбия	0,6 - 46,0	[573]
	Польша	0,4 - 4,5	[159]
	США	0,02 - 13,60	[127]
Орошаемые стоками, мелиорируемые или удобряемые сельскохозяйственные угодья	США	0,1 - 3,7	[628]
	Канада	7,3 - 8,1	[243]
	Нидерланды	15 - 57 ^a	[3141]
Обочины шоссе	ФРГ	13 - 35	[176]
	США	01/10/11	[705a]

^a При поступлении стоков в количестве 6 и 16 т/(га-год) (в расчете на сухое вещество) в течение 5 лет.

Растения. Поглощение и перенос. Считается что Cd не входит в число необходимых для растения элементов, однако он эффективно поглощается как корневой системой, так и листьями. Почти во всех случаях наблюдается линейная корреляция между содержанием Cd в растительном материале и в среде роста (рис. 31 и 32). Тем не менее, некоторые почвенные и растительные факторы влияют на потребление Cd растениями.

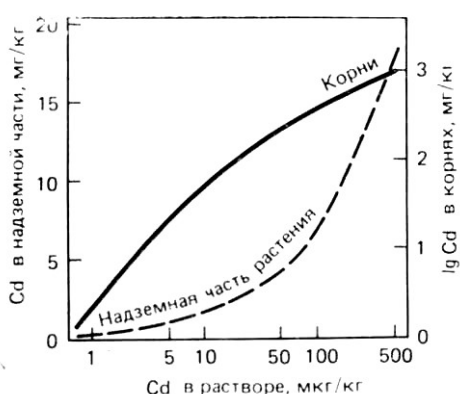


РИС. 31. Влияние концентрации Cd в питательном растворе на поглощение его травой *Bromus unioloides* [915].

Почти во всех публикациях, посвященных этому вопросу, pH причисляется к главным факторам, контролирующим как суммарное, так и относительное поглощение Cd (рис. 33). Китагиси и Ямане [395] приводят результаты опытов, показывающие, что относительное поглощение Cd у всходов риса было наибольшим в интервале pH 4,5 - 5,5. Бингем и др. [77] также установили, что содержание Cd в зернах риса сильно зависит от pH почвы и наибольшее при pH 5,5. Однако имеются и противоречащие этим выводам данные, показывающие, что в условиях щелочных почв в случаях, когда Cd становится более подвижным за счет образования комплексов или хелатов металлов, потребление кадмия растениями может не зависеть от pH [41, 129]. Китагиси и Ямане [395] указывают, что при понижении окислительно-восстановительного потенциала почв примерно до - 0,14 В доля

растворимого Cd снижается, что связано с восстановлением сульфата до сульфида. Это отчетливо проявляется в гораздо меньшем поглощении Cd при росте риса на залитых почвах по сравнению с почвами, осушенными после кущения всходов (рис. 32).

Хотя помимо pH и другие свойства почвы могут вызывать различия в поглощении Cd корнями, можно полагать, что растворимые формы Cd в почве всегда легко доступны растениям. Заметная доля Cd поглощается корнями пассивно, но поглощается он также и метаболическим путем [737].

Чани и Хорник [129] привели обзор данных по отклику растений на возрастающий уровень Cd в почве и показали большие различия в способности разных растительных видов поглощать этот элемент. Содержания Cd в культурах, растущих на одной и той же почве с концентрацией Cd 10 мг/кг, различаются более чем в 100 раз. Самые низкие уровни содержания Cd были в рисе, суданском сорго и клевере, а самые высокие - в шпинате и рапсе.

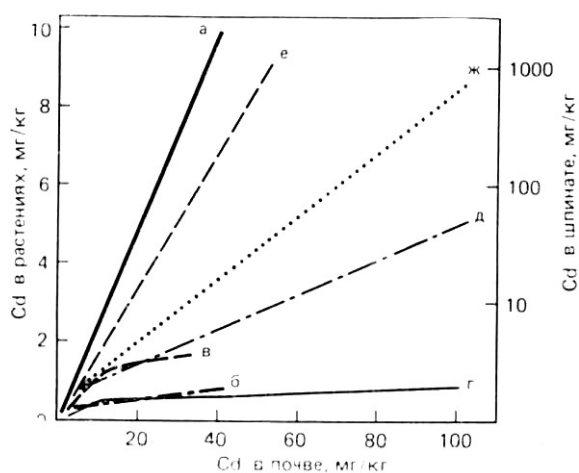


РИС. 32. Потребление Cd растениями из почв, загрязненных этим элементом [22, 176, 336, 342].

- а - стебли картофеля;
- б - клубни картофеля;
- в - зерно пшеницы;
- г - бурый рис из чеков, заливавшихся в период роста;
- д - бурый рис из чеков, осушенных после прорастания;
- е - зерно ячменя (содержание выражено в нг/г);
- ж - листья шпината, содержания Cd в почве по данным солянокислых вытяжек (0,1 N).

По данным Тиффина [789], концентрация ^{109}Cd в выделениях ксилемы помидоров после обработки этим радионуклидом составляла 1,5 - 3,5 мкмоль. Это предполагает, что Cd, как и другие тяжелые металлы, может легко переноситься в растении в форме металлоорганических комплексов.

Механизмы переноса Cd^{2+} в растении на большое расстояние еще не установлены, но наиболее вероятно, что Cd переносится веществом-носителем аналогично цинку. Согласно Кан-нингему и др. [155], усиление обработки кадмием постепенно снижает его долю, перемещающуюся в поверхностные части молодых листьев. При этом Cd локализуется главным образом в корнях и в меньших количествах - в узлах стеблей, черешках и главных жилках листьев.

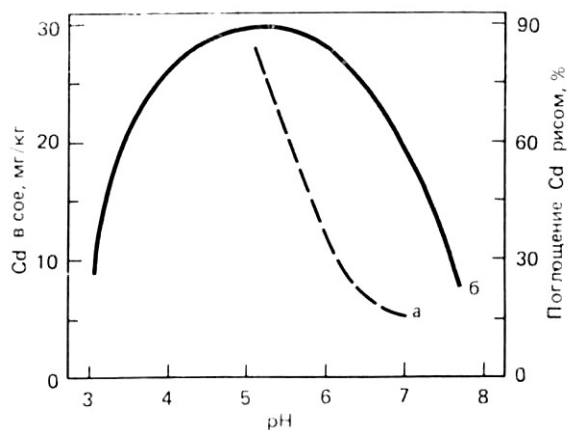


РИС. 33. Влияние pH почвы на содержание Cd в листьях сои (а) и pH раствора на относительное поглощение Cd рассадой риса (б) [129,395].

Известно, что большая часть Cd аккумулируется в тканях корней, даже если он попадает в растения через листья [376]. Это, однако, не выявлено для растений риса, в которые через

листья вводился ^{109}Cd [395]. Когда количества Cd в среде роста повышаются, концентрации этого элемента в корнях превышают его содержания в надземной части более чем в 100 раз (см. рис. 31). Можно сделать вывод, что, хотя корни некоторых видов способны поглощать большие количества Cd из среды, перенос Cd в растении может иметь ограниченные масштабы из-за того, что Cd легко захватывает большинство обменных позиций в активных веществах, расположенных на клеточных стенках.

Биохимическая роль. Наиболее важное биохимическое свойство ионов кадмия - их сильное сродство к сульфгидрильным группам некоторых соединений (уже известны комплексы Cd с металлотioneинподобными протеинами). Кроме того, Cd обнаруживает сродство к боковым цепочкам протеинов и фосфатным группам.

Сообщалось, что Cd , вероятно, концентрируется в протеиновой фракции растений [161, 102]. Этот факт очень важен для проблемы производства пищевых продуктов.

Энзимы, нормальное действие которых зависело бы от Cd , сейчас неизвестны. Есть данные, что Cd специфически вызывает синтез цистеина и метионина в сое, причем этот эффект зависит от степени устойчивости растений к возрастанию уровней содержания Cd [666]. Кадмий считается токсичным элементом для растений, и основная причина его токсичности связана с нарушением энзиматической активности. Сообщалось о подавлении образования антоцианина и хлорофилловых пигментов в растениях, которые были обработаны кадмием [155, 54]. Установлено также, что хлорофилл обладает способностью концентрировать Cd в растительных тканях [923], поэтому были предложения использовать хлорофилл как индикатор для определения верхнего критического уровня накопления Cd в растениях.

Видимые симптомы, вызванные повышенным содержанием Cd в растениях, - это задержка роста, повреждение корневой системы, хлороз листьев, красно-бурая окраска их краев или жилок. Помимо создания препятствий нормальному метаболизму ряда микрокомпонентов питания, фитотоксичность Cd проявляется в тормозящем действии на фотосинтез, нарушении транспирации и фиксации CO_2 , изменении проницаемости клеточных мембран. Известно также, что Cd ингибирует процессы в микроорганизмах, происходящие с участием ДНК, препятствует симбиозу микробов и растений и повышает предрасположенность растений к грибковым инвазиям. Установлено, что Cd - эффективный и специфичный ингибитор биологического восстановления NO_2 до NO [945]. Однако даже при высоких концентрациях Cd в почвах наблюдалась постепенная адаптация к ним некоторых видов *Streptomyces* [939].

Содержащийся в растениях кадмий представляет наибольшую опасность, так как может служить источником поступления в организмы человека и животных. Поэтому толерантность и адаптация некоторых растительных видов к повышенным содержаниям Cd , хотя они и важны с точки зрения сохранности окружающей среды, представляют угрозу для здоровья человека.

Взаимодействие с другими элементами. Растения подвержены одновременному воздействию разнообразных загрязнений, и их интегральный эффект часто отличается от действия одного кадмия. Некоторые элементы способны взаимодействовать с Cd как в процессе поглощения их растениями, так и при выполнении биохимических функций.

Обычно наблюдается взаимодействие Cd с Zn , однако результаты исследований представляются противоречивыми, поскольку получены данные как об ослабляющем, так и об усиливающем действии обоих элементов (см. с. 163). Взаимодействию Cd и Zn посвящено много работ и все имеющиеся факты можно обобщить следующим образом: в большинстве случаев Zn ослабляет поглощение Cd корнями и листьями. Предполагается, что, когда отношение Cd к Zn в тканях растений не превышает 0,01, содержание Cd снижается до менее 5 мг/кг, т. е. ниже его фитотоксичного уровня (см. табл. 25) [129]. Описано двойное антагонистическое взаимодействие между Cd - Zn и Cd - Mg в микроорганизмах [41]. Взаимодействие Cd - Cu также имеет сложный характер (см. гл. 6). Чаще всего отмечается тормозящее действие Cu на поглощение Cd . Взаимодействие Cd с другими тяжелыми металлами, например с Mn и Ni , также часто упоминается в работах и, вероятно, связано с

замещением их на Cd в процессе поглощения.

У некоторых культур наблюдалось взаимное антагонистическое действие Cd и Se. Взаимодействие Cd - P проявляется во влиянии P на поглощение Cd растениями. Сообщалось как о возрастании, так и о снижении содержания Cd после обработки фосфатами. Вероятно, эти реакции происходят в среде, окружающей корни, и поэтому эффект внесения P в почву может быть различным в разных почвах и у разных культур. По всей вероятности, взаимодействие Cd - P аналогично взаимодействию Zn - P.

Таблица 65. Среднее содержание кадмия в растительных пищевых продуктах (мг/кг), по данным разных авторов

Растение	Исследованная ткань	На влажную массу			На сухую массу			На золу
		[569]	[395, 891]	[704, 705]	[233]	[497, 852]	[430]	[704, 705]
Кукуруза сахарная	Зерно	-	-	0,007	0,1	-	0,06	1,00
Фасоль	Стручки	-	0,02 ^а	0,024	-	0,29 ^б	-	0,34
Капуста	Листья	0,05	0,02	0,05	0,05	-	-	-
Салат-латук	Листья	-	0,11 ^б	0,42	0,4	0,66	0,12 ^б	3,00
Морковь	Корнеплоды	0,09	0,05	0,15	<0,35	0,24	0,07	2,10
Лук	Луковицы	-	0,01	0,05	-	-	0,08	1,20
Картофель	Клубни	0,001 - 0,09	0,02	0,08	0,05 - 0,30	0,18	0,03	1,80
Томат	Плоды	0,02	-	0,11	-	0,23	0,03	1,00
Яблоня	Плоды	0,008	0,003	0,03	-	-	0,05	0,19
Апельсин	Плоды	-	0,002	0,005	-	-	-	0,14

а Бобовые в целом. б Соевые бобы. в Шпинат.

Соотношения Cd - Ca, по-видимому, носят противоположный характер при вариациях pH почв. Это не мешает, впрочем, способности Ca²⁺ замещать Cd²⁺ при переносе, и поглощение Cd растениями может быть ингибировано избытком ионов Ca²⁺. Есть сведения, что на механизм поглощения и переноса Cd влияет добавка других питательных компонентов - K, N, Al, но эти результаты в настоящее время не вполне однозначны и могут быть связаны с какими-то вторичными эффектами.

Концентрации в растениях. В питании человека и животных Cd представляет собой кумулятивный яд, поэтому его содержание в пищевых и кормовых растениях изучалось весьма детально. Сравнение содержаний Cd в растительных пищевых продуктах, полученных в условиях отсутствия загрязнений в различных странах показывает, что наибольшая его концентрация характерна для листьев шпината (0,11 мг/кг на влажную массу) и салата-латука (0,66 мг/кг на сухую массу, 3,00 мг/кг в золе) (табл. 65). Однако, когда растения выращиваются на загрязненных почвах, Cd, по всей вероятности, концентрируется в корнях (табл. 66). Это подтверждает вывод о том, что такие листовые овощи, как шпинат, и такие корневые, как рапс, должны рассматриваться как главные источники поступления Cd в организм человека. Фоновые уровни Cd в зерне злаков и в обычных кормовых растениях по данным для разных стран весьма низки и удивительно сходны (табл. 67 и 68). Так, средние значения (на сухую массу) для зерна всех злаков лежат в пределах от 0,013 до 0,22 мг/кг, трав - от 0,07 до 0,27 мг/кг, бобовых культур - от 0,08 до 0,28 мг/кг.

Поскольку растения легко извлекают Cd как из почвенных, так и из воздушных источников, его концентрация в них быстро возрастает в загрязненных районах. Немногочисленные данные по ряду стран показывают, что индустриальная и агротехническая деятельность может вести к значительному поступлению Cd в растения (табл. 66). Наибольшие концентрации Cd в зараженных растениях всегда обнаруживаются в корнях и

листьях, тогда как в зерне Cd, по-видимому, отсутствует. Наибольшие значения, приводимые для зерна пшеницы (14,2 мг/кг) и бурого риса (5,2 мг/кг), были ниже концентрации Cd в корнях и тканях листьев этих растений.

Таблица 66. Повышенное содержание кадмия в растениях, выросших на загрязнённых участках (мг/кг сухой массы)

Место опробования или источник загрязнения	Растение, исследованная ткань	Страна	Среднее или пределы колебаний	Источник данных
Старый рудничный район	Трава, надземная часть	Бельгия	1,0 - 1,6	[728]
	Лишайники	Бельгия	11 - 22	[728]
	Брюссельская капуста	Великобритания	0,10 - 1,77	[168]
	Трава, надземная часть	Великобритания	1,1 - 2,0	[513] [513]
	Клевер, надземная часть	Великобритания	4,9	
Металлургическая промышленность	Салат-латук, листья	Австралия	45	[57]
	Кормовая свекла, листья	Австралия	0,04 - 0,49 ^a	[793a]
	Репа, листья	ФРГ	0,5	[430]
	Бурый рис	Япония	0,72 - 4,17	[395, 891]
	Салат-латук, листья	Польша	5,2 - 14,1	[224]
	Морковь, корнеплоды	Польша	1,7 - 3,7	[224]
	Шпинат, листья	Замбия	6,4	[573]
Электростанция на буром угле	Трава, надземная часть	Чехословакия	1,1	[655]
Огород в городской черте	Брюссельская капуста	Великобритания	1,2 - 1,7	[786]
	Капуста, наружные листья	Великобритания	1,1 - 3,8	[786]
	Салат-латук, листья	США	0,9 - 7,0	[627]
Орошаемые стоками, мелиорируемые или удобряемые сельскохозяйственные угодья	Злаки, зерно	Финляндия	0,1 - 1,1	[748]
	Бурый рис	Япония	5,2 (макс.)	[336]
	Салат-латук ^б	США	70	[789]
	Кукуруза ^б	США	35	[789]
	Салат-латук, листья	США	0,5 - 22,8	[127]
	Морковь, корнеплоды	США	0,2 - 3,3	[127]
	Соя, бобы	США	2,3	[102]
	Капуста, листья	СССР	130	[826]
	Пшеница, зерно	СССР	5,5 - 14,2 ^б	[338]
	Пшеница, листья	СССР	19 - 47	[338]
	Пшеница, корни	СССР	397 - 898	[338]
Атмосферные выпадения	Салат-латук, листья	Дания	5,2	[625]
	Шпинат, листья	Дания	3,9	[625]
	Морковь, корнеплоды	Дания	3,5	[625]

a На влажную массу. б Диагностический лист. в Опыты в горшках.

Вопрос о максимально допустимом пределе содержаний Cd в растительных пищевых продуктах был предметом широкой дискуссии. Этот предел должен рассчитываться на основе суточного потребления кадмия конкретной группой народонаселения [395, 404]. Пороговые концентрации в кормовых растениях могут быть несколько выше, чем рассчитанные для пищевых растений, и могут различаться в зависимости от породы животных.

Таблица 67. Содержание кадмия в зерне злаковых культур из различных стран (мг/кг сухой массы)

Страна	Культура	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Австралия	Пшеница	0,012 - 0,036	0,022	[878]
ГДР	Все злаковые	0,02 - 0,06	0,05	[430, 488]
Дания	Овес	-	0,03 ^a	[625]
Египет	Пшеница	0,01 - 0,09	0,05	[213]
Канада	Овес	-	0,21	[497]
Норвегия	Ячмень	0,006 - 0,044	0,022	[446]
	Пшеница	0,008 - 0,260	0,071	[446]
Польша	Овес	-	0,060	[915]
	Пшеница	-	0,056	[915]
	Рожь	-	0,070	[915]
СССР	Пшеница	0,06 - 0,07	-	[338]
США	Кукуруза	-	0,1	[704]
	Пшеница	0,07 - 0,13	0,10	[906]
	Все злаковые	0,1 - 0,5	-	[704]
ФРГ	Различные злаковые	0,01 - 0,75	0,22	[55]
	Ячмень	0,01-0,02	0,02	[577]
	Пшеница	0,03 - 0,04	0,04	[577]
	Овес	0,02 - 0,03	0,02	[577]
Швеция	Ячмень	-	0,013	[22]
	Пшеница	-	0,06	[18]
Япония	Рис неполированный	0,05 - 0,11	0,08	[891]
	Рис неполированный	0,01 - 0,11	0,05	[395]
	Пшеница (мука)	-	0,03a	[395]

^a На влажную массу.

Ртуть

Почвы. Во всех типах магматических пород содержание Hg очень низкое и не превышает n-10 мкг/кг (см. табл. 48). Более высокие концентрации этого элемента установлены в осадочных породах, глинистых сланцах и особенно в богатых органическим веществом глинистых сланцах (обычный уровень в них - от 40 до 400 мкг/кг).

Перечислим наиболее важные геохимические свойства ртути:

- 1) склонность к образованию сильных связей с серой (например, киноварь HgS - наиболее распространенный минерал ртути);
- 2) образование органо-металлических соединений, сравнительно устойчивых в водной среде;
- 3) летучесть элементарной ртути.

Хотя Hg может образовывать несколько ионных форм (рис. 34), она малоподвижна при выветривании (см. табл. 68). Как неоднократно указывалось в литературе [367, 715а, 458], поступающая в почву Hg , вероятно, связывается в форме элементарной Hg и в виде катионных или анионных комплексов, но задерживается почвой главным образом в форме слабоподвижных органических комплексов.

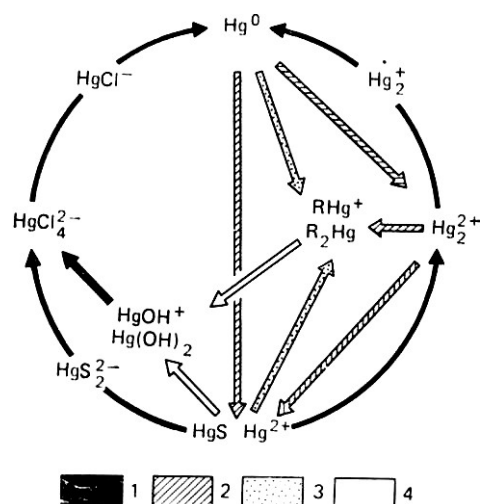


РИС. 34. Ионные формы и превращения соединений ртути в почвах.

- восстановление;
- окисление;
- образование органических соединений;
- гидролиз;

R - органические радикалы: CH_3 , CH_3CH_2 , C_6H_5 .

Таблица 68. Средние уровни и пределы колебаний содержания кадмия в травах и бобовых культурах на стадии незрелых растений из различных стран (мг/кг сухой массы).

Страна	Травы		Клевер		Источник данных
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	
ГДР	0,05 - 1,26	0,27	0,02 - 0,35	0,16	[430, 488]
Исландия	0,07 - 0,14	0,10	-	-	[577]
Канада	-	0,21	-	0,28а	[497]
Польша	0,05 - 0,20	0,08	0,07 - 0,30	0,10	[915]
США	0,03 - 0,30	0,16	0,02 - 0,20 ^а	-	[330а, 704]
Франция	-	0,16	-	0,11а	[577]
ФРГ	0,03 - 0,14	0,07	0,04 - 0,18	0,08а	[577]
Чехословакия	-	0,6	-	-	[655]

^а Люцерна (альфа́льфа).

Имеющиеся данные [312, 229] ясно показывают, что $\text{Hg}(\text{OH})_2^\circ$ преобладает над другими формами в водном растворе при нейтральных и повышенных рН почв. Сорбция Hg глинами в почве, по-видимому, относительно ограничена и слабо варьирует с изменением рН. Однако в кислых глеевых почвах может происходить образование HgS и даже металлической ртути. Таким образом, накопление Hg в почве контролируется образованием органических комплексов и осаждением. Поэтому подвижность Hg зависит от процессов растворения и биологического разрушения органо-ртутных соединений.

Превращения соединений ртути с органическим веществом, особенно метилирование элементарной ртути, играют наиболее важную роль в цикле Hg в окружающей среде. Механизм метилирования в последнее время был предметом многих исследований, потому что метилированная Hg легкоподвижна и легко поглощается живыми организмами, в том числе некоторыми высшими растениями [58, 359, 470, 856]. Однако до сих пор он еще не до

конца понятен. Метилирование может идти абиотически, но эту реакцию способно проводить и огромное число организмов (особенно микроорганизмов). Процессы метилирования, очевидно, принимали участие в катастрофических событиях, связанных с ртутным отравлением среды.

У некоторых типов бактерий и дрожжей обнаружена способность восстанавливать катион Hg^{2+} до элементарного состояния (Hg^0). Результат такого процесса - удаление Hg из среды в виде паров. Окисление элементарной ртути до катионных форм также может происходить при участии микроорганизмов.

Содержание Hg в профиле девственных почв унаследовано главным образом от материнской породы, однако из-за того, что Hg легколетуча, нельзя исключить и влияния некоторых дополнительных природных источников, таких, как дегазация и термальная активность Земли. Накопление Hg в целом связано с уровнем содержания органического углерода и серы в почве, и ее концентрации в верхнем слое почвы в несколько раз выше, чем в подпочвенных горизонтах.

Фоновые уровни ртути в почвах нелегко оценить из-за широкого распространения антропогенного загрязнения этим металлом. Тем не менее, имеющиеся данные по различным почвам всего мира показывают, что средние концентрации Hg в поверхностном слое почв не превышают 400 мкг/кг (табл. 69, 70). Наивысшие средние уровни содержания Hg обнаружены

Таблица 69. Содержание ртути в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Нидерланды		0,04	[223]
	Канада	0,01 - 0,70	0,06	[243]
Пески пустыни	Израиль	0,008 - 0,03	0,02	[724]
Камбисоли, лувисоли и другие суглинистые почвы	Нидерланды	0,45 - 1,10	-	[223]
	Канада	0,02 - 0,78	0,13	[243]
Почвы на ледниковых отложениях	Канада	0,02 - 0,10	0,05	[368]
Глейсоли	Канада	0,018 - 0,22	0,053	[520]
Гистосоли и другие органические почвы	Канада	0,05 - 1,11	0,41	[243]
	Швейцария	0,04 - 0,11	0,08	[637]
Лесные почвы	Норвегия	0,02 - 0,55	0,19	[447]
	Япония	0,02 - 0,20	0,07 ^a	[395]
	Югославия	0,08 - 0,58	0,23	[413, 754 ^a]
	Швейцария	0,073 - 0,10	0,08	[637]
Почвы рисовых полей	Япония	0,15 - 0,76	0,35 ^a	[395]
	Япония	0,13 - 0,46	0,27	[277]
	Вьетнам	0,02 - 1,00	0,3	[8]
Разные типы почв	Канада	0,005 - 0,10	0,06 ^b	[521]
	Великобритания	0,01 - 0,09	0,03	[164a]
	Япония	0,08 - 0,49	0,28	[395]
	Норвегия	0,02 - 0,35	0,19	[367]
	Польша	0,02 - 0,16	0,06	[162]
	Швеция	0,004 - 0,099	0,06	[19]
	ФРГ	0,025 - 0,35	0,09	[390]
	СССР (европейская часть)	0,04 - 5,80	-	[8]

^a Рассчитанно по гистограмме. ^b Для почвенного профиля в целом. в торфянистых почвах Канады (400 мкг/кг), в почве рисовых полей Японии (350 мкг/кг) и Вьетнама (300 мкг/кг). Аналогично в органических и глинистых почвах США наибольшие средние концентрации установлены в торфянистых (280 мкг/кг) и суглинистых почвах (130

мкг/кг). По данным Хайдотика и др. [935], интервалы концентраций ртути в различных почвах Греции колеблются от 33 до 98 мкг/кг, а для загрязненных почв - от 45 до 325 мкг/кг. Вероятно, органические почвы и почвы рисовых полей больше, чем какие-либо другие, могут задерживать Hg благодаря разложению растительности и поглощению из атмосферы.

Таблица 70. Содержание ртути в поверхностном слое почв США (мг/кг сухой массы) [706]

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосоли на песчаниках	<0,01 - 0,54	0,08
Легкие суглинистые почвы	0,01 - 0,60	0,07
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	0,01 - 0,38 0,01 - 0,90	0,08
Глинистые и суглинистые почвы		0,13
Аллювиальные почвы	0,02 - 0,15	0,05
Почвы на гранитах и гнейсах	0,01 - 0,14	0,06
Почвы на вулканических породах	0,01 - 0,18	0,05
Почвы на известняках и известковых породах	0,01 - 0,50	0,08
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	0,02 - 0,36	0,07
Светлые почвы пустынь	0,02 - 0,32	0,06 ^a
Пылеватые почвы прерий	0,02 - 0,06	0,04 _a
Черноземы и темные почвы прерий	0,02 - 0,53	0,10
Органические легкие почвы	0,01 - 4,60	0,28
Лесные почвы	0,02 - 0,14	0,06 _a
Разные типы почв	0,02 - 1,50	0,17

^a По данным Эрдмана и др. [218, 219].

Фоновые уровни ртути в почве можно оценить приблизительно в 0,1 мг/кг. Содержание Hg, превышающее эту величину, следует, по-видимому, рассматривать как загрязнение из антропогенных или других источников.

В последние годы проведены обширные исследования сорбции Hg [937, 954, 961]. Они ясно показали, что сорбция Hg²⁺ изменяется в зависимости от величины рН, будучи наибольшей при рН 4-5. Почвы обладают большей емкостью в отношении органических форм Hg, чем HgCl₂. Сорбция всех соединений Hg обнаруживает положительную корреляцию с концентрацией С_{орг} и катионообменной емкостью почв.

Загрязнение почв ртутью связано главным образом с предприятиями, производящими тяжелые металлы, с некоторыми химическими производствами (в особенности хлорно-щелочным), а также с применением содержащих Hg фунгицидов (что в последнее время прекращено во многих странах). Орошение сточными водами и другие отходы тоже могут быть источниками загрязнения ртутью (табл. 71).

Участие Hg в процессах миграции вещества в почвах довольно ограничено, поэтому содержания Hg в поверхностном слое растут весьма медленно, даже в случае небольшого привноса этого элемента [205]. Имеются данные, что Hg теряется в виде паров из почвы, причем эта потеря растет с повышением температуры и щелочности почвы [459]. Куликовой и Нургалиевой [438] указывается, что капельки ртути после рассеивания в черноземах сохраняются лишь короткое время.

Поведение Hg в загрязненных почвах представляет значительный интерес, поскольку биологическая доступность этого элемента создает большую опасность для здоровья человека. Китагиси и Ямане [395] привели весьма полный обзор этого вопроса с особым упором на почвы рисовых полей. В целом можно полагать, что неорганические соединения Hg, внесенные в почвы, хорошо абсорбируются гумусом и частично глинистыми минералами. Попавшие в почву различные органические соединения ртути (метил-, этил- и фенилпроизводные) отчасти разрушаются или адсорбируются компонентами почвы. Однако все эти соединения обладают сравнительно низкой степенью диссоциации и слабо адсорбируются, поэтому они легко поглощаются растениями. Эти же авторы сообщают, что

метилртуть особенно доступна для растений, тогда как фенилртуть и сульфид ртути менее доступны. Сохраняющиеся в почве количества органических соединений ртути сильно изменчивы, при этом они максимальные у фенилртути и иодида метилртути.

Таблица 71. Загрязнение поверхностного слоя почв ртутью (мг/кг сухой массы)

Место опробования или источник загрязнения	Страна	Максимальное содержание или пределы колебаний	Источник данных
Старый рудный район	Великобритания	0,21 - 3,40	[164a, 165]
	Канада	0,2 - 3,9	[368]
Ртутные рудники или рудные тела	Югославия	0,6 - 4,2	[413, 414]
	США	8,2 - 40,0	[79, 703]
	США	0,1 - 2,4	[1981]
	Великобритания	3,8	[111]
Хлорно-щелочные или химические производства	Канада	0,32 - 5,70	[776]
	Швейцария	0,10 - 0,43	[637]
	Канада	0,03 - 1,14	[2431]
	Великобритания	0,25 - 15,0	[488a, 850]
Огороды, фруктовые сады и парки в городской черте	Великобритания	0,6	[634]
	США	0,6	[208]
	Израиль	0,04 - 0,08	[724]
	Япония	0,06 - 0,24	[277]
	Нидерланды	10,0 ^a	[223]
	ФРГ	1,56	[205] [395]
Орошаемые стоками или мелиорируемые сельскохозяйственные угодья	Япония	0,29 - 0,71	
	Швеция	0,8	[25]
	Польша	0,12 - 0,35	[162]
Применение фунгицидов	Канада	9,4 - 11,5	[498]

^aПочва, заливаемая водами Рейна.

^b Почвы, поливаемые сточными водами в течение 80 лет.

Возможность микробиологического метилирования ртути бактериями и грибами существует и в аэробных, и в анаэробных условиях почвы. Загрязнение почвы ртутью само по себе обычно не считают серьезной проблемой, несмотря на возможность образования больших количеств метилртути. Тем не менее, даже простые соли Hg или металлическая ртуть создают опасность для растений и почвенной биоты из-за отравляющих свойств паров ртути.

Отмечается, что потребление Hg корнями растений может быть сведено до минимума путем нейтрализации почвы известью [447a]. Предлагалось также вносить серосодержащие соединения и твердые фосфаты, чтобы дезактивировать ртутные фунгициды или элементарную ртуть в почвах. Сортерберг [748], например, показал, что сильное известкование было неэффективным в отношении понижения токсичного действия избытка ртути в почве.

Растения. Биохимическая роль. Сведения о биохимическом поведении Hg касаются главным образом биологической трансформации соединений ртути. Сейчас не вполне ясно, какие процессы наиболее важны в круговороте Hg в окружающей среде. Обзор всех вопросов, связанных с трансформациями Hg и сопротивляемостью организмов по отношению к ней, приведен Вайнбергом [856].

Растения, по-видимому, легко поглощают Hg из питающих растворов (рис. 35). Есть много свидетельств тому, что возрастание содержания Hg в почве вызывает возрастание содержания Hg и в растениях. Исследования, проведенные с использованием меченого изотопа ртути ²⁰³Hg, показали, что из известковистых почв растения заимствуют Hg в несколько раз больше, чем из кислых. Скорость роста содержаний Hg в растениях в условиях, когда почва была ее единственным источником, по имеющимся данным наибольшая для

корней, при этом листья и семена также накапливают много Hg [321, 481, 748]. Эти факты показывают, что Hg легко поглощается корневой системой и переносится в самом растении. С другой стороны, сообщалось [79], что уровень концентраций Hg в растениях в окрестностях ртутного рудника слабо коррелирует с содержанием Hg в почвах и что это отражает сильное связывание Hg компонентами почвы. В официальном докладе «Ртуть в окружающей среде и человек» [214] также констатируется: «Для большинства растений даже в условиях роста на почвах с сильно повышенной концентрацией ртути дополнительное ее потребление ничтожно мало».

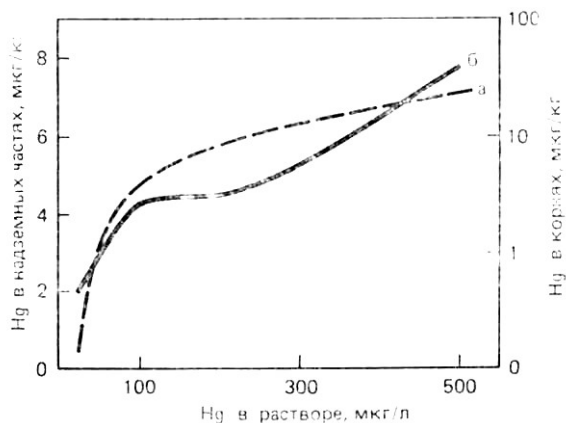


РИС. 35. Поглощение Hg 7-суточными всходами овса из питательного раствора, содержащего $HgNO_3$ [735].

а - надземная часть растений;
б - корни.

Известно, что растения могут непосредственно поглощать пары ртути. По данным Брауна и Фанга [107], скорость поглощения паров Hg сильно зависит от освещенности, но не зависит от температуры окружающего воздуха. Зигелем и др. [955] высказано предположение, что пары Hg ускоряют процессы старения посредством усиления продукции этилена и что наиболее активный токсикант - элементарная ртуть, а не ионные ее формы. Этими же авторами установлено, что молодые растения в отличие от взрослых более чувствительны к насыщенному парами ртути воздуху.

Ртуть может перемещаться в различные ткани растения, например у яблонь - из листьев в яблоки, у картофеля - из листьев в клубни, у риса - из листьев в зерна, а у пшеницы и гороха - даже из посевного материала, обработанного ртутными фунгицидами, в первое поколение семян [928]. В зернах риса, полученных из растений, обработанных ацетатом фенилртути, концентрация Hg была наибольшей в отрубях, но основное количество ртути, накопленное в зернах в целом, связано с клейковиной [395]. Было показано [951], что содержание Hg в зернах коррелирует с количеством зольных компонентов. Поскольку отруби наиболее богаты зольными компонентами, а мука - наиболее бедна ими, содержание Hg в отрубях в среднем более высокое, чем в муке (примерно в три раза).

Хотя известно, что Hg сильно связывается с атомами серы в аминокислотах, входящих во многие белки и ферменты, она, по-видимому, легко переносится в растениях. Сродство Hg к сульфгидрильным группам - вероятно, ключевая реакция, объясняющая нарушение метаболических процессов в растениях.

Токсичное действие на молодой ячмень наблюдалось при содержании Hg 3 мг/кг сухой массы, а при концентрации в золе 0,01 мг/кг ртуть сильно ядовита [171, 710]. Токсичность паровозободной свободной ртути и некоторых метилированных соединений представляется для растений наиболее значительной.

Мхатре и Чапекар [946] наблюдали повреждение растений даже при концентрации Hg в питающем растворе 1 мкг/кг. Авторы указывают, что вредное действие Hg должно рассматриваться как суммарный результат нарушения различных метаболических процессов, в том числе фотосинтеза, образования хлорофилла, газового обмена и дыхания.

Симптомы отравления ртутью - это обычно задержка роста всходов и развития корней, торможение фотосинтеза и, как следствие, - снижение урожайности. Накопление Hg в тканях корней ингибирует поглощение K^+ растением, хотя при низкой концентрации Hg наблюдалось и ее стимулирующее действие на потребление K^+ [315].

Сопrotивляемость грибов и бактерий к воздействию соединений ртути изучалась многими исследователями в связи с практической важностью этого вопроса. Обзор последних результатов показал, что в большинстве случаев устойчивые штаммы были способны переводить Hg в газообразное состояние [856]. Полагают, что носителями факторов, определяющих устойчивость к Hg, являются плазмиды.

Имеются сведения о толерантности высших растений к Hg, и хотя механизмы соответствующих физиологических барьеров неизвестны, наиболее вероятно, что они связаны с инактивацией Hg на поверхности мембран. Для некоторых видов растений установлена склонность ртути образовывать нерастворимые соединения с богатыми серой протеинами.

Таблица 72. Среднее содержание ртути в растительных пищевых продуктах (мкг/кг)

Растение	Исследованная ткань	На влажную массу	На сухую массу
Кукуруза сахарная	Зерно		4,6 (г), 3 (е)
Фасоль	Стручки	70 (д), 17 (ж)	3 (г), 11 (и)
Свекла	Корнеплоды	3 (а)	-
Морковь	Корнеплоды	-	86 (в), 5,7 (г)
Салат-латук	Листья	<0,6 (а)	8,3 (г)
Капуста	Листья	10 (д)	6,5 (г)
Картофель	Клубни	3 (б), 12 (ж)	47 (в), <10 (г)
Лук	Луковицы	7 (ж)	<10 (г)
Огурец	Неочищенные плоды	1 (а), 11 (ж)	-
Томат	Плоды	1 (а)	34 (в), 3,1 (г)
Яблоня	Плоды	10 (ж)	<10 (г)
Апельсин	Плоды		2,6 (г)
Лимон	Плоды	43 (ж)	-
Гриб	Шляпки и ножки		3,5 (з)

Примечание. Источники данных: (а) - [776]; б - [1710]; (в)- [496]; (г) - [7051]; (д) - [3951]; (е)- [1261]; (ж) - [163]; (з) - [754а]; (и) - [373].

Концентрации в растениях. Распределение Hg в растениях в последние годы изучалось многими авторами в связи с определением путей поступления ее в пищевые цепи. Поэтому большая часть информации связана с содержанием Hg в растительных пищевых продуктах. Фоновые уровни Hg в овощах и фруктах колеблются в пределах 2,6 - 86 мкг/кг сухой массы и 0,6 - 70 мкг/кг влажной массы (табл. 72).

По данным Грейси и Стьюарта [279а], среднее содержание Hg в люцерне составляет 39 мкг/кг, а по другим наблюдениям (неопубликованные данные авторов), естественный уровень Hg в травах и кормовых бобовых культурах не превышает 100 мкг/кг сухой массы. В зерне злаков содержания Hg, по-видимому, почти одинаковы в разных странах для каждого вида при средних значениях от 0,9 до 21 мкг/кг сухой массы (табл. 73). Однако в зерновых культурах ряда областей, где использовалась обработка посевного материала соединениями ртути, установлено некоторое повышение ее содержания (до 170 мкг/кг сухой массы [162]). Аналогичный вывод сделан Куликовой и Нурғалиевой [438], однако без приведения аналитических данных. Первоначальные данные, показывавшие, что использование Hg в Великобритании для обработки семенного зерна мало влияет на содержание Hg в урожае, не подтвердились последующими исследованиями [214].

Растения существенно различаются по способности поглощать ртуть. У них может также развиваться толерантность к высоким содержаниям Hg в тканях, например в случае произрастания на почвах, перекрывающих ртутные месторождения. Сообщалось о содержаниях Hg 0,5 - 3,5 мг/кг сухой массы в деревьях и кустарниках из районов ртутной минерализации.

Таблица 73. Содержание ртути в зерне злаковых культур из различных стран
(мкг/кг сухой массы)

Страна	Культура	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Египет	Пшеница	11 - 28	21	[213]
Канада	Ячмень	5 - 17	12	[279a]
	Овес	4 - 19	9	[279a]
	Пшеница	7 - 15	11	[279a]
Норвегия	Ячмень	0,2 - 17,2	3,4	[446]
	Пшеница	0,2 - 2,7	0,9	[446]
Польша	Ячмень	7 - 82	19	[373]
	Овес	7 - 42	20	[373]
	Рожь	3 - 18	9	[373]
	Пшеница	4 - 33	13	[373]
СССР	Пшеница	7 - 12	10	[163]
США	Ячмень	-	19	[110]
	Овес	-	12	[110]
	Пшеница	10 - 16	14	[110, 447a]
ФРГ	Пшеница	-	<10	[400]
Швейцария	Пшеница	6 - 10	7	[637]
Швеция	Овес	<4 - 45	14	[748]
Япония	Пшеница (мука)	-	20a	[395]
	Гречиха (мука)	-	10a	[395]

^a На влажную массу.

В растениях, произрастающих на загрязненных участках, может накапливаться гораздо больше Hg, чем в нормальных условиях (табл. 74). Некоторые виды растений, в особенности-лишайники, морковь, салат-латук и высшие грибы, по-видимому, поглощают больше ртути, чем другие растения, растущие в том же месте. Некоторые части растений обладают большей способностью поглощать Hg, что видно на примере яблок при сравнении содержаний в мякоти и косточках.

Ряд авторов пытались оценить допустимый предел содержаний ртути в пищевых растениях. Предлагалось значение 50 мкг/кг влажной массы, несмотря на то, что, по оценке Косты и др. [415], фоновые содержания Hg в растениях составляют 1 - 100 мкг/кг сухой массы. Предельно допустимая концентрация Hg в растительных пищевых продуктах должна всегда рассчитываться на основе дневного поглощения ртути конкретной группой народонаселения.

Таблица 74. Содержание ртути в растениях, выросших на загрязненных участках
(мг/кг сухой массы)

Место опробования или источник загрязнения	Растение, исследованная ткань	Страна	Максимальное содержание или пределы колебаний	Источник данных
Металлообрабатывающая промышленность	Съедобные грибы	Югославия	37,6	[414]
	Морковь, корнеплоды	Югославия	0,5 - 0,8 ^a	[116]
	Яблоки, мякоть	Югославия	0,04 - 0,13 ^a	[116]
	Яблоки, косточки	Югославия	0,33 - 1,32 ^a	[116]
Почвы над ртутными рудами	Багульник, стволы	США	1,0 - 3,5	[703]
	Морковь, корнеплоды	Югославия	0,05 - 0,10 ^a	[116]
Хлорно-щелочные и химические производства	Салат-латук, листья	Швейцария	0,15 - 0,36	[637]
	Шпинат	Швейцария	0,11 - 0,59	[637]
	Кукуруза, зерно	Швейцария	0,074 - 0,136	[637]
	Пшеница, зерно	Швейцария	0,007 - 0,025	[637]
	Festuca rubra	Великобритания	4,0	[111]
	Лишайники	Финляндия	36,0	[485]
	Салат-латук, листья	Канада	0,1 ^a	[776]
Окрестности городов и парки	Мхи	США	1,4	[893]
	Съедобные грибы	Швейцария	33,6	[635]
Орошаемые стоками или мелиорируемые сельскохозяйственные угодья	Костёр, надземные части	Канада	0,09 - 2,016	[321]
	Бурый рис	Япония	4,9	[336]
Применение фунгицидов или солей ртути	Картофель, стебли	Канада	1,1-6,8	[585]
	Салат-латук, листья	Канада	0,1 - 0,3	[496]
	Овес, зерно	Швеция	631 ^b	[748]
	Овес, солома	Швеция	99 ^b	[748]
	Пшеница, зерно	Польша	0,05 - 0,17 ^г	[162]

^a На влажную массу.

^b эксперименты в горшках,

^б Внесение различных соединений Hg в почвенный профиль,

^г После обработки семян соединениями Hg.

Глава 8 ЭЛЕМЕНТЫ III ГРУППЫ

Введение

Геохимические и биохимические свойства и распространенность в биосфере микроэлементов III группы весьма неоднородны. Геохимия элементов группы III а особенно сложна, что связано с большими различиями в содержаниях и поведении элементов от В - самого легкого неметалла, до амфотерного Al - одного из главных компонентов литосферы. В эту же группу входят Ga, In и Tl (два последних относятся к числу рассеянных элементов в литосфере и биосфере). Общие свойства этих элементов - сильное сродство к кислороду и преобладание состояния с валентностью +3. В группу III б входят Sc и Y - очень редкие элементы в окружающей среде. Остальные редкие элементы этой подгруппы подразделяются на семейства лантанидов и актинидов, многие из них имеют естественные или искусственные радиоактивные изотопы.

Бор

Почвы. Бор - единственный неметалл в III группе. В земной коре он распределен неоднородно. Содержание В в магматических породах возрастает с их кислотностью. В осадочных породах этот элемент ассоциируется с глинистой фракцией (табл. 75). Наибольшие количества В концентрируются в морских эвапоритах и морских глинистых осадках, поэтому содержание в них бора может служить индикатором палеосолености. Следует, однако, отметить, что геохимия В характеризуется аномально широкими вариациями его концентраций в породах. В обстановке суши В присутствует в кислородных химических соединениях и образует ряд минералов, главным образом гидроксидов и силикатов, из которых наиболее широко в почвах представлены минералы группы турмалина.

При химическом выветривании пород В легко переходит в раствор, образуя различные анионы, например BO_2^- , $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$, BO_3^{3-} , H_2BO_3^- , $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Хотя В удерживается глинами (в особенности минералами группы иллита), а также полуторными окислами-ми и органическим веществом, его концентрация в почвенных растворах относительно высока и составляет 67 - 3000 мкг/л (см. табл. 12). Наиболее обычные в почвенных растворах формы В - это, по-видимому, недиссоциированные молекулы кислоты H_3BO_3 и в меньшей степени $\text{B}(\text{OH})_4^-$. Только при pH выше 7 в почвенном растворе, вероятно, присутствуют другие ионы: H_2BO_3^- и $\text{B}_4\text{O}_7^{2-}$.

Таблица 75. Бор, алюминий, галлий, индий, таллий, скандий и иттрий в главных типах горных пород

Типы горных пород	В, мг/кг	Al, %	Ga, мг/кг	In, мкг/кг	Tl, мг/кг	Sc, мг/кг	Y, мг/кг
Магматические породы							
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	1 - 5	0,45 - 2,0	1 - 3	10 - 60	0,05 - 0,20	5 - 15	0,5
Основные (базальты, габбро)	5 - 20	7,8 - 8,8	15 - 20	20 - 220	0,1 - 0,4	20 - 35	5 - 32
Средние (диориты, сиениты)	9 - 25	8,8	15-24	40 - 130	0,5 - 1,4	3 - 10	20 - 5
Кислые (граниты, гнейсы)	10 - 30	7,2 - 8,2	16 - 20	40 - 200	0,6 - 2,3	3-14	30 - 40
Кислые эффузивные (риолиты, трахиты, дациты)	15 - 25	6,9 - 8,1	20	30 - 150	0,5 - 1,8	3 - 8	28 - 44
Осадочные породы							
Глинистые осадки	120	7,2 - 10,0	19 - 25	70	0,5 - 1,5	12 - 15	25 - 35
Сланцы	130	7,8 - 8,8	15 - 25	50	0,5 - 2,0	10 - 15	30 - 40
Песчаники	30	2,5 - 4,3	5 - 12	n•10	0,4 - 1,0	1	15 - 50
Известняки, доломиты	20 - 30	0,43 - 1,30	1 - 3	n-10	0,01 - 0,14	0,5 - 1,5	4 - 30

Примечание. Приведены наиболее часто встречающиеся в литературе значения (по данным многих источников).

Поведение В в почвах широко изучалось, и основные результаты представлены в работе Эллиса и Кнезека [207а]. Было показано, что В гораздо сильнее сорбируется почвой, чем другие анионы (например, Cl^- и NO_3^-). Тип сорбции В на поверхности глин сходен больше с сорбцией катионов, нежели анионов.

В целом В сильнее удерживается полуторными окислами, чем глинистыми минералами, и водный оксид алюминия более эффективен в этом отношении, чем водный оксид железа. Адсорбция В на оксидах Fe и Al рассматривается Линдсеем [475] как важный механизм, управляющий растворимостью В в почвах. Исследовалось также воздействие органического вещества на подвижность и доступность В, особенно в кислых почвах [166].

Описаны различные механизмы реакций В с компонентами почв, однако природа адсорбции В в почвах еще недостаточно понятна. Эти реакции сильно зависят от pH, причем максимум всегда наблюдается при pH выше 7. Адсорбция В кислородными и гидроксильными радикалами на поверхности алюмосиликатов и путем включения в их межслоевые или структурные позиции - это, вероятно, преобладающие механизмы в кислых и нейтральных почвах. С другой стороны, в почвах аридной зоны В, по-видимому, соосаждается с гидроксидами Mg и Ca, которые обволакивают частицы почвы. Бор может также присутствовать в виде метабората Na. В солонцовых почвах главный источник В - турмалин [72].

Среди микрокомпонентов питания В считается наиболее подвижным элементом в почвах. Поэтому его передвижение в почве зависит от потока воды, и в холодной гумидной зоне В вымывается вниз по почвенному профилю. В то же время в почвах тропической гумидной зоны, аридных и семиаридных областей В, по-видимому, концентрируется в поверхностных горизонтах (см. табл. 10). Бор может также концентрироваться в других почвенных горизонтах, которые обогащены иллитовыми глинами или полуторными оксидами (рис. 36).

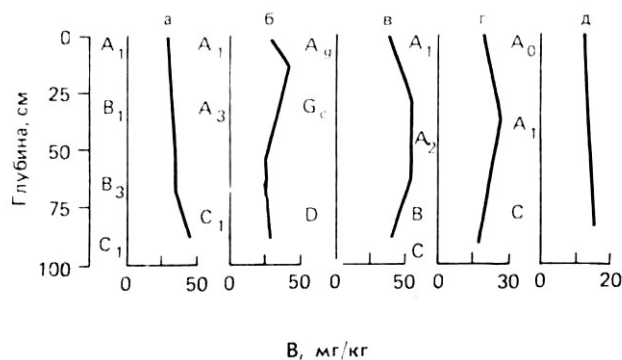


РИС. 36. Распределение бора в профиле различных почв, образовавшихся в гумидном климате. (Буквами обозначены генетические горизонты почв.)
 а - желтая алевритово-суглинистая почва;
 б - серая супесчаная почва;
 в - засоленная глеевая суглинистая почва;
 г - песчанистый подзол;
 д - торфянистая почва.

Состояние В в пахотных почвах интенсивно исследовалось во всем мире. Суммарные содержания В в поверхностном слое почв изменяются от 1 до 467 мг/кг при средних значениях 9 - 85 мг/кг. Самые низкие концентрации В установлены в песчанистых и супесчанистых почвах Польши и Новой Зеландии, а наивысшие - в латеритных почвах Индии, солончаках СССР и известковистых почвах Израиля (табл. 76). В Китае в широко распространенных известковистых почвах общее содержание В относительно велико (20 - 210 мг/кг) при среднем значении 97 мг/кг [952]. Уровни общих содержаний В в почвах США, по-видимому, довольно устойчивы, и рассчитанные средние значения составляют 20 - 55 мг/кг (табл. 77). Нужно, однако, отметить, что из-за малой чувствительности использовавшегося аналитического метода некоторые значения содержаний В в почвах, вероятно, завышены.

Хотя в большинстве почв В (сравнительно дефицитный элемент, в аридных и семиаридных областях, а также при избыточном его внесении с удобрениями некоторые почвы могут содержать опасные количества этого элемента. Сточные воды, используемые для поливки, и выбросы в атмосферу золы от сжигания топлива могут также быть важным источником загрязнения почв бором.

Таблица 76. Содержание бора в поверхностном слое почв различных стран
(мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Израиль	29 - 43		[644]
	Новая Зеландия	1 - 56	15,5	[865]
	Польша	5 - 134	9	[91, 382]
	СССР	-	15,5	[912]
Лёссовые и пылеватые почвы	Новая Зеландия	-	37	[865]
	Польша	14 - 48	35	[91, 382]
Суглинистые и глинистые почвы	Новая Зеландия	<1-32	10,5	[865]
	Польша	3 - 75	15	[91,382]
	Израиль	50 - 85	-	[644]
Флювисоли	Новая Зеландия	14 - 37	29	[865]
	Индия	4 - 9	-	[772]
Глейсоли	Новая Зеландия	13 - 60	31	[865]
	Израиль	100 - 145	-	[644]
Рендзины	Новая Зеландия	25 - 64	45	[865]
	Польша	01/01/94	25	[91, 382]
	СССР	-	10,5	[912]
	Новая Зеландия	11 - 70	34,5	[865]
Каштановые и бурые почвы	СССР	-	40,5	[912]
	Израиль	30 - 60	-	[644]
Ферральсоли	Индия	14 - 467	-	[772]
	Новая Зеландия	28 - 67	44	[865]
Солончаки и солонцы	СССР	49 - 105	85	[12, 351, 912]
	Индия	12 - 81	34a	[772]
Черноземы	Югославия	-	32	[412]
	СССР	47 - 68	54	[4, 351, 912]
Луговые почвы и почвы прерий	Югославия	-	38	[412]
	СССР	27 - 50	38,5	[12]
Гистосоли и другие органические почвы	Новая Зеландия	4 - 15	8,8	[865]
	Польша	17 - 48	-	[91, 382]
	СССР	8 - 47	26,5	[912]
Лесные почвы	Китай	-	46	[225]
	СССР	-	32	[4, 912]
Разные типы почв	Новая Зеландия	2,5 - 47,0	15,5	[865]
	Румыния	21,5 - 68,5	43	[43]
	Великобритания	4,7 - 21	13	[818]

a Для щелочных, засоленных и известковых аллювиальных почв.

Светлые кислые почвы с избыточно высоким уровнем содержания бора могут быть легко улучшены путем мелиорации. Солонцовые почвы при опасном избытке В можно улучшить с помощью метода, предложенного Бхумбла и Чхабра [72] внесения гипса, который переводит легкорастворимый метаборат Na в слабо растворимый метаборат Ca. Интенсивное применение $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$ также снижает доступность В, особенно в кислых почвах. По данным Пратера [626], серная кислота может эффективно содействовать регенерации почв с высоким содержанием В, однако сильная десорбция В силикатными ионами будет в этом случае основной реакцией в почве.

Растения. Бор имеет важное значение для метаболизма растений. Полагают, что его роль особенно существенна в переносе сахаров, поскольку боратно-полисахаридный комплекс более подвижен, нежели полярные молекулы сахаров. Влияние бора на метаболизм сахарной свеклы исследовалось многими авторами, показавшими, что определенная добавка В -

необходимое условие синтеза сахара (рис. 37).

Поглощение и перенос. Растворимые формы В легко доступны для растений, которые могут потреблять как недиссоциированную борную кислоту, так и другие формы В, присутствующие в питающем растворе. Свойство борной кислоты образовывать комплекс с полисахаридами играет, как полагают, важную роль в пассивной сорбции этого элемента [531].

Таблица 77. Содержание бора в поверхностном слое почв США (мг/кг сухой массы) [706]

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосоли на песчаниках	<20-100	35
Легкие суглинистые почвы	7-150	40а
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	<20-70	40
Глинистые и суглинистые почвы	<20-150	55
Аллювиальные почвы	<20-70	40
Почвы на гранитах и гнейсах	30-50	40
Почвы на вулканических породах	<20-50	20
Почвы на известняках и известковистых породах	<20-70	35
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	<20-50	31б
Светлые почвы пустынь	<20-100	35
Пылеватые почвы прерий	20-70	35б
Черноземы и темные почвы прерий	<20-70	35
Органические легкие почвы	<20-100	30
Лесные почвы	30-70	35б
Другие типы почв	<20-150	45

^а По данным Фурра и др. [250]. ^б По данным Эрдмана и др. [218, 219].

Сведения о том, в какой мере процесс поглощения бора имеет пассивный или активный характер, до сих пор противоречивы. Согласно недавно опубликованным обзорным работам [548, 630, 719, 489], можно заключить, что потребление В корнями происходит в несколько этапов. Муром [548] описаны три стадии процесса, а по наблюдениям Боуэна [95], поглощение В корнями ячменя происходит в шесть этапов. Метаболически контролируемый процесс, по-видимому, имеет относительно небольшое значение. Поглощение В определяется главным образом переносом воды в корни. Поэтому потребление В пропорционально его концентрации в воде и интенсивности ее потока.

Один из наиболее важных факторов, воздействующих на биологическую доступность В для растений, - рН почв. Самый низкий коэффициент потребления В наблюдается при рН около 7. В щелочных почвах доступность В растет с повышением рН почв. Это может вызывать угрозу накопления В, особенно в промываемых солонцах [72]. Поглощение В зависит от температуры и возрастает в теплые периоды.

Бор относительно неподвижен в растениях, однако благодаря перемещению в основном через ксилему он заметно накапливается в старых листьях, причем наивысшие его содержания наблюдаются в их концах и на краях. Надземные части растений по сравнению с корнями содержат обычно больше бора.

Ван Гур [820а] сравнил концентрации В в экссудатах флоэмы (10 мкг/г) и в тканях листьев (34 мкг/г) и показал, что содержания В здесь выше, чем других микрокомпонентов питания. Это наблюдение свидетельствует о том, что абсорбция В в ходе его переноса по сосудам слабее, чем у других элементов. Хотя В может становиться почти неподвижным в тканях растений, есть указания на то, что он способен переноситься из листьев в растущие плоды и семена.

Биохимические функции. Бор по своей физиологической роли отличается от других микрокомпонентов питания: анионы бора не были идентифицированы в качестве компонента какого-либо специфического фермента. Несмотря на то что В необходим для высших растений, его биохимическая роль до сих пор неясна. К настоящему времени проведено большое число физиологических экспериментов, обычно с растениями, испытывающими дефицит бора.

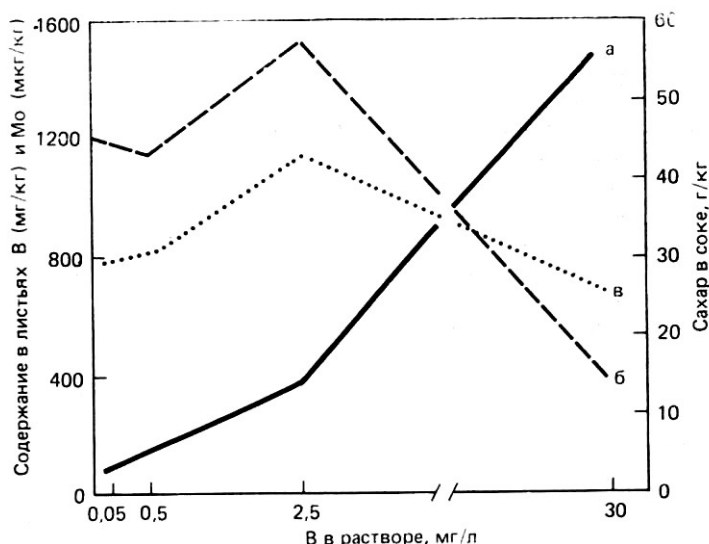


РИС. 37. Влияние содержания бора в питательном растворе на сахарную свеклу [90].

а - концентрация В в листьях;
 б - концентрация Мо в листьях;
 в - содержание сахара в корнеплодах.

Обзоры полученных в них результатов можно найти в ряде работ [630, 719, 348, 531].

Функции бора связаны со следующими основными процессами:

- 1) метаболизмом углеводов и переносом сахаров через мембраны;
- 2) синтезом нуклеиновых кислот (ДНК и РНК) и фитогормонов;
- 3) образованием стенок клеток;
- 4) развитием тканей (предполагается участие его в качестве агента переноса).

Для некоторых видов растений характерно глобальное развитие дефицита бора (см. табл. 28), и его недостаточность для ряда основных сельскохозяйственных культур, например сахарной и кормовой свеклы, сельдерея, подсолнечника, бобовых, яблонь, - предмет большой озабоченности агрономов. Из числа специфических симптомов недостаточности В (см. табл. 27) первыми проявляются задержка и ненормальное развитие ростовых точек, голубовато-зеленая окраска молодых листьев и ухудшение образования плодов. Сообщалось о большом сходстве между симптомами дефицита В и реакцией растительных тканей на обработку их гормонами роста (например, ауксином или гибберелиновой кислотой) [348].

Удивительно, но В, по-видимому, не является жизненно необходимым элементом для некоторых грибов и водорослей, хотя этот элемент стимулирует фиксацию азота бактериями [504, 630]. Образующие микоризу растения нуждаются в большем поступлении бора, нежели не образующие [457].

Способы определения доступности В и потребности в нем растений интенсивно исследовались. Было установлено, что анализы на содержание водно-растворимого бора в почвах и растительных тканях позволяют диагностировать и предсказывать дефицит этого элемента (см. табл. 28). Некоторые виды растений обладают низкой потребностью в боре и могут быть чувствительны к повышенным уровням содержания, даже если последние лишь ненамного превышают необходимые для нормального роста. Поэтому токсичное действие В возрастает при интенсивном применении борсодержащих удобрений. Такая токсичность более обычна в аридных и семиаридных областях в почвах с естественным высоким уровнем содержания бора. На чувствительные сельскохозяйственные культуры (например, зерновые, хлопок) могут оказывать влияние даже низкие концентрации бора в почвенных растворах (около 1 мг/л). Многие другие виды могут быть нечувствительны и к 5 мг/л, но 10 - 15 мг/л токсичны даже для толерантных видов [11, 90, 648]. Увеличивающиеся содержания В в поливных водах особенно опасны для культур, произрастающих в аридных областях [133, 674].

Если существует избыток бора, в концах и краях листьев часто наблюдаются очень высокие его концентрации (до 1000 - 1500 мг/кг). Эти части листьев омертвляются, на начальной же стадии борного токсикоза листья темно-зеленые и вялые. Ростовые точки таких растений становятся темными и загнивают.

Взаимодействие с другими элементами. Воздействие бора на поглощение растениями

других компонентов питания, вероятно, связано с изменением проницаемости мембран и состояния внутриклеточных коллоидов. Физиологические механизмы этих реакций до сих пор еще неясны.

Есть сведения о некотором взаимодействии бора с другими микроэлементами (см. рис. 16), но они окончательно не подтверждены. Предполагаемый антагонизм с Cu, Cr, Mo и Mn может быть связан с косвенным влиянием, возникающим при усилении роста, а следовательно, и с увеличением потребности в указанных микроэлементах. Сообщалось, например, что в люцерне, испытывавшей недостаток В, содержались и пониженные количества Cu. Антагонизм Fe и В объясняется как результат усиления накопления В в корнях при увеличенном поступлении Fe из почвы [463]. Антагонизм В и Si - это следствие вероятной конкуренции силикатных ионов с В за адсорбционные позиции, причем эта реакция наблюдается как в почвенной среде, так и в тканях корней. Особенно часто обнаруживается взаимосвязь между В и Са. Растения развиваются нормально при условии, что существует определенный баланс как в поступлении Са и В, так и в концентрациях их в тканях. В кислых почвах часто наблюдается дефицит бора, вызванный известкованием. Однако было показано, что при одинаковых количествах Са концентрации В в тканях гораздо выше в тех случаях, когда в почву вносился CaSO₄, а не CaCO₃ [626, 772]. Считается, что известкование приводит к понижению адсорбции В, поэтому токсичное действие этого элемента может быть ослаблено или даже предотвращено внесением Са в почву. Это явление объясняется как реакциями в почвенной среде, так и метаболическими процессами.

Бор и фосфор дают аналогичные реакции с группой OH~, поэтому потребление этих элементов растениями, по-видимому, весьма сходно. Потребление и распределение Р, по данным Лиля и др. [463], зависит от концентрации В, потому что В снижает подвижность Р в корнях. Взаимодействию В и Р в почвах мешает влияние фосфатных ионов на миграцию В. Другие эффекты, оказываемые компонентами питания, например К и Na, на содержание В в растениях, вероятно, представляют собой вторичные явления, связанные с усилением роста растений или некоторыми физиологическими нарушениями.

Таблица 78. Содержание бора в травах и бобовых культурах.
(мг/кг сухой массы)

Страна	Травы		Клевер		Источник данных
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	
Великобритания		26а			[112]
Венгрия	1,0 - 7,9	5,8	20 - 35	33	[803, 804]
ГДР	-	-	20 - 50б	-	[65]
	-	-	20 - 60	-	[65]
Новая Зеландия	1,7 - 10,0	5,2	6 - 120	26б	[865]
Польша	1,0 - 15,6	5,6	11,3 - 16,5	14	[915]
	2 - 10	5	32 - 50	405	[337]
СССР	-	-	10 - 40	26	[337]
США	<5 - 20	7,4	10 - 70	22в	[710]
Финляндия	3,9-6,3	4,9	-	-	[590]
ФРГ	-	-	30 - 100б	-	[65]
Чехословакия	14 - 30	22а	-	-	[154]
Югославия	-	-	70 - 97	78	[623]
Япония	1,6 - 12,0	4,9	12 - 35	21	[770]

^аКормовые травы. ^б люцерна (альфа-фа). ^в Пересчитано по данным, выраженным на массу золы.

Концентрации в растениях. Содержания бора в растениях, произрастающих в естественных условиях, колеблются в широких пределах в зависимости от вида растений и характера почв. В целом двудольным растениям требуется больше В, и его содержание в них выше, чем в однодольных. Средние содержания В в кормовых растениях различных стран подтверждают этот вывод (табл. 78). Из таблицы видно, что средняя концентрация В в травах

составляет 5,7 мг/кг, а в альфа́лфе и клевере - 37 мг/кг. Используя эти значения, получаем отношение содержаний бора в двудольных и однодольных, равное 6,5, что выше, чем у других авторов [166].

Пределы колебаний содержания В в овощах и фруктах составляют 1,3 - 16,0 мг/кг сухой массы, или 58 - 455 мг/кг золы (табл. 79). По данным Шаклетта и др. [710], деревья и кустарники (с содержанием В 50 - 500 мг/кг золы) в целом содержат в 2 - 10 раз больше бора, чем овощи. Однако самые низкие содержания В наблюдаются в семенах и зерне, особенно в зерне злаков (табл. 80), а самые высокие найдены в листьях сахарной свеклы (см. рис. 37).

Таблица 79. Среднее содержание бора в растительных пищевых продуктах (мг/кг) [381, 710]

Растение	Исследованная ткань	На сухую массу	На массу золы
Кукуруза сахарная	Зерно	1,5	58
Фасоль	Стручки	13	180
Капуста	Листья	14	140
Салат-латук	Листья	1,3	93
Морковь	Корнеплоды	9,9	140
Лук	Луковицы	10	250
Картофель	Клубни	6,1	58
Томат	Плоды	6	84
Яблоня	Плоды	8,3	455
Апельсин	Плоды	9,4	260

Таблица 80. Содержание бора в зерне злаковых культур из различных стран (мг/кг сухой массы)

Страна	Культура	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Великобритания	Ячмень	-	3,4	[112]
	Овес	-	3,3	[112]
Канада	Овес	-	0,7	[293]
Польша	Овес	1,9 - 2,3	2,0	[915]
	Рожь	1,1 - 1,6	1,3	[915]
	Пшеница	0,3 - 1,5	0,8	[267]
СССР	Ячмень	5-9	6,6	[337]
	Овес	5 - 8	6,8	[337]
	Рожь	5 - 12	7,3	[337]
	Пшеница	1 - 15	6,8	[337]
США	Ячмень	0,9 - 2,3	1,6	[200]
	Овес	1,6 - 3,8	2,2	[200]
	Пшеница яровая	0,8 - 4,3	1,9	[200]
	Пшеница озимая	0,8 - 3,5	1,8	[200]
Финляндия	Ячмень	0,7 - 1,1	1,0	[829]
	Овес	0,9 - 1,3	1,2	[829]
	Пшеница	1,1 - 1,2	1,2	[829]

Критический уровень содержания В в тканях растений установить довольно легко, он составляет 5 - 30 мг/кг сухой массы (см. табл. 25). С другой стороны, есть сведения об иных уровнях токсичных содержаний В. Джон и др. [362] установили, что шпинат, несмотря на

снижение урожайности, мог расти даже при содержании бора 348 - 990 мг/кг, а кукуруза оказалась устойчивой к содержанию 1007 - 4800 мг/кг. Токсичная концентрация для люцерны, согласно Чапману [131], составляет 283 - 333 мг/кг. При тех же концентрациях наблюдалась токсичность В и для хлопчатника [11], а Дейвис и др. [171] установили, что бор в количестве 80 мг/кг токсичен для всходов ячменя.

Алюминий

Почвы. Алюминий - один из главных компонентов земной коры, он присутствует в породах в количестве 0,45-10% (табл. 75). В соединениях с кислородсодержащими лигандами алюминий образует единственный устойчивый и широко распространенный ион Al^{3+} .

При выветривании минералов первичных пород образуется ряд гидроокисных соединений Al различного заряда и состава - от $Al(OH)^{2+}$ до $Al(OH)_6^{3-}$, и эти частицы затем становятся структурными компонентами глинистых минералов. В целом растворимость гидроксидов Al низка, особенно в интервале рН 5-8, причем растворимость понижается при старении твердых фаз. Свежеосажденные гидроксидные формы Al и коллоидные частицы способны к адсорбции анионов, в также к флокуляции отрицательно заряженных частиц. Поэтому гидроксиды Al вносят важный вклад в разнообразные свойства почв.

Общее содержание Al в почвах унаследовано от материнской породы, однако важную роль в плодородии почв играет та фракция Al , которая обладает легкой подвижностью и способностью к катионному обмену [528]. В кислых почвах с рН ниже 5,5 подвижность Al резко возрастает, и при ионном обмене он активно конкурирует с другими катионами. В нейтральных почвах растворы содержат Al в количестве примерно 400 мкг/л (см. табл. 12), тогда как в почвенном растворе с рН 4,4 содержание Al составляет 5700 мкг/л [279]. Подвижный Al в кислых почвах быстро поглощается растениями, что может вызывать у них химический стресс.

Растения. Алюминий - обычный компонент всех растений. По имеющимся сведениям его содержание в высших растениях составляет около 200 мг/кг сухой массы. Однако содержание этого элемента в растениях широко варьирует в зависимости от почвенных и растительных факторов (табл. 81). Некоторые виды накапливающих Al растений могут содержать его более 0,1% (на сухую массу).

Физиологические функции Al в растениях неясны, хотя и есть свидетельства того, что низкие уровни его содержания могут оказывать благоприятное действие на рост растений, особенно у толерантных к Al видов [141, 241]. Вредоносность или токсичность Al часто обнаруживается у растений, растущих на кислых почвах. По этому вопросу в последнее время опубликовано несколько обзорных работ, в которых подчеркивается, что высокая биологическая доступность Al в кислых почвах - один из ограничивающих факторов урожайности большинства полевых культур [44, 241, 646]. Действительно, пониженная урожайность сельскохозяйственных культур на кислых почвах чаще вызвана повышенной доступностью Al , нежели высокой концентрацией H^+ .

Виды растений и даже разные сорта одного вида существенно различаются по способности поглощать и переносить Al , что отражается на толерантности растений к его избытку. У большинства растений симптомы отравления алюминием сначала проявляются на корнях. По-видимому, Al концентрируется в корнях некоторых видов растений. Количество его, которое пассивно поглощается корнями и затем переносится в надземные части, отражает устойчивость растений к Al , при этом способность накапливать Al в корнях не обязательно ассоциируется с толерантностью к нему.

Фой и др. [241] констатируют, что физиологические механизмы токсичности Al остаются дискуссионными, однако известно, что они связаны главным образом с замедлением поглощения и переноса питательных веществ и с нарушением соотношений катионов и анионов. Избыток Al в растениях, вероятно, служит также помехой делению клеток и нарушает свойства протоплазмы и клеточных стенок. Известно, что Al образует органические комплексы и поэтому осаждает нуклеиновые кислоты.

Таблица 81. Содержание алюминия в пищевых и кормовых растениях

(мг/кг) [705 и др. источники]

Растение	Исследованная ткань	На влажную массу [547]	На сухую массу	На массу золы
Ячмень	Зерно	-	135 [113], 10 [484]	-
Овес	Зерно	-	82 [113]	-
Кукуруза сахарная	Зерно	-	2,6	100
Капуста	Листья	1,5	8,8	95
Шпинат	Листья	-	104 [55]	-
Салат-латук	Листья	0,1	73	520
Морковь	Корнеплоды	0,4	7,8	110
Лук	Луковицы	-	63	1500
Картофель	Клубни	3,8	76 [55], 13	310
Томат	Плоды	-	20	170
Яблоня	Плоды	0,9	7,2	400
Апельсин	Плоды	1,4	15	430
Бобовые	Надземная часть	-	85 - 3470 [536]	-
Тимофеевка	Надземная часть	-	6,5 - 23,5 [590]	-
Траваа	Надземная часть	-	60 - 14 500 [15]	-
Трава	Надземная часть	-	50 - 3410 [536]	-

^a Образец пастбищной травы, вызывающей травяной столбняк.

Сложный характер токсичности Al для растений отражается на взаимодействиях, проявляемых им в ходе поглощения растением таких компонентов питания, как P, Ca, Mg, K и N. В целом при избытке Al поглощение катионов растением снижается. Токсичное действие Al часто связано также с повышенным уровнем содержания Fe, Mn и, вероятно, других тяжелых металлов, которые доступны для растений на кислых почвах. Однако известно и о проявлении в некоторых растениях вызванного Al хлороза, возникающего вследствие нарушения метаболизма Fe [241]. Предполагается, что такой тип токсичности должен был бы сопровождаться низким уровнем содержания Ca и Mg как в почвах, так и в растениях.

Взаимодействие Al с P связано с образованием в почвах плохорастворимых фосфатов Al, с другими сопряженными реакциями адсорбции или осаждения Al и P, а также с отрицательным воздействием Al на метаболизм P, главным образом в тканях корней. Поэтому отравление алюминием часто проявляется как дефицит P. В свою очередь фосфор - эффективное средство для снижения токсичного действия избытка алюминия.

Известно, что избыток Al в растениях вызывает дефицит Ca или ослабляет его перенос. Содержание Mg в растениях также сильно снижается, что может оказаться самым важным откликом на Al у чувствительных к этому элементу растений. Внесение и Ca, и Mg в почву сильно снижает токсичное действие Al. Толерантность растений к Al, вероятно, связана с толерантностью к NH₄, поскольку процесс нитрификации в кислых почвах сильно заторможен. Известно, что механизмы толерантности к Al у растений контролируются генетическими признаками, поэтому селекция растений, обладающих генетической способностью к адаптации, может дать решение проблемы стресса, вызываемого алюминием у культур, выращиваемых на кислых почвах.

Галлий

Почвы. Галлий в главных типах пород распределен относительно однородно. Обычные его содержания в магматических и метаморфических породах составляют 5 - 25 мг/кг, однако в ультраосновных и известковистых породах концентрация этого элемента около 3 мг/кг (см. табл. 75). Известно всего два минерала галлия - сульфид и гидроксид. Несколько повышенные концентрации Ga установлены в полевых шпатах амфиболах.

При выветривании Ga ведет себя так же, как Al, и обычно тесно связан с минералами Al (например, в бокситах). Эта главная черта поведения Ga проявляется в том, что в почвенном профиле его содержания положительно коррелируют с содержаниями глинистой фракции.

Распределение Ga в почвах также обнаруживает связь его с оксидами Fe и Mn.

Ионная форма этого элемента в природных средах - Ga^{3+} , но миграция его ограничена, вероятно главным образом из-за низкой растворимости $Ga(OH)_3$. Ga склонен к накоплению в органическом веществе почвы. Более того, наибольшие концентрации его установлены в биолитах, однако предположение о том, что Ga образует органометаллические комплексы, не было подтверждено [855].

Состояние Ga в почвах детально не изучалось. Данные, собранные Ведеполем [855] для почв разных стран, показывают, что содержания Ga колеблются от 1 до 70 мг/кг при общем среднем значении 28 мг/кг. Для почв, развитых на базальтах и андезитах Новой Зеландии, содержания составляют 16 - 48 мкг/кг [863], а для различных почв СССР Грибовской и др. [283] дан интервал 6 - 17 мг/кг. В пробах британской стандартной почвы содержится Ga 21 мг/кг [818]. В известковистых почвах Китая средние содержания Ga составляют также 21 мг/кг при максимальном значении 50 мг/кг [952].

Средние содержания Ga, рассчитанные для различных почв США, колеблются от 11 до 30 мг/кг с наиболее низкими величинами для песчаных и известковистых почв, и наивысшими - для почв, развитых на гранитах и вулканических породах (табл. 82).

Источниками Ga как компонента антропогенных загрязнений служат предприятия по получению алюминия и сжигание угля. Однако о повышенных содержаниях Ga в поверхностных слоях почв до сих пор сообщений не было.

Растения. Хотя в некоторых ранних исследованиях и предполагалось благоприятное воздействие Ga на рост микроорганизмов, данных, которые доказывали бы жизненную необходимость или токсичность Ga для растений, недостаточно. Тем не менее Ga обычно присутствует в растительных тканях, и его концентрация составляет 3 - 30 мг/кг золы в аборигенных видах США [710] и 0,02 - 5,5 мг/кг сухой массы в травянистых растениях СССР [283, 199]. Наиболее высокие концентрации Ga приведены Ведеполем [855] и Боуэном [94] для лишайников (2,2 - 60 мг/кг сухой массы) и мхов (2,7 - 30 мг/кг сухой массы). Повышенная величина отношения Ga/Al в наземной растительности по сравнению с этим показателем в почвах, на которых она произрастает, может свидетельствовать об избирательности поглощения Ga растениями.

Таблица 82. Содержание галлия в поверхностном слое почв США
(мг/кг сухой массы) [145, 706]

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосоли на песчаниках	<5 - 30	11,0
Легкие суглинистые почвы	5 - 50	20,5
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	5 - 30	16,5
Глинистые и суглинистые почвы	5 - 70	18,5
Аллювиальные почвы	5-30	18,0
Почвы на гранитах и гнейсах	15 - 50	29,5
Почвы на вулканических породах	15 - 30	22,5
Почвы на известняках и известковых породах	<5 - 30	12,0
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	7 - 30	15,0
Светлые почвы пустынь	7 - 30	17,0
Пылеватые почвы прерий	10 - 20	14,5
Черноземы и темные почвы прерий	7 - 30	15,0
Органические легкие почвы	<5 - 50	13,5
Лесные почвы	<5 - 50	17,0
Разные типы почв	<5 - 50	12,0

Индий

Почвы. Геохимия индия изучена недостаточно. Концентрации его в магматических породах выше, чем в осадочных отложениях, более чем в 10 раз (см. табл. 75). Среднее содержание In в породах в целом - 0,1 мг/кг. In обнаруживает черты халькофильного поведения в земной коре и поэтому образует главным образом сульфидные минералы. Обычны также его селениды и теллуриды. Большая часть современных работ по геохимии In выполнена в связи с тем, что он ассоциируется с рудами тяжелых металлов. Новейшие данные о судьбе In в окружающей среде обсуждались Смитом и др. [742]. При выветривании In окисляется до In^{3+} и ведет себя так же, как Fe^{3+} , Mn^{4+} и отчасти Al^{3+} . Обычно он осаждается в тех же условиях, где образуются водные оксиды Fe.

В кислых растворах In может образовывать различные ионные формы, в том числе $InCl^{2+}$ и $In(OH)^{2+}$, которые осаждаются при pH 5 - 9. При pH выше 9,5, вероятно, образуется анион $In(OH)_4^-$.

Индий обычно присутствует в углях и сырой нефти. Есть сведения, что он связывается органическими соединениями.

В почвах In также, вероятно, связан с органическим веществом, и поэтому его концентрация в поверхностных почвенных горизонтах повышается. Это повышение может также свидетельствовать о загрязнении.

Естественные содержания In в различных почвах США колеблются в пределах <0,2 - 0,5 мг/кг (среднее 0,2 мг/кг), тогда как для почв других стран среднее значение составляло 0,01 мг/кг. Сообщается [132], что содержание In в обрабатываемом поверхностном слое органической почвы возросло до 2,6 мг/кг. Несколько повышенные концентрации In (до 4,2 мг/кг) в верхнем слое почвы около свинцово-цинковых производств приведены Смитом и др. [742]. В некоторых случаях источником In могут оказаться сточные воды, используемые для орошения.

Растения. Известно, что индий легкодоступен для растений, хотя в большинстве из них он не накапливается в заметных количествах. О физиологическом воздействии In на растения сообщается главным образом в связи с вызываемым им токсическим поражением корней, которое наблюдается у различных растений при концентрации 1 - 2 мг/кг в питательном растворе [742]. Больше данных получено при исследованиях действия In на микроорганизмы. Последние обнаружили гораздо большую сопротивляемость к повышенным концентрациям In в растворе по сравнению с высшими растениями. Однако при концентрации 5 - 9 мг/кг индий тормозит активность нитратобразующих бактерий в почве.

Ограниченные данные, собранные Смитом и др. [742], показывают, что содержания In в растительности с незагрязненных участков колеблются от 30 до 710 мкг/кг влажной массы (среднее 210 мкг/кг). В то же время в необмытых растениях (главным образом траве) из промышленного района содержание In составляло 8 - 2100 мкг/кг влажной массы. Фурром и др. [249] приведены содержания In в свекле (80 - 300 мкг/кг сухой массы), выросшей на почве, орошаемой сточными водами. Более низкие значения, приводимые для содержаний In в стандартных образцах листьев фруктовых деревьев и помидоров (0,64 - 1,8 мкг/кг сухой массы), показывают, что либо содержание In в растениях очень изменчиво, либо эти определения недостаточно точны.

Таллий

Почвы. Распределение Tl в земной коре показывает, что его концентрация, по-видимому, возрастает с ростом содержания кремнезема в магматических породах и с ростом содержания глинистых минералов в осадочных породах (см. табл. 75). Типичные содержания Tl в основных породах колеблются от 0,05 до 0,40 мг/кг, а в кислых - от 0,5 до 2,3 мг/кг. Известковистые осадочные породы содержат Tl всего лишь 0,01 - 0,14 мг/кг.

В геохимических процессах Tl может существовать в трех состояниях окисления: +1, +2

и +3. Катион Tl^+ тесно ассоциируется с K и Rb, а также с некоторыми другими катионами и входит в разнообразные минералы, главным образом в сульфиды.

При выветривании Tl легко мобилизуется и переносится вместе с щелочными металлами. Однако очень часто Tl фиксируется в глинах и гелях оксидов Mn и Fe. Известно также, что Tl сорбируется органическим веществом, особенно в восстановительных условиях.

Смит и Карсон [740] приводят весьма полный обзор данных о распространенности Tl в окружающей среде. В нем указано, что в поверхностном слое почв США Tl содержится 0,02 - 2,8 мг/кг. Повышенные содержания (до 5 мг/кг) отмечены в почвах над сфалеритовыми жилами. По данным Дворникова и др. [199], концентрации Tl в почвах в областях развития ртутной минерализации составляют 0,03 - 1,10 мг/кг. В проанализированной садовой почве таллий присутствовал в количествах 0,17 - 0,22 мг/кг, при наибольшей концентрации в образцах из поверхностного слоя [132]. В стандартном образце почвы определено 0,27 мг Tl на 1 кг [818]. Наиболее мощный антропогенный источник Tl связан с сжиганием угля. Некоторые количества этого элемента могут также выбрасывать в окружающую среду предприятия по выплавке и очистке тяжелых металлов.

Растения. Содержание Tl в растениях, вероятно, зависит от концентрации Tl в почве (рис. 38). Травянистые и древесные растения, по-видимому, содержат больше Tl, чем другие растительные виды. Установлено, что содержание Tl в травах составляет 0,02 - 1,0 мг/кг сухой массы [199]. Шаклетт и др. [710] приводят сведения о содержании Tl в соснах от 2 до 100 мг/кг золы, причем в хвое оно выше, чем в стволах. По данным Смита и Карсона [740], в съедобных овощах концентрации Tl (в мг/кг сухой массы) лежат в пределах 0,02 - 0,125, в клевере 0,008 - 0,01, в луговом сене 0,02 - 0,025.

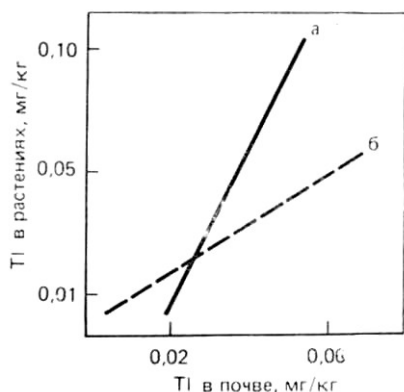


РИС. 38. Содержание Tl в двух видах трав в зависимости от его концентрации в почве [199].

а - полынь горькая;
б - эуфорбия.

При анализе травянистых растений, произрастающих на почвах над зонами развития таллиевой минерализации, было обнаружено до 17 000 мг Tl на 1 кг золы в цветах *Galium sp* (семейство Rubiaceae), в то время как в других растениях (в листьях и стеблях) его накапливалось более 100 мг/кг золы. Повышенные содержания Tl в тканях растений токсичны и для самих растений, и для животных. Некоторые виды растений, например горькая полынь (*Artemisia sp.*, семейство Compositae), по-видимому, накапливают таллий, причем факторы концентрирования могут быть высокими. Как показали Смит и Карсон [710], около заводов калийных удобрений, металлургических предприятий и предприятий по переработке битуминозных углей растения содержат повышенные количества Tl - до 2,8 мг/кг сухой массы.

По имеющимся сведениям микроорганизмы относительно чувствительны к Tl и торможение образования нитратов в загрязненных таллием почвах может воздействовать на урожай. Есть также мнение, что Tl, вероятно, включается в микробиологический круговорот в результате реакций метилирования [856].

Скандий

Почвы. Данные о распространенности Sc в литосфере, приведенные в табл. 75, показывают, что этот элемент, по-видимому, обогащает основные породы, а также глинистые осадки, тогда как в песчаниках и известняках его содержания низки. Sc присутствует в породе

в виде Sc³⁺, который может замещать Al³⁺, Fe³⁺, Y³⁺, а также Ti⁴⁺. Поэтому Sc ассоциируется главным образом с железомagneзиальными минералами и биотитом. Однако в растворах простой ион Sc³⁺, вероятно, не существует. В водных средах, очевидно, присутствуют комплексы типа Sc(H₂O)₆³⁺ и Sc(H₂O)₅H₂⁺. Скандий обнаруживает также способность к комплексообразованию с PO₄³⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, F-и аминами. Ион PO₄³⁻ особенно эффективен для осаждения соединений Sc, поэтому можно ожидать, что этот элемент обогащает фосфориты (см. табл. 5).

Содержание Sc в поверхностном слое почв колеблется в пределах 0,5 - 45 мг/кг (табл. 83 и 84). По расчетам Эрдмана и др. [218], среднее содержание Sc в неокультуренных почвах США составляет 7,1 мг/кг, а в окультуренных - 5,1 мг/кг. Лаул и др. [462] приводят интервал содержания Sc в почвах от 2,9 до 17 мг/кг.

Содержание Sc в почве определяется главным образом материнской породой. Его наименьшие концентрации установлены в песчаных и легких органических почвах, в то время как для почв, развитых на гранитах и вулканических породах, получены более высокие значения.

По данным Ведеполя [855], зола некоторых торфов, углей и сырой нефти содержит значительные количества Sc (5 - 1000 мг/кг), поэтому можно ожидать обогащения скандием окружающей среды в результате сжигания угля и нефти.

Растения. Данных о распределении Sc в растениях очень мало. Коннор и Шаклетт [145] установили, что среднее содержание Sc в кустарниках и деревьях составляет менее 5 мг/кг золы и что только в 3% от общего числа проанализированных образцов Sc присутствовал в достаточных для анализа количествах. Интервал содержания Sc в некоторых съедобных растениях тропического леса Индиане составил, по данным Дьюка [197], 0,002 - 0,1 мг/кг сухой массы. Лаул и др. [462] определили содержание Sc в овощах (0,005 мг/кг) и в траве (0,07 мг/кг).

Есть сведения о высокой концентрации Sc в корнях ячменя (до 0,63 мг/кг сухой массы), причем наибольшие количества Sc растения поглощали на песчаных почвах [588]. Содержание Sc, по-видимому, выше в старых листьях по сравнению с молодыми. Наибольшие его концентрации (0,014 - 0,026 мг/кг сухой массы) обнаружены в льне, тогда как в листьях салата-латука скандия содержалось всего 0,007 - 0,012 мг/кг. По данным Боуэ-на [94], содержание Sc в лишайниках и мхах составляет 0,3 - 0,7 мг/кг сухой массы, а в грибах оно меньше (<0,002 - 0,3 мг/кг).

Таблица 83. Содержание скандия в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы	Польша	0,8 - 3,5	1,5	[915]
Суглинистые и глинистые почвы	Болгария	11,7 - 13,9	12,9	[558]
	Польша	2,4 - 3,5	3,0	[915]
Флювисоли	Болгария	-	7,6	[558]
	Польша	-	3,1	[915]
Черноземы	Польша	-	2,3	[915]
Рендзины	Польша	-	5,8	[915]
Черноземы	Болгария	10,9 - 13,7	12,0	[558]
Лесные почвы	Болгария	4,2 - 24,8	12,5	[558]
Разные типы почв	Болгария	3,4 - 46,4	16,6	[558]
	Канада	4,9 - 17,8	10,5	[409]
	Великобритания	-	12,7	[818]
	ФРГ	0,5 - 9,0	4,3	[325]

Таблица 84. Содержание скандия и иттрия в поверхностном слое почв США (мг/кг сухой массы) [145, 706]

Почвы	Sc		Y	
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосоли на песчаниках	<5 - 30	5	<10 - 100	22
Легкие суглинистые почвы	<5 - 15	7	10 - 70	29
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	<5 - 20	8	10 - 50	27
Глинистые и суглинистые почвы	<5 - 20	10	10 - 100	28
Аллювиальные почвы	<5 - 15	8	10 - 50	23
Почвы на гранитах и гнейсах	5 - 30	11	10 - 150	30
Почвы на вулканических породах	7 - 30	16	10 - 70	33
Почвы на известняках и известковых породах	<5 - 15	7	<10 - 70	27
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	5 - 15	8	10 - 20	16
Светлые почвы пустынь	<5 - 30	6	10 - 100	31
Пылеватые почвы прерий	<5 - 10	8	10 - 30	20
Черноземы и темные почвы прерий	<5 - 20	9	10 - 70	24
Органические легкие почвы	<5 - 15	5	<10-50	21
Лесные почвы	5 - 20	7	<10 - 150	25
Разные типы почв	5 - 30	11	10 - 150	26

Иттрий

Почвы. Иттрий - довольно распространенный элемент в земной коре, его содержания в разных типах пород не обнаруживают заметных различий (см. табл. 75). Ультраосновные породы содержат несколько меньше иттрия (0,5 - 5,0 мг/кг) по сравнению с кислыми породами и песчаниками (28 - 50 мг/кг).

По геохимическим свойствам Y близок к лантанидам. Известно, что он входит в различные минералы (главным образом в виде Y^{3+}), из которых наибольшую распространенность имеют силикаты, фосфаты и оксиды. Содержание Y в углях (7 - 14 мг/кг) не связано с его накоплением в органическом веществе.

Почвы редко анализируются на содержание иттрия. Наиболее представительные данные имеются по почвам США (см. табл. 84). Содержания Y в этих почвах лежат в пределах <10 - 150 мг/кг (среднее 25 мг/кг). По данным Эрдмана и др. [218], средняя концентрация Y в неокультуренных почвах составляет 23 мг/кг, а в окультуренных - 15 мг/кг. Близкие значения приведены для почв Великобритании (22 мг/кг) [818], Австралии (17 мг/кг) [196] и Польши (10 мг/кг в песчаных почвах) [181].

Растения. Большая часть данных о содержании Y в растениях приведена Коннором и Шаклеттом [145] и Шаклеттом и др. [710]. Согласно этим авторам, Y в обнаруживаемых количествах присутствует примерно в 10% от общего числа исследованных растений. В съедобных растениях его концентрации колеблются от 20 до 100 мг/кг золы, причем наибольшее значение характерно для капусты. Содержания Y в пищевых растениях из зоны тропических лесов составляют 0,01 - 3,5 мг/кг сухой массы [197].

Голосемянные растения способны накапливать Y до 700 мг/кг золы. Данные, собранные Боуэном [94], показывают, что лишайники накапливают Y в пределах 0,2 - 2,0 мг/кг, а мхи до 1,3 - 7,5 мг/кг. Для мхов и лишайников приведены содержания Y 2 - 200 мг/кг (все на сухую массу) [217].

Лантаниды

Почвы. Лантаниды, называемые также редкоземельными элементами, представляют собой группу из 15 элементов. Один из них - прометий (Pm) - отсутствует в естественных условиях в земной коре (он не был еще обнаружен), а все другие присутствуют во всех типах пород (табл. 85 и 86). Распространенность редкоземельных элементов обнаруживает главную особенность - их содержания убывают с возрастанием атомной массы, и элементы с четными атомными номерами имеют большую распространенность, чем следующие за ними элементы с нечетными атомными номерами (рис. 39 и табл. 87). Геохимические свойства лантанидов очень близки - элементы присутствуют главным образом в виде катионов с зарядом +3, имеют сродство к кислороду и склонны концентрироваться в фосфоритах и глинистых осадках. В ультраосновных и извест-ковистых породах их концентрации обычно понижены. Лантаниды делятся на две подгруппы: первую, состоящую из более основных и более растворимых элементов, от La до Gd, и вторую, состоящую из менее основных и менее растворимых элементов, от Tb до Lu.

Концентрации лантанидов первой подгруппы составляют примерно $n - n \cdot 10$ мг/кг, а второй - $0,1n - n$ мг/кг (табл. 87). По концентрациям лантанидов каких-либо заметных различий между разными типами почв не обнаружено (табл. 88).

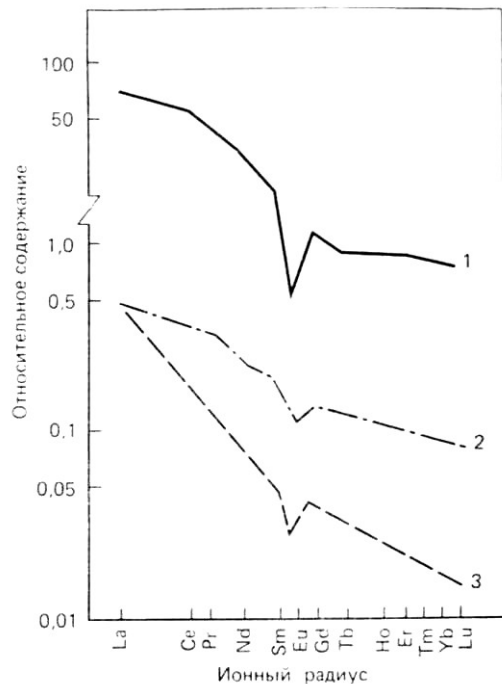


РИС. 39. Относительное содержание редкоземельных элементов в поверхностном слое почв и в растениях в зависимости от ионного радиуса (содержания редкоземельных элементов нормированы на их распространенность в хондритах) [462].
почва;
- костёр кровельный;
- тыква крупноплодная (X0,1).

Более детально изучалась распространенность La и Yb в почвах США (табл. 89). Среднее содержание La в поверхностном слое почв, согласно расчетам, составляет 47 мг/кг, а Yb - 3 мг/кг. Повышенные концентрации некоторых лантанидов (La, Ce, Sm, Eu и Tb), установленные в воздухе промышленных и урбанизированных областей (см. табл. 3), показывают, что эти элементы, вероятно, поступают в окружающую среду главным образом при сжигании углей и производстве материалов для атомной энергетики.

Таблица 85. Лантан, церий, празеодимий, неодимий, самарий, европий и гадолиний в главных типах горных пород (мг/кг)...

Типы горных пород	La	Ce	Pr	Nd	Sm	Eu	Gd
<i>Магматические породы</i>							
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	0,н-1,8	0,н - 3,3	0,6	0,н -2,4	0,н	0,01-0,н	0,н
Основные (базальты, габбро)	2-27	4 - 50	1-15	5-30	0,9 - 7,0	0,8 - 3,5	2-8
Средние (диориты, сиениты)	30 - 70	60 - 160	7 - 15	30 - 65	6-18	1,3 - 2,8	7 - 18
Кислые (граниты, гнейсы)	45 - 60	80 - 100	7 - 12	33-47	8-9	1,1-2,0	7,4-10,0
Кислые вулканические (риоли-ты, трахиты, дациты)	30 - 150	45 - 250	6 - 30	18-80	6-11	1,0 - 1,9	4,3-8,7
<i>Осадочные породы</i>							
Глинистые осадки	30 - 90	55 - 80	5,5 - 9,5	24-35	6,0-6,5	1,0 - 1,8	6,4-7,4
Сланцы	34 - 50	30 - 90	5 - 10	18-41	5-7	1,0 - 1,4	5,0-6,5
Песчаники	17 - 40	25 - 80	4-9	16-38	4 - 10	0,7-2,0	3-10
Известняки, доломиты	4 - 10	7 - 20	1,0 - 2,5	4,7-9,0	1,3-2,1	0,2-0,4	1,3-2,7

Примечание. Приведены наиболее часто встречающиеся в литературе значения (по данным многих источников).

Таблица 86. Тербий, диспрозий, гольмий, эрбий, тулий, иттербий и лютеций в главных типах горных пород (мг/кг)

Типы горных пород	Tb	Dy	Ho	Er	Tm	Yb	Lu
Магматические породы							
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	0,п	0,05 - 0,95	0,п	0,п	0,п	0,п	0,п
Основные (базальты, габбро)	0,5 - 1,2	0,9 - 6,9	1,0-1,5	0,9 - 3,9	0,2 - 0,6	0,8 - 3,4	0,2-0,6
Средние (диориты, сиениты)	1,1 - 2,8	6 - 13	1,5 - 3,5	3,9 - 7,0	0,6	3,8-7,0	0,6 - 2,0
Кислые (граниты, гнейсы)	1,0 - 2,5	5 - 7	1,3 - 2,0	3,5 - 4,2	0,3-0,7	3,5-4,3	0,5 - 1,2
Кислые вулканические (риолиты, трахиты, дациты)	1,0 - 1,2	5-8	1,3- 1,7	3,1 - 4,6	0,5-0,7	2,9-4,6	0,7
Осадочные породы							
Глинистые осадки	0,9 - 1,1	4,6-5,4	1,0 - 1,6	2,5 - 3,8	0,2 - 0,6	2,6 - 3,6	0,7
Сланцы	1	4,0 - 5,8	1,0 - 1,8	2,5 - 4,0	0,6	2,2 - 3,9	0,2 - 0,8
Песчаники	1,6 - 2,0	2,6 - 7,2	2	1,6 - 4,9	0,3	1,2 - 4,4	0,8 - 1,2
Известняки, доломиты	0,2 - 0,4	0,8 - 2,1	0,3	0,4 - 1,7	0,04-0,16	0,3 - 1,6	0,2

Примечание. Приведены наиболее часто встречающиеся в литературе значения (по данным многих источников).

Таблица 87. Средние концентрации лантанидов в почвах, по данным разных авторов (мг/кг сухой массы)

Элемент	По Юри и Бейкону	По Боуэну	По Лаулу и др.
	[818]	[94]	[462]
La	33,5	40	29,5
Ce	48,5	50	29,5
Pr	7,7	3 - 12	6,7
Nd	33,0	35	27,9
Sm	6,1	4,5	5,1
Eu	1,9	1	1
Gd	3,0	4	4,7
Tb	0,63	0,7	0,7
Dy	3,8	5	-
Ho	0,38	0,6	1,1
Er	2,0	2	2,8
Tm	0,16	0,6	0,4
Yb	2,3	3	3,1
Lu	0,34	0,4	0,3

Растения. Ни распределение лантанидов в тканях растений, ни их физиологические функции не привлекали до сих пор внимания исследователей. Лаул и др. [462] рассчитали относительную распространенность лантанидов в почвах и растениях и показали, что концентрации этих элементов в растениях зависят от их концентраций в почве (рис. 39). Содержание лантанидов в растениях убывает в порядке возрастания их атомных номеров (табл. 90). Древесная растительность, по-видимому, обладает большой способностью поглощать лантаниды; как пример накапливающих лантаниды растений чаще всего упоминаются деревья гикори (*Carpa* sp., семейство Juglandaceae).

Известно, что лантаниды токсичны для метаболизма клеток, однако данных об их тормозящем действии на развитие растений немного. Согласно Вайнбергу [856], лантаниды (La^{3+} , Pr^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} и Tb^{3+}) ингибируют специфически и путем конкуренции накопление Ca в митохондриях клеток микроорганизмов.

Таблица 88. Содержание лантанидов в поверхностном слое почв (мг/кг сухой массы)

Элемент	Подзолы		Флювиосолы	Черноземы		Лесные почвы		Другие типы почв		Источники данных
	Пределы колебаний	Среднее		Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	
La	34,4-49,8	4,0	20,1	19,5-35,8	3,0	17,9-72,0	3,0	13,9-56,3	3,0	[558]
	-	-	-	-	-	-	-	16,2-54,6	3,0	[409]
Ce	49,4-85,3	6,0	31,9	41,3-68,8	5,0	29,9-94,1	6,0	21,2-75,7	4,0	[558]
	-	2,0	-	-	-	-	-	-	-	[196]
Nd	-	7,0	-	-	-	-	-	-	-	[196]
	-	2,0	14,9	17,9-47,0	2,0	7,9-38,7	2,0	8,6-35,0	1,0	[558]
	-	-	-	-	-	-	-	16,5-56,0	3,0	[409]
Sm	5,05-8,39	6,0	3,3	4,17-6,75	5,0	2,27-10,19	6,0	2,32-7,68	5,0	[558]
	-	-	-	-	-	-	-	3,3-11,9	7,0	[409]
Eu	1,21-1,50	1,0	0,7	1,12-1,22	1,0	0,37-2,05	1,0	0,43-2,39	1,0	[558]
	-	-	-	-	-	-	-	0,69-3,21	1,0	[409]
Tb	0,89-1,7	1,0	0,6	-	0,0	0,60-1,61	0,0	0,11-1,34	0,0	[558]
	-	-	-	-	-	-	-	0,49-1,66	0,0	[409]
Yb	2,06-2,42	2,0	1,1	-	2,0	0,81-4,45	2,0	1,79-3,43	2,0	[558]
	-	-	-	-	-	-	-	1,57-3,66	2,0	[409]
Lu	0,43-0,51	0,0	0,2	0,19-0,41	0,0	0,10-0,72	0,0	0,10-0,67	0,0	[558]
	-	-	-	-	-	-	-	0,24-0,52	0,0	[409]

Актиниды

Почвы. Из всей серии актинидов - элементов группы IIIb - в естественных условиях в земной коре присутствуют только Th и U. Кислые породы обычно содержат больше Th и U, чем основные. В осадочных породах этих элементов, по-видимому, больше в глинистых отложениях, чем в песчаниках и известняках (табл. 91). В некоторых типах щелочных магматических пород также установлено концентрирование Th и U (до n-100 мг/кг).

В процессе выветривания Th и U легко мобилизуются, образуя различные комплексные неорганические катионы и входя в органические соединения. В опубликованных недавно работах [873, 809] особо отмечалась роль микроорганизмов в геохимическом цикле U.

Обзор поведения Th и U в почвенной среде приведен Харм-сеном и де Ханом [306]. В нем указывается, что растворимость этих металлов в широком интервале pH почв определяется образованием гидратированных катионов и UO_2^{2+} и Th^{4+} . Некоторые органические кислоты также способны повышать растворимость Th и U в почвах. Подвижность этих элементов в

почвах может быть ограничена в результате образования плохорастворимых осадков (например, фосфатов и оксидов) и адсорбции на глинах и органическом веществе.

Таблица 89. Содержание лантана и иттербия в поверхностном слое почв США (мг/кг сухой массы) [706]

Почвы	La		Yb	
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосоли на песчаниках	<30 - 100	45	<1,0 - 10,0	3,0
Легкие суглинистые почвы	<30 - 100	50	1,0 - 7,0	3,9
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	<30 - 70	40	1,0 - 7,0	3,6
Глинистые и суглинистые почвы	<30 - 100	50	1,5 - 10,0	4,0
Аллювиальные почвы	<30 - 150	45	1,5 - 5,0	2,6
Почвы на гранитах и гнейсах	30 - 100	55	1,0 - 3,0	2,2
Почвы на вулканических породах	<30 - 150	55	1,5 - 7,0	3,6
Почвы на известняках и известковых породах	<30 - 100	45	1,0 - 7,0	3,5
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	<30 - 50	40	2,0 - 3,0	2,3
Светлые почвы пустынь	30 - 150	55	1,0 - 10,0	3,8
Пылеватые почвы прерий	<30 - 50	30	1,5 - 3,0	2,2
Черноземы и темные почвы прерий	<30 - 100	40	1,0 - 7,0	3,0
Легкие органические почвы	<30 - 100	45	1,0 - 15,0	2,5
Лесные почвы	<30 - 150	50	1,0 - 20,0	4,1
Разные типы почв	30 - 200	55	1,0 - 7,0	2,9

Сорбция - ключевой процесс в цикле U, в результате которого часто отмечается значительное накопление U в органических отложениях (в угле или торфе) [299, 688]. Склонность глинистой фракции почв адсорбировать Th и U продемонстрирована на рис. 24. Согласно Мегуми и Мамуро [529], наблюдавшееся обогащение почвенных частиц изотопом $^{130}\text{Th}^7$ объясняется тем, что уранил-ион UO_2^{2+} обладает большей растворимостью, чем Th^{4+} , и поэтому легче выщелачивается в ходе почвообразовательных процессов.

Таблица 90. Лантаниды в различных видах наземной растительности

Элемент	Примерная частота обнаружения в объектах, %	Различные наземные растения [94]	Лишайники и мхи [94]	Костёр (Bromus sp.) [462]	Овощи [94, 462, 547]	Древесные растения [710]	Лишайники и мхи [217]	Хвощи (Equisetum sp.) [217]
La	100	3 - 15 000	400 - 3000	170	0,4 - 2000	30 - 300	13 - 150	1 - 30
Ce	100	250 - 16 000	600 - 5600	330	2 - 50	-	9 - 280	1 - 90
Pr	90	60 - 300	80 - 620	40	1 - 2	700	1,2 - 31	0,5 - 6
Nd	90	300	240 - 3000	150	10	-	8 - 150	3 - 50
Sm	90	100 - 800	60 - 800	35	0,2 - 100	200 - 700	2 - 40	2 - 4
Eu	80	30 - 130	20 - 170	8	0,04 - 70	-	1 - 8,7	1 - 2
Gd	80	2 - 500	60 - 560	37	<2	<100 - 300	2 - 28	3 - 8
Tb	70	01/01/20	6 - 70	9	0,1 - 1,0	-	0,3 - 3,3	1 - 2
Dy	70	50 - 600	40 - 360	-	-	50 - 300	1,3 - 26	2 - 9
Ho	70	30 - 110	4 - 70	<20	0,06 - 0,10	150	0,2 - 4,5	1 - 2
Er	70	80 - 380	10 - 190	<500	0,5 - 2	<100 - 300	0,6 - 13	2 - 7
Tm	50	4 - 70	1 - 26	50	0,2 - 4	-	0,07 - 2,2	1
Yb	50	20 - 600	10 - 900	20	0,08 - 20	300	0,5 - 26	1 - 2
Lu	40	30	1 - 20	3	0,01 - 60	-	0,05 - 2,2	-

Относительно содержаний U и Th в почвах имеется сравнительно мало данных. Детально исследованы только поверхностные слои почв США. Полученные результаты свидетельствуют о сравнительно небольших вариациях содержаний этих элементов по типам почв. Среднемировые значения содержаний Th в почвах лежат между 3,4 и 10,5 мг/кг, а для U - между 0,79 и 11 мг/кг (табл. 92). По всей видимости, большие количества Th и U поступают в биосферу при сжигании ископаемого топлива на электростанциях и в результате производства фосфатных удобрений. Обогащение этими двумя элементами поверхностных слоев почв в индустриальных районах пока еще не очень велико [355].

Значительный интерес в настоящее время привлекают работы по исследованию поведения двух других элементов группы актинидов - так называемых трансурановых радионуклидов, которые представляют собой изотопы, выделяющиеся в процессе производства электроэнергии на атомных электростанциях. Эта группа включает различные изотопы плутония (Pu), америция (Am), кюрия (Cm) и нептуния (Np). Наиболее долгоживущие и радиотоксичные среди них ²³⁹Pu и ²⁴¹Am вызывают наибольшую тревогу. Значительная часть аэрозолей, образующихся при выбросах из ядерных устройств, так же как и осадки после взрывов ядерных бомб, содержат PuO₂, некоторая часть Pu может поступать также при испарении Pu(NO₃)₄.

Таблица 91. Торий и уран в главных типах горных пород (мг/кг).

Типы горных пород	Содержание	
	Th	U
Магматические породы		
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	0,004 - 0,005	0,003 - 0,010
Основные (базальты, габбро)	1 - 4	0,3 - 1,0
Средние (диориты, сиениты)	7- 14	1,4 - 3,0
Кислые (граниты, гнейсы)	10 - 23	2,5 - 6,0
Кислые вулканические (риолиты, трахиты, дациты)	15	5
Осадочные породы		
Глинистые осадки	9,6 - 12,0	3 - 4 0,
Сланцы	12	3,0 - 4,1
Песчаники	1,7 - 3,8	45 - 0,59
Известняки, доломиты	1,7 - 2,9	2,2 - 2,5

Примечание. Приведены наиболее часто встречающиеся в литературе значения (по данным многих источников).

Поведение этих радионуклидов, в частности ²³⁹Pu, детально рассматривается в обзорных работах [873, 832]. Вне зависимости от формы поступления Pu и Am в почву их растворимость контролируется различными почвенными факторами, и они присутствуют главным образом в виде комплексов с гуминовыми и фульвокислотами, а также в адсорбированной форме на частицах глинистых минералов. В противоположность очень устойчивому PuO₂ Pu(NO₃)₄ является растворимым соединением. Он легко гидратируется и гидролизуется в почвенных растворах, образуя растворимые гидроксиды. Таким образом, растворимая, а потому и доступная растениям фракция Pu (и вероятно, других трансурановых элементов), по-видимому, представляет собой частицы гидратированных оксидов и органометаллические комплексы. Якубик [350] детально изучил поведение ²³⁹Pu и ²⁴⁰Pu в луговых почвах окрестностей Гейдельберга (ФРГ), где эти изотопы концентрируются в верхнем 10-см слое почв до активностей 290 - 450 мкКи/км², тогда как активность этих изотопов на глубине более 25 см составляет 1,6 - 5,8 мкКи/км².

Растения. Оценка переноса Th, U и трансурановых радионуклидов из загрязненных почв в растения имеет большое значение при исследованиях окружающей среды. Однако доступной информации по этому вопросу мало.

Растворимые фракции названных элементов в почвах, по-видимому, легко поглощаются

растениями. Это отчетливо показано при исследованиях, проведенных в геохимических провинциях, где в растениях накапливалось почти в 100 раз больше U, чем в других районах [423]. Установлено, что растения обладают способностью эффективно накапливать растворенный Pu и переносить его из корней в стебли [873]. Сообщалось о присутствии уран-протеиновых комплексов в листьях *Coprosma australis* (семейство Rubiaceae) [789].

Шаклетт и др. [710] установили, что наибольшее содержание U в деревьях на грунте, содержащем урановую минерализацию, составляет 2,2 мг/кг золы, а, по данным Госвани и др. [276], значения содержаний U в ксерофитной и мезофитной растительности колеблются от 0,5 до 4,4 мг/кг золы (среднее 1,8). В полыни, выросшей около завода, производящего фосфорные удобрения, накапливалось U до 8 мг/кг золы [278]. Боуэн [94] приводит интервал содержаний U в наземной растительности от 5 до 69 мкг/кг сухой массы, а Лаул и др. [462] дают для кукурузы и картофеля величину 0,8 мкг/кг сухой массы. Несколько более высокие значения и более широкий интервал содержаний тория в наземной растительности (<8 - <1300 мкг/кг) приводится Боуэном [94], а для овощей даются содержания Th от <5 до 20 мкг/кг [462] (все на сухую массу).

Глава 9 ЭЛЕМЕНТЫ IV ГРУППЫ

Введение

По геохимическим свойствам и распространенности в земной коре элементы IV группы сильно различаются. Их общие характеристики - слабая растворимость гидроксидов и оксидов в воде, склонность к образованию связей с кислородом. Они часто имеют координационное число 4.

Подгруппа IVa состоит из Si, Ge, Sn и Pb. Кремний, связанный с кислородом, - главный неметаллический компонент всех горных пород (табл. 93). Как микроэлемент он может рассматриваться только в отношении его биохимической роли. Следующие элементы подгруппы - Ge, Sn и Pb - это микроэлементы, в земных условиях они проявляют халькофильные свойства.

Из элементов подгруппы IVб Ti, - явно оксифильный элемент, он ассоциируется с силикатными минералами и рассматривается как микроэлемент только из-за низкой концентрации в растительных тканях. Два других элемента - Zr и Hf - сильно рассеяны в литосфере и биосфере и примыкают к группе редкоземельных элементов.

Таблица 93. Кремний, германий, Олово, свинец, титан, цирконий и гафний в главных типах горных пород (мг/кг, кроме специально указанных случаев)

Типы горных пород	Si, %	Ge	Sn	Pb	Ti, %	Zr	Hf
Магматические породы							
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	19,0-20,5	0,7-1,5	0,35-0,50	0,1-1,0	0,03-0,30	20-40	0,1-0,6
Основные (базальты, габбро)	23-24	0,8-1,6	0,9-1,5	3-8	0,90-1,38	80-200	1,0-4,8
Средние (диориты, сиениты)	26,0-29,1	1,0-1,5	1,3-1,5	12-15	0,35-0,80	250-500	2-10
Кислые (граниты, гнейсы)	31,4-34,2	2,0-1,4	1,5-3,6	15-24	0,12-0,34	140-240	2-5
Кислые вулканические (рио-литы, трахиты, дациты)	30,8-33,6	1	2-3	10-20	0,27	150-300	4,5
Осадочные породы							
Глинистые осадки	24,5-27,5	1,0-2,4	6-10	20-40	0,38-0,46	160-200	2,8-6,0
Сланцы	24,0-27,5	1,3-2,0	6	18-25	0,44-0,46	150-200	2,8-4,0
Песчаники	31,6-36,8	0,8-1,2	0,5	5-10	0,15-0,35	180-220	3,0-3,9
Известняки, доломиты	2,4-4,0	0,3	0,5	3-10	0,03-0,04	20	0,3

Примечание. Приведены наиболее часто встречающиеся в литературе значения (по данным многих источников).

Кремний

Почвы. Кремний - самый распространенный и относительно наиболее электроположительный элемент земной коры. В некоторых специфических условиях он способен растворяться и переноситься, причем мигрирует главным образом в виде коллоидной фазы. Все силикатные минералы построены из основных структурных единиц SiO₄ так называемых силикатных тетраэдров.

Кварц SiO_2 - наиболее устойчивый минерал почв. SiO_2 может присутствовать также в некристаллической форме - в виде опала, которому приписывают биологическое происхождение. В почвах аморфные силикаты, вероятно, участвуют в процессах адсорбции анионов. Предполагается, что силикатный и фосфатный ионы конкурируют за позиции на поверхности частиц почвенных минералов [530]. Тиллером [793] показано, что присутствие мономера кремниевой кислоты в растворе повышает сорбцию катионов тяжелых металлов (например, Co, Ni, Zn) глинами.

В целом Si легко переходит из минералов в почвенные растворы, если он находится в последних в неравновесной концентрации. По данным Карлисла и др. [121], растворенный Si (главным образом в виде H_4SiO_4) присутствует в почвенном растворе в количестве 1 - 200 мг/л. Концентрация Si в почвенных растворах и дренажных водах сильно зависит от некоторых почвенных и климатических факторов. Особенно заметное действие на концентрацию Si в растворах оказывает pH, однако подвижность Si в почвах не может быть точно предсказана только по одной его величине. Обычно Si более подвижен в щелочных почвах, но описан и такой случай, когда рост pH до 9 понижал концентрацию Si в растворе [121]. При pH выше примерно 9,5 содержания Si в растворе резко возрастают.

Между Si и другими ионами - P, Al, Ca, Fe - в почвах может наблюдаться некоторое взаимодействие, изменяющее поведение Si. Например, в кислых почвах силикатный и фосфатный ионы образуют нерастворимые осадки, которые могут связывать и ряд катионов, тогда как оксиды Fe и Al обладают заметной сорбционной емкостью в отношении растворенного Si в форме H_4SiO_4 . Органическое вещество, присутствующее в значительном количестве в заливных почвах, повышает подвижность Si, вероятно за счет восстановления водных оксидов Fe, которые высвобождают адсорбированные на них мономеры кремниевой кислоты.

Растения. Кремний - обычный компонент растений, его концентрации могут изменяться по величине на два порядка. По данным Метсона и др. [536], содержания Si (в % сухой массы) в траве колеблются в пределах 0,3 - 1,2, в клевере 0,04 - 0,13 и в люцерне 0,1 - 0,2. Некоторые виды растений могут накапливать гораздо большие количества Si (например, диатомовые водоросли, осока, крапива и хвощи). Растения риса содержат Si до 10% сухой массы в шелухе и до 15% (на массу золы) в листьях [121, 395].

Кремний поглощается из почвенного раствора в виде мономера кремниевой кислоты или кремнезема. Его поглощение обычно пропорционально концентрации в растворе и скорости переноса воды. Тинкером [798] сообщается, что, хотя потребление Si большинством травянистых растений носит пассивный характер, у риса это сравнительно активный процесс. Имеются также свидетельства того, что растения могут ограничивать потребление Si. Например, клевер либо не пропускает H_4SiO_4 через внешние покровы, либо связывает его в корневых тканях и таким образом может понижать концентрацию Si в соках ксилемы примерно до 6% его концентрации во внешнем растворе [121]. Хотя кремнийорганические комплексы до последнего времени не были выделены, Карлайл и др. [121] показали, что Si в растениях присутствует по крайней мере в двух формах, одна из которых представляет собой протонированный кремнийорганический комплекс. В работе [941] сообщалось о выделении из *Thuja plicata* специфического кремнийсодержащего комплекса (туйаплицинового комплекса). В ней также указывается, что большая часть Si независимо от того, потребляется ли он в виде мономера кремниевой кислоты или органических комплексов, отлагается в растительных тканях в виде опала.

Кремний (вероятно, в форме аморфного кремнезема) пропитывает стенки эпидермиса и сосудистых тканей [387]. Поэтому он упрочняет ткани растений, снижает потерю воды и замедляет развитие грибковых инфекций. В тех случаях, когда накапливаются большие количества Si, могут образовываться межклеточные отложения, состоящие из растительного опала. Остатки от разложения таких растений вносят свой вклад в образование аморфного кремнезема в почвах.

Уоллас [840] сообщает, что растворимый Si стимулирует рост растений. Это стимулирующее действие, вероятно, связано с наблюдавшимся влиянием Si на рост

потребления Р и Мо растением, а также на перенос Мп в растительных тканях [326].

Обнаружено также антагонистическое влияние Si на поглощение В, Мп и Fe (см. рис. 16). Предполагается, что Si усиливает как фосфорилирование сахаров, что увеличивает поступление энергии для метаболических процессов, так и синтез сахаров, что находит отражение в более интенсивном росте [3]. Дефицит Si, как установлено, воздействует на репродуктивное развитие помидоров, выращиваемых на питательном растворе [546]. Биохимическая роль кремния до сих пор не выяснена.

Германий

Почвы. Содержание Ge в главных типах пород обычно составляет 0,3 - 2,4 мг/кг (см. табл. 93). Распределение германия сходно с распределением кремния, и наименьшие его содержания наблюдаются в известковистых осадках и мафических магматических породах. В сульфидных рудах Ge находится в ассоциации с некоторыми тяжелыми металлами.

При выветривании Ge частично переходит в подвижное состояние, однако он легко фиксируется (вероятно, в форме $Ge(OH)_4$) на глинистых минералах, оксидах Fe и органическом веществе. Высокие содержания Ge часто отмечаются в углях.

Германий может существовать в форме двухвалентного катиона; известны также его комплексные анионы $HGeO_2^-$, $HGeO_3^-$ и GeO_3^{2-} . Распространенность Ge в поверхностном слое почв США весьма однообразна и составляет в среднем 1,1 мг/кг (табл. 94). О содержании Ge в почвах других стран данных очень мало.

Таблица 94. Содержание германия и олова в поверхностном слое почв США (мг/кг сухой массы) [7сб]

Почвы	Ge		Sn	
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосоли на песчаниках	0,6 - 2,1	1,1	<0,1 - 7,7	1,1
Легкие суглинистые почвы	0,6 - 1,6	1,2	<0,1 - 2,2	0,9
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	0,9 - 1,6	1,3	0,3 - 1,8	1,1
Глинистые и суглинистые почвы	0,7 - 2,0	1,5	0,3 - 3,1	1,2
Аллювиальные почвы	0,6 - 2,1	1,3	0,3 - 4,2	1,7
Почвы на гранитах и гнейсах	1,0 - 1,4	1,3	0,9 - 1,5	1,2
Почвы на вулканических породах	1,1 - 1,8	1,4	0,8 - 1,7	1,3
Почвы на известняках и известковых породах	0,6 - 1,3	1,0	<0,1 - 1,8	1,1
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	0,9-1,7	1,2	0,1 - 1,1	0,6
Светлые почвы пустынь	0,8 - 1,6	1,2	0,7 - 1,9	1,2
Пылеватые почвы прерий	0,7 - 1,4	1,1	0,4 - 1,9	0,9
Черноземы и темные почвы прерий	0,8 - 1,6	1,3	0,2 - 5,0	1,4
Легкие органические почвы	<0,1 - 1,1	0,8	0,1 - 7,9	1,2
Лесные почвы	0,7 - 1,8	1,4	0,2 - 2,8	1,1
Разные типы почв	1,5 - 1,8	1,6	-	-

Растения. Несмотря на то, что Ge присутствует в растениях, о его физиологических функциях ничего не известно. По данным Шредера и Балассы [695], пределы колебаний содержания Ge в зерне составляют 0,09 - 0,70 мг/кг, а в овощах 0,02 - 1,07 мг/кг (все на влажную массу). В пищевых растениях центральноамериканского региона Ge содержится в количествах <0,01 - <0,10 мг/кг сухой массы [197]. Коннор и Шаклетт [145] сообщают, что концентрация Ge в золе растений, если ее удастся измерить (что бывает редко), составляет в среднем 20 мг/кг. Германий был обнаружен только в 1 из 123 образцов испанского мха (*Tillandsia usneoides*, семейство бромелиевых) в количестве 15 мг/кг золы, причем этот образец был из района, подвергающегося загрязнению через атмосферу в результате индустриальной деятельности [708].

Растения, вероятно, поглощают Ge с относительно высокой скоростью, возможно в форме GeO_2 [395]. Растения риса могут легко накапливать Ge; они концентрируют этот элемент в наземных частях примерно до 1% (в золе), несмотря на то, что Ge очень токсичен для растений, а для риса - в особенности [516].

Предполагается, хотя данных пока еще мало, что между Ge и Si существует взаимодействие и те растения, которые нуждаются в Si для роста, более чувствительны к Ge. Известно, что даже при низких концентрациях Ge тормозит прорастание семян и развитие растений [679].

Олово

Почвы. Данные о распространенности Sn в породах земной коры показывают, что его концентрации повышены в глинистых отложениях (6 - 10 мг/кг) и понижены в ультраосновных и из-вестковистых породах (0,35 - 0,50 мг/кг) (см. табл. 93). Олово образует всего лишь несколько самостоятельных минералов, из которых наиболее важный рудный минерал - касситерит SnO_2 , очень устойчивый при выветривании. Олово существует в виде Sn^{2+} и Sn^{4+} и образует несколько комплексных анионов с кислородом и гидроксидом.

Подвижность Sn при выветривании сильно зависит от pH. Особенно это относится к Sn^{2+} , который, являясь сильным восстановителем, может существовать только в кислой восстановительной обстановке. Растворимая фракция олова по своему поведению близка к Fe и Al и остается в продуктах выветривания вместе с гидроксидами этих элементов. Есть данные о способности Sn к образованию комплексов с органическими соединениями как растворимых, так и нерастворимых, вследствие чего Sn в целом обогащает биолиты.

О присутствии Sn в почвах мало сведений. Исчерпывающие данные по этому вопросу есть только в работе Шаклетта и Борнгена [706] (табл. 94). Хотя Sn поступает в почвы главным образом из материнских пород, поверхностные горизонты всех почв содержат почти одинаковые количества этого элемента в среднем 1,1 мг/кг. Презант [629] приводит интервал содержания Sn в почвах 1,1 - 4,6 мг/кг, а Кик и др. [390] 1 - 4 мг/кг. В стандартных почвенных образцах содержание Sn составляет 4,5 мг/кг [818]. Обычный диапазон концентраций Sn в почве - от 1 до 11 мг/кг, а в торфе - от 50 до 300 мг/кг золы [286].

Есть доказательства того, что неорганическое олово в водной среде подвергается метилированию с образованием разнообразных метилированных форм [926]. Органометаллические формы Sn и их способность к биоаккумуляции привлекают в настоящее время большое внимание из-за их возрастающего распространения в окружающей среде и опасности для здоровья людей.

Растения. О том что Sn может быть жизненно необходимым или полезным элементом для растений, каких-либо свидетельств нет. Растения могут легко поглощать олово, если оно присутствует в питательных растворах, но при этом большая часть поглощенного элемента остается в корнях [662]. В естественных почвенных условиях Sn, по-видимому, малодоступно, вследствие чего измеряемые его количества обнаружены не во всех видах растений.

Обычный интервал содержания Sn, по данным Гофа и др. [279], от 20 до 30 мг/кг золы. Согласно Зуку [906], в зерне пшеницы найдено 5,6 - 7,9 мг/кг сухой массы. Для пищевых растений Центральной Америки приводится интервал содержания Sn от <0,04 до <0,1 мг/кг сухой массы [197]. Коннор и Шак-летт [145] установили, что среднее содержание Sn в золе растений составляет 15 мг/кг, однако элемент был обнаружен не во всех исследованных образцах. В траве содержание Sn, согласно Чапману [131], колеблется от 0,2 до 1,9 мг/кг сухой массы, а в зерне кукурузы среднее значение достигает 2,9 мг/кг.

В растениях, произрастающих в областях развития оловянной минерализации, накапливается Sn примерно до 80 [686] и даже 300 мг/кг золы [613]. Установлено, что осоки и мхи - наилучшие концентраторы Sn [286].

В растениях, произрастающих на загрязненных почвах, содержание Sn может быть сильно повышено. Печек и Колский [608] обнаружили концентрацию Sn до 1000 мг/кг сухой массы в сахарной свекле, выращенной вблизи химической фабрики, а Петерсон и др. [610]

сообщают о содержании Sn около 2000 мг/кг сухой массы в растительности вблизи металлургического завода, производящего олово. Sn очень токсично и для высших растений, и для грибов.

Свинец

Почвы. Данные о распространенности свинца в земной коре свидетельствуют о накоплении его в кислых сериях магматических пород и в глинистых осадках, в которых обычные концентрации Pb колеблются в пределах 10 - 40 мг/кг. В то же время в ультраосновных породах и известковистых осадках его содержится 0,1 - 10 мг/кг (см. табл. 93).

Свинец обладает сильными халькофильными свойствами, поэтому в естественных условиях его главная форма - галенит PbS. Pb присутствует в основном в виде Pb^{2+} , известно также его состояние окисления +4. Свинец образует ряд других минералов, которые относительно плохо растворимы в природных водах.

При выветривании сульфиды Pb медленно окисляются, и свинец может образовывать карбонаты, входить в глинистые минералы, оксиды Fe и Mn, а также связываться органическим веществом. По геохимическим свойствам Pb^{2+} близок к группе двухвалентных щелочноземельных элементов, поэтому Pb способен замещать K, Ba, Sr и даже Ca как в минералах, так и в сорбционных позициях.

Естественные содержания Pb в почвах наследуются от материнских пород. Однако из-за широкомасштабного загрязнения среды свинцом большинство почв, по-видимому, обогащено этим элементом, особенно их верхние горизонты. В литературе имеется большое число данных о содержании Pb в почве, однако иногда трудно отделить данные, характеризующие фоновые уровни Pb в почвах, от данных, связанных с загрязнением поверхностного слоя почв.

Представленные в табл. 95 естественные концентрации Pb в верхних горизонтах различных почв показывают, что они колеблются в пределах 3 - 189 мг/кг. При этом средние значения по типам почв составляют 10 - 67 мг/кг (общее среднее - 32 мг/кг). Высокие уровни содержания Pb (выше 100 мг/кг) обнаружены только в почвах Дании, Японии, Великобритании и Ирландии и, по-видимому, отражают воздействие загрязнения. В известковистых почвах Китая содержание Pb составляет 17 - 280 мг/кг при среднем значении 57 мг/кг [952]. По мнению Дейвиса [165], верхний предел содержания Pb в нормальных почвах должен быть установлен в 70 мг/кг.

Реакции с компонентами почвы. Природные содержания Pb в почвах тесно связаны с составом подстилающих пород, и по имеющимся данным Pb среди тяжелых металлов наименее подвижен. Относительно низкие содержания Pb в природных почвенных растворах (см. табл. 12) подтверждают этот вывод. Хотя формы нахождения Pb в разных типах почв могут существенно различаться, по ряду данных [570, 653, 787, 690] можно заключить, что Pb ассоциируется главным образом с глинистыми минералами, оксидами Mn, гидроксидами Fe и Al и органическим веществом. Однако в некоторых почвах Pb может концентрироваться в частицах карбоната Ca или в фосфатных конкрециях.

Растворимость Pb может быть сильно понижена известкованием. При высоких pH Pb будет осаждаться в почве в виде гидроксида, фосфата, карбоната; эти же условия способствуют образованию Pb-органических комплексов.

Иллиты проявляют гораздо большую склонность к сорбции Pb, нежели другие глинистые минералы [319]. Однако при исследовании сорбции Pb глинами в широком интервале pH, выполненном Кабата-Пендиас [377], такая реакция не наблюдалась. Фаррах и Пикеринг [228] обращают внимание на то, что адсорбция Pb зависит от числа лигандов, участвующих в образовании гидроксокомплексов Pb (например, $PbOH^+$, $Pb_4(OH)_4^{4+}$). Этими же авторами обсуждается несколько возможных механизмов адсорбции гидроксидных растворенных частиц и сделано предположение, что сорбция Pb на монтмориллоните может интерпретироваться как простой катионообменный процесс. В то же время на каолините и иллите адсорбция Pb носит в большей степени характер конкуренции. Установлено, что Pb

более избирательно адсорбируется на оксидах Fe, галлуазите и имоголите, нежели на гумусе, каолините и монтмориллоните [2]. Другими авторами установлена большая склонность оксидов Mn к сорбции Pb [377, 525]. Характерная локализация Pb в приповерхностном слое большинства почвенных профилей связана в основном с накоплением здесь органического вещества. Наибольшие концентрации Pb обнаруживаются в обогащенном органическим веществом верхнем слое необрабатываемых почв [236]. Таким образом, органическое вещество должно, вероятно, рассматриваться как важный потребитель Pb в загрязненных почвах.

Таблица 95. Содержание свинца в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Австралия		57	[196]
	Канада	2,3 - 47,5	10,4	[243]
	Мадагаскар	-	37	[557a]
	Польша	8,5 - 23,5	16	[378]
Лёссовые и пылеватые почвы	Польша	14 - 32	26	[378, 665]
Суглинистые и глинистые почвы	Канада	1,5 - 50,1	16,6	[243, 629]
	Чад	20 - 45	-	[39]
	Мадагаскар	-	48	[557a]
	Польша	12,5 - 52	25	[378]
СССР	-	40	[631]	
Почвы на ледниковых отложениях	Дания	11,3 - 17,3	14,7	[801, 802]
Флювисоли	Австрия	16 - 22	19	[6]
	Великобритания	24 - 96	63	[166]
	Мадагаскар	19 - 47	-	[557a]
	Польша	12,5 - 48,5	39	[378]
Почвы рисовых полей	Япония	6 - 189	29	[395]
Глейсоли	Чад	20 - 50	-	[39]
	Польша	19,5 - 48,5	30	[378]
	СССР	-	67	[631]
	Великобритания	17 - 63	40	[874]
Рендзины	Ирландия	25 - 45	-	[236]
	Мадагаскар	-	20	[557a]
	Польша	17 - 46	28,5	[378, 685]
Каштаноземы и бурые почвы	Австрия	13 - 31	21	[6]
	Великобритания	20 - 50	35	[874]
Ферральсоли	Чад	10 - 30	-	[39]
	Сьерра-Леоне	3 - 91	47	[168]
Черноземы	Польша	19 - 29	25	[378]
Луговые почвы и почвы прерий	СССР	-	61	[631]
	ФРГ	11,5 - 79,5	-	[46]
Гистосоли и другие органические почвы	Канада	1,5 - 50,0	12,6	[243]
	Дания	43 - 176	50,5	[1, 801]
	Великобритания	26 - 142	84	[69, 874]
	Ирландия	120	-	[236]
	Польша	18 - 85	-	[681]
Лесные почвы	Китай	-	26	[225]
Разные типы почв	СССР	10 - 56	37	[9, 631]
	Австрия	21 - 33	29	[6]
	Канада	-	20 ^a	[521]
	Великобритания	15,5 - 41	29	[69, 100, 818]
	Япония	5 - 189	35	[395, 403]
	ФРГ	15 - 68		[46]

^a Для почвенного профиля в целом.

Загрязнение почв. Судьба антропогенных добавок свинца в почвах привлекает в последнее время большое внимание, поскольку для человека и животных этот элемент опасен при поступлении из двух источников - через пищевую цепь и при вдыхании пыли (для детей также - в случае извращенного аппетита - при поедании земли).

Непрерывное возрастание количества Pb в поверхностном слое почв как пахотных, так и необрабатываемых установлено в различных наземных экосистемах [331]. Накопление Pb в поверхностном слое почв, подвергающихся загрязнению из различных источников, уже привело в ряде мест к концентрациям, достигающим 2% на сухое вещество почвы (табл. 97). Уровни содержания свинца, при которых он становится токсичным для растений, оценить нелегко, однако разные авторы дают довольно близкие значения, колеблющиеся в пределах 100 - 500 мг/кг (см. табл. 6).

Таблица 96. Содержание свинца в поверхностном слое почв США (мг/кг сухой массы) [706]

Почвы	Пределы колебаний		Среднее
Песчаные почвы и литосоли на песчаниках	<10-	-70	17
Легкие суглинистые почвы	<10-	-50	20
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	10-	-30	19
Глинистые и суглинистые почвы	10-	-70	22
Аллювиальные почвы	10-	-30	18
Почвы на гранитах и гнейсах	10-	-50	21
Почвы на вулканических породах	10-	-70	20
Почвы на известняках и известковых породах	10-	-50	22
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	10-	-30	17a
Светлые почвы пустынь	10-	-70	23
Пылеватые почвы прерий	10-	-30	21a
Черноземы и темные почвы прерий	10-	-70	19
Органические легкие почвы	10-	-50	24
Лесные почвы	10-	-50	20a
Разные типы почв	<10-	-70	26

^a По данным Эрдмана и др. [218, 219].

Обзоры исследований соединений Pb в загрязненных почвах приведены рядом авторов [318, 582, 305, 903]. Главная доля свинцовых загрязнений, поступающих от предприятий цветной металлургии, представлена минеральными формами (например, PbS, PbO, PbSO₄, PbO-PbSO₄), тогда как в выхлопных газах автомобилей Pb присутствует в виде галогенидных солей (например, PbBr₂, PbBrCl, Pb(OH)Br, (PbO)₂PbBr₂). Содержащие Pb частицы выхлопных газов неустойчивы и легко превращаются в оксиды, карбонаты и сульфаты.

Поскольку Pb поступает в почву в виде разнообразных и сложных соединений, его реакции могут сильно изменяться от места к месту. Действительно, по вопросу о том, подвижен или устойчив свинец в почве при поступлении его в составе загрязнений, мнения расходятся. Тайлер [816] считает, что в лесных почвах Pb - наиболее устойчивый металл и расчетное время, необходимое для снижения его общей концентрации на 10% путем выщелачивания, составляет 200 лет для загрязненной почвы и 90 лет для «контрольной». Китагиси и Ямане [395] рассчитали, что время, за которое количество Pb в почве снизится вдвое, составляет 740 - 5900 лет в зависимости от характера почвы, способа полива и присутствия органического вещества. Стивенсоном и Уэлчем [759] наблюдалось перемещение Pb из верхнего слоя почвы, обработанного ацетатом Pb, в подпочвенный слой даже тогда, когда почва (алевритовый суглинок) обладала высокой емкостью связывания Pb в необменные формы. Эта подвижность была отнесена на счет выщелачивания свинца в виде растворимых хелатных комплексов с органическими соединениями. Однако в целом ряд наблюдений над балансом Pb в различных экосистемах показывает, что привнос этого элемента существенно превышает его вынос (см. табл. 13). Например, темпы роста содержания Pb в почвах сельскохозяйственных угодий Дании, согласно оценке [304], составляют 3,7% от общего количества Pb в почве в год. Следует подчеркнуть, что загрязнение почв свинцом носит в

основном необратимый характер, и поэтому процесс накопления Pb в поверхностном слое почв будет продолжаться даже в условиях небольшого его привноса.

Таблица 97. Загрязнение поверхностного слоя почв свинцом (мг/кг сухой массы)

Место опробования или источник загрязнения	Страна	Среднее или пределы колебаний	Источник данных
Старый рудный район	Великобритания	51 - 21 546	[165, 166, 808, 659]
	Великобритания	170 - 4563	[165, 166]
Добыча цветных металлов	ФРГ	>300	[390]
	США	15 - 13 000	[330]
	СССР	21 - 3044	[567]
	Канада	291 - 12123	[363]
	Греция	1250 - 18 500	[559]
	Нидерланды	628 - 1334	[305]
	Япония	310 - 2100	[403]
Металлообрабатывающая промышленность	Норвегия	104	[732]
	Польша	72 - 1350	[871, 507]
	США	500 - 6500	[538]
	Замбия	92 - 2580	[573]
	СССР	3000	[854]
	Канада	6 - 888	[585]
	Великобритания	270 - 15240	[48, 786a]
	Польша	17 - 165	[159]
Сады в городской черте и в окрестности городов	США	218 - 10 900	[127, 208, 628]
	Великобритания	425	[59]
	Япония	60 - 253a	[395]
	Нидерланды	80 - 2546	[314]
Орошаемые сточными водами сельскохозяйственные угодья	Япония	132 - 397	[395]
	ФРГ	114 - 885	[397]
	США	960 - 7000	[582]

Почва на рисовом поле. При поступлении стоков в количестве 6 и 16 т/(га-год) (в расчете на сухое вещество) в течение 5 лет.

Загрязнение почв свинцом не вызывало до последнего времени большого беспокойства из-за нерастворимости адсорбированных и осажденных ионов Pb в почве. Сильная адсорбция Pb почвами означает, что добавка его в почвы будет иметь в целом постоянный и необратимый характер. Однако содержание Pb в корнях коррелирует с содержанием его в почвах, что указывает на поглощение Pb растениями. Некоторые почвенные и растительные факторы (например, низкий pH почв, низкое содержание P в почве, присутствие органических лигандов), как известно, способствуют поглощению Pb корнями или перемещению его в надземные части растений. Накопление Pb в поверхностном слое почв имеет также огромное экологическое значение, потому что этот элемент сильно воздействует на биологическую активность почв. Этот вопрос рассмотрен в обзорных работах ряда авторов [812, 813, 19, 185, 331], где было показано, что повышение уровня содержания Pb в почвах, по-видимому, ограничивает энзиматическую активность микробиоты, вследствие чего заметно возрастает накопление не полностью разложившихся органических веществ, особенно таких, которые и в нормальных условиях быстро не разлагаются, например целлюлоза. Значительное накопление нитратов в почвах, обогащенных Pb, наблюдалось Войтовичем [889].

По сообщению Ниязовой и Летуновой [567], почвенная микрофлора способна накапливать Pb с высокой скоростью, пропорциональной содержанию этого элемента в почве (рис. 40). Консументы, например земляные черви, также иногда накапливают Pb, извлекаемый из почвенного субстрата (см. табл. 20); этот процесс играет важную роль во вторичном переотложении Pb в поверхностном слое почв.

В последнее время концентрации Pb в почвах неуклонно растут и могут существенно

затормозить микробиологические процессы. Подобные эффекты следует, по-видимому, ожидать главным образом в почвах с низким значением катионообменной емкости. Однако при длительном загрязнении они могут проявиться и в почвах с высоким уровнем катионообменной емкости.

Процессы метилирования некоторых соединений Pb могут быть и биологическими, и чисто химическими. Более вероятно, что превращения соединений тетраалкилсвинца в почвах - это небиологический процесс [920].

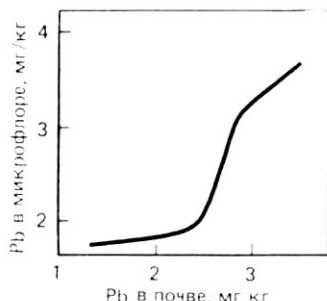


РИС. 40. Концентрация Pb в почвенной микрофлоре в зависимости от его содержания в почве [567].
(Содержания даны в логарифмическом масштабе в мг/кг.)

Растения. Хотя в природных условиях Pb присутствует во всех растениях, выявить какую-либо особую его роль в метаболизме не удалось. Бройер и др. [108] привели обзор этого вопроса и пришли к выводу, что если Pb и необходим для растений, то его концентраций на уровне 2-6 мкг/кг должно быть уже достаточно. В последнее время свинец привлекает большое внимание как один из главных компонентов химических загрязнений среды и как элемент токсичный для растений.

Поглощение и перенос. Детальный анализ данных о поглощении Pb корнями растений позволил прийти к заключению, что способ его поглощения - пассивный [902, 331]. Скорость поглощения понижается при известковании и низких температурах. Несмотря на плохую растворимость Pb в почве, он поглощается корневыми волосками и задерживается в стенках клеток.

Уоррен [848] и Ковалевский [417] отметили, что Pb часто используется при геохимических поисках рудных месторождений. Содержания Pb в растениях, выросших в областях развития рудной минерализации, в целом сильно коррелируют с его концентрацией в почве. Однако эта корреляция различна для разных органов растения (рис. 41).

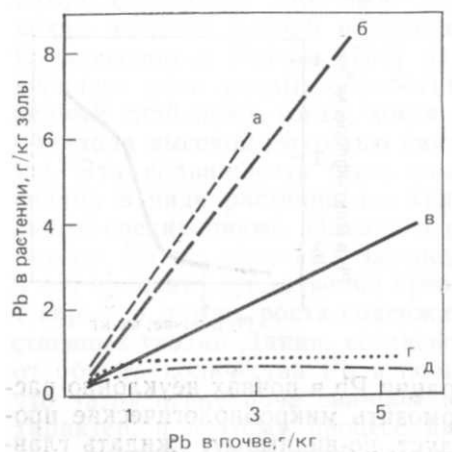


РИС. 41. Концентрация Pb в различных органах даурской лиственницы (*Larix dahurica*) в зависимости от его содержания в почве, перекрывающей рудное тело [417].

- а - корни;
- б - кора;
- в - хвоя;
- г - ветви;
- д - ствол.

Когда Pb присутствует в питательных растворах в растворимой форме, корни растений способны поглощать его в большом количестве, при этом скорость поглощения возрастает с ростом концентрации и со временем (рис. 42 и 43). Перемещение Pb из корней в наземную часть весьма ограничено, и, как отметил Цимдаль [902], только около 3% Pb, содержащегося в корнях, перемещается в стембель.

Вопрос о том, в какой степени содержащийся в почве свинец доступен для растений, вызывает большую озабоченность в связи с охраной окружающей среды. В обзорных работах,

посвященных этому вопросу [118, 904], показано, что, несмотря на ряд утверждений о незначительном воздействии свинца почвы на концентрацию его в растительных тканях, растения все же способны в небольших количествах извлекать Pb из почв. Видимо, основная часть Pb в почве недоступна для корней растений. Уилсоном и Клайном [882] исследовалось поглощение ^{210}Pb ячменем, выращенным по модифицированной методике Ньюбауэра; было показано, что только 0,003-0,005% всего Pb почвы может быть поглощено растениями. Это поглощение, однако, сильно варьирует в зависимости от концентрации Pb в почвах и формы его нахождения.

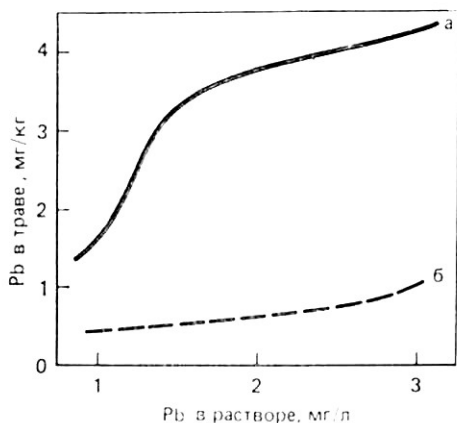


РИС. 42. Содержание Pb в траве (*Bromus unioloides*) в зависимости от его концентрации в питательном растворе [915].

(Масштаб логарифмический.)

а - корни;
б - надземная часть растений.

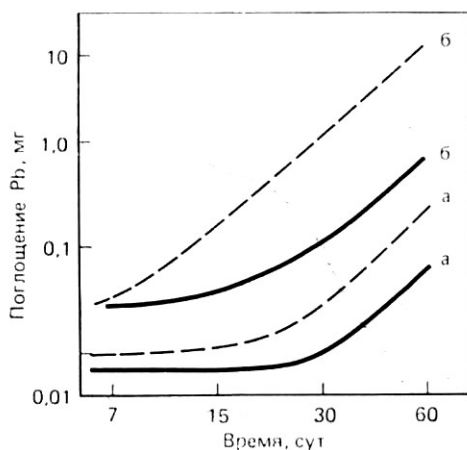


РИС. 43. Поглощение Pb овсом при гидропонном выращивании в зависимости от времени и концентрации Pb в питательном растворе [735].

а - 25 мг Pb на 1 л;
б - 200 мг Pb на 1 л.

Сплошные линии - надземные части растений;
штриховые линии - корни.

Предложена альтернативная гипотеза, объясняющая поглощение Pb из почвы [904]. Согласно этой гипотезе, Pb не поглощается непосредственно корнями из почвы, а сорбируется из отмерших растительных материалов, накопившихся вблизи поверхности. Как бы то ни было, есть много свидетельств тому, что Pb извлекается корнями растений из почвы как при низких, так и при высоких его концентрациях и управляют этим процессом почвенные и растительные факторы (рис. 44 и 45). Переносимый по воздуху Pb - главный источник свинцовых загрязнений - также легко поглощается растениями через лист-ву. В литературе существует много противоречивых мнений о том, сколько Pb из воздуха фиксируется ворсистой или восковой кутикулой листьев и сколько его поглощается в настоящее время через клетки листьев. Многочисленные исследования показали, что свинец, осаждаемый на поверхности листьев, поглощается клетками. Хотя считалось, что большая часть свинцовых загрязнений может удаляться с поверхности листьев моющими средствами, происходит, вероятно, значительное перемещение Pb в самих растительных тканях [340]. Биологическая доступность органометаллических соединений свинца (главным образом алкилированных) и связанные с ними токсичные эффекты у растений в последнее время привлекали много внимания. Рёдерером [953] обсуждаются многочисленные проблемы, связанные с продолжительным воздействием низких концентраций органических соединений Pb на растения.

Цимдаль и Коппе [904] обобщили последние результаты исследований переноса и поглощения свинца и показали, что в определенных условиях Pb подвижен в растениях. Однако в целом существует единое мнение, что свинец из почвенного источника с трудом переносится в съедобные части растений. В указанной работе констатируется, что главный процесс, с которым связано накопление Pb в тканях корней, - это отложение Pb (в основном в виде его пиррофосфата) на стенках клеток. Малоун и др. [506] идентифицировали эти отложения на клеточных стенках вне плазмалеммы в виде осадков и кристаллов, содержащих Pb. Аналогичные свинцовые осадки, наблюдающиеся в корнях, стеблях и листьях, свидетельствуют о том, что Pb переносится и отлагается одним и тем же способом во всех тканях растения.

Биохимическая роль. Хотя нет данных, свидетельствующих о том, что Pb жизненно необходим для роста каких-либо видов растений, имеется много сообщений о стимулирующем действии на рост последних некоторых солей свинца (главным образом $Pb(NO_3)_2$) при низких концентрациях. Более того, описаны эффекты торможения метаболизма растений, возникающие из-за низких уровней содержания Pb. Взаимодействие Pb с другими элементами в различных условиях среды не позволяет надежно определить, какие его концентрации токсичны для жизненных процессов в растениях (см. табл. 25). В ряде работ описано токсичное действие Pb на такие процессы, как фотосинтез, митоз, поглощение воды. Однако симптомы свинцового токсикоза у растений не очень специфичны (см. табл. 29).

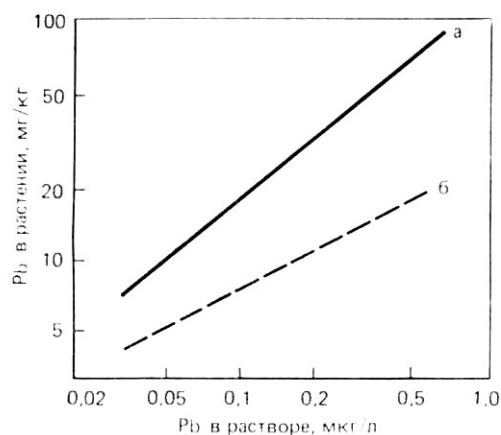


РИС. 44. Содержание Pb в гречихе (в надземной части) в зависимости от его концентрации в природных почвенных растворах [915].
а - песчаная почва;
б - суглинистая почва.

Субклеточное воздействие Pb на ткани растений связано с ингибированием дыхания и фотосинтеза, вызванным нарушением реакций переноса электронов. Установлено, что ингибирование этих процессов в митохондриях кукурузы происходит уже при таких низких концентрациях свинца, как 1 мг/кг [902]. Процессы фотосинтеза в листьях подсолнечника ослаблялись вдвое при концентрации Pb около 1 мкмоль/г [661].

Некоторые растительные виды, экотипы и бактериальные штаммы способны вырабатывать толерантность к свинцу, которая, по-видимому, связана со свойствами мембран. Лейн и др. [460] установили, что Pb сильно связывается в стенках клеток, при этом пектиновая кислота становится более активным его сорбентом; таким образом, Pb существенно влияет на эластичность и пластичность стенок клеток, что ведет к возрастанию твердости тканей.

У чувствительных растительных видов или бактериальных штаммов в клеточных стенках связывается больше Pb, чем у толерантных к нему растений. Отложение Pb на мембранах, вероятно, нарушает их функции. С другой стороны, в толерантных к Pb экотипах свинец может накапливаться в неактивных формах, например в пиро- и ортофосфатах. Эти соединения были идентифицированы в корнях растений, выросших в условиях «свинцового стресса» [902]. Различия в поведении чувствительных и толерантных к свинцу бактериальных штаммов проявляются главным образом в скорости роста бактериальных культур (рис. 46).

Известно, что даже очень низкие концентрации Pb могут замедлять некоторые жизненные процессы в растениях, тем не менее свинцовые отравления у растений, произрастающих в естественных условиях, наблюдались редко. Анализ проблемы позволил выдвинуть два возможных объяснения такого явления [902]:

- 1) относительно низкое содержание Pb в почвах,
- 2) низкая биологическая доступность Pb даже в условиях загрязненных почв.

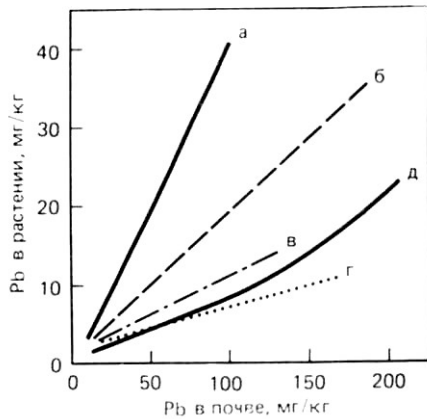


РИС. 45. Соотношение содержаний Pb в различных растениях с количеством Pb, извлекаемого из почв экстракцией ЭДТА [448, 533].

- а - *Heliotropium europaeum*;
- б - *Carrichtera annua*;
- в - *Medicago spp.*;
- г - горец птичий, *Polygonum aviculare*;
- д - нижняя часть стебля кукурузы (*Zea mais*), узлы.

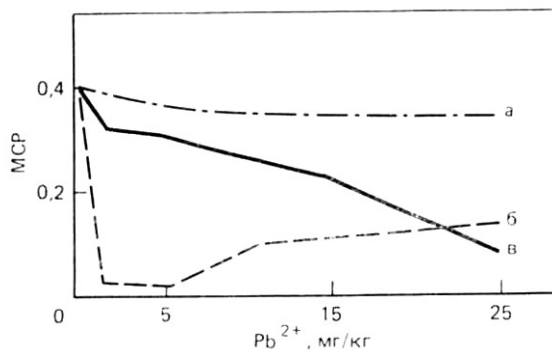


РИС. 46. Влияние концентрации PbCl₂ в питательном растворе на максимальную специфическую скорость роста (МСП) бактерий [184].

- а - толерантный к Pb штамм;
- б и в - чувствительные к Pb штаммы.

Полученные в последнее время данные свидетельствуют о высокой токсичности органометаллических соединений свинца для широкого круга растений. Токсичное действие связано в основном с нарушением фундаментальных биологических процессов, таких, как фотосинтез, рост, митоз и т. п. Как показал Редерер [953], токсичность органических форм Pb не только превосходит токсичность неорганических форм, но и вызываемые этими двумя типами агентов эффекты различаются качественно. Различие в действии, скорее всего, вызвано различными физико-химическими свойствами органических и неорганических соединений свинца.

Взаимодействие с другими элементами. По вопросу о взаимодействии Pb с микроэлементами данные имеются только для Zn и Cd (см. рис. 16). Стимулирующее действие Pb на поглощение Cd корнями растений может быть вторичным эффектом, связанным с нарушением переноса ионов через мембраны. Антагонизм Zn и Pb выражается во взаимно неблагоприятном воздействии на перенос обоих элементов из корней в надземные части.

Взаимодействие Pb с Ca имеет большое значение для метаболизма, так как Pb способен имитировать физиологическое поведение Ca и тем самым сдерживать активность некоторых энзимов. Степень благотворного воздействия известкования почв на снижение поглощения Pb корнями растений зависит от типа почвы. В почвах, где образуются Pb-органические комплексы, катионы Ca²⁺ не лимитируют сколько-нибудь заметно биологическую доступность свинца.

Благоприятный режим фосфора понижает токсичное действие Pb. Это взаимодействие - следствие способности Pb к образованию нерастворимых фосфатов в растительных тканях и почвах. Известно, что S замедляет перенос Pb из корней в побеги. Джонс и др. [370] пришли к выводу, что дефицит S заметно повышает подвижность Pb в надземных частях растений.

Концентрации в растениях. Pb - главный компонент химического загрязнения окружающей среды, поэтому его концентрация в растительности некоторых стран заметно возросла в последние десятилетия. Этот факт наглядно продемонстрировали Рюлинг и Тайлер

[668], установившие, что концентрация Pb в мхе *Hypnum cupressiforme* возросла в несколько раз за последние 110 лет (с 1860 по 1970 г.). Поэтому исключительно важно, по мнению Каннона [118], чтобы данные о содержаниях Pb в растениях имели привязку и по месту отбора образца, и по времени. Кроме того, необходимо собирать и сохранять образцы и данные о незагрязненных областях по всему миру.

Широкие вариации содержания Pb в растениях возникают под действием различных факторов среды, например наличия геохимических аномалий, загрязнения, сезонных колебаний, способности генотипа накапливать Pb. Тем не менее естественные уровни содержания Pb в растениях из незагрязненных и безрудных областей, по-видимому, довольно постоянны и лежат в пределах 0,1 -10,0 мг/кг сухой массы (среднее 2 мг/кг) [13,118].

Содержания Pb в съедобных частях растений, произрастающих в незагрязненных областях, по данным разных авторов, опубликованным в 1970-1980 гг., составляют 0,001-0,08 мг/кг влажной массы, 0,05-3,0 мг/кг сухой массы и 2,7-94,0 мг/кг золы (табл. 98). Хотя средние содержания Pb, вычисленные для зерна злаковых культур из различных стран, кажутся сильно изменчивыми (0,01-2,28 мг/кг сухой массы), общее среднее, вычисленное после исключения двух крайних значений, составляет 0,47 мг/кг и довольно близко к обычно наблюдаемым концентрациям (табл. 99).

Таблица 98. Среднее содержание свинца в растительных пищевых продуктах (мг/кг)

Растение	Исследованная ткань	На влажную массу [547]	На сухую массу	На массу золы
Кукуруза сахарная	Зерно	-	0,88[705]; 3[852];	34[705]
			<0,3[188]	94[852]
Фасоль	Стручки	0,08	2[852]; <1,5[188]	37[852]
Свекла (красная)	Корнеплоды	-	2[852]; 0,7[131]	28[852]
Морковь	Корнеплоды	0,012	3[852]; <1,5[188];	38[852]
			0,5[131]	
Салат-латук	Листья	0,001	0,7[705]; 2[852];	5[705];
			3,3[188]; 3,6[131]	13[852]
Капуста	Листья	0,016	1,7[852]; 2,3[188]	17[852]
Картофель	Клубни	-	3[852]; 0,5[188]	90[852]
Лук	Луковицы	-	2[852]; 1,3[188];	35[852]
			1,1[131]	
Огурец	Неочищенные плоды	0,024	-	-
Томат	Плоды	-	3[852]; 1[188];	44[852]
			1,2[131]	
Яблоня	Плоды	0,001	0,05[705];	2,7[705]
Апельсин	Плоды	0,002	-	-

Фоновые уровни содержания Pb в кормовых растениях составляют в среднем для трав 2,1 мг/кг и для клевера 2,5 мг/кг (если исключить из расчета два крайних значения: 0,36 мг/кг в траве из Финляндии и 8,0 мг/кг в клевере из Швеции); все данные - на сухую массу (табл. 100). Наблюдаемое обычно возрастание содержания Pb в кормовых растениях осенью и зимой до сих пор не вполне понятно.

Огромное значение для охраны окружающей среды имеет способность растений поглощать Pb из двух источников - почвы и воздуха, - несмотря на то, что Pb считается металлом с низкой биологической доступностью и больше всего накапливается в тканях корней. Некоторые виды растений и генотипы приспособляются к высоким концентрациям Pb в среде роста. Это непосредственно отражается в аномально высоких количествах свинца в таких растениях (табл. 101). Наибольшая степень биологического накопления Pb отмечена для листовых овощей (в основном салата), выращенных в окрестностях предприятий цветной металлургии, где растения подвергаются воздействию свинцовых загрязнений и через почву, и через воздух. В этих условиях сильно зараженный салат может содержать до 0,15% Pb (на

сухую массу) [658].

Таблица 99. Содержание свинца в зерне злаковых культур из различных стран (мг/кг сухой массы)

Страна	Культура	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Австрия	Рожь		0,64	[323]
	Пшеница		0,59	[323]
Великобритания	Ячмень	<1,25-1,50		[783]
Египет	Пшеница	0,10-0,92	0,51	[212]
Канада	Ячмень	0,1-0,2		[195]
	Овес	-	2,28	[515]
Польша	Пшеница	0,2-0,8	0,32	[267, 015]
	Овес	<0,4-0,8	0,49	[915]
	Рожь	<0,4-0,8	0,49	[915]
СССР	Овес	-	0,01 ^а	[735]
	Пшеница	0,4-0,6	0,5	[338]
США	Пшеница	0,42-1,0	0,64	[906]
Финляндия	Ячмень	0,29-0,56	0,40 ^б	[829]
	Овес	0,33-1,08	-	[829]
	Пшеница	0,13-0,28	0,18 ^б	[829]
Швеция	Пшеница	0,4-0,7	0,57	[21]
Япония	Бурый рис		0,19	[395]
	Гречиха (мука)		0,36 ^а	[395]

^а В гидропонной культуре после внесения Pb в количестве 25-100 мг/л.

^б После внесения в почву Pb(NO₃)₂. ^в На влажную массу.

Таблица 100. Средние уровни и пределы колебаний содержания свинца в травах и бобовых (незрелые растения) из различных стран (мг/кг сухой массы)

Страна	Травы		Клевер		Источник данных
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	
Великобритания	1-9	2,1	1-3	1,3	[369а, 874]
Канада	<1,2-3,6	1,8	-		[237]
Польша	0,7-3,2	1,8	1,6-4,0	2,7	[915]
США	<0,8-5,6	1,6	<2-15	2,0 ^а	[118, 710]
Финляндия	0,19-0,88	0,36	-	-	[590]
ФРГ	2,4-7,8	3,3	3,3-4,7	4,2	[576, 577]
Швеция	5-6		-	8,0	[668]

^а Люцерна (на массу золы).

По имеющимся данным загрязнение почв, связанное с сельскохозяйственной деятельностью, относительно слабо влияет на концентрацию свинца в растениях. Орошение обогащенными свинцом сточными водами в течение достаточно длительного времени еще не применялось на практике. Поэтому сейчас рано давать оценку общему воздействию на среду возрастающих содержаний Pb в почве, связанных с длительным использованием стоков. Повышенное содержание Pb в овощах, выращенных в урбанизированных и промышленных районах, представляет опасность для здоровья человека.

Таблица 101. Избыточные уровни содержания Свинца в растениях, выросшие на загрязненных участках (мг/кг сухой массы)

Место опробования или источник загрязнения	Страна	Растение, исследованная ткань	Среднее или пределы колебаний	Источник данных
Рудный район	Великобритания	Трава, надземная часть	63-232	[165, 658, 659]
	США	Клен, ствол	135а	[330]
	СССР	Береза, ветви	277-570	[417]
Металло-обрабатывающая промышленность	Канада	Черника, ствол	150	[715]
	Канада	Салат-лагук, листья	596-15066	[658, 659]
	Канада	Картофель, клубни	350-425а	[848]
	Канада	Трава, стебли	229-2714	[410]
	Япония	Капуста пекинская	45	[403]
	Польша	Салат-лагук, листья	45-69	[224]
	Польша	Морковь, корнеплоды	27-57	[224]
	США	Черника, листья	141-874	[357]
Замбия	Шпинат, листья	322	[573]	
Завод аккумуляторов	Канада	Деревья, листва	34-459	[480]
Огороды в городской черте и в окрестности города	Замбия	Шпинат, листья	66	[573]
	Канада	Картофель, клубни	100-200а	[848]
Обочины дорог	Польша	Кукуруза, листья	56	[157]
	США	Кукуруза, листья	16-246	[594]
	ФРГ	Трава, стебли	111-186	[397]
	Швеция	Трава, молодые стебли	67-950	[669]

а На массу золы. Мытые и немытые соответственно.

Титан

Почвы. Титан - обычный компонент горных пород, в которых его концентрации колеблются в пределах 0,03-1,4% (табл. 93). В минералах Ti присутствует преимущественно в четырехвалентном состоянии, в основном как главный компонент оксидов и титанатов, а также в силикатах. Диоксид Ti существует в природе в различных модификациях - рутил, брукит, анатаз, лейкоксен.

Минералы Ti (оксиды и ильменит) устойчивы при выветривании, поэтому они присутствуют в почве практически в неизменном виде. Когда титансодержащие силикаты растворяются, Ti переходит в водный оксид, который затем превращается в анатаз или рутил. По данным Бейна [41а], в подзолах, развивающихся на ледниковых моренах, Ti почти полностью находится в виде скрытокристаллического анатаза. Однако было отмечено, что Ti может входить и в структуру некоторых слоистых силикатов [334].

Хотя минералы титана - самые устойчивые в почвенной среде, совсем нерастворимых минералов нет, и уровень содержания Ti в почвенных растворах составляет 0,03 мг/л [334]. Впрочем, растворимость титана в почвах весьма ограничена, что приводит к возрастанию его абсолютных количеств в верхних горизонтах почв в результате потери части глинистых минералов при выветривании. Общее содержание Ti (а также Zr) в почвах использовалось в некоторых исследованиях происхождения почв, а также для установления непрерывности почвенных профилей.

Содержание Ti в поверхностном слое почв в целом составляет 0,1-0,9% (среднее 0,35%), за исключением органических почв в СССР (табл. 102, 103). Более высокие содержания Ti обычно связаны с сильновыветрелыми почвами, тропическими почвами и с богатыми титаном материнскими породами. Легкие органические почвы содержат наименьшие количества Ti. Почвы, в которые поступают продукты индустриальной деятельности (при производстве

титановых сплавов, титановой краски), могут быть загрязнены Ti. Однако накопление этого элемента не создает каких-либо проблем в окружающей среде.

Таблица 102. Содержание титана в поверхностном слое почв различных, стран (%сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы песчаные почвы	Ирландия	0,10-0,17		[236]
	Мадагаскар	-	0,60	[557a]
	Новая Зеландия а	0,37-1,70	-	[861]
	Польша	0,02-0,24	0,17	[382]
	СССР	0,09-0,11	0,10	[493]
Лёссовые пылеватые почвы	Новая Зеландия а	0,57-1,00	-	[861]
	Польша	0,11-0,67	0,32	[382]
	СССР	-	0,20	[493]
Суглинистые глинистые почвы	Мадагаскар	-	0,50	[557a]
	Новая Зеландия а	0,54-2,40	-	[861]
	Польша	0,09-0,51	0,35	[382]
	СССР	-	0,14	[493]
Флювисоли	Индия	-	0,21	[455]
	Мадагаскар	-	0,60	[557a]
	СССР	-	0,11	[493]
Рендзины	Австралия	-	0,49	[334]
	Индия б	0,17-0,22	-	[455]
	Ирландия	0,2-0,3	-	[236]
	Мадагаскар	-	0,94	[557a]
	Польша	0,04-0,8	0,47	[382]
Ферральсоли	Мадагаскар	0,05-2,10	-	[557a]
	Индия	0,30-0,32	-	[455]
Солончаки	Мадагаскар	0,50-1,00	-	[557a]
Черноземы	СССР	0,40-0,48	0,45	[4]
Гистосоли	Индия	0,60-0,67	0,64	[455]
	Польша	0,008-0,39	0,05	[382]
	СССР	-	0,011	[493]
Лесные почвы	СССР	-	0,57	[4]
Разные типы почв	Великобритания	0,05-0,60	0,56	[34, 818]
	Мадагаскар	0,065-1,00	-	[557a]
	Новая Каледония	0,20-0,50	-	[39]

^a Почвы, образовавшиеся на базальтах и андезитах. ^б Известковые почвы пустынь.

Растения. Четких свидетельств биохимической роли титана, по-видимому, нет, хотя Чапман [131] и Школьник [718] описали его возможную каталитическую функцию при фиксации азота симбиотическими микроорганизмами, при фотоокислении соединений азота у высших растений, а также в некоторых процессах фотосинтеза. Паиш и др. [597] отмечали увеличение количества хлорофилла в растениях помидоров, выращенных гидропонным методом, после опрыскивания их раствором хелатов титана. Вопросу о поглощении Ti растениями уделялось мало внимания. Считается, что этот элемент относительно малопригоден для растений и плохо переносится в них.

Уровни содержания Ti в растениях изменяются в пределах 0,15-80 мг/кг сухой массы (табл. 104). Известно, что в некоторых сорняках, особенно в хвощах и крапиве, накапливается гораздо больше Ti, а в диатомовых водорослях его содержится от 15 до 1500 мг/кг. Только в одной работе [841] описаны симптомы токсичности титана, среди которых указаны хлорозные и некротические точки, наблюдавшиеся на листьях кустовой фасоли при содержании в них Ti свыше 200 мг/кг сухой массы.

Таблица 103. Содержание титана и циркония в поверхностном слое почв США [706]

Почвы	Ti, %		Zr, мг/кг	
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосолы на песчаниках	0,02—1,00	0,28	70—2000	305
Легкие суглинистые почвы	0,07—1,00	0,27	70—2000	270
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	0,05—1,00	0,41	30—500	255
Глинистые и суглинистые почвы	0,10—1,00	0,36	100—700	255
Аллювиальные почвы	0,07—0,50	0,20	30—300	140
Почвы на гранитах и гнейсах	0,10—0,70	0,30	50-700	170
Почвы на вулканических породах	0,15—1,00	0,53	70—500	195
Почвы на известняках и известковых породах	0,07—1,00	0,26	50—500	240
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	0,10—0,30	0,21	70—200	140
Светлые почвы пустынь	0,07—0,70	0,29	70—1500	330
Пылеватые почвы прерий	0,15—0,70	0,26	70—500	185
Черноземы и темные почвы прерий	0,07—0,70	0,26	70—500	205
Органические легкие почвы	0,03—0,50	0,14	50—1500	200
Лесные почвы	0,15—0,50	0,36	70—700	240
Разные типы почв	0,05—1,00	0,30	50—890	230

Таблица 104. Среднее содержание титана в растительных пищевых продуктах (мг/кг)

Растение	Исследованная ткань	На влажную массу [574]	На сухую массу	На массу золы
Пшеница	Зерно	-	0,9[267]	
Кукуруза	Зерно	-	2,0[197]	<5-20[705]
Аспарагус	Ствол	-	-	180[145]
Ломкая фасоль	Стручки	-	3,2[705]	45[705]
Фасоль	Стручки	<0,2	-	-
Салат-латук	Листья	<0,3	-	-
Капуста	Листья	<0,7	-	-
Морковь	Корнеплоды	<0,5	-	<5[145]
Картофель	Клубни	-	-	18[145]
Лук	Луковицы	-	1,6[705]	37[705]
Огурец	Плоды	<0,5	-	19[145]
Яблоня	Плоды	<0,004	0,618[705]	10[705]
Апельсин	Плоды	<0,1	0,15[705]	4[705]
Пищевые растения	Съедобные части	-	0,2-80,0[197]	-

Цирконий

Почвы. Распространенность Zr в породах земной коры изменяется в пределах 20-500 мг/кг, при этом наименьшие значения характерны для ультраосновных пород и известковистых осадков (см. табл. 93). Основное валентное состояние циркония +4, а преобладающая реакция - связывание с кислородом. Самый распространенный минерал Zr - циркон - устойчив к выветриванию, поэтому Zr считают слабоподвижным в почвах. Однако органические кислоты, по-видимому, способны переносить Zr в процессе его миграции в почвах. Смит и Карсон [741] указывают на слабое растворение Zr как в кислых подзолистых почвах, так и в щелочных латеритах.

Как и титан, цирконий используется в качестве реперного элемента в исследованиях почв. Подробный обзор этого вопроса приведен Хаттоном [334], который приходит к выводу, что наиболее реалистичные результаты в вопросах генезиса почв можно получить, если рассматривать отношение Ti/Zr.

Содержание Zr в почвах в целом наследуется от материнских пород, поэтому значительных вариаций содержания Zr между разными типами почв не наблюдается. Наименьшие количества Zr установлены в почвах, развитых на ледниковых моренах, а наивысшие - в остаточных почвах, образовавшихся по богатым Zr горным породам (табл. 103). Среднее содержание Zr, рассчитанное для почв США, составляет 224 мг/кг. Для почв Австралии Хаттон [334] приводит среднее значение около 350 мг/кг. В почвах, развитых на базальтах и андезитах, согласно Уэллсу [861], Zr присутствует в количестве 330-850 мг/кг. Для песчаных почв дан интервал содержания Zr от 90 до 160 мг/кг, а для торфянистых - всего 32 мг/кг [493]. В садовых почвах интервал содержания Zr составляет 200-278 мг/кг [132]. В обзоре Смита и Карсона [741] приведены данные об использовании Zr в промышленности в настоящее время и на перспективу и сделан вывод, что неблагоприятное воздействие на почвы промышленных сточных вод, содержащих растворенные соли Zr, можно рассматривать как потенциально возможное.

Растения. Хотя большинство почв содержит заметные количества циркония, его доступность для растений весьма ограничена. Содержания Zr, по-видимому, выше в корнях, особенно в клубеньках и корнях бобовых, по сравнению с надземными частями. Это указывает на малую подвижность циркония в растениях [283].

Смит и Карсон [741] привели обзор истории исследований стабильных изотопов Zr и ^{95}Zr в растениях. Они показали, что фактор концентрирования, вычисленный для извлеченного из почв Zr, очень низок. Аналогичный фактор, рассчитанный относительно дождевой воды, гораздо выше и для растений, живущих на почве, и для эпифитов. Водные растения, по-видимому, быстро поглощают растворимые формы Zr.

Таблица 105. Содержание циркония в растительных пищевых продуктах (мг/кг)

Растение	Исследованная ткань	На влажную массу	На сухую массу	На массу золы [705]
Злаки	Зерно	0,08-10[741]	0,02-1[741]	8-1033[741]
Кукуруза	Зерно	-	-	<20
Фасоль	Стручки	<0,13[574]	2,6[705]	-
Салат-латук	Листья	0,41-,62[741]	0,56(705)	4
Капуста	Листья	<0,4[574]	-	<20
Морковь	Корнеплоды	<0,32[574]	-	<20
Картофель	Клубни	-	0,5[705]	12
Лук	Луковицы	0,45-0,84[741]	-	<20
Томат	Плоды	0-1,79[741]	-	<20
Яблоня	Плоды	0,31[741]	-	<20
Апельсин	Плоды	0,05[741]	-	<20
Виноград	Изюм	-	1,5[741]	-
Арахис	Зерно	-	2,3[741]	-
Пищевые растения	Съедобные части	-	0,005-0,2[197]	-

Доступных данных о состоянии Zr в растениях немного. Уровни его содержания в пищевых растениях изменяются от 0,005 до 2,6 мг/кг сухой массы и не обнаруживают каких-либо тенденций в распределении между тканями растений (табл.105). Некоторые растения, в особенности из семейства бобовых, а также кустарники и мхи, по-видимому, концентрируют Zr больше, чем другие растения. Наибольшие его концентрации обнаружены в листьях и стволах широколиственных деревьев (до 500 мг/кг золы). Однако, по данным Шаклетта и др. [710], Zr обнаружен лишь примерно в 30% проанализированных видов растений. Согласно Боуэну [94], интервал содержания Zr в лишайниках и мхах составляет 10-20 мг/кг сухой массы. Следует отметить, что из-за низкой достоверности аналитических данных приведенные значения могут не отвечать реальной оценке типичных концентраций Zr в растениях.

Хотя опубликованные данные о содержаниях Zr в растениях не вполне согласуются между собой, биологического накопления этого элемента в пищевых растениях, по-видимому, не

происходит. Однако по имеющимся данным атмосферный ^{95}Zr , связанный с оседающими частицами пыли, легко поглощается наземными растениями и составляет главную долю этого радионуклида в продуктах питания в Японии (цит. по [741]).

Обычно упоминается о токсичном действии Zr на растения, особенно на рост корней, но наблюдался и стимулирующий эффект на рост дрожжей и метаболизм других микроорганизмов [741]. Согласно Дейвису и др. [171], Zr - наименее токсичный элемент из всех тяжелых металлов в отношении прорастания семян ячменя.

Гафний

По кристаллохимическим свойствам Hf близок к Zr, однако его распространенность в земной коре гораздо меньше. Концентрации Hf в горных породах обычно лежат в пределах 0,1-10,0 мг/кг (см. табл. 93).

Содержания Hf составляют 1,8-18,7 мг/кг в почвах Болгарии [558], 1,8-10,0 мг/кг в почвах Канады [409] и в среднем 5 мг/кг в стандартных почвах Великобритании [818]. По данным Ферра и др. [250], растения поглощают гафний при выращивании их на почвах, которые орошаются сточными водами с содержанием Hf в среднем около 3 мг/кг. Обычный уровень содержания гафния в растениях - от 0,01 до 0,4 мг/кг сухой массы [381]. В пищевых растениях содержание Hf составляет 0,6-1,1 мкг/кг влажной массы, однако не во всех случаях этот элемент был обнаружен [574].

Глава 10 ЭЛЕМЕНТЫ V ГРУППЫ

Введение

Микроэлементы V группы отличаются широким разнообразием геохимических свойств. Для них характерна изменчивость электрического заряда и валентного состояния. Металлоиды мышьяк и сурьма и металл висмут (подгруппа Va) обладают ярко выраженной халькофильностью. В биогеохимическом отношении мышьяк близок к фосфору, а сурьма - к висмуту.

Из элементов подгруппы Vб ванадий в меньшей степени проявляет основные свойства и может образовывать как катионные, так и анионные соединения. Два других элемента - ниобий и тантал - являются редкими металлами и обладают сходным поведением в биогеохимических процессах. Все металлы рассматриваемой группы обнаруживают сродство к кислороду.

Мышьяк

Почвы. Мышьяк характеризуется довольно однородным распределением в главных типах горных пород. Его концентрации, как правило, колеблются в пределах 0,5-2,5 мг/кг (табл. 106), и лишь в глинистых отложениях они относительно велики (13 мг/кг).

Мышьяк образует собственные минералы и входит в состав многих других. Из более чем 200 мышьяксодержащих минералов примерно 60% приходится на долю арсенатов; арсениты менее характерны для зоны гипергенеза. Этот элемент тесно связан с месторождениями многих металлов и поэтому известен как индикатор при поисковых геохимических работах.

Хотя минералы и соединения мышьяка легкорастворимы, интенсивность его миграции из-за активной сорбции глинистыми частицами, гидроксидами и органическим веществом невелика. По сравнению с изверженными породами глинистые отложения так же, как и верхние слои почв, характеризуются повышенными концентрациями мышьяка. Это, по-видимому, в какой-то мере отражает воздействие внешних источников его поступления, таких, как вулканические эксгаляции и техногенное загрязнение.

Таблица 106. Мышьяк, сурьма, висмут, ванадий, ниобий и тантал в главных типах горных пород (мг/кг)

Типы горных пород	As	Sb	Bi	V	Nb	Ta
Магматические породы						
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	0,5 - 1,0	0,1	0,001 - 0,02	40 - 100	1 - 15	0,02 - 1,0
Основные (базальты, габбро)	0,6 - 2,0	0,2 - 1,0	0,01 - 0,15	200 - 250	10 - 20	0,5-1,0
Средние (диориты, сиениты)	1,0 - 2,0	0,п	0,01 - 0,10	30 - 100	20 - 35	0,7 - 2,1
Кислые (граниты, гнейсы)	1,0 - 2,6	0,2	0,01 - 0,12	40 - 90	15 - 25	2,0 - 4,0
Кислые вулканические (риолиты, трахиты, дациты)	1,5 - 2,5	0,2	0,01 - 0,12	70	20 - 60	3
Осадочные породы						
Глинистые осадки	13	1,2 - 2,0	0,05 - 0,40	80 - 130	15 - 20	0,8 - 1,5
Сланцы	5 - 13	0,8 - 1,5	0,05 - 0,50	100 - 130	15 - 20	1 - 2
Песчаники	1,0 - 1,2	0,05	0,10 - 0,20	10 - 60	0,05	0,05
Известняки, доломиты	1,0 - 2,4	0,3	0,10 - 0,20	10 - 45	0,05	0,05

Примечание. Приведены наиболее часто встречающиеся в литературе значения (по данным многих источников).

Обычные состояния окисления мышьяка - это -3, 0, +3, +5, из которых As^0 и As^{3+} характерны для восстановительных условий. Комплексные анионы AsO_2^- , AsO_4^{3-} , $HAsO_4^{2-}$ и

H_2AsO_3^- являются наиболее распространенными подвижными формами мышьяка. По особенностям геохимического поведения арсенат AsO_4^{3-} близок к фосфатам и ванадатам. По данным Крицелиуса и др. [927], наиболее распространенная форма в условиях окружающей среды - это As^{5+} , присутствующий в виде H_2AsO_4^- ; As^{3+} в форме H_3AsO_3^0 доминирует только при низких значениях pH и Eh среды.

Поведение мышьяка в почвах в значительной мере зависит от степени его окисления. Тем не менее, установлено, что арсенат-ионы легко фиксируются такими компонентами почв, как глинистые частицы, фосфатные гели, гумус и кальций. Наибольшей активностью в удерживании мышьяка отличаются гидратированные оксиды железа и алюминия. Есть сообщение о том, что гидроксиды алюминия, связанные с внешней поверхностью слюдястых минералов, играют особенно важную роль в связывании мышьяка [329]. По данным Норриша [570], как для природного, так и для привнесенного в почву мышьяка характерна ярко выраженная связь с железом (главным образом с гётитом).

Имеется указание на то, что As, адсорбированный почвой, с трудом поддается десорбции, а прочность связывания этого элемента почвой с годами увеличивается [204]. Однако мышьяк, связанный с оксидами железа и алюминия, может высвободиться при гидролизе в результате снижения окислительно-восстановительного потенциала почв. Мало что известно о характере соединений мышьяка в почвах, но их образование очевидно, поскольку арсенаты ведут себя подобно фосфатам; для кислых почв, вероятно, наиболее характерны арсенаты железа и алюминия [570, 887]. Установлено, что темпы сорбции арсенита во многом контролируются содержанием оксидов железа и величиной Eh среды, а количество мышьяка, абсорбированного на поверхности оксидов, зависит от pH [930].

Некоторые штаммы бактерий ускоряют окисление арсенитов до арсенатов, а также участвуют в метилировании и алкилировании мышьяка. По данным ряда авторов [98, 359, 856], микробиота почв может оказывать огромное влияние на характер миграции, осаждения и улетаивания мышьяка. Его метилирование, осуществляемое определенными дрожжами в окисных условиях и метанообразующими бактериями в отсутствие кислорода, играет важную роль в выделении летучих форм мышьяка из почвы в атмосферу.

В последнее время большое внимание уделяется биотрансформации органических мышьяксодержащих пестицидов, поскольку их неорганические производные могут быть весьма токсичными. Фоновые уровни содержания мышьяка в верхнем горизонте почв, как правило, невелики, хотя и превышают в несколько раз его концентрации в горных породах. Так, содержание мышьяка в почвах США колеблется в широких пределах (<0,1-69 мг/кг) (табл. 107), а в незагрязненных почвах мира изменяется от <1 до 95 мг/кг (табл. 108). Среднее содержание As в почвах США и мира оценивается соответственно в 6,7 и 8,7 мг/кг. Среднее геометрическое мышьяка в поверхностных отложениях США составляет 5,8 мг/кг [707].

Наиболее низкие уровни содержания мышьяка характерны для песчаных почв, в частности для разновидностей, формирующихся на гранитах. Его максимальные концентрации, как правило, связаны с аллювиальными почвами и почвами, обогащенными органическим веществом. В результате глобального загрязнения окружающей среды этим элементом уровни его содержания в верхних горизонтах почв, вероятно, повышены, поэтому значения, сообщаемые как фоновые можно также рассматривать как данные о загрязнении почв.

Содержание мышьяка в некоторых загрязненных почвах уже достигает такого высокого значения, как 0,2% (табл. 109). Основные антропогенные источники As связаны с промышленной деятельностью (обработка металлов, химические заводы по переработке минералов серы и фосфора, сжигание угля, геотермальные электростанции) и с использованием мышьяксодержащих пестицидов, особенно в фруктовых садах⁸ 1.

Наиболее обширная информация по загрязнению почв мышьяком приведена для

⁸ Существенными источниками поступления мышьяка в окружающую среду являются также отходы горнообогатительных и металлургических предприятий, моющие средства и сжигание нефти. - *Прим. перев.*

территории Японии. Китагиси и Ямане [395], обобщив ряд исследований по поведению мышьяка в загрязненных почвах, показали, что почвы рисовых полей чаще всего аккумулируют значительные количества As. Это связано с их высокой сорбционной способностью, а также с поступлением этого элемента с поливными водами. Поведение мышьяка в почвах зависело от их окислительного состояния, что нашло отражение в особенностях вертикального распределения As. Так, в глеевых тяжелых почвах мышьяк накапливался только в верхнем горизонте и легко выщелачивался из подпахотных слоев, отличающихся высокой величиной окислительно-восстановительного потенциала. Обратная картина отмечалась для хорошо дренируемых легких почв (рис. 47). Вертикальное распределение мышьяка в профиле незагрязненных почв также могло сильно различаться.

Таблица 107. Содержание мышьяка, ванадия и ниобия в поверхностном слое почв США (мг/кг сухой массы) [706, 707]

Почвы	Мышьяк		Ванадий		Ниобий	
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосоли на песчаниках	<0,1 - 30,0	5,1	7 - 150	47	5 - 30	10
Легкие суглинистые почвы	0,4 - 31	7,3	20 - 150	77	5 - 30	12
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	1,9 - 16,0	6,6	20 - 300	102	5 - 20	12
Глинистые и суглинистые почвы	1,7 - 27,0	7,7	20 - 150	87	5 - 30	13
Аллювиальные почвы	2,1 - 22,0	8,2	30 - 150	79	5 - 20	10
Почвы на гранитах и гнейсах	0,7 - 15,0	3,6	50 - 200	100	5-30	13
Почвы на вулканических породах	2,1 - 11,0	5,9	30 - 300	136	5-30	14
Почвы на известняках и известковых породах	1,5 - 21,0	7,8	10 - 150	72	5 - 20	12
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	2,1 - 12,0	6,7	30 - 200	95	5 - 15	7
Светлые почвы пустынь	1,2 - 18,0	6,4	30 - 150	93	5 - 30	15
Пылеватые почвы прерий	2,0 - 12,0	5,6	50 - 150	87	5 - 15	7
Черноземы и темные почвы прерий	1,9 - 23,0	8,8	30 - 150	92	5 - 30	10
Органические легкие почвы	<0,1 - 48,0	5,0	<7 - 150	38	5 - 50	11
Лесные почвы	1,5 - 16,0	6,5	15 - 200	85	5 - 100	14
Разные типы почв	<1,0 - 93,2	7,0	0,7 - 98,0 [600]		5 - 70	13

Подвижность мышьяка в почве прямо пропорциональна уровню его поступления и обратно пропорциональна времени и содержанию железа и алюминия. Токсичность этого элемента определяется содержанием в почвах его растворимых форм. Поэтому арсенат натрия и триоксид мышьяка, использовавшиеся ранее как гербициды, являются наиболее токсичными его соединениями. Однако ростовая реакция растений может быть также связана с его общим содержанием в почвах (рис. 48). Фитотоксичность мышьяка сильно зависит от свойств почвенного покрова. Например, на тяжелых почвах при добавлении As в количестве 1000 мг/кг темпы роста растений снижались на 90%, а на легких почвах аналогичный эффект наблюдался при концентрации 100 мг/кг [887]. Максимально допустимое содержание мышьяка в почвах орошаемых рисовых полей оценивается в 15 мг/кг [395].

Таблица 108. Содержание мышьяка в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Канада	1,1 - 28,9	5,8	[243]
	Великобритания	5,1 - 6,8	-	[819]
	Япония	1,2 - 6,8	4,0	[395]
	Южная Корея	2,4 - 6,8	4,6	[395]
Суглинистые и глинистые почвы	Таиланд	-	2,4	[395]
	Канада	1,3 - 16,7	4,8	[243, 629]
Флювисоли	Таиланд	7,2 - 18,4	12,8	[395]
	Болгария	-	3,4	[612]
Почвы на основных породах	Великобритания	20 - 30	25	[786]
	Великобритания	5,0 - 8,2	-	[819]
Черноземы	Болгария	8,2 - 11,2	8,2	[612]
Гистосоли	Канада	1,8 - 66,5	13,6	[98, 243]
Лесные почвы	Норвегия	0,6 - 5,0	2,2	[442]
	Болгария	2,0 - 10,4	5,6	[612]
	Канада	<1 - 30	5,8	[98, 409, 480, 629]
	Великобритания	4 - 95	16,3	[786, 818]
Разные типы почв	Япония	0,4 - 70,0	11	[395]
	Норвегия	0,7 - 8,8	2,5	[754]
	Тайвань	-	7,9	[472]
	СССР ³	5 - 30	-	[656]

а Биогеохимическая провинция в Узбекистане.

Токсичность мышьяка в почвах может быть снижена разными способами в зависимости от характера источника загрязнения и свойств самих почв. Например, увеличение окислительного состояния почв ограничивает биодоступность As [395]. При содержаниях в почве растворимого мышьяка менее 10 мг/кг (в 0,05 N HCl) эффективно применение веществ, которые способствуют осаждению и связыванию этого элемента (например, сульфата железа, карбоната кальция) [303]. Внесение удобрений, главным образом фосфатных, также снижает биодоступность мышьяка. Однако имеющиеся по этому вопросу данные не позволяют сделать однозначного заключения, поскольку фосфаты могут замещать адсорбированный или связанный мышьяк из сорбционных комплексов, что увеличивает исходные количества его растворимых форм в почвах. Китагиси и Ямане [395] отметили смягчающее действие серы на токсичность мышьяка в почвах, но для объективной оценки этого явления необходимы дальнейшие исследования.

Таблица 109. Загрязнение поверхностного слоя почв мышьяком (мг/кг сухой массы)

Источник загрязнения	Содержание	Страна	Источник данных
Добыча руд цветных металлов	90-900	Великобритания	[144]
Металлообрабатывающая промышленность	33-2000	Канада	[480, 777]
	38-2470	Япония	[336], [767]
	69 ^a	Венгрия	[328]
	72-340 ^b	Норвегия	[447]
Химические заводы	10-380	США	[153, 538]
Применение мышьякосодежащих пестицидов	10-2000	Венгрия	[328]
	10-290	Канада	[90, 585]
	38-400	Япония	[303]
	31-625	США	[208, 279, 887]

^a Экстрагируемый ЭДТА. ^b Экстрагируемый HNO₃.

Растения. Мышьяк входит в состав многих растений, но его биохимическая роль практически не изучена. Имеющиеся данные о линейной зависимости между содержаниями мышьяка (как общего, так и растворимого) в растениях и почвах позволяют предполагать, что он поглощается растениями вместе с водой. В одних и тех же условиях некоторые растения, в частности лжетсуга тиссолистная (дугласия), обладают замечательной способностью более интенсивно поглощать мышьяк из почв. Такие растения успешно используются в качестве индикаторов рудной минерализации, связанной с определенными металлами [624, 851].

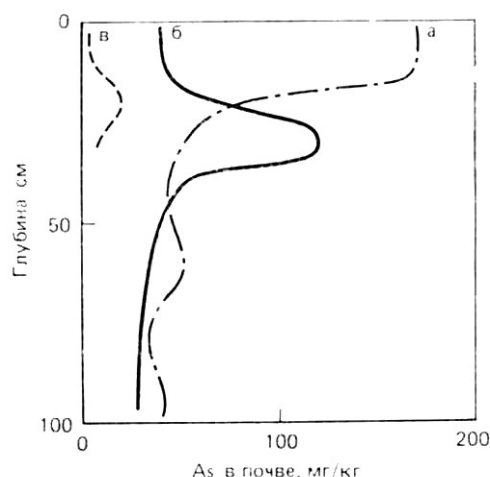


РИС. 47. Примеры вертикального распределения As в загрязненных почвах в районе добычи цветных металлов, Япония [395].

- а - тяжелая глеевая почва;
- б - легкая глеевая почва;
- в- незагрязненная затопляемая почва рисовых полей.

Торсби и Торнтон [783] приводят примеры быстрого усвоения мышьяка различными видами растений (рис. 49). По-видимому, мышьяк обладает способностью перемещаться в растениях, поскольку в зерне (в данном случае ячменя) также отмечалась его концентрация. Тем не менее, с увеличением содержания мышьяка в почве наиболее высокие его количества фиксировались во взрослых листьях и корнеплодах.

Концентрации мышьяка в растениях, произрастающих на незагрязненных почвах, изменяются в пределах 0,009-1,5 мг/кг сухой массы, причем более высокие значения характерны для зеленых листовых овощей, а низкие - для фруктов (табл. 110).

Относительно интенсивно этот элемент концентрируется в съедобных грибах.

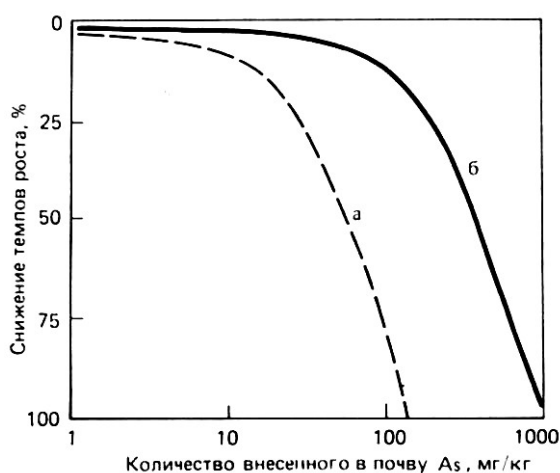


РИС. 48. Влияние внесенного в почву As на рост кукурузы [887].

- а - легкая почва с низким содержанием органического вещества и с преобладанием каолиновой глины;
- б - тяжелая почва с высоким содержанием органического вещества и с преобладанием вермикулитовой глины.

Некоторые виды растений устойчивы к высоким содержаниям мышьяка в тканях. Обычно токсическое воздействие проявляется у растений, растущих на отвалах рудников и на почвах, обработанных мышьяксодержащими пестицидами или осадком сточных вод. Об отравлении мышьяком свидетельствуют такие признаки, как увядание листьев, фиолетовая окраска (за счет увеличения количества антоцианина), обесцвечивание корнеплодов и клеточный плазмолиз. Однако наиболее распространенные симптомы интоксикации - это замедление темпов роста растений и снижение их урожайности. Так, Китагиси и Ямане [395] сообщили, что рис, выращиваемый на почвах фруктовых садов с содержанием As 77 мг/кг, почти не дал урожая в первый год. Спустя три года токсический эффект был отчасти устранен без какой-

либо специальной обработки почв, а применение серы способствовало резкому снижению фитотоксичности мышьяка.

Уоллас и др. [845] показали, что в фасоли кустовой, культивируемой в питательной среде, содержащей 10^{-4} М арсената, накапливалось As в листьях, стеблях и корнях до 4, 19 и 42 мг/кг соответственно, что вызывало у растения значительные повреждения. Кроме того, во всех его частях отмечалось уменьшение концентраций марганца, фосфора и кальция, а в корнях - концентрации К.

Гоф и др. [279], обобщив результаты современных исследований по фитотоксичности мышьяка, отметили, что его содержание в поврежденных листьях фруктовых деревьев изменялось от 2,1 до 8,2 мг/кг сухой массы. Предельный остаточный уровень мышьяка в растениях составлял 2 мг/кг сухой массы (см. табл. 25). Тем не менее, его критические уровни в растениях риса достигали экстремальных значений- 100 мг/кг сухой массы в надземной части и 1000 мг/кг сухой массы в корнях [395]. Дейвис и др. [171] оценили критическое содержание мышьяка для проростков ячменя в 20 мг/кг сухой массы.

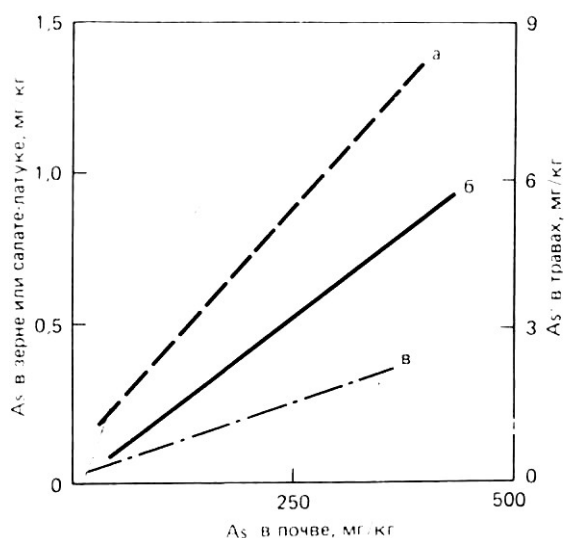


РИС. 49. Концентрация мышьяка в растениях в зависимости от его общего содержания в почве [7831].

- а - салат-латук;
- б - кормовые травы;
- в - зерно ячменя.

Таблица 110. Содержание мышьяка в пищевых и кормовых растениях. (мкг/кг) [381, 574, 705]

Растение	Исследованная ткань	На влажную массу	На сухую массу
Ячмень	Зерно		3 - 18 [447]
Овес	Зерно	-	10 [915]
Пшеница	Зерно	-	50 [915]; 3 - 10 [447]
Рис нешлифованный	Зерно	-	110 - 200 [395]
Кукуруза сахарная	Зерно	25	30 - 400; 30 [462]
Фасоль, луцильные сорта	Бобы	0,74 - <6,7	7 - 100
Капуста	Листья	1,2 - <16,0	20 - 50
Шпинат	Листья	-	200 - 1500
Салат-латук	Листья	<5,3	20 - 250
Морковь	Корнеплоды	4,8 - <13,0	40 - 80
Лук	Луковицы	4,5	50 - 200
Картофель	Клубни	-	30 - 200
Томат	Плоды	0,46	9 - 120
Яблоня	Плоды	<0,21	50 - 200
Апельсин	Плоды	1,4 - <5,2	11 - 50
Съедобный гриб	Вся масса	-	280 [414]
Клевер	Надземная часть		20 - 160 [915]
Трава	Надземная часть		280 - 330 [624]

Хотя в некоторых работах и сообщается о стимулирующем эффекте мышьяка на активность почвенных микроорганизмов, этот элемент известен как ингибитор обмена веществ, поэтому при высоких уровнях его биодоступных количеств следует ожидать снижения урожайности у растений. При хорошей обеспеченности растений фосфором мышьяк, по-видимому, для них менее токсичен.

В зависимости от места опробования и источника загрязнения растения могут накапливать экстремально высокие количества мышьяка: свыше 6000 мг/кг сухой массы и свыше 8000 мг/кг в пересчете на золу (табл. 111). Хотя отравления животных мышьяком через зараженные им овощи и кормовые растения маловероятно, в отдельных случаях неблагоприятные эффекты все же не могут быть предотвращены.

Таблица 111. Избыточные уровни содержания мышьяка в растениях, выросших на загрязненных участках (мг/кг сухой массы)

Место опробования или источник загрязнения	Растение, исследованная ткань	Среднее или пределы колебаний	Страна	Источник данных
Горнорудный район	Дугласия, стебель	140-8200а	Канада	[851]
	Трава, надземная часть	460-6640	Великобритания	[624]
	Трава	0,5-62,0	Канада	[777]
Металлообрабатывающая промышленность	Лиственное дерево, мытые листья	27-2740	Канада	[480]
	Рис, листья	7-18	Япония	[395]
	Сено	0,3-2,6	Норвегия	[441]
Производство батарей	Лиственное дерево, мытые листья	16-387	Канада	[480]
Поле, орошаемое стоками или удобряемое осадком сточных вод	Рис нешлифованный	1,2 (максимальное)	Япония	[336]
Применение мышьякосодежащих пестицидов	Рапс, корнеплоды	1,08	Канада	[138]
	Картофель, клубней	1,10	Канада	[138]
	Морковь, корнеплоды	0,26	Канада	[138]

а На массу золы.

Сурьма

Почвы. Среднее содержание сурьмы в земной коре невелико (не превышает 1 мг/кг) (см. табл. 106). Исключение составляют глины, в которых концентрация Sb достигает 2 мг/кг. В геохимическом отношении сурьма имеет черты сходства с мышьяком и в меньшей степени - с висмутом. В природных условиях сурьма обычно имеет валентность +3, реже +5. Для нее характерно амфотерное поведение.

Поведение сурьмы в процессе выветривания изучено недостаточно. Тем не менее характер распределения в водах, концентрации в углях и связь с гидроксидами железа указывают на относительно высокую ее подвижность в окружающей среде. В верхних слоях почв содержание сурьмы колеблется от 0,05 до 4,0 мг/кг (табл. 112), т. е. сравнимо с уровнями в горных породах. По данным Ведеполья [855], среднее содержание сурьмы в почвах составляет 1 мг/кг, а общее среднее, рассчитанное на основе данных табл. 112, равно 0,9 мг/кг.

Как и мышьяк, сурьма может быть связана с месторождениями цветных металлов, а в промышленных районах она, вероятно, является загрязняющим окружающую среду веществом⁹. Например, в почвах вблизи завода по выплавке меди отмечены высокие

⁹ Сурьма поступает в окружающую среду с выбросами предприятий цветной и черной металлургии, при производстве цемента, кирпича, а также при сжигании угля. - *Прим. перев.*

содержания этого элемента, достигающие 200 мг/кг [153]. Имеются данные о повышенных ее концентрациях в воздухе около различных плавильных заводов и в городских районах [210]. Характер изменения концентраций сурьмы в верхнем слое почв Норвегии ясно свидетельствует о техногенном загрязнении, связанном с влиянием дальнего атмосферного переноса.

Растения. Сурьма не считается жизненно необходимым металлом, но известно, что ее растворимые формы активно извлекаются растениями из почв. Так, по данным Шаклетта и др. [710], содержание сурьмы в тканях деревьев и кустарников, произрастающих в районах рудной минерализации, составляет 7-50 мг/кг сухой массы, при этом ее среднее содержание в наземных растениях оценивается в 0,06 мг/кг сухой массы [94]. В съедобных растениях концентрация сурьмы колеблется в пределах 0,02-4,30 мкг/кг влажной массы, причем более высокие уровни характерны для капусты, а самые низкие - для яблок [574]. По данным Лаула и др. [462], содержание сурьмы в зерне кукурузы и клубнях картофеля не превышало 2 мкг/кг сухой массы, а в травах достигало 29 мкг/кг. Получены данные, согласно которым концентрации этого элемента в корневой системе ячменя и льна равны 122 и 167 мкг/кг сухой массы соответственно, что значительно выше содержаний в листьях, где они составляют 10 и 27 мкг/кг сухой массы [588]. В корневой системе некоторых растений, произрастающих на торфяных почвах, содержания Sb в несколько раз ниже, тогда как в листьях они были близки к приведенным выше. Данные о фитотоксичности сурьмы отсутствуют; тем не менее, в растениях на почвах, загрязненных промышленными выбросами или в результате применения осадка сточных вод, содержания Sb могут быть очень высокими.

Таблица 112. Содержание сурьмы в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Канада	0,05-1,33	0,19	[244]
	Великобритания	0,34-0,44	-	[819]
Суглинистые и глинистые почвы	Канада	0,05-2,00	0,76	[244, 409, 629]
	Великобритания	0,29-0,62	-	[819]
Почвы на основных породах	Болгария	-	0,82	[558]
Флювисоли	Болгария	-	0,99	[558]
Черноземы	Канада	0,08-0,61	0,28	[244]
Гистосоли	Болгария	1,25-2,32	1,77	[558]
Лесные почвы	Нигерия	1-2а	-	[855]
	Канада	0,29-4,00	1,67	[132, 409, 629]
	Великобритания	0,56-1,30	0,81	[818, 819]
Разные типы почв	Норвегия	0,17-2,20	0,61	[754]
	США	0,25-0,60	-	[462]

^a Возможно влияние Pb-Zn-минерализации.

Висмут

Висмут считается редким металлом. Его максимальные концентрации в глинах не превышают 0,5 мг/кг (см. табл. 106), а в углях и графитовых сланцах они достигают 5 мг/кг. Висмут является халькофильным элементом, но при выветривании он способен окисляться с образованием очень устойчивых карбонизированных соединений (например, $\text{Bi}_2\text{O}_2\text{CO}_3$). Именно поэтому в большинстве случаев его содержания в поверхностном слое почв отражают содержания в материнских породах.

Данных о содержании висмута в почвах немного. Так, в пахотных почвах Шотландии, развитых на разнообразных горных породах, его средние концентрации оцениваются в 0,25 мг/кг (пределы колебаний 0,13-0,42) [819]. В садовых почвах Канады уровни содержания висмута колеблются от 1,33 до 1,52 мг/кг [132]. По данным Боуэна [94], среднее содержание

висмута в почвах составляет приблизительно 0,2 мг/кг. В ферралитных карбонатных почвах Мадагаскара его концентрации достигают 10 мг/кг, что, по-видимому, связано с повышенным содержанием оксидов железа и органического вещества.

Распределение висмута в растениях изучено слабо. Так, по данным Шаклетта и др. [710], висмут был обнаружен примерно в 15% образцов деревьев из района Скалистых гор, а его содержание в золе растений изменялось в пределах 1 -15 мг/кг. По оценкам Боуэна [94], среднее содержание висмута в наземных растениях не превышает 0,02 мг/кг сухой массы, а в съедобных частях растений составляет 0,06 мг/кг сухой массы. Было показано, что концентрации висмута в *Lycopodium sp.*¹⁰ изменялись от <1 до 11 мг/кг сухой массы, причем значимые результаты были обнаружены в 60% проб [216]. Повышенные содержания висмута в почвах и растениях, произрастающих в районах загрязнения, вероятно, обусловлены его высокими концентрациями в некоторых углях и осадках сточных вод.

Ванадий

Почвы. Из данных табл. 106 следует, что, несмотря на широкие вариации содержаний ванадия в главных типах пород, этот металл концентрируется преимущественно в основных породах и сланцах (в пределах 100-250 мг/кг). Геохимические свойства ванадия во многом зависят от степени его окисления (+ 2, +3, +4, +5) и кислотности среды. Как известно, этот элемент образует различные комплексы с катионными и анионными оксидами и гидроксидами [256], что обуславливает разнообразное его поведение. Обычно V не образует собственных минералов, но иногда замещает в кристаллических структурах другие металлы (Fe, Ti, Al).

Подвижность ванадия при выветривании горных пород зависит от характера первичных минералов. В конечном итоге он либо находится в остаточных пороодообразующих минералах, либо адсорбируется или вводится в минеральные структуры глин и оксидов железа. Норриш [570] указал также на высокую степень связи ванадия с марганцем и с содержанием калия в почвах. Известна склонность ванадия ассоциироваться с органическим веществом, поэтому в органических сланцах и биолитах его содержание обычно повышено. Особенно часто высокие концентрации ванадия отмечаются в некоторых углях и сырой нефти. Ведеполь [855], придерживаясь предположения Бертранда, объяснил это явление тем, что в предшествующие геологические периоды, по-видимому, существовали растения с более высоким, чем в настоящее время, содержанием ванадия. Йен [894] считает, что высокое содержание этого элемента в органогенных отложениях обусловлено сорбцией V^{3+} липидами и холинами - основными соединениями, участвующими в образовании порфиринов.

Поведение ванадия в почвах изучено недостаточно. Норриш [570] сообщил, что значительное количество ванадия в почвах связано с оксидами железа, причем в этой форме он наиболее подвижен и поэтому доступен для растений. Берроу и др. [71] отметили, что в определенных горизонтах подзолистых почв формы ванадия, связанные с глинистыми минералами и органическими кислотами, играют более важную роль, нежели формы, адсорбированные оксидами железа. По-видимому, ванадил-ка-тион VO^{2+} - важная форма ванадия во многих почвах, образующаяся при восстановлении метаванадат-иона VO_3^- . По данным ряда авторов [272, 81], большая часть почвенного ванадия, главным образом ванадил-катион, может образовывать комплексы с гуминовыми кислотами. Известно, что анионные формы ванадия (VO_4^{3-} , VO_3^-) отличаются мобильностью в почвах и относительно более высокой токсичностью для микробиоты почв.

Верхние горизонты некоторых подзолистых почв в результате интенсивного выщелачивания обеднены ванадием по сравнению с нижележащими слоями [71]. В целом распределение этого элемента в почвенном профиле довольно однородно, а существующие вариации обусловлены составом материнских пород. Как правило, самые высокие концентрации ванадия (150- 460 мг/кг) характерны для почв, развитых на основных породах, а

¹⁰ Плаун - род вечнозеленых трав семейства плауновых. Отличительная особенность представителей этого рода - способность извлекать из лесной подстилки и торфянистой почвы вещества, труднодоступные для других растений. - *Прим. перев.*

самые низкие (5-22 мг/кг) - для торфянистых почв (табл. 107 и 113). Суглинистые и песчанистые почвы, как и ферралитные, также содержат повышенное количество ванадия, превосходящее его концентрацию в материнских породах

Среднее мировое содержание ванадия в почвах оценивается в 90 мг/кг, а в почвах США - в 84 мг/кг (табл. 107 и 113). По некоторым данным среднее (геометрическое) содержание ванадия в почвах США составляет 58 мг/кг [706]. Каннон и др. [119] оценивают среднее содержание этого элемента в почвах примерно в 100 мг/кг. По данным Кипинга и др. [952], содержание ванадия в карбонатных почвах Китая изменяется от 21 до 500 мг/кг (среднее - 220 мг/кг).

Таблица 113. Содержание ванадия в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Великобритания	58-91		[819]
	Мадагаскар	-	75	[557a]
	Новая Зеландия ²	160-220	-	[861]
	Польша	10-27	-	[382]
	СССР	10-62	-	[180, 493]
Лёссовые и пылеватые почвы	Новая Зеландия*	■-	185	[861]
	Польша	27-110	-	[382]
	СССР	-'	57	[493]
	Чад	15-50	-	[39]
Суглинистые и глинистые почвы	Мадагаскар	-	95	[557a]
	Новая Зеландия ³	150-330	-	[861]
	СССР	34-210	-	[180, 493, 631, 714]
Почвы на основных породах	Великобритания	340-460	-	[819]
	Мадагаскар	48-180	103	[557a]
Флювисоли	СССР	-	18	[493]
Глейсоли	Чад	20-100	-	[39]
	СССР	-	118	[631]
Рендзины	Ирландия	38-85	-	[236]
	Ирландия	25-55	-	[236]
Каштановые и бурые почвы	Мадагаскар	-	125	[557a]
	СССР	-	56	[714]
	Чад	20-250	-	[39]
Ферральсоли	Мадагаскар	28-530	137	[557a]
	СССР	42-360	-	[180]
Солончаки и солонцы	Чад	55-260	-	[39]
	СССР	78-99	88	[351]
Черноземы	СССР	37-125	-	[4, 180, 351, 714]
	СССР	85-380	190	[631, 714]
Луговые почвы	Дания	6,3-10,0	8,1	[1]
	Швеция	19-22	-	[814]
	СССР	-	5	[493]
Гистосоли и другие органические почвы	СССР	-	5	[493]
	СССР	-	5	[493]
Лесные почвы	Китай	-	92	[225]
	СССР	-	145	[4, 631, 714]
Разные типы почв	Великобритания	15-200	-	[34, 818]
	Мадагаскар	19-320	75	[557a]
	СССР	50-87	69	[283]

а Почвы, образовавшиеся на базальтах и андезитах.

Несмотря на ограниченность данных о техногенном загрязнении почв ванадием, безусловным является тот факт, что промышленная переработка некоторых видов полезных ископаемых (руд, сырья по производству цемента и фосфатных удобрений), а также сжигание угля и нефти может приводить к его накоплению в почвах. Наиболее серьезным источником

загрязнения ванадием является сжигание мазута. Тайлер [814] сообщил, что в лесной подстилке вблизи густонаселенных территорий концентрация этого элемента достигала 100 мг/кг, а по данным Павлака [605], в почвах в районе завода по рафинированию сырой нефти его содержание составляло 110 мг/кг. Джакс [347] рассчитал, что осаждение ванадия из воздуха в окрестностях Стокгольма достигает 20 мг/(м²-год).

Растения. В настоящее время не ясно, является ли ванадий жизненно необходимым элементом для высших растений. В то же время его незаменимость для зеленых водорослей несомненна, и он известен как стимулятор процесса фотосинтеза в этих организмах. Есть основания полагать, что ванадий является специфическим катализатором в процессах фиксации молекулярного азота, в частности клубеньковыми бактериями рода *Rhizobium*, а в качестве переносчика N₂ он может частично замещать в этой функции молибден. Добрицкая [180] приводит данные о высоком содержании ванадия в клубеньках некоторых бобовых растений (3-12 мг/кг сухой массы), что позволяет предполагать связь этого элемента с биофиксацией молекулярного азота. Тем не менее случаев дефицита ванадия у высших растений отмечено не было, а Уэлч и Кэри [860] считают, что если ванадий и необходим для растений, то в количестве не более 2 мкг/кг сухой массы.

Растворимый ванадий легко поглощается корневой системой растений, а некоторые их виды обладают способностью активно концентрировать этот металл. Петрунина [613], обобщив материалы по этому вопросу, показала, что в некоторых бриофитах и низших грибах из районов рудной минерализации содержание V достигало 180 мг/кг сухой массы. Известны также другие виды растений, концентрирующие этот элемент в своих тканях [119].

Уэлч [859], изучавший поглощение ванадия корнями растений из растворов, содержащих его меченые атомы, установил, что V пассивно абсорбировался корнями ячменя. Интенсивность поглощения была прямо пропорциональна концентрации металла в растворе и сильно зависела от pH среды (рис. 50). Эти результаты показывают, что формы V⁰²⁺, характерные для кислой среды, более интенсивно поглощаются корневой системой, нежели VO₃⁻ и HV⁰⁴²⁻, преобладающие в нейтральных и щелочных растворах. Однако как катионные, так и анионные формы ванадия способны образовывать хелаты, что существенно увеличивает возможность поглощения V из почв растениями, но какой-либо значимой корреляции между формами ванадия в растениях и почвах не обнаружено [600]. Моррелл и др. [948], обобщив некоторые данные о биохимии ванадия в высших растениях, указали на процессы биотрансформации V из ванадата VO₃⁻ в ванадил V⁰²⁺ при поглощении их растениями. Восстановление ванадия в растениях имеет большое значение, поскольку V⁵⁺ является потенциальным ингибитором некоторых ферментов, которые остаются безучастными к восстановленным формам V⁴⁺. Таким образом, ванадий в растительных тканях существует, по крайней мере частично, в восстановленной четырехвалентной форме.

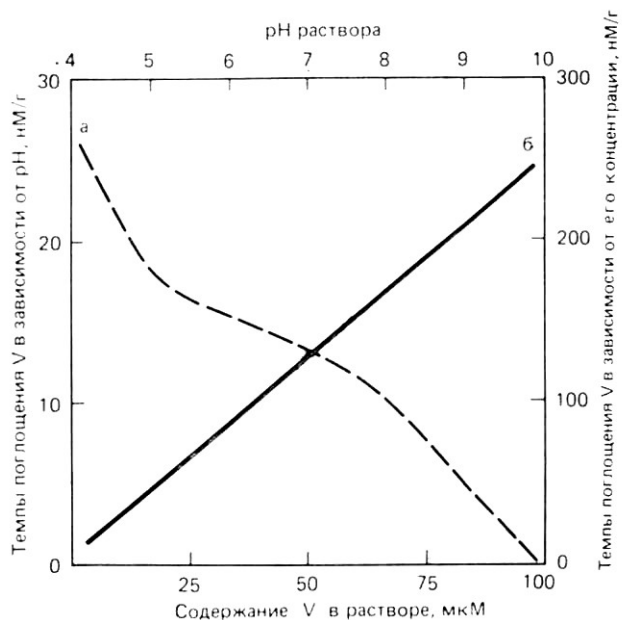


РИС. 50. Влияние pH на темпы поглощения ванадия корнями ячменя из 0,5-мкМ раствора NH₄VO₃ (а) и концентрации его в растворе на содержание в корнях ячменя (б) [858].

По данным Добрицкой [180], средняя концентрация ванадия в высших растениях составляет 1,0 мг/кг сухой массы, а по данным Шаклетта и др. [710], содержание V в золе большинства овощей изменяется в пределах <5-50 мг/кг. Другие авторы приводят сильно различающиеся между собой данные о содержании этого элемента в большинстве растений (табл. 114).

Отмеченные различия в содержаниях ванадия могут быть связаны как с аналитическими трудностями, так и с влиянием загрязнения. Шаклетт и др. [710] приводят следующие концентрации этого металла в некоторых съедобных растениях (мкг/кг влажной массы): салат-латук - 1080, яблоки - 330, картофель - 1490, морковь 990, свекла - 880, горох - 460. Эти значения заметно выше приводимых в табл. 114 и, вероятно, отражают влияние техногенного загрязнения.

Таблица 114. Содержание ванадия в пищевых и кормовых растениях (мкг/кг)

Растение	Исследованная ткань	На влажную массу (1)	На сухую массу (2)	На массу золы (2)
Пшеница	Зерно	-	7-10(3)	-
Овес	Зерно	-	60(3)	-
Фасоль	Бобы	3,4	-	-
Капуста	Листья	8	-	-
Салат-латук	Листья	5,3	280	2800
Морковь	Корнеплоды	8,8	-	-
Картофель	Клубни	-	6,4	-
Огурец	Плоды	5,8	56	380
Томат	Плоды	-	0,5	41
Яблоня	Плоды	0,01-0,10	8,6	334
Земляника	Плоды	-	-	660
Фасоль	Надземная часть	140	760	5600(4)
Клевер, преимущественно луговой	Надземная часть	-	2700, 380(9)	27000(5)
Трава	Побеги	160-230(6)	180-420(9)	-
	Побеги	100-2600(7)	-	-
	Побеги	<1-9800(8)	-	-

Примечание. Использованы следующие литературные источники: (1) - [574], (2) - [750], (3) - [860], (4) - [855], (5) - [283], (6) - [235], (7) - [119], (8) - [600], (9) - [385].

Бриофиты, по-видимому, наиболее чувствительны к воздействию атмосферных источников ванадия. Боуэн [94] оценивает среднее содержание этого металла в бриофитах в 11 мг/кг сухой массы. В лишайнике испанском (цветущее растение) содержания V изменялись в пределах 50-180 мг/кг золы, причем-наиболее высокие значения фиксировались в зонах влияния нефтеперерабатывающего завода [119]. По данным Гофа и Северсона [278], в полыни трехзубчатой вблизи завода по производству фосфорных удобрений концентрация ванадия достигала 700 мг/кг золы. В клевере и траве, растущих в окрестностях нефтеперерабатывающего завода, его содержания составляли соответственно 13 и 8 мг/кг сухой массы [605]. Фолксон [239] во мхах вблизи торфосжигающей станции обнаружил концентрации этого металла в пределах 6-8 мг/кг сухой массы, а вблизи отвалов золы они изменялись от 14 до 26 мг/кг сухой массы.

Гоф и Северсон [278] обобщили материалы по фитотоксичности ванадия и отметили отсутствие данных о его токсичности в естественных условиях. Однако в эксперименте при концентрациях 0,5 мг/кг в питательном растворе и 140 мг/кг в почвенном растворе ванадий был токсичным для растений. Фитотоксическое действие (хлороз, ослабление темпов роста) может отмечаться у некоторых растений при содержании V в тканях около 2 мг/кг сухой массы [171]. По данным Уолласа и др. [841], концентрации ванадия в листьях, стебле и корнях фасоли, выращиваемой в питательном растворе, достигали 13, 8 и 880 мг/кг сухой массы соответственно, что приводило к замедлению роста, но не вызывало хлороза.

Ниобий

В табл. 106 приведены данные о содержании ниобия в разных типах горных пород; они показывают, что повышенные его концентрации характерны для магматических пород среднего и кислого состава (15-60 мг/кг), а также для глин (15- 20 мг/кг).

В геохимическом отношении ниобий во многом похож на тантал. Установлена также его связь с железом, титаном и цирконием. Имеются данные о концентрации ниобия в марганцевых конкрециях [855].

Наиболее стабильное состояние окисления ниобия в условиях земной коры +5. Многие его соединения слабо растворимы как в кислой, так и в щелочной среде. Однако в присутствии органических комплексообразующих агентов его подвижность возрастает. Поведение ниобия в процессе выветривания горных пород во многом определяется характером первичных минералов. В частности, он может высвобождаться (например, из биотита, амфиболита) или оставаться в более устойчивых минералах (например, сфене, цирконе). Имеются многочисленные данные о накоплении ниобия в некоторых элювиальных отложениях.

Данных о распределении ниобия в почвах немного. Расчет геометрического среднего (12 мг/кг) для образцов из поверхностного слоя почв США не выявил существенных вариаций в его содержаниях между различными типами почв (см. табл. 107).

Среднее содержание ниобия в стандартных образцах почв оценивается в 24 мг/кг [818], тогда как его содержания в пахотных почвах, образовавшихся на различных горных породах, изменяются в пределах 31-300 мг/кг [819], причем наиболее высокие значения характерны для почв на трахитах, обогащенных этим металлом. По данным Ведеполя [855], в латеритных почвах Западной Африки содержание Nb составляет 24 мг/кг.

Имеются данные об относительной подвижности ниобия в условиях гумидного климата, вследствие чего он может быть доступен для растений. В то же время из более чем 1000 образцов различных видов растений, взятых в разных районах США, только в одном был обнаружен этот элемент (30 мг/кг золы) [710]. Некоторые мхи и лишайники могут накапливать ниобий в количестве 0,02-0,45 мг/кг сухой массы и 15-20 мг/кг золы [94, 710]. Установлено, что типичное содержание ниобия в растениях составляет около 1 мг/кг сухой массы [800]. Однако в природе известны растения, которые могут активно извлекать ниобий из почв, обогащенных этим металлом. Например, в некоторых видах растений (главным образом *Rubus arcticus* L.¹¹) в районе ниобиевого оруденения в Коми АССР его содержание достигало, 10 мг/кг сухой массы, что позволило использовать их как геохимические индикаторы.

Тантал

В геохимическом отношении тантал близок к ниобию, поэтому его распределение в горных породах аналогично наблюдаемому для ниобия. Максимальные концентрации тантала характерны для кислых магматических пород (2-4 мг/кг) и глинистых отложений (1-2 мг/кг). Предполагают, что в процессах выветривания Та менее подвижен, нежели Nb, что обусловлено его плохой растворимостью и слабой устойчивостью органических комплексов. Таким образом, в зависимости от условий среды величина отношения Nb/Та может быть различной.

Данных о распределении тантала в почвах немного. Так, его содержания в разных типах почв Болгарии изменялись от 0,42 до 3,87 мг/кг (среднее 0,65 мг/кг) [558], в почвах США -от 1,1 до 2,7 мг/кг [462], а в садовых почвах Канады - от 0,17 до 0,22 мг/кг [132]. По данным Оукса и др. [574], концентрации тантала в съедобных растениях колебались в пределах 0,013-0,48 мкг/мг влажной массы, в то время как, по оценке Боуэна [94], в съедобных частях овощных культур его содержание не . превышало 1 мкг/кг сухой массы. По данным Лаула и др. [462], содержания тантала в растениях изменялись от <1 до <6 мкг/кг сухой массы.

11 Княженика (поленика, мамура) - многолетнее травянистое растение из семейства розоцветных; считается лучшей дикорастущей ягодой Севера.- *Прим. перев.*

Глава 11 ЭЛЕМЕНТЫ VI ГРУППЫ

Введение

Геохимическое и биохимическое поведение микроэлементов данной группы достаточно сложно и разнообразно. Селен и теллур в геохимическом отношении близки к сере. Полоний, также принадлежащий к подгруппе VIa, является природным изотопом U-Ra-радиоактивного ряда.

Микроэлементы подгруппы VIb - хром, молибден, вольфрам - обладают ярко выраженными литофильными свойствами и характеризуются разнообразием состояний окисления, но в своих соединениях с кислородом они, как правило, шестивалентны. По геохимическому поведению молибден и вольфрам очень близки, а в биохимических процессах наблюдается замещение молибдена вольфрамом.

Селен

Почвы. Селен обнаружен практически во всех материалах земной коры. Его содержание в магматических породах редко превышает 0,05 мг/кг. В осадочных породах он связан с глинистой фракцией, и поэтому наименьшие его концентрации отмечаются в песчаниках и известняках (табл. 115).

Таблица 115. Селен, теллур, хром, молибден и вольфрам в главных типах горных пород (мг/кг)

Типы горных пород	Se	Te	Cr	Mo	W
Магматические породы					
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	0,02-0,05	0,001	1600-3400	0,2-0,3	0,10-0,77
Основные (базальты, габбро)	0,01-0,05	0,001	170-200	1,0-1,5	0,36-1,10
Средние (диориты, сиениты)	0,02-0,05	0,001	15-50	0,6-1,0	1,0-1,9
Кислые (граниты, гнейсы)	0,01-0,05	0,005	4-25	1-2	1,3-2,4
Кислые вулканические (рнолиты, трахиты, дациты)	0,02-0,05	-	4-16		2
Осадочные породы					
Глинистые осадки	0,4-0,6	-	80-120	2,0-2,6	1,8-2,0-
Сланцы	0,6	<0,01	60-100	0,7-2,6	1,8-2,0
Песчаники	0,05-0,08	-	20-40	0,2-0,8	1-2
Известняки, доломиты	0,03-0,10		5-16	0,16-0,40	0,4-0,6

Примечание. Приведены наиболее часто встречающиеся в литературе значения (по данным многих источников).

Значительно выше содержание селена в самородной сере и сульфидных минералах, где его концентрация может достигать 200 мг/кг; тем не менее, в сернистых отложениях осадочного происхождения его содержание обычно ниже 1 мг/кг. При химическом выветривании горных пород селен легко окисляется, при этом степень его окисления, как и растворимость, зависит от окислительно-восстановительных условий и pH среды. Существенную роль в геохимическом цикле селена играют процессы биологического метилирования, в результате которых образуются его летучие формы. Селенит-ионы, образующиеся при окислительных процессах, достаточно стабильны и могут мигрировать до тех пор, пока не будут адсорбированы минеральными или органическими частицами. Именно поэтому в некоторых углях и глинистых отложениях содержание Se повышено. По-видимому, селениты - преобладающие формы этого элемента, которые адсорбируются глинистыми минералами, особенно монтмориллонитом и оксидами железа [246]. Адсорбция SeO_3^{2-} гётитом во многом

зависит от pH среды [93].

Исходя из геохимических свойств селена, можно предсказать его поведение в почвах. На рис. 51 в обобщенном виде приведены возможные формы нахождения этого элемента в почвах.

Известны многочисленные обзоры о поведении селена в почвах, в которых особо отмечается, что оно является сложным [454, 13, 551]. Основные положения обзоров могут быть сведены к следующему:

1. В кислых глеевых почвах и в почвах с высоким содержанием органического вещества преобладают селениды и сульфиды селена, которые малоподвижны и поэтому труднодоступны для растений.
2. В хорошо дренируемых минеральных почвах, pH которых близок к нейтральному, доминируют исключительно селениты, при этом селениты щелочных металлов растворимы, а селениты железа нерастворимы. Кроме того, селениты активно фиксируются гидроксидами и оксидами железа и поэтому труднодоступны для растений.
3. В щелочных и хорошо аэрируемых почвах, вероятно, имеют место селенаты. Они легко растворимы, слабо фиксируются оксидами железа и достаточно подвижны, что делает их доступными для растений.

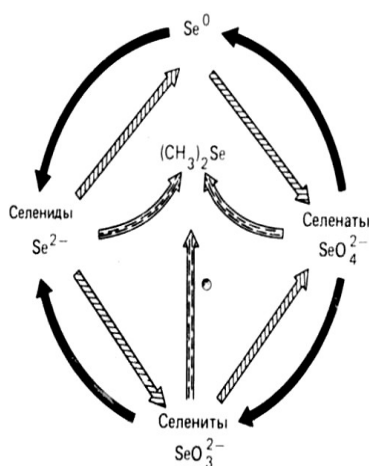
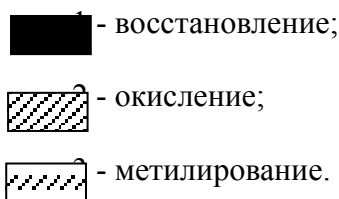


РИС. 51. Формы нахождения и трансформация соединений селена в почвах.



Некоторые комплексные анионы селена, как и органические хелаты, заметно влияют на его поведение в почве. Это хорошо иллюстрируется графиками вертикального распределения селена в почвенном профиле (рис. 52).

В ряде стран изучению распределения селена в почвах уделяется большое внимание, особенно там, где выявлена его роль в заболеваниях сельскохозяйственных животных и человека. Среднее содержание селена в поверхностном слое почв земного шара составляет 0,40 мг/кг (табл. 116 и 117). Повышенные содержания этого металла отмечаются в некоторых ферралосолях, органических и других почвах, развитых на обогащенных селеном материнских породах (табл. 118). Увеличение количества общего и водорастворимого селена, вероятно, характерно также для вторично засоленных почв [729]. Наибольший интерес представляет выявление повышенных концентраций водорастворимых форм селена, увеличивающих его биодоступность, а следовательно, и прямую опасность для сельскохозяйственных животных и человека. Некоторые заболевания людей (болезнь Кешана - кардиомиопатия и болезнь Кашина - Бека - изменения трубчатых костей) изучались в связи с недостаточностью Se в почвах. Так, в эндемичных районах Китая содержания водорастворимого селена в почвах изменялись от 0,0002 до 0,002 мг/кг, тогда как в соседних неэндемичных районах - от 0,001 до 0,011 мг/кг [964]. Растворимость селена в большинстве почв относительно невелика, поэтому его содержания в пищевых и кормовых растениях многих сельскохозяйственных районов

невысоки. Однако на богатых селеном почвах, на плохо дренируемых или известковистых почвах, почвах аридных зон, а также на почвах, интенсивно мелиорированных сточными водами или летучей золой, он может поглощаться растениями в больших количествах, достаточных, чтобы быть токсичными для пастбищных животных.

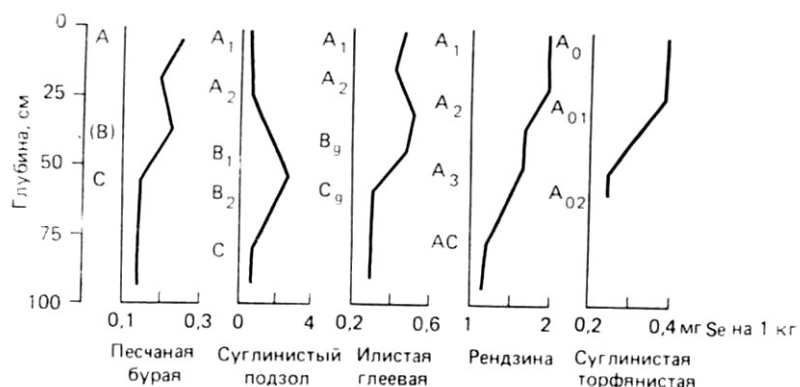


РИС. 52. Распределение Se в профиле некоторых почв Новой Зеландии.
(Буквами обозначены генетические горизонты почв.) [862].

Таблица 116. Содержание селена в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчанистые почвы	Великобритания	0,15-0,24		[819]
	Канада	0,10-1,32	0,27	[244, 294]
	Польша	0,06-0,38	0,14	[618a]
	СССР	0,05-0,32	0,18	[358]
Лёссовые и пылеватые почвы	Польша	0,17-0,34	0,23	[618a]
	Канада	0,13-1,67	0,43	[244, 294]
Суглинистые и глинистые почвы	Польша	0,18-0,60	0,30	[618a]
	Великобритания	0,02-0,36	0,20	[819]
Почвы на основных породах	Египет	0,15-0,85	0,45a	[212]
	Польша	0,12-0,34	0,22	[618a]
Флювисоли	Польша	0,24-0,54	0,44	[618a]
Рендзины	Индия	-	0,55	[729]
Ферральсоли	Польша	0,14-0,24	0,17	[618a]
	СССР	0,32-0,37	0,34	[358]
Черноземы	Канада	0,10-0,75	0,34	[244]
	Финляндия	0,08-0,18	0,13a	[408]
Гистосоли и другие органические почвы	СССР	-	0,34	[358]
	Канада	0,41-2,09	0,94	[468]
	Канада	0,03-2,00	0,30a	[521]
	Великобритания	-	0,21	[818]
	Финляндия	0,005-1,240	-	[734]
	Ирландия	0,02-0,07	0,05	[408]
	Ирландия	-	1,27	[454]
	Индия	0,14-0,68	0,39a	[729]
	Новая Зеландия	-	0,6	[862]
	Норвегия	0,15-2,32	0,78	[442, 754]
Швеция	0,17-0,98	0,39	[473]	

аДля почвенного профиля в целом.

Полагают, что водорастворимые соединения селена наиболее доступны для растений. Имеются данные [190], свидетельствующие о тесной связи между содержанием селена в растениях и содержанием селенат-иона в почвенном растворе. Однако и другие формы этого элемента могут быть растворимы в почвах, поэтому Элсоккери [212] делает вывод, что в среднем около 45% всего селена почв может быть доступно для растений, причем эти формы

могут экстрагироваться раствором K_2SO_4 или NH_4OH . Обнаружена неплохая корреляция между поглощением селена люцерной и количеством его форм, извлекаемых из почв раствором ДТПА с углекислым аммонием [745].

Таблица 117. Содержание селена и хрома в поверхностном слое почв США (мг/кг сухой массы) [706, 707]

Почвы	Селен		Хром	
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосоли на песчаниках	0,005-3,5	0,5[454]	3-200	40
Легкие суглинистые почвы	0,02-1,20	0,33[454]	10-100	55
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	0,02-0,70	0,26[454]	10-100	55
Глинистые и глинисто-суглинистые почвы	<0,1-1,9	0,5	20-100	55
Аллювиальные почвы	<0,1-2,0	0,5	15-100	55
Почвы на гранитах и гнейсах	<0,1-1,2	0,4	10-100	45
Почвы на вулканических породах	0,1-0,5	0,2	20-700	85
Почвы на известняках и известковых породах	0,1 - 1,4	0,19[454]	50-150	50
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	0,2-0,8	0,4	30-150	80
Латеритные почвы	0,02-2,5	1,05[364]	-	-
Светлые почвы пустынь	<0,1 - 1,1	0,5	10-200	60
Пылеватые почвы прерий	<0,1-1,0	0,3	20-100	50
Черноземы и темные почвы прерий-	<0,1-1,2	0,4	15-150	55
Легкие органические почвы	<0,1 - 1,5	0,3	1-100	20
Лесные почвы	<0,1 - 1,6	0,4	15-150	55
Разные типы почв	<0,1-4,0	0,31	7-1500	50

Таблица 118. Содержание селена в верхнем или приповерхностном слое почв разных районов с установленными симптомами селеновой интоксикации у сельскохозяйственных животных (мг/кг сухой массы).

Страна	Почва	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Великобритания	Торфянистая	92-230	138	[880]
Ирландия	Торфянистая	3-360	54	[234]
СССР (Армения)	Минеральная	0,8-22	1.3	[358]
США (Южная Дакота)	Минеральная	6-28	17'	[454]

Особый интерес представляет изучение поведения селена в сильнокарбонатных и бедных полуторными оксидами почвах, поскольку в таких условиях он легко растворяется в воде. По данным Сингха [729], для снижения фитотоксичности селена наиболее эффективно внесение в почву серы, фосфора и даже азота.

В результате некоторых микробиологических процессов ме-тилпроизводные селена нередко улетучиваются из почв. С другой стороны, атмосферные выпадения являются важным источником этого элемента в почвах. Кубота и др. [436а] рассчитали, что дождевая вода, которая выпадает на земную поверхность, включает в себя Se и других источников, таких, как вулканические эксгаляции и промышленные выбросы, в частности за счет сжигания угля.

Растения. Изучению распределения селена в растениях посвящены многочисленные исследования, однако физиологическая роль Se все еще не известна. Существует мнение, что он может вовлекаться в определенные метаболические процессы, особенно в растениях, активно его концентрирующих [555], но необходимость этого элемента для развития растений однозначно не установлена. Особое значение имеет содержание селена в растениях, поскольку этот элемент играет важную роль в питании животных, особенно домашних, ибо он может одновременно являться и микрокомпонентом питания, и токсином. К тому же интервал предельных концентраций для селена достаточно узок.

Растворимые формы селена легко извлекаются растениями из почв, при этом

существенных различий в интенсивности его поглощения различными видами не отмечено (рис. 53). Доступность селена для растений зависит от ряда факторов, среди которых наиболее важным является рН среды (рис. 54). Большое значение имеют также температурные условия среды. Например, из почв с низким содержанием селена растения поглощают его значительно больше при температурах выше 20 °С, нежели в период более прохладных сезонов с температурой ниже 15 °С [474]. Огромное влияние на концентрацию селена в травах оказывают также дожди. Например, по данным Рейтера [649], особенно часто низкие содержания этого элемента в растениях отмечались в районах с обильными дождями.

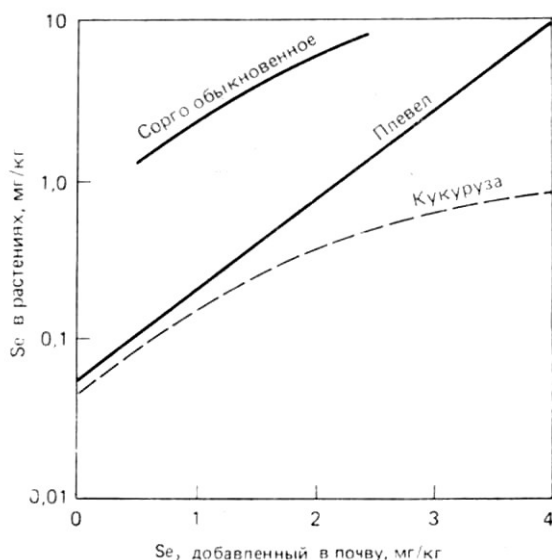


РИС. 53. Влияние добавок Na_2SeO_3 в почву на содержание Se в растениях [551, 729]. (Содержание Se в почвах при эксперименте с сорго в 10 раз ниже, т. е. оно составляло 0,05-0,25 мг/кг.)

Выявлена положительная линейная корреляция между содержаниями селена в тканях растений и в почвах, а, по данным Сиппола [734], реакция растений на общее содержание селена в почвах была более четкой нежели на количество растворимых форм. В целом поглощение селена растениями зависит от климатических условий, водного режима почв, окислительно-восстановительного потенциала, рН и содержания полуторных оксидов в почвах.

Селен характеризуется неоднородным распределением в органах растений, что определяется особенностями питания последних. Как правило, наиболее высокие его содержания отмечаются в верхушках побегов, в семенах, а также в корнях растений. Однако Арви и др. [37], изучавшие распределение селена между различными органами кукурузы, существенных различий не обнаружили.

В биохимическом отношении поведение селена в растениях во многом сходно с поведением серы. Селен может замещать серу в аминокислотах, а также в некоторых биологических процессах. В растениях установлено около восьми селенорганических соединений [254]. Аминокислоты, особенно цистеин, вероятно, связывают селен, который может вовлекаться в ряд метаболических процессов. С летучими соединениями (например, диметилдиселенидом) связаны основные выделения Se из растений, а также неприятный запах, который особенно характерен для видов - концентраторов этого элемента, таких, например, как *Astragalus*¹² [222].

Способность растений к накоплению селена и их устойчивость к его воздействию, по-видимому, обусловлены особенностями метаболизма этого элемента. Однако мнения относительно селена, связанного как с протеинами, так и с непротеиновыми аминокислотами, различны [531].

Данные о токсичности селена для растений в природных условиях отсутствуют, однако для культурных растений были описаны некоторые признаки (см. табл. 29). Токсическое действие селена отмечалось на корнеплодах лука, выращиваемом в питательных растворах, причем оно проявлялось при таких низких концентрациях, как 1 мг/л [232]. При внесении в почву Se в количестве примерно 2 мг/кг наблюдалось снижение урожайности некоторых

12 Род растений семейства бобовых. – Прим. перев.

сельскохозяйственных культур [729].

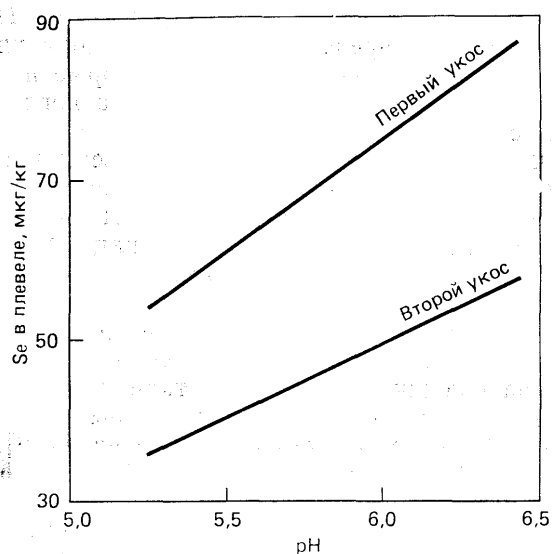


РИС. 54. Содержание Se в плевеле в зависимости от pH почв [551].

Повышенные концентрации селена в растениях снижают уровни содержания азота, фосфора, серы и некоторых аминокислот, а также подавляют абсорбцию тяжелых металлов главным образом марганца, цинка, меди, железа и кадмия. Последняя зависимость во многом определяется соотношением химических элементов, поэтому могут ожидать и некоторые положительные эффекты высоких концентраций селена на поглощение тяжелых металлов растениями.

Известно, что внесение в почву фосфора, серы и азота способствует снижению вредного воздействия селена на растения. Это может быть обусловлено подавлением темпов его поглощения корневой системой или установлением рациональных соотношений селена с другими химическими элементами, причем даже в тех случаях, когда в растениях отмечаются повышенные концентрации Se. Имеются также сообщения о том, что внесение в полевых условиях в почву извести, серы, бора и молибдена не влияет на содержание селена в тканях растений [294]. На практике применение серы является важным средством обработки почв, токсичных в отношении селена [729]. Однако, как отметил Джонсон [364], сернистые удобрения эффективны в снижении токсического воздействия селена только для растений, растущих на почвах с низким его содержанием.

По данным Элига и др. [202], различия в способности разных видов растений извлекать селен из почв были незначительными в тех случаях, когда его содержания были низкими. Исключение составляли растения-селенофиты, например *Astragalus* sp. или другие бобовые, в которых Se концентрируется в экстремально больших количествах (до 1000 мг/кг сухой массы). Имеющиеся в настоящее время данные о содержаниях селена в кормовых растениях показывают, что в большинстве стран его концентрации в травах изменяются от 2 до 174 мкг/кг сухой массы (среднее 33), в клевере и люцерне - от 5 до 880 мкг/кг сухой массы (среднее 99), а в других кормовых растениях - от 4 до 870 мкг/кг сухой массы (среднее 67). Наиболее высокие содержания выявлены для растений Индии, Японии и ФРГ (табл. 119). Столь же высокие концентрации селена установлены в зерне злаковых культур Египта, ФРГ и США (табл. 120). Как видно из табл. 121, средние содержания селена в пищевых растениях не превышают 100 мкг/кг сухой массы. Безопасные для животных концентрации Se в сельскохозяйственных растениях оцениваются, примерно в 100 мкг/кг сухой массы, хотя в зависимости от особенностей питания эти требования могут изменяться. Например, различные функциональные нарушения и расстройства у сельскохозяйственных животных отмечались при содержании Se в кормовых растениях около 10 мкг/кг сухой массы или даже ниже. Для пастбищных трав нижняя предельная концентрация селена оценивается в 100 мкг/кг, а верхняя - в 3000 мкг/кг [395]. Известно, что низкие содержания селена в растениях вызывают болезнь Ке-шана в Китае. По данным Ху и Янга [964], в эндемичных районах в

зернах риса и семенах сои содержится от 21 до 32 мкг Se на 1 кг, а в неэндемичных - от 31 до 83. В обоих случаях наиболее низкие содержания селена были выявлены для риса, а наиболее высокие - для сои.

Таблица 119. Содержание селена в кормовых растениях различных стран (мкг/кг сухой массы)

Страна	Травы		Клевер или люцерна		Сено или кормовые растения		Источник данных
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	
Дания	-	32	-	35	-	44	[265]
Индия	-	-	-	-	200-870	-	[729]
Канада	5-23	13	5-31	15	-	-	[294]
Норвегия	-	-	-	-	4-28	13	[371]
США	10-40	32	30-880	320	28-360	98	[14, 265]
Финляндия	1-54	11	-	-	2-48	14	[221, 371, 734]
Франция	19-134	47	36-39	38	29-35	31	[37, 551]
	-	-	-	-	40-150	130	[487]
ФРГ	30-210	НО	50-130	90	-	-	[578]
Швеция	11-64	30	18-40	-	4-46	10а	[473]
	-	-	-	-	13-34	23	[371]
Япония	5-174	43	6-287	33	-	-	[395, 765]

а Для злаковых культур.

Таблица 120. Содержание селена в зерне злаковых культур (мкг/кг сухой массы)

Страна	Культура	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Австралия	Пшеница	1 - 117	23	(867)
Дания	Ячмень	2-110	18	[265]
	Овес	3-54	16	[265 J]
	Рожь	6-72	16	[265]
	Пшеница	4-87	21	[265]
Египет	Пшеница	140-430	340	[213]
Канада	Ячмень	9-38	21	[294]
	Овес	4-43	28	[294]
Норвегия	Ячмень	-	8	[247]
	Овес	-	10	[247]
	Пшеница	1-169	33	[446]
	Разное зерно ^а	2-29	-	[247]
США	Ячмень	200-1800	450	[200]
	Овес	150-1000	480	[£00}
	Пшеница	280-690	490	[492]
	Кукуруза ^а	10-2030	87	[371]
Финляндия	Ячмень	<10-50	-	[411]
	Пшеница	100-170	-	[411)
	Разное зерно ^а	2-85	7	[371]
Франция	Ячмень	27-42	33	[37]
	Овес	20-44	35	[37]
	Пшеница	30-53	36	[37]
ФРГ	Овес	70-140	ПО	[578]
	Рожь	160-250	210	[578]
	Пшеница	190-200	200	[578]
Швеция	Разное зерно ^а	4-46	13	[371]
Япония	Овеса	8-17	-	[765]
	Рожь ^а		22	[765]

а - Корм для животных.

Анализ распределения селена в растениях показывает, что наивысшие его содержания характерны для растительности аридных зон. Об этом же свидетельствует положительная корреляция между концентрациями селена в растениях, с одной стороны, и величиной рН, засоленностью почв и содержанием в них CaCO₃ - с другой. Высокие содержания селена в растениях могут отмечаться и в районах морских побережий, где его поступление на земную поверхность с морскими брызгами заметно выше, чем в других районах.

Загрязнение окружающей среды селеном характерно для промышленных районов, где он поступает в атмосферу в результате некоторых металлообрабатывающих процессов и при сжигании угля¹³. Так, некоторые бобовые (например, донник лекарственный или донник белый), растущие на угольной золе, содержали до 200 мг Se на 1 кг сухой массы [296], а трава в окрестностях завода по производству фосфатных удобрений - до 1,2 мг Se на 1 кг сухой массы [278]. В съедобных грибах *Agaricus bitorquis*, растущих в черте города, концентрации селена достигали 11,2 мг/кг сухой массы [636], а в листьях деревьев вблизи медеочистительного завода они изменялись в пределах 141-550 мг/кг сухой массы [113]. Источником селена является также летучая зола, образующаяся при сжигании топлива. Поступление такой золы в почву приводит к увеличению количества доступного для растений селена [963].

В районах с низким содержанием селена в почвах внесение селенита натрия может предотвратить селеновую недостаточность. Однако из-за токсичных свойств этого элемента его применение должно строго контролироваться.

Таблица 121. Содержание селена в пищевых растениях США (мкг/кг)

Растение	Исследованная ткань	На влажную массу [574]	На сухую массу [705]
Сахарная кукуруза	Зерно	-	11
Капуста	Листья	8	150
Салат-латук	Листья	1,6	57
Фасоль (луцильные сорта)	Бобы	-	28
Морковь	Корнеплоды	5,3	64
Лук	Луковицы	-	42
Картофель	Клубни	10	11
Томат	Плоды	-	36
Яблоня	Плоды	1 Л	2,6
Апельсин	Плоды	3	7,7

Теллур

Распространенность теллура в земной коре изучена недостаточно, а имеющиеся данные показывают, что его концентрация в горных породах изменяется от 1 до 5 мкг/кг, увеличиваясь в органогенных сланцах (см. табл. 115). По геохимическому поведению теллур в некоторых отношениях сходен с селеном, поэтому отмечается его связь с серой и сульфидными минералами, главным образом в районах Au-, As-, Sb-, Ba-, Hg- и Bi-минерализации.

Теллур проявляет различную валентность (от +2 до +6) и, подобно селену, образует двух- и трехвалентные оксиды. При выветривании горных пород он окисляется с образованием слабоподвижных теллуридов и активно сорбируется водными оксидами, железа. Присутствие теллура в углях (0,02-2,00 мкг/кг) свидетельствует также о его сорбции органическим веществом.

По характеру участия, как в биологическом круговороте, так и в микробиологическом метаболизме теллур сходен с селеном. Уэйнберг [856] установил, что бактерии, участвующие

¹³ Техногенное загрязнение окружающей среды селеном связано также с предприятиями электронной и электротехнической промышленности, с заводами по производству электродной меди, керамики, бумаги и целлюлозы. - *Прим. перев.*

в метилировании мышьяка и селена, могут метилировать и теллур, поскольку под влиянием различных микроорганизмов возможно восстановление теллура из теллурита.

Теллур присутствует в тканях растений, по-видимому, в более низких концентрациях, чем селен. В то же время, по данным Боуэна [94], в некоторых растениях, растущих на обогащенных теллуrom почвах, его содержание достигает высоких значений, изменяясь от 2 до 25 мг/кг сухой массы. Шрёдер и др. [697] также сообщают об относительно высоких концентрациях теллура в почвах (0,5-37,0 мг/кг сухой массы) и в растениях (0,7-6,0 мг/кг сухой массы). По данным Оукса и др. [574], содержания Те в овощах изменялись от < 0,013 до 0,35 мг/кг сырой массы, причем самые низкие уровни были характерны для плодов яблонь. Некоторые приводимые в литературе высокие концентрации теллура в почвах и растениях могут быть ошибочными и требуют дальнейших уточнений. Чесночный запах у некоторых растений может быть связан с улетучиванием диметилтеллурида. Имеются, например, данные о высоком содержании теллура (до 300 мг/кг сухой массы) в луке и чесноке [697].

Полоний

В геосфере и биосфере полоний присутствует в виде природных изотопов, включающих ^{210}Po и несколько короткоживущих радионуклидов, образование которых связано с радиоактивным распадом в пределах уранового ряда U-Ra-Pb.

Содержание природного изотопа ^{210}Po в почвах изменяется от 8 до 220 Бк/кг, а в наземных растениях - от 8 до 12 Бк/кг сухой массы [94]. Повышенные количества этого радионуклида в некоторых овощных и табачных растениях, по-видимому, обусловлены загрязнением почв и воздуха радионуклидами [549, 710].

Хром

Почвы. Анализ распределения хрома в континентальных отложениях показывает, что наиболее значительные его концентрации (до 0,1 %) характерны для ультраосновных и основных горных пород (см. табл. 115). Содержание хрома в кислых изверженных и осадочных породах значительно ниже и в общем случае изменяется в пределах 5-120 мг/кг, достигая максимальных значений в глинах.

Хром отличается широким разнообразием состояний окисления (от +2 до +6) и способностью формировать комплексные анионные и катионные ионы, например $\text{Cr}(\text{OH})^{2+}$, CrO_4^{2-} , CrO_3^- . В природных соединениях он обладает валентностью +3 (хромовые соединения) и +6 (хроматы). Высокоокисленные формы хрома менее стабильны, чем Cr^{3+} .

Большая часть Cr^{3+} присутствует в хромите FeCr_2O_4 или других минералах шпинелевого ряда, в которых он замещает железо или алюминий. По геохимическим свойствам и ионному радиусу Cr^{3+} очень близок к Fe^{3+} и Al^{3+} .

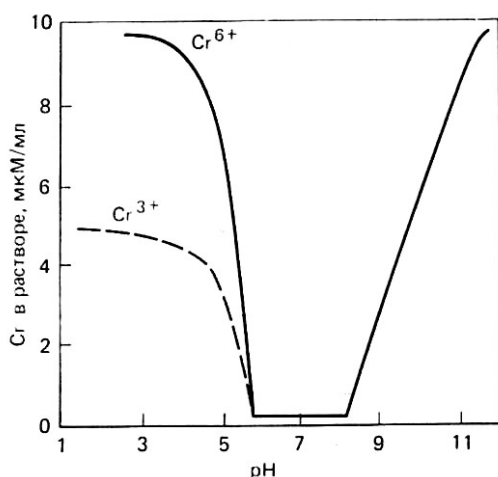


РИС. 55. Растворимость трех- и шестивалентного хрома в зависимости от pH [51].

Хромит, типичный минерал хрома, устойчив к выветриванию, что обуславливает присутствие этого элемента в остаточном материале. Однако при прогрессирующем окислении хром образует хромат-ион $\text{Cr}_2\text{O}_4^{2-}$, который весьма подвижен и к тому же слабо сорбируется глинами и водными оксидами.

Поведение хрома в почвах детально изучалось многими исследователями [51, 50, 122, 82, 289]. Было установлено, что большая часть хрома в почвах присутствует в виде Cr^{3+} , входит в состав минералов или образует различные Cr^{3+} - и Fe^{3+} -оксиды. Поскольку Cr^{3+} в очень кислой среде инертен (при pH 5,5 он почти полностью выпадает в осадок), его соединения в почвах считаются весьма стабильными. С другой стороны, Cr^{6+} крайне нестабилен и легко мобилизуется как в кислых, так и в щелочных почвах (рис. 55). Эль-Бассам и др. [205] подчеркивают, что поведение хрома зависит как от pH, так и от окислительно-восстановительного потенциала почв. Так, при одном и том же значении (500 мВ) последнего при pH 5 преобладал Cr^{3+} , в интервале pH 5-7 формировался $\text{Cr}(\text{OH})_3$, а при pH > 7 - CrO_4^{2-} . Гриффин и др. [284] обнаружили, что адсорбция хрома глинами также сильно зависит от pH среды. Например, с увеличением pH адсорбция Cr^{6+} уменьшалась, а адсорбция Cr^{3+} увеличивалась. На поведение хрома в почвах большое влияние могут оказывать и органические комплексы. В частности, доминирующее влияние органического вещества сказывается в стимуляции восстановления Cr^{6+} до Cr^{3+} (рис. 56).

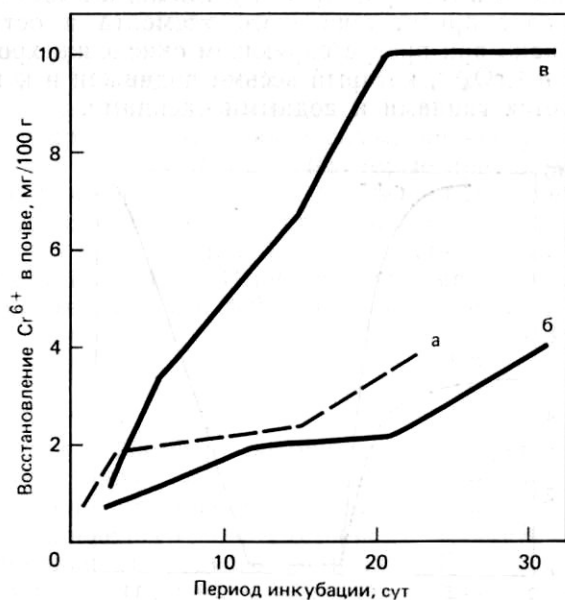


РИС. 56. Восстановление Cr^{6+} в почве (pH 6,7) в аэробных условиях (а), анаэробных (б) и анаэробных с добавлением сухого материала люцерны (в) [82].

Легкость, с которой растворимый Cr^{6+} при нормальных почвенных условиях переходит в нерастворимый Cr^{3+} , является важным моментом в поведении этого элемента, поскольку именно с ней связана относительная доступность хрома для растений. Как правило, в литературе приводятся данные о восстановлении Cr^{6+} и Cr^{4+} . В то же время в почвах может наблюдаться и окисление Cr^{3+} - по-видимому, в результате окисляющей способности соединений марганца [50].

Уровни содержания хрома в почвах зависят от таковых в материнских породах. Именно поэтому его наиболее высокие концентрации отмечены для почв на основных и вулканических породах (табл. 117 и 122). В частности, известно, что почвы на серпентинитах отличаются резко повышенным содержанием хрома, достигающим 0,2-0,4%. Песчаные почвы и гистосоли обычно обеднены им. Общее среднее содержание Cr в поверхностном слое почв США и мира в целом оценивается в 54 и 65 мг/кг соответственно. В почвах Китая, образовавшихся на известняках, содержание хрома изменялось в пределах 22- 500 мг/кг при среднем значении 150 мг/кг [952].

Снижение подвижности хрома в почвах может приводить к его дефициту в растениях. Хром - важный элемент питания, поскольку жизненно необходим для животных и человека. Однако, как считают Кэри и др. [122], внесенный в почву хром не оказывает положительного

влияния на урожайность сельскохозяйственных пищевых растений, хотя последние могут аккумулировать его в большом количестве.

Легко растворимый в почвах Cr^{6+} токсичен для растений и животных. С этих позиций большой интерес представляет изучение изменчивости состояний окисления хрома.

В результате антропогенного загрязнения отмечается возрастание содержания хрома в поверхностном слое почв. Главными его источниками являются некоторые промышленные отходы (гальванические осадки, отходы кожевенных заводов и производств, где хром используется в составе пигментов и красителей) и осадки сточных вод. Поступающий из техногенных источников хром обычно накапливается в тонком поверхностном слое почв. По данным Эль-Бассама и др. [205], его концентрации в почвах, орошаемых в течение 80 лет сточными водами с содержанием хрома 112 мг/кг, увеличились с 43 до 113 мг/кг. Высокие концентрации хрома в верхних слоях почв аналогичных районов отмечались и другими авторами [59, 176, 314], причем наивысшие его содержания колебались от 214 до 399 мг/кг.

Чейни и др. [130] всесторонне рассмотрели вопрос об опасности хрома для биологических процессов и констатировали, что пищевая цепь хорошо защищена от его вредных воздействий почвенно-растительным барьером. Однако это утверждение не вполне согласуется с данными Диза и Росопуло [176], которые сообщили о доступности для растений хрома из почв, мелиорированных сточными водами.

Известно, что известкование, а также применение фосфора и органических веществ заметно снижают токсичность хроматов в загрязненных почвах. При загрязнении почв Cr^{6+} подкисление и затем применение восстанавливающих агентов (например, серы и листовенной подстилки) могут использоваться для интенсификации восстановления этого иона, после чего рационально проведение известкования почв, которое содействует осаждению соединений Cr^{3+} [289].

Растения. Участие хрома в метаболизме растений надежно не доказано. В то же время Мерц [534] привел данные о положительном влиянии на рост растений хрома, внесенного в почву с низким содержанием его растворимых форм. Количество хрома в растениях контролируется в основном содержанием его растворимых соединений в почвах. Несмотря на то что большинство почв содержат значительные количества этого элемента, его доступность для растений весьма ограничена. Тем не менее, внесение хрома в почву влияет на его содержание в растениях, а темпы поглощения зависят от ряда факторов. Как правило, наиболее высокие концентрации хрома наблюдались в корнях, а не в листьях или ростках; наиболее низкие уровни содержания были характерны для зерен (рис. 57). Некоторые природные растения, главным образом из районов развития серпентинитов или хромитовых месторождений, могут накапливать Cr до 0,3% сухой массы или 3,4% в золе [535, 613]. Считается, что плохой рост лесных деревьев в таких районах связан с повышенным содержанием хрома в почвах [855].

Низкие темпы усвоения растениями растворимых форм хрома обусловлены особенностями механизма их поглощения корневой системой. По-видимому, корневые ткани не обладают способностью стимулировать восстановление Cr^{3+} до легко усваиваемого Cr^{2+} , хотя именно этот процесс является ключевым в абсорбции железа растениями [122, 788]. Наиболее доступен для растений Cr^{6+} , который в нормальных почвенных условиях весьма нестабилен. Тем не менее, механизмы усвоения и переноса хрома в растениях во многом сходны с таковыми для железа, что находит отражение в достаточно стабильном их соотношении в растительных тканях [122]. По данным Тиффна [789], хром переносится в растениях в виде анионных комплексов, которые обнаружены в растительных тканях и соке ксилемы. Есть также данные о присутствии триоксилатохромата в листьях растений [798].

Таблица 122. Содержание хрома в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой почвы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Австрия	1,4-3,5		[6]
	Канада	2,6-34		[243]
	Мадагаскар	-	110	[557a]
	Новая Зеландия	47-530a		[861]
	Польша	30-91		[665]
	СССР	18-25	51 21	[493]
Лёссовые и пылеватые почвы	Болгария	77-128	-	[255]
	Чад	180-300		[39]
	Новая Зеландия	31-160		[861]
	Польша	21- 38a	29	[268]
	СССР	-	84	[493]
Суглинистые и глинистые почвы	Австрия	23-24		[6]
	Болгария	107-122	115	[558]
	Канада	4-46	19	[243]
	Чад	100-200		[39]
	Новая Зеландия	70-1100a		[861]
	Польша	35-81	58	[665]
	СССР	-	51	[493, 631, 714]
Почвы на моренах	Дания		12	[801]
Флювисоли	Австрия	13-30	16	[6]
	Болгария		91	[558]
	Мадагаскар		190	[557a]
	СССР		55	[4, 493]
Глейсоли	Австрия		19	[6]
	Польша		57	[665]
	СССР	27-100	85	[631]
Рендзины	Австрия		38	[6]
	Ирландия	35-50		[235]
	Мадагаскар		95	[557a]
	Австрия	11-31	19	[6]
Каштановые и бурые почвы	СССР		72	[714]
Ферральсоли	Бирма	69-331	-	[575]
	Чад	100-280		[39]
	Мадагаскар	130-540		[557a]
Солончаки и солонцы	Бирма	81-110	82	[575]
	Чад	25-80		
	Мадагаскар		215	[557a] [351]
	СССР	78-99	88	[39]
Черноземы	Болгария	116-173	153	[558]

	СССР	71 - 195	121	[4, 351, 714]
Луговые почвы	СССР	30-110	-	[631, 714]
Гистосоли и другие органические почвы	Канада	4-39	15	[243]
	Дания	1,8-10,0	7 8	[1, 801]
	СССР			[4931]
Лесные почвы	Болгария	154-1384		[558]
	СССР	-	54	[631, 714]
Разные типы почв	Болгария	71-1085	221	[558]
	Великобритания	-	69	[818]
	Канада	11,6-189	50	[409, 540]
	Канада	10-100	43s	[521]
	Чад	4-80	-	[39]
	Дания	-	15	[801]
	Япония	3,5-810,0	50	[395]
	Польша	28-107	60	[183]
	ФРГ	9-57	28	[325, 390]
а Почвы на базальтах и андезитах.		б Для почвенного профиля в целом.		

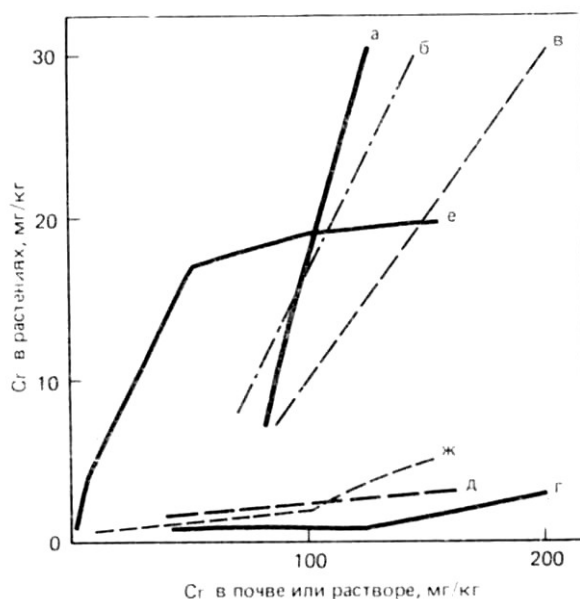


РИС. 57. Концентрация Сг в тканях растений в зависимости от его содержания, в почве [122, 176].

- а - стебли картофеля;
- б - листья кукурузы;
- в - солома пшеницы;
- г - зерно пшеницы;
- д - зерно ячменя;
- е - корни томатов;
- ж - надземная часть томатов.

Изучению содержания хрома в растениях стало уделяться большое внимание после сравнительно недавнего открытия его участия в метаболизме глюкозы и холестерина, свидетельствующего о важности этого элемента для жизнедеятельности человека и животных [696]. В то же время данных о распределении хрома в растениях пока немного. Его содержания в растительном материале обычно составляют 0,02-0,20 мг/кг сухой массы, однако в пищевых растениях концентрации хрома весьма изменчивы (табл. 123), что определяется характером растительной ткани и стадией роста. Следует, однако, отметить, что характер этих вариаций, как следует из данных Мерца и др. [535], для разных растений различен.

Наряду с данными о стимулирующем влиянии хрома на развитие растений нередко сообщается и о его фитотоксичности. Последнее наиболее характерно для растений, произрастающих на почвах, образовавшихся на ультраосновных породах. Андерсон и др. [23]

сообщили о токсичности хрома для овса, растущего на почвах с содержанием этого элемента 634 мг/кг. В самом растении его концентрация составляла 49 мг/кг сухой массы. Тернер и Раст [810] отмечали начальные симптомы токсичности хрома при более низких концентрациях в питательной среде (0,5 мг/кг) и в почвенной культуре (60 мг/кг). Но даже такие количества внесенного хрома приводили к снижению содержания почти всех основных питательных элементов в надземной части растений и калия, фосфора, железа и магния - в корнях. Эти исследователи сообщили также об антагонизме хрома с марганцем, медью и бором, который фиксировался как в почвенной среде, так и в растительных тканях.

Токсичность хрома зависит от степени его окисления и присутствия доступных для растений хроматов. Например, добавление в среду раствора Cr_2O_7 (10^{-5} N) снижало интенсивность роста растений примерно на 25%, а те же концентрации $Cr_2(SO_4)_3$ не оказывали вредного влияния на рост растений [841]. Необходимо также отметить, что внесение указанных соединений хрома по-разному отразилось на его содержаниях в растениях, в данном случае в фасоли кустовой. Так, в листьях они составили 2,2 и 1,3 мг/кг соответственно. В некоторых работах приведены фитотоксичные уровни хрома в надземных частях растений (мг/кг сухой массы): 18-24 для табака, 4-8 для кукурузы, 10 для проростков ячменя, 10-100 для риса [171, 279, 395].

Симптомы токсичности хрома проявляются в увядании надземной части и повреждении корневой системы растений. Типичными признаками являются также хлороз молодых листьев, хлоротические пятна у хлебных злаков и побурение листьев. Имеются сообщения о том, что повышенные концентрации хрома в питательных средах (до 10^4 мкмоль) вызывали разрушение тонкой структуры хлоропластов и их мембран у *Lemna minor* (ряски)1 [53].

Таблица 123. Содержание хрома в пищевых и кормовых растениях (мг/кг)

Растение	Исследованная ткань	На влажную массу	На сухую массу	На массу золы [705]
Гречиха	Семена		0,03 [122]	-
Пшеница	Зерно	-	0,2 [267], 0,014 [122, 860]	-
Сахарная кукуруза	Зерно	0,037[705]	0,15 [705]	5,7
Фасоль	Бобы	0,0087[574]	0,15 [705]	2,3
Капуста	Листья	0,0013[574]	-	<1,5
Салат-латук	Листья	0,008[574]	-	<1,5
Лук	Луковицы	0,0021[705]	0,021 [705]	0,5
Морковь	Корнеплоды	0,018[574]	-	<1,5
Картофель	Клубни	0,018[574]	0,021 [705]	0,49
Огурцы	Плоды	0,064[574]	-	-
Томат	Плоды	0,0039(705)	0,074 [705]	0,62
Яблоня	Плоды	0,003-0,008 [574]	0,013 [705]	0,70
Апельсин	Плоды	0,004(705)	0,029 [705]	0,80
Овощи	Съедобная часть	-	0,05-8,0 [197]	-
	Съедобная часть	-	0,02-14,0 [94]	-
Люцерна	Надземная часть	-	0,101 [122],	-
	Надземная часть	-	0,46-0,91 [200]	-
Трава	Надземная часть	-	0,6-3,4 [27]	-
	Надземная часть	-	0,11-0,35 [388]	-

Увеличение содержания хрома в растениях связано с антропогенными источниками. Так, по данным Грязновской [158], средние концентрации хрома в траве вблизи городских улиц достигали 17 мг/кг сухой массы. В лишайниках, отобранных в городе, его содержания колебались в пределах 5-10 мг/кг сухой массы [395]. Фолксон [239] обнаружил хром во мхах (5 мг/кг сухой массы) около торфосжигающего завода и во мхах (9 мг/кг), растущих у золоотвалов, при этом фоновые концентрации составляли 1 -1,5 мг/кг. Гоф и Северсон [278] обнаружили хром в количестве 500 мг/кг в золе полыни трехзубчатой, растущей в

окрестностях завода по производству фосфорных удобрений.

По сообщению Чейни и др. [130], отходы, содержащие повышенные количества хрома, не представляют опасности для человека. В то же время имеются данные о токсичности хрома для пастбищных животных в случае высоких его содержаний в травах, обусловленных применением обогащенных этим металлом сточных вод [381].

Молибден

Почвы. Особенности распределения молибдена в земной коре свидетельствуют о том, что он связан с гранитными и другими кислыми магматическими породами. В целом его содержание в этих породах колеблется в пределах 1-2 мг/кг, а в богатых органическим веществом глинистых отложениях оно может превышать 2 мг/кг (см. табл. 115). Молибден проявляет как халькофильные, так и литофильные свойства, а его геохимия в окружающей среде связана главным образом с анионными формами. Первичный минерал Mo^{4+} - молибденит MoS_2 - известен как концентратор большей части земного молибдена и ассоциируется с минералами железа и титана.

При выветривании горных пород сульфиды молибдена медленно окисляются с образованием главным образом аниона MoO_4^{2-} , который преобладает при нейтральных и умеренно щелочных интервалах pH, и аниона HMoO_4^- , существующего при низких значениях pH. Однако легкоподвижные анионы активно соосаждаются с органическим веществом, CaCO_3 и некоторыми катионами - Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} , Mn^{2+} и Ca^{2+} . Определенную роль в фиксации молибдена в поверхностных отложениях играет также дифференциальная адсорбция его водными оксидами железа, алюминия и марганца. Все эти процессы во многом зависят от pH и Eh среды, и поэтому поведение молибдена при выветривании плохо предсказуемо.

Содержание молибдена в почвах обычно близко к его концентрации в материнских породах, а в почвах мира изменяется в пределах 0,013-17,0 мг/кг (табл. 124). В почвах США его содержания колеблются от 0,08 до 30,0 мг/кг при среднем значении немногим более 1 мг/кг (табл. 125) [435]. В почвах Китая, развитых на известняках, содержание Mo составляет 0,32- 7,35 мг/кг при среднем значении 1,92 мг/кг [952]. Среднее содержание для почв мира - 2,0 мг/кг, - рассчитанное по данным табл. 124, кажется разумным; оно близко к значению, приводимому Ведеполем [855]. В общем случае почвы, развитые на гранитных породах и на некоторых обогащенных органикой сланцах, содержат повышенные количества молибдена.

Изучению поведения молибдена в почвах уделяется пристальное внимание, поскольку среди других микроэлементов он выделяется своеобразными свойствами, являясь менее растворимым в кислых почвах и легкоподвижным в щелочных (рис. 58). По данным ряда исследователей [827, 477], изучавших поведение различных минералов молибдена при выветривании, растворимость этого элемента в почвах близка к растворимости систем PbMoO_4 - почва - Pb. Однако этот минерал (вюльфенит) не является типичным соединением Mo в почвах. По всей вероятности, значительная часть молибдена в почвах связана с органическим веществом и водными оксидами железа.

Краускопф [427], Норриш [570] и Линдсей [477], обобщившие данные о поведении Mo в почвах, установили, что его неорганические формы связаны главным образом с оксидами железа, вероятно, в виде адсорбированной фракции. Формы молибдена, адсорбированные свежесажженным $\text{Fe}(\text{OH})_3$, являются легкообменными, но с течением времени выпавший в осадок Mo становится менее растворимым. В последнем случае могут образовываться ферримолибдат $\text{Fe}_2(\text{MoO}_4)_3 \cdot 8\text{H}_2\text{O}$ или другие слабо растворимые Fe-Mo-полукристаллические формы.

Растворимость, а следовательно, и доступность молибдена для растений во многом зависят от pH и условий дренирования почв. На увлажненных щелочных почвах Mo более доступен для растений, хотя характер происходящих при этом геохимических процессов не вполне ясен. По-видимому, в данном случае поглощение Mo обусловлено высокой активностью MoO_4^{2-} в щелочной среде (рис. 58), а также образованием растворимых

тиомолибдатов в восстановительных условиях (например, MoS_4^{2-} , $\text{MoO}_2\text{S}_2^{2-}$). По мнению Линдсея [477], растения в условиях восстановительной среды обладают способностью переносить кислород через стебли к корням, что способствует более интенсивному окислению расположенных вблизи корневой системы соединений молибдена и увеличивает их растворимость.

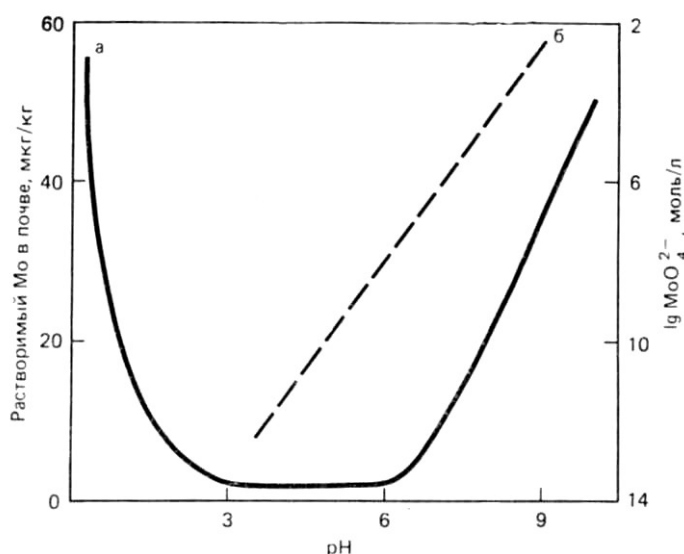


РИС. 58. Растворимость Мо (а) и его активность (б) в зависимости от рН почвы [384, 475]. Почва, содержащая Мо 1,6 мг/кг, обрабатывалась HCl и KOH в присутствии 1 мкМ CaCl_2 .

Таблица 124. Содержание молибдена в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Австралия	2,6-3,7		[792]
	Канада	0,40-2,46	1,5	[244]
	Новая Зеландия	1-2а	-	[861]
	Польша	0,2-0,3	-	[382]
	Югославия	0,17-0,516	-	[687]
	СССР	0,3-2,9	1,5	[279, 914]
Лёссовые и пылеватые почвы	Новая Зеландия	2,2-3,1а	-	[861]
	Польша	0,6-3,0		[381]
	СССР	1,8-3,3	2,2	[274]
Суглинистые и глинистые почвы	Великобритания	0,7-4,5	2,5	[819]
	Канада	0,93-4,74	1,7	[736, 244]
	Республика Мали	0,5-0,75	-	[39]
	Новая Зеландия	2,1- 4,2а	-	[861]
	Польша	0,1 - 6,0		[382]
	СССР	0,6-4,0	2	[274, 914]
	Флювисоли	Индия	0,4-3,16	1,6
Республика Мали		0,44-0,65		[39]
Югославия		0,35-0,53		[687]
СССР		1,8-3,0	2,4	[914]
Глейсоли	Австралия	2,5-3,5	-	[792]
	Дагомея	-	3,0	[617]
	Индия	1,1-1,85		[544, 645]
	Берег Слоновой Кости	0,18-0,60		[650]
	Югославия	0,52-0,746		[687]
	СССР	0,6-2,0	1,3	[914]
Рендзины	Индия	1,4-1,8		[455]
	Ирландия		1	[236]

	Польша	1-3		[382]
	Югославия	0,76-1,035		[687]
	СССР	0,6-1,9	1,4	[274, 914]
Каштановые и бурые почвы	Австралия	3,5-6,9		[792]
	Ирландия	<1- 1		[236]
	СССР	0,4-2,8	1,3	[343, 914]
Ферральсоли	Индия	1,3-11,6		[455, 772]
	Берег Слоновой Кости	0,4-10,0	-	[650]
	Мадагаскар	2,5-17,0	-	[557a]
Солончаки	СССР	0,9-5,7	2,4	[12, 914]
Черноземы	СССР	116-4,6	2,6	[274, 914]
Луговые почвы	СССР	1,0-3,9	2,0	[12, 274, 914]
Гистосоли и другие органические почвы	Канада	0,69-3,2	1,9 1,2	[244]
	СССР	0,3—1,9		[914]
Лесные почвы	Болгария	0,3—4,6		[39, 188]
	Китай	-	2,2	[255]
	СССР	0,2—8,3	3,1	[420]
Разные типы почв	Великобритания	1—5	1,2	[785, 818]
	Индия	0,013—2,5		[772]
	Япония	0,2—11,3	2,6	[395]
	СССР	0,8—3,6	2,2	[914]

а Почвы, образовавшиеся на базальтах и андезитах. б Для почвенного профиля в целом.

В условиях кислых почв ($pH < 5,5$) с невысоким содержанием молибдена, особенно при повышенных количествах оксидов железа, Мо становится труднодоступным для растений. Слабое поглощение Мо из торфянистых почв обусловлено активной фиксацией Mo^{5+} гуминовой кислотой, сопровождающейся опережающим восстановлением MoO_4^{2-} [531]. С другой стороны, в богатых органикой почвах могут накапливаться достаточные для растений количества молибдена из-за медленного его высвобождения из связанных с органическим веществом форм.

Таблица 125. Содержание молибдена в поверхностном слое почв США (мг/кг сухой массы) [434, 435]

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Почвы на сланцах	0,3-3,3	2,13
Почвы на вулканическом пепле	0,4-1,8	1,08
Почвы на лёссах	0,75-6,40	2,53
Почвы на озерных отложениях	1,2-7,15	4,14
Аллювиальные почвы	0,4-2,8	0,88
Аллювиальные почвы ^а	1,5-17,8	5,8
Почвы на ледниковых отложениях	0,08-4,68	1,22
Почвы на гранитном аллювии	0,13-0,50	0,35
Почвы на карбонатном аллювии	0,3-2,0	1,25
Разные типы почв	0,8-3,3	2,0

^а Почвы западных штатов с выявленной токсичностью Мо для пастбищных животных.

Известкование кислых почв - наиболее известный способ повышения доступности молибдена для растений. Однако при интенсивном известковании растворимость Мо в результате адсорбции $CaCO_3$ может уменьшаться [772]. Применение солей молибдена - еще один способ увеличить доступное для растений количество Мо в почвах. В тех случаях, когда увеличение pH почв нежелательно, этот прием предпочтительнее известкования. Следует, однако, соблюдать осторожность при использовании молибденовых удобрений, поскольку чрезмерное их внесение в почву может привести к накоплению больших количеств Мо в кормовых растениях. Метод оценки необходимости применения молибденовых удобрений подробно изложен в различных справочниках. Для экстрагирования из почв доступных форм

Мо во многих лабораториях используют раствор оксалата аммония, а также выщелачивание горячей водой [151].

Почвы аридных и семиаридных районов, особенно ферральсоли, отличаются наиболее высокими содержаниями молибдена. Однако почвы гумидных и умеренных регионов, развитые на обогащенных Мо материнских породах, также могут содержать опасные для здоровья его количества. Эти почвы, как и техногенно загрязненные, требуют проведения мелиорации, направленной на снижение доступности молибдена для растений. Для этих целей наиболее эффективно применение серы, внесение же фосфора стимулирует поглощение Мо растениями.

Техногенное загрязнение (добыча, выплавка и обработка металлов, рафинирование нефти) может быть причиной повышения содержаний Мо в почвах. По данным Хорника и др. [324], в почвах вблизи завода по переработке молибдена его содержание составляло 35 мг/кг. Поскольку некоторые сточные воды содержат повышенные количества этого элемента (более 50 мг/кг), при их использовании на сельскохозяйственных полях может наблюдаться увеличение не только общего содержания молибдена в почвах, но и его растворимых форм [314, 452]. Выпадение или применение в качестве удобрений летучей золы некоторых угольных электростанций также рассматривается как потенциальный источник молибдена в почвах, поскольку даже при незначительном увеличении его содержания заметно возрастает доступность Мо для растений в результате щелочной реакции золы.

Растения. Поглощение и биохимические функции. Молибден - жизненно необходимый для растений микроэлемент, однако физиологическая потребность в нем относительно невелика.

Растения поглощают молибден главным образом в виде молибдат-ионов, и его абсорбция пропорциональна его концентрации в почвенном растворе. Несмотря на отсутствие прямых доказательств, имеется предположение об активном поглощении Мо растениями [548]. Молибден в меру подвижен в самих растениях, а формы его передвижения неизвестны. По предположению Тиффина [788], молибден может перемещаться в растениях в результате образования органических, преимущественно Мо-S-аминокислотных комплексов, которые были обнаружены в соке ксилемы.

Молибден - важный компонент нитрогеназы и нитратредуктазы - присутствует также в других ферментах (оксидазах), которые ускоряют разнообразные и несвязанные между собой реакции. Основная ферментативная роль Мо связана с функцией переносчика электронов, что, по-видимому, находит отражение в переменной валентности элемента [564].

Нормальные уровни содержания молибдена в тканях листьев обычно составляют 1 мг/кг сухой массы или менее. Однако корневые клубеньки содержат его в несколько раз больше. Значительная часть этого молибдена, вероятно, связана с нитратре-дуктазой корней и стеблей растений, а также с нитрогеназой клубеньковых бактерий. Эти два молибденсодержащих фермента играют важную роль в метаболизме азота, участвуя как в фиксации N_2 , так и в восстановлении NO_3^- . Таким образом, потребность растений в молибдене, по-видимому, связана с их обеспечением азотом. Как правило, растения, поглощающие NH_4-N , испытывают меньшую потребность в молибдене, нежели те, которые усваивают NO_3-N .

Известно, что молибден жизненно необходим для микроорганизмов; некоторые виды бактерий обладают способностью окислять молибденит в почвах. Бактерии рода *Rhizobium* и другие азотфиксирующие микроорганизмы характеризуются особенно большой потребностью в молибдене.

Поскольку наиболее важная функция молибдена в растениях связана с восстановлением NO_3^- , дефицит этого элемента может вызывать симптомы азотной недостаточности. Однако у некоторых растений могут проявляться более специфические признаки молибденовой недостаточности (например, виптейл цветной капусты¹⁴) (см. табл. 27).

Дефицит молибдена у растений обусловлен целым рядом факторов и, в частности, характером его взаимодействия с другими химическими элементами. Если в тканях растений

14 Болезнь цветной капусты в связи с молибденовой недостаточностью проявляется главным образом в недоразвитости головки или в уродливых формах последней. - Прим. перев.

концентрации молибдена составляют 0,03-0,15 мг/кг сухой массы, то он содержится в необходимых для нормальной жизнедеятельности количествах; только для некоторых бобовых культур его требуется больше (см. табл. 25).

Несмотря на то, что легкорастворимые формы Мо активно извлекаются из почв растениями, а некоторые виды растений известны как его концентраторы, в полевых условиях фитотоксичность этого элемента проявляется нечасто. В то же время хорошо известна токсичность Мо для животных, употреблявших в пищу корм с высоким его содержанием. Как правило, фитотоксичность молибдена проявляется только при очень высоких его концентрациях. Например, по данным Дейвиса и др. [171], признаки молибденового отравления у молодых проростков ячменя отмечались при содержании Мо 135 мг/кг сухой массы.

Имеются многочисленные данные о реакции сельскохозяйственных культур, в основном бобовых, на внесение молибденовых удобрений в различные почвы, и особенно в кислые и ферралитные. Несмотря на то, что дефицит Мо может быть устранен путем его добавления в почву либо обработки им листьев или семян, применение микроудобрений должно осуществляться с учетом токсичности этого элемента для животных, проявляющейся даже при крайне низких концентрациях, особенно в кормовых растениях. Поэтому на почвах с рН около 6,5 наиболее рационально применение известкования.

Взаимодействие с другими элементами. Как в растительных тканях, так и в окружающей корни почвенной среде отмечается разнообразное взаимодействие молибдена с другими химическими элементами (см. рис. 16). Наиболее важными являются связи между Си, Мо и S, которые дифференцированно зависят от целого ряда факторов. В частности, отмечаемый в растениях антагонизм молибдена и меди оказывает огромное влияние на метаболизм азота (см. гл. 6). Для взаимоотношений молибдена и серы характерны как антагонизм, так и стимулирующий поглощение Мо эффект, что во многом зависит от интенсивности применения серосодержащих удобрений [581]. Но в кормовых травах, а следовательно, и в рационе животных отмечаются самые разнообразные сочетания между медью, молибденом и серой. Существующие на эту тему данные показывают, что почвенные факторы, увеличивающие доступность Мо для растений, оказывают ингибирующее воздействие на поглощение меди, а физиологический барьер растений в отношении молибдена намного менее эффективен, нежели в отношении меди [257]. Влияние величины отношения Си/Мо в подножном корме на состояние животных зависит от содержания сульфатов в растениях. Так, повышенные концентрации SO_4^{2-} могут снижать абсорбцию меди даже при небольшом количестве молибдена в почвах. Кроме того, в районах с содержанием Мо в почвах 5 мг/кг отмечались задержка роста и пониженная репродукция у домашних животных, что объяснялось соотношением Мо и Си в пищевом рационе последних.

Антагонизм Мо и Mn, зависящий от кислотности почв, определяет доступность этих элементов для растений. Следовательно, известкование почв может способствовать как увеличению доступности молибдена, так и снижению токсичности марганца. Взаимосвязь Fe и Мо проявляется в том, что на богатых железом почвах молибден менее доступен для растений, тогда как повышенные уровни содержания Мо могут вызвать у растений железистую недостаточность или обострить обусловленный Mn железистый хлороз. Хотя механизмы взаимодействия этих элементов изучены недостаточно, известно, что образование Fe-Мо-преципитатов в корневых тканях может тормозить транслокацию молибдена в растениях [581].

Поскольку между Мо и W, а также между Мо и V возможны замещения в биохимических процессах, их метаболическое взаимодействие не может быть предотвращено. Взаимодействие Мо и P часто проявляется в кислых почвах и выражается в положительном влиянии последнего на доступность Мо для растений. Это, по-видимому, обусловлено не только более высокой растворимостью фосфомолибдатного комплекса, но и повышенной подвижностью молибдена в тканях растений. Однако имеющиеся данные о влиянии фосфорных удобрений на доступность Мо для растений противоречивы. В частности, обычный SO_4^{2-} - содержащий суперфосфат снижает темпы поглощения молибдена растениями,

а концентрированный суперфосфат, напротив, увеличивает их [3]. Таким образом, взаимодействие между Мо и Р достаточно разнообразно и в большой степени зависит от различных почвенных факторов; кроме того, оно связано с метаболическими процессами в растениях. Весьма разнообразно и взаимодействие Мо с Са; характер его сильно меняется в зависимости от интервала рН почвы.

Концентрации в растениях. Несмотря на то что, по мнению некоторых авторов, существует линейная зависимость между содержанием молибдена в травах и общим его содержанием в почвах, явные примеры такой взаимосвязи отсутствуют. В то же время установлено, что уровень его содержания в растениях тесно связан с общим резервом растворимого Мо в почвах, поскольку более активно абсорбируются именно растворимые формы. Интенсивность поглощения молибдена растениями зависит от рН почв (рис. 59). Как правило, наблюдается положительная корреляция между поглощением Мо растениями и рН почв [784]. Это было четко показано Дойлом и др. [193], обнаружившими аномально высокие содержания Мо (свыше 52 мг/кг при среднем значении 11 мг/кг) в природных растениях, растущих на нейтральных и щелочных почвах, тогда как на богатых молибденом кислых почвах и на почвах с низким его содержанием концентрации этого элемента в тех же видах растений составляли в среднем 0,9 и <0,2 мг/кг, соответственно.

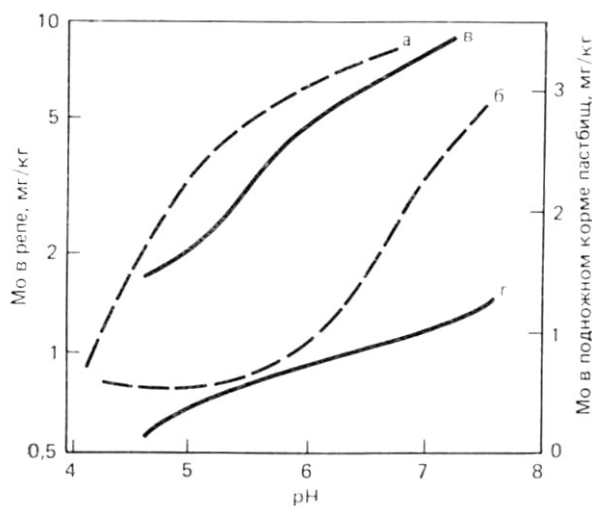


РИС. 59. Влияние рН почвы на содержание Мо в растениях [275, 384]; а - в подножном корме пастбищ на торфянисто-болотной почве; б - в травах на минеральной почве; в - в проростках репы; г - в корнеплодах репы

Некоторые природные растения, особенно из семейства бобовых, способны без каких-либо признаков токсичности аккумулировать значительные количества молибдена (до 500 мг/кг золы или около 350 мг/кг сухой массы) [556, 618]. Особенно многочисленны данные о содержании Мо в травах и бобовых, поскольку знание концентрации Мо в кормовых культурах представляет большой практический интерес. Информация по разным странам показывает, что средние уровни содержания молибдена в травах и бобовых изменяются соответственно от 0,33 до 1,5 и от 0,73 до 2,3 мг/кг сухой массы. В районах с выявленной токсичностью Мо для пастбищных животных его концентрации в травах составляли 1,5-5,0 мг/кг сухой массы и 5,2- 26,6 мг/кг сухой массы в бобовых (табл. 126 и 127). Уровни содержания этого элемента в подножном корме колебались в зависимости от стадии развития растений и периода вегетации. В частности, в приводимых примерах более высокие концентрации отмечались в весенний и осенний периоды [384].

В пищевых продуктах растительного происхождения содержания Мо колеблются в пределах 0,0018-1,23 мг/кг влажной массы, 0,07-1,75 мг/кг сухой массы и 0,53-30,0 мг/кг золы, причем наиболее высокие значения характерны для бобовых культур, а наиболее низкие для фруктов (табл. 128). Содержание молибдена в зернах хлебных злаков составляет в среднем 0,49 мг/кг сухой массы и не зависит существенно от природных условий (табл. 129).

Таблица 126. Содержание молибдена в травах и бобовых растениях в районах с неустановленной токсичностью для пастбищных животных (мг/кг сухой массы)

Страна	Травы		Бобовые растения		Источник данных
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	
Болгария			0,04-0,32	0,18	[220]
Великобритания	0,5-4,0а	-	-	-	[1784]
	0,25-1,47	0,56	-	-	[543]
ГДР	0,08-1,04	0,33	0,21-5,0	0,80	[31, 65]
Ирландия	0,18-0,77	-	0,28-0,52	-	[235]
Канада	0,4-8,0	1,3	-	-	[192]
Польша	<0,02-1,68	0,33	0,02-3,56	0,50	[915]
СССР	-	-	1,31-3,61	2,3	[337]
СШАб	0,5-2,0	-	<0,7-15,0	1,8	[710]
США	-	-	0,01-3,46	0,73	[435]
Финляндия	0,14-0,80	0,38в	-	-	[221]
	0,23-0,91	0,45	0,20-1,31	0,70	[591, 727]
ФРГ	0,42-0,88	0,70	-	-	[596] [154]
Чехословакия	-	0,3	-	-	
Швеция	0,2-4,8	1,4	0,3-20,5	2,5	[384]
Япония	0,04-3,05	0,72	0,01-3,64	0,92	[770]

а Для пастбищных растений. б На массу золы. в При интенсивном применении азотных удобрений.

Таблица 127. Содержание молибдена в кормовых растениях из районов с установленной токсичностью для пастбищных животных (мг/кг сухой массы)

Страна	Травы		Бобовые растения		Источник данных
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	
Великобритания	0,1-7,2	1,5а	-	-	[784]
Канада	0,6-17,0	4,0	1,0-20,0	5,2	[192]
	2,4-12,0	5,0а	4,8-6,0	5,4а	[237]
СССР	10-50б	-	-	-	[420]
США	0,7-6,8	3,7	18,9-39,6	26,6	[434]
Швеция	1-234б	-	-	-	[384]

а Образцы, отобранные над периферийной частью рудного тела. б Пастбищные растения.

В условиях техногенного загрязнения уровни содержания Мо в растениях заметно увеличиваются. Например, по данным Карлссона [384], в пастбищных растениях из окрестностей металлургического завода концентрации молибдена достигали 200 мг/кг сухой массы. По сообщению Хорника и др. [324], салат-латук и капуста, растущие на загрязненных почвах вблизи завода по переработке молибдена, содержали соответственно 124 и 1061 мг Мо на 1 кг сухой массы. Ферр и др. [250] обнаружили, что фасоль и капуста, произрастающие на почвах, мелиорированных золой осадка сточных городских вод, содержали 18 и 19 мг Мо на 1 кг сухой массы, тогда как в контрольных условиях - только 0,8 и 0,4 мг/кг соответственно. Таким образом, антропогенное загрязнение почв приводит к локальным, но весьма контрастным аномальным содержаниям молибдена в растениях.

Таблица 128. Содержание молибдена в пищевых растениях (мг/кг)

Растение	Исследованная ткань	На влажную массу	На сухую массу	На массу золы
Сахарная кукуруза	Зерно	0,045(1)	0,18(1)	6,9(1)
Фасоль	Семена	-	0,9-1,6(2)	
Горох	Семена	-	1,2-1,75(3)	-
Фасоль (луцильные сорта)	Бобы	0,23(1)	2,1(0)	30,0(1)
Морковь	Корнеплоды	<0,08(4)	0,04(5)	<7,0(1)
Сахарная свекла	Корнеплоды	-	0,45-0,75(5)	-
	Листья	-	0,39(5)	-
Салат-латук	Листья	0,005(4)	0,074(1)	0,53(1)
Капуста	Листья	<0,099(4)	0,85(1)	9,1(1)
Картофель	Клубни	0,047(1)	0,25(1),	5,9(1)
			0,15(5)	
Лук	Луковицы	0,024(1)	0,24(1),	5,6(1)
			0,16(5)	8,3(1)
Огурец	Плоды	<0,087(4)	0,82(1)	
Томат	Плоды	0,042(1)	0,82(1)	6,8(1)
Яблоня	Плоды	0,0018(4)	0,07(1)	3,9(1)
Апельсин	Плоды	0,014(4)	0,11(1)	3,1(1)
Чай китайский	Листья		0,2-0,3(6)	1

Примечание. Использованы следующие литературные источники: (1) - [705], (2) - [1589]; (3) - [337]; (4) - [574]; (5) - [1727]; (6) - [910].

Таблица 129. Содержание молибдена в зерне злаковых культур из различных стран (мкг/кг сухой массы)

Страна	Растение	Пределы колебаний	Среднее	/ Источник данных
Канада	Ячмень		0,29	[293]
	Овес	-	0,41	[293]
	Пшеница	-	0,18	[293]
Норвегия	Ячменьа	0,02-0,59	0,16	[446]
	Пшеница	0,07-1,09	0,29	[446]
Польша	Пшеницаб	0,20-0,60	0,35	[267, 335]
СССР	Ячмень	0,69-0,75	0,72	[337]
	Овес	0,42-0,62	0,50	[337]
	Рожь	0,12-1,31	0,50	[337, 501]
	Пшеница	0,26-1,31	0,64	[337]
США	Ячмень	0,58-2,4	0,92	[200]
	Овес	0,28-1,9	0,88	[200]
	Пшеницаз	0,08-1,1	0,49	[200]
	Пшеницаб	0,40-1,1	0,64	[200]
Финляндия	Ячмень	0,19-0,49	0,33	[727]
	Овес	0,21-0,59	0,40	[727]
	Рожь	0,23-0,57	0,40	[727]
	Пшеницаб	0,14-0,38	0,26	[727]
Чехословакия	Ячменьз	0,28-0,41	0,32	[563]
	Овес	0,59-0,84	0,69	[563]
	Пшеницаб	0,18-0,42	0,32	[563]
Швеция	Ячмень	0,54-1,00	0,79	[384]

а Яровая пшеница. б Озимая пшеница.

Вольфрам

Для распределения вольфрама в земной коре характерно возрастание его концентраций с увеличением кислотности магматических пород и глинистости осадочных (см. табл. 115). В целом содержания вольфрама в кислых гранитоидах и глинах изменяются от 1 до 2 мг/кг, а в основных породах, песчаниках и известняках - от 0,5 до 1,1 мг/кг.

Все минералы вольфрама слаборастворимы и поэтому отличаются низкой мобильностью в гипергенных условиях. По данным Щербины [716], WO_4^{2-} , как и комплексные соединения вольфрама, может легко переноситься в специфических геохимических условиях среды. Вероятно, по геохимическому поведению вольфрам близок к молибдену.

Данных о распределении вольфрама в почвах немного. Так, Юри и др. [819] обнаружили, что в почвах Шотландии, развитых на различных материнских породах, его концентрации изменялись в пределах 0,68-2,7 мг/кг, причем максимальные значения были характерны для почв на кварцево-сланцевых сланцах, а минимальные - для почв на серпентинитах. По данным Ферра и др. [250], в двух типах почв США содержания W составляли 1,2 и 2,5 мг/кг. Эти же авторы привели концентрации вольфрама в двух образцах золы осадков сточных вод - 43 и 186 мг/кг.

По-видимому, вольфрам, подобно молибдену, при определенных условиях легкодоступен для растений. Вероятно, поэтому его концентрации повышены в растениях, растущих на почвах, перекрывающих рудные тела. Уилсон и Клайн [882] обнаружили, что ячмень, растущий на почвах с добавкой $185W$, поглощал большие количества этого радионуклида. Более низкие темпы поглощения вольфрама на кислых почвах, вероятно, свидетельствуют о том, что растения извлекают анионную форму (WCV^-). Имеются сообщения о высокой аккумуляции ^{185}W , поступающего в окружающую среду при ядерных реакциях, в корнях растений [62].

Шаклетт и др. [710] сообщили, что, по данным Кертина и Кинга [916], в деревьях и кустарниках из района Скалистых гор в Колорадо концентрации вольфрама изменялись в пределах 5-100 мг/кг сухой массы, причем наиболее высокие значения были характерны для веток можжевельника. В золе образцов отдельных деревьев его содержания колебались от 30 до 70 мг/кг. По данным Дьюка [197], концентрации вольфрама в различных пищевых растениях составляли <0,001-0,35 мг/кг сухой массы. Боуэн [94] оценивает общие пределы содержания вольфрама от 0,0 до 0,15 мг/кг сухой массы для наземных растений, от 0,01 до 0,15 мг/кг в съедобной части овощей и от 0,02 до 0,13 мг/кг в лишайниках и мохообразных. Ферр и др. [249] обнаружили, что в овощах, растущих на почвах, удобренных летучей золой, его концентрации изменялись в пределах 0,7- 3,5 мг/кг сухой массы.

Рассмотрев возможную токсичность вольфрама для растений, Гоф и др. [279] оценили ее как умеренную. Например, признаки токсичности у растений, растущих в зонах рудной минерализации, отмечались при содержаниях вольфрама, в 18 раз превышающих фоновые уровни (2,7 мг/кг).

Существуют предположения о возможной биологической значимости вольфрама для растений. Но Николос [564] указывает, что при замещении молибдена вольфрамом в нитратредуктазе последний не обладает катализирующей способностью. По-видимому, W^{6+} более стабилен, нежели Mo^{6+} , и изменение его валентности не всегда может иметь место. Имеются указания об антагонистическом влиянии вольфрама на активность молибдена в фиксации азота, причем это влияние сказывается по-разному в зависимости от pH среды [898].

Глава 12. ЭЛЕМЕНТЫ VII ГРУППЫ

Введение

По геохимическим и биохимическим свойствам элементы VII группы заметно различаются. Микроэлементы подгруппы VIIa - галогены (фтор, бром, иод) - менее распространены в биосфере, нежели хлор, который некоторые авторы также считают микроэлементом. Последний элемент этой подгруппы - аstat At - встречается в природе в виде короткоживущих радиоактивных изотопов. Галогены в природных условиях образуют простые анионы или, за исключением фтора, связаны с анионами кислорода и играют важную роль в биохимических процессах. Анионы этих элементов весьма подвижны в земной коре, хотя и считается, что они могут проявлять литофильные свойства.

Из элементов подгруппы VIIb только марганец является жизненно необходимым для организмов микроэлементом и достаточно широко распространен в окружающей природной среде. Технеций Tc не встречается в природных условиях, поскольку все его радиоактивные изотопы короткоживущие. Металлический технеций представляет собой продукт ядерного деления и по химическим свойствам близок к рению. Последний относится к рассеянным элементам, как и марганец, обладает переменной валентностью и проявляет литофильные или халькофильные свойства.

Фтор

Почвы. Фтор является типичным литофильным элементом в земных условиях. Его наибольшие концентрации (850- 1000 мг/кг) обнаружены в средних и кислых кремнистых магматических породах (табл. 130). Установлено, что в поверхностных отложениях фтор ассоциируется с глинистыми фракциями, и, вероятно, поэтому наиболее высокие его концентрации характерны для глинистых образований.

Известно немного стабильных минералов фтора; наиболее распространенными являются топаз $Al_2(F, OH)_2SiO_4$ и флюорит CaF_2 . Свободный фтор иногда может встречаться в горных породах в виде газовых пузырьков¹⁵. Соединения фтора являются также важной составляющей магматических газов и вулканических эксгаляций.

Таблица 130. Фтор, бром, иод и марганец в главных типах горных пород (мг/кг)

Типы горных пород	F	Br	I	Mn
<i>Магматические породы</i>				
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	50—100	0,2—1,0	0,01—0,50	850—1500
Основные (базальты, габбро)	300—500	0,5—3,0	0,08—0,50	1200—2000
Средние (диориты, сениниты)	500—1200	1—4	0,3—0,5	500—1200
Кислые (граниты, гнейсы)	520—850	0,3—4,5	0,2—0,5	350—600
Кислые вулканические (риолиты, трахиты, дациты)	300—700	0,2—1,0	0,1—0,5	600—1200
<i>Осадочные породы</i>				
Глинистые осадки	500—800	5—10	1,0—2,2	400—800
Сланцы	500—800	6—10	2—6	500—850
Песчаники	50—270	1—5	0,5—1,5	100—500
Известняки, доломиты	50—350	6	0,5—3,0	200—1000

Примечание. Приведены наиболее часто встречающиеся в литературе значения (по данным многих источников).

Фтор обладает способностью замещать гидроксильные группы в минералах. Эти реакции приводят к образованию фторapatита $\text{Ca}_{10}(\text{PO}_4)_6\text{F}_2$ - наиболее распространенного минерала фтора, а также способствуют увеличению содержаний F в амфиболах, слюдистых минералах и др. Тесная связь фтора с фосфатами наблюдается как в первичных, так и во вторичных минералах.

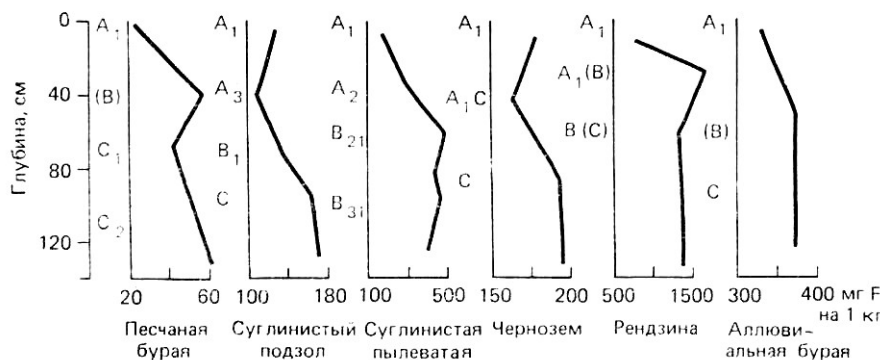


РИС. 61. Распределение F в профиле различных почв в условиях гумидного климата. (Буквами обозначены генетические горизонты почв.)

При выветривании горных пород фтор связывается с кремнистыми минералами, что способствует его накоплению в остаточном материале. В природных условиях фторapatит и флюорит растворяются медленно, а криолит Na_3AlF_6 и близкие к нему минералы являются легко растворимыми. Подвижный фтор активно сорбируется глинами и фосфоритами.

Поведение фтора в почвах изучалось многими исследователями [461, 607, 137, 584]. Полученные результаты свидетельствуют о том, что его миграционные свойства весьма разнообразны, а уровень содержаний в почвенном растворе зависит от присутствия глинистых минералов, величины pH и концентраций кальция и фосфора в почвах. В целом наибольшая адсорбция фтора минеральными компонентами почв отмечается в кислых интервалах pH от 6 до 7 (рис. 60).

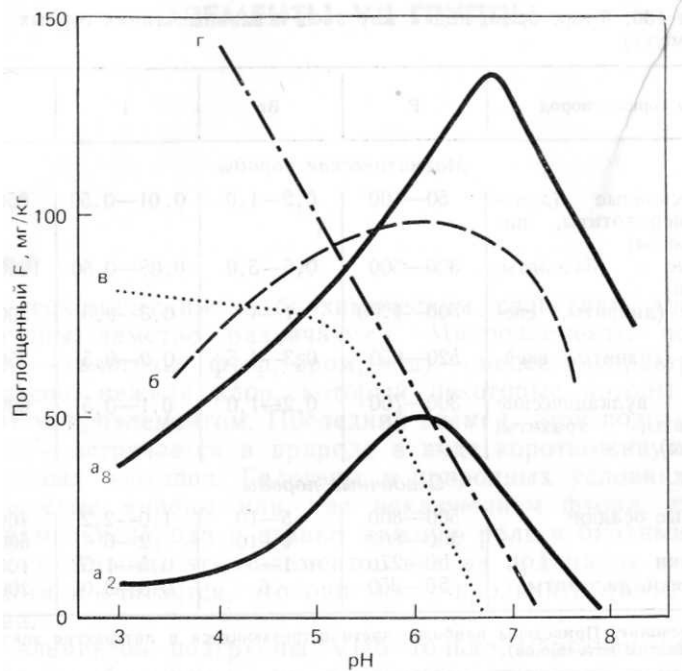


РИС. 60. Поглощение фтора почвой и глиной в зависимости от pH среды [583].

a_2 и a_8 - почва, находящаяся в равновесии с раствором, содержащим 2 и 8 мг F⁻ на 1 л соответственно;

б - бентонит;

в - боксит;

г - каолинит.

Все глины находятся в равновесии с раствором, содержащим 2 мг F⁻ на 1 л.

Наиболее распространенной формой фтора в почвах считается фторapatит. Однако известно, что в почвах присутствуют также некоторые флюориды (например, CaF_2 , AlF_3) и алюмосиликаты (например, $\text{Al}_2(\text{SiF}_6)_2$). Установлена также способность фтора к образованию комплексных ионов с алюминием (AlF_2^+ , AlF_2^+ , AlF_4^-). Именно поэтому подвижный в почвенном растворе фтор может контролировать активность Al^{3+} в почвах [477].

Как уже отмечалось, фтор обладает способностью легко замещать в глинистых минералах гидроксильные группы, поэтому было высказано предположение, что глинистые минералы, в

частности иллиты, способны связывать большую часть этого элемента в почвах. По данным Томаса и др. [781], пределы содержания фтора в минералах групп иллита и хлорита составляют 0,1-2,3%.

В природных условиях фтор малоподвижен и не накапливается в верхних горизонтах почв, особенно кислых. Высокая растворимость фтора в кислых почвах обусловлена присутствием легкорастворимых флюоридов, например NaF, KF, NH₄F, тогда как AlF₃ известен своей низкой растворимостью. Таким образом, увеличивающееся содержание фтора с глубиной определяется величиной pH среды. Однако установлено, что обогащенность почв глинистыми частицами обычно оказывает наибольшее влияние на распределение фтора в почвенном профиле [619, 584].

Пониженная миграция фтора в известковых почвах обусловлена образованием слабо растворимых CaF₂ и комплексов фтора с железом, алюминием и кремнием. С другой стороны, присутствие в содовых почвах способного к активному обмену натрия увеличивало растворимость фтора.

Содержание фтора в почвах определяется его концентрацией в материнских породах, что же касается особенностей его распределения в почвенном профиле, то они зависят от почвообразующих процессов, из которых наиболее важное значение имеют интенсивность выветривания и содержание глинистых частиц. Очевидно, фтор выносится из верхних горизонтов большинства почв (рис. 61), что отчасти свидетельствует о его инертности к органическому веществу. Например, концентрации фтора в органическом веществе верхних горизонтов почв были очень низкими и составляли 0,03-0,12 мг/кг [584].

Таблица 131. Содержание фтора в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Польша	20 - 150	83	[619]
	Швеция	41 - 198	90	[568]
Лёссовые и пылеватые почвы	Польша	122 - 228	175	[619]
	Польша	250 - 750	418	[619]
Суглинистые и глинистые почвы	Швеция	248 - 657	450	[568]
	Великобритания	110 - 700	462	[819]
Флювисоли	СССР	1175 - 1360	-	[731]
Почвы на основных породах	Великобритания	470 - 680	566	[819]
Солончаки	СССР	444 - 1024	-	[73]
Черноземы	СССР	454 - 1194	-	[73]
Гистосоли и другие органические почвы	Швеция	42 - 123	73	[568]
	СССР	333 - 335	-	[73]
	Великобритания	42 - 490	266	[818]
Разные типы почв	ФРГ	80 - 1100	460	[855]
	Япония	260 - 520	370	[855]
	СССР	30 - 320	200	[855]

Среднее по земному шару содержание фтора в почвах оценивается в 320 мг/кг, а в почвах США - в 360 мг/кг (табл. 131, 132). Наиболее низкие концентрации фтора были обнаружены в песчаных почвах гумидных районов, а наиболее высокие - в тяжелых глинистых почвах и в почвах, образовавшихся на основных породах. Для большинства нормальных почв его содержания изменяются в пределах 150-400 мг/кг, хотя верхние пределы концентраций отличаются большим разбросом. В частности, в некоторых тяжелых почвах содержание фтора превышает 1000 мг/кг. Более высокие концентрации F в незагрязненных почвах были установлены в провинциях с эндемией флюороза [73].

Таблица 132. Содержание фтора в поверхностном слое почв США
(мг/кг сухой массы) [200, 706]

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосолы на песчаниках	<10-1100	205
Легкие суглинистые почвы	30-810	355 [262]
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	30-600	395
Глинистые и глинисто-суглинистые почвы	<10-800	410 [262]
Аллювиальные почвы	< 10-1200	465
Почвы на гранитах и гнейсах	20-540	285
Почвы на вулканических породах	130-800	405
Почвы на известняках и известковых породах	<10-840	360
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	120-600	440
Светлые почвы пустынь	110-810	415
Пылеватые почвы прерий	120-600	425
Черноземы и темные почвы прерий	<10-940	350
Органические легкие почвы	<10-300	250
Лесные почвы	20-900	305
Разные типы почв	<10-1050	300 [262]

В природных условиях фтор малодоступен для растений. В то же время, по данным Холла [300], в некоторых тропических почвах могут присутствовать его органические соединения (однофтористые), которые легкодоступны для растений и высокотоксичны для животных. Однако их происхождение еще не вполне ясно; по-видимому, они синтезируются некоторыми микроорганизмами.

Промышленным источником фтора являются в основном заводы по выплавке алюминия и производству фосфатных удобрений. Сталелитейные, кирпичные и стекольные заводы, а также сжигание угля - дополнительные источники загрязнения окружающей среды фтором. Кроме того, высокие содержания фтора в почвах могут быть связаны с использованием фосфатных удобрений, осадков сточных вод или пестицидов (табл. 133). В связи с высоким содержанием фтора в фосфатных удобрениях (см. табл. 5) поступление его в пахотные почвы может иметь существенное экологическое значение.

Таблица 133. Загрязнение поверхностного слоя почв фтором (мг/кг сухой массы)

Источник загрязнения	Страна	Максимальное содержание или пределы колебаний	Источник данных
Заброшенный рудник	Великобритания	2000	[166]
Al-обрабатывающая промышленность	Чехословакия	1350	[500]
	Польша	1500-3200	[85]
Прочая металлообрабатывающая промышленность	Польша	305-345	[512]
Производство или применение фосфатных удобрений	Канада	308-2080	[478, 782]
	Польша	385а	[620]

а После 10-летнего применения удобрений; фоновый уровень был равен 296 мг/кг.

Поступающие в почву при техногенном загрязнении соединения фтора обычно легкорастворимы и, следовательно, доступны для растений. Значительная часть этого фтора или фиксируется компонентами почв (глинами, кальцием, фосфором), или быстро вымывается из легких почв водой. Тем не менее, легкорастворимые фторсодержащие удобрения (например, фтороборат калия) или осадки сточных вод могут вызывать более интенсивную биоаккумуляцию почвенного фтора [166, 857].

Наиболее опасное последствие загрязнения почв фтором связано с изменением их свойств в результате химической активности фтористоводородной кислоты, которая образуется как из

твердых, так и из газообразных поллютантов этого элемента. Болевский и др. [85] сообщили о разрушении глинистых и других минералов кремнезема в почвах, сильно загрязненных фтором. Кроме того, они выявили деструкцию гумусовых минеральных комплексов, проявляющуюся в заметном выщелачивании органического вещества из почв. Получены также данные о снижении ферментативной активности некоторых почвенных микроорганизмов при добавлении в почву NaF [670]. Таким образом, доступность фтора для растений, произрастающих на загрязненных почвах, определяется рядом почвенных факторов и является причиной не только замедленного роста растений, но и сказывается на свойствах самих почв.

В настоящее время уделяется много внимания возможности образования высокотоксичных органических соединений фтора, которые могут синтезироваться как высшими растениями, так и микроорганизмами в различных почвенных условиях [288]. Хотя высокие содержания фтора в почвах сами по себе не опасны для растений, для нормального развития последних загрязненные почвы должны быть мелиорированы. Для улучшения свойств почв и снижения темпов поглощения фтора используются различные вещества, повышающие рН почв, а также сорбционную способность последних в отношении ионов фтора.

Растения. Поглощение и перенос. Доступность фтора для растений обычно не зависит от его общего содержания или количества растворимых форм. Однако в отдельных случаях отмечается прямая зависимость между содержанием этого элемента в растениях и его распределением в почвах [723]. По данным Беляковой [73], отношения содержаний фтора в золе растений и в поверхностном слое почв составляют для культурной и природной растительности 0,2 и 0,6 соответственно. Эти данные свидетельствуют об относительно низкой биодоступности фтора.

Растворимые формы фтора поглощаются из почвы корнями растений пассивно и, по-видимому, легко переносятся в растительных тканях. Это подтверждается данными по извлечению фтора растениями на полях, орошаемых F-содержащими водами.

Вандеппутте [917] установлено, что степень абсорбции фтора из питательной среды люцерной и пшеницей положительно коррелирует с его концентрацией в растворе. Этот автор приводит также данные, свидетельствующие об очень высокой аккумуляции фтора в семенах растений (до 3250 мг/кг сухой массы при содержании F- в растворе 50 мг/кг). Это явление отражает возможное влияние образующихся комплексных соединений F, более доступных для растений по сравнению с ионными формами. Хотя приведенный пример показывает, что растения могут довольно легко извлекать фтор из загрязненных почв, биодоступность почвенного фтора значительно ниже биодоступности фтора воздушных соединений. В настоящее время влияние атмосферных выпадений фтора как на поверхность почвы, так и на растения изучается достаточно интенсивно. Обзоры Грота [288] и Вайнштейна [857] показали, что осаждаемый из атмосферы на почву фтор оказывает небольшое влияние или практически не влияет на содержание в растениях, однако это заключение оспаривается. Тем не менее в случае одновременного загрязнения воздушным и почвенным фтором более активно он поглощается растениями из воздуха, а не из почвы. Аккумуляция растениями воздушного фтора зависит от многих факторов, но особенно сильно от его содержания в атмосфере и от продолжительности воздействия (рис. 62).

Поглощение газообразного фтора листьями, по-видимому, происходит тем же путем, что и поглощение других газов. Установлено, что проникновение фтора через кутикулу незначительно, однако в природных условиях поверхность большей части листьев имеет открытые устьица и многочисленные механические повреждения, которые содействуют поглощению этого элемента [125]. Растворимые соединения фтора также могут адсорбироваться через кутикулы в случае выпадения их на листовую пластинку. Когда фтор аккумулируется в растительных тканях под воздействием газообразной HF, переноса его в развивающиеся зерна растений не происходит [499]. Биологические факторы- вид растения, стадия его развития и др.- являются важными доминантами при аккумуляции фтора растительностью.

Биохимическая роль. Еще столетия назад симптомы токсичности фтора для животных

отмечались после вулканических извержений. В течение последнего столетия была выявлена и изучена роль растений в концентрации фтора и переносе его в организмы животных. Исследование трав, отобранных непосредственно после извержения вулкана Гекла в Исландии в 1970 г., показало, что содержание в них фтора достигало 4300 мг/кг сухой массы, но оно быстро снизилось в течение 40 сут менее чем до 30 мг/кг [598].

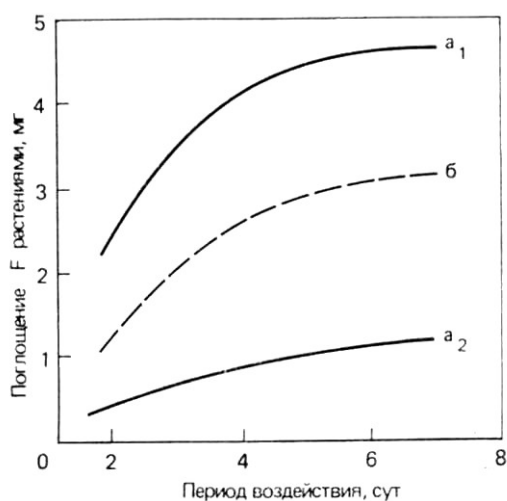


РИС. 62. Поглощение F растениями в зависимости от степени загрязнения им воздуха и времени воздействия [381]. a₁ и a₂ - фасоль (надземная часть) при концентрации F в воздухе 11 и 5 мкг/м³ соответственно; б - растения томатов при концентрации F 5 мкг/м³.

В настоящее время фтор считается наиболее опасным и наиболее фитотоксичным микрополлютантом среди других загрязняющих воздух веществ, таких, например, как CO₂, SO₂ и NO_x. Фитотоксичность атмосферного фтора определяется экологическими и биологическими факторами, а также физико-химическими свойствами самого поллютанта.

В последнее время литература по биологическим аспектам загрязнения растений фтором растет удивительными темпами. Среди прекрасных монографий о влиянии атмосферного фтора на растения следует выделить работы Грота [288], Ключинского [401] и Вайнштейна [857].

Данные о фитотоксичности фтора при его поглощении корнями отсутствуют. В то же время установлено, что воздушный фтор, особенно в виде фтористоводородной кислоты, очень токсичен для растений. Наиболее значимое влияние фтора на метаболизм растений проявляется в следующих реакциях:

1. снижение темпов поглощения кислорода;
2. расстройство респираторной деятельности;
3. снижение ассимиляции (питательных веществ);
4. уменьшение содержания хлорофилла;
5. подавление синтеза крахмала;
6. подавление функции пиррофосфатазы;
7. изменение метаболизма клеточных органелл;
8. повреждение клеточных мембран;
9. разрушение ДНК и РНК;
10. синтез фторацетата - наиболее токсичного соединения фтора.

Как показали Школьник [718] и Вайнштейн [857], обобщившие результаты исследований о роли фтора в стимулировании роста растений, необходимость этого элемента для жизнедеятельности и метаболизма растений однозначно не установлена. В частности, Вайнштейн [857] отметил, что видимое стимулирование некоторых изоферментов (например, кислой фосфатазы или дегидрогеназы) после фумигации растений HF может в действительности приводить к подавлению других ферментов.

Характер взаимодействия фтора с другими химическими элементами выявлен не полностью. Имеющиеся данные показывают, что повышенные содержания фтора снижают абсорбцию отдельных питательных элементов, однако отмечается и синергический эффект, главным образом в отношении поглощения фосфора (см. табл. 31). В общем случае при хорошей обеспеченности растений основными питательными веществами устойчивость

растений к воздействию фтора возрастает [47].

Установлено, что при совместном воздействии SO_2 и F наблюдается более существенное повреждение у сосновых деревьев, нежели при раздельном их влиянии [663]. Реакции растений на загрязнение фтором, даже до появления каких-либо симптомов токсичности, проявляются в ослаблении темпов роста, подавлении воспроизводства и снижении урожайности. Однако наиболее серьезным последствием увеличения концентраций фтора в растениях является его возможная токсичность для животных. Именно поэтому изучение распределения фтора в кормовых растениях имеет наибольшее экологическое значение. Однако современные данные о повышенном содержании этого элемента в пищевых растениях, особенно органических соединений в некоторых овощах, указывают на его потенциальную опасность и для человека [539].

Наиболее выраженными реакциями растений на воздействие фтора являются повреждение листьев (хлоротическое и некротическое), а также повреждение плодов. Эти симптомы, так же как повышенная чувствительность зараженных фтором растений к микробиологическим болезням, не являются специфическими только для фтора, а могут быть следствием воздействия и других агентов [805, 857].

Растения обладают удивительной способностью переносить неблагоприятное влияние загрязнения фтором, причем особенно это касается повреждений листьев. В литературе приводятся данные об устойчивости и чувствительности к воздействию фтора некоторых видов растительности. Обычно к устойчивым растениям относят спаржу, фасоль, капусту, морковь и иву, тогда как к чувствительным видам принадлежат ячмень, кукуруза, гладиолус, абрикос, сосна, лиственница. Однако между сортами и генотипами некоторых видов отмечается широкое разнообразие в отклике на накопление фтора в тканях. Реакция растений на воздействие фтора сильно зависит также от некоторых биологических и природных факторов. Основываясь на данных Вайнштейна [857], можно утверждать, что чувствительные к воздействию фтора растения повреждаются при содержаниях его в листьях от 20 до 150 мг/кг сухой массы, менее чувствительные растения могут, вероятно, переносить до 200 мг F на 1 кг, а очень устойчивые не испытывают негативных воздействий при содержаниях не более 500 мг/кг.

Наиболее важным моментом является изучение возможного влияния содержащегося в растениях фтора на человека и, в частности, на животных. Существуют различные мнения о предельных содержаниях фтора в кормах, но обычно приводятся значения в интервале от 30 до 40 мг/кг сухой массы [166, 288, 766]. Более терпимые к фтору животные могут переносить значительно большие его количества в рационе питания.

Концентрации в растениях. Распределение фтора в растениях изучается с целью оценки его опасности для пастбищных животных, диагноза повреждений растительности и контроля над загрязнением окружающей среды. Большая информация о накоплении фтора в растениях имеется прежде всего для кормовых культур и природной растительности. Данных о содержании фтора в пищевых растениях заметно меньше (табл. 134). Более высокие концентрации фтора обычно характерны для надземных частей растений. Как правило, его содержания в растениях незагрязненных районов не превышают 30 мг/кг сухой массы.

По общему мнению, между содержаниями фтора в растениях и дождевой воде наблюдается положительная корреляция. В работе Дейвисона и др. [173] предложен метод прогнозирования содержания фтора в подножных кормах на основе использования приема регрессии и данных о воздушных выпадениях F и количестве атмосферных осадков. Некоторые растения, особенно кормовые культуры, в зонах загрязнения содержат большие количества фтора (табл. 135).

Таблица 134. Содержание фтора в пищевых и кормовых растениях (мг/кг сухой массы)

Растение	Исследованная ткань	Среднее или пределы колебаний			
		ФРГ [710]	Швеция [568]	США [288]	Другие страны [73,146,173,381]
Ячмень	Зерно	1,7	0,5-5,5	<1-2	
Овес	Зерно	0,5	0,2-0,9	<1-2	-
Пшеница	Зерно	1	0,4-1,4	<1-2	-
Кукуруза	Зерно	0,2-0,4	-	-	-
Капуста	Листья	1,5	-	-	311а
Салат-латук	Листья	4,4-11,3	-	-	-
Шпинат	Листья	1,3-28,3	-	-	-
Морковь	Корнеплоды	2	-	-	-
Свекла красная	Корнеплоды	4-7	-	-	<300а
Лук	Луковицы	3	-	-	<300а
Картофель	Клубни	1,5-3	0,1 - 1,1	-	69а
Яблоня	Плоды	1,3-5,7	-	-	7
Груша	1 [лоды	2,1-4,4	-	-	
Персик	Плоды	0,21	-	-	
Люцерна	Надземная часть		1,5-3,2	1-9	-
Клевер	Надземная часть	6,7	2,8-7,8	-	-
Травы	Надземная часть	6,8	-	3-6	5-18, 310 ^а
Кормовые растения	Надземная часть	-	0,3-1,3	4-17	36-98

^а На массу золы.

Таблица 135. Избыточные уровни содержания фтора в растениях, выросших на загрязненных участках (мг/кг сухой массы)

Источник загрязнения	Растение, исследованная ткань	Максимальное содержание или пределы колебаний	Страна	Источник данных
Отходы шахт	Трава, надземная часть	130-5450	Великобритания	[146]
AI-перерабатывающая промышленность	Растительность, листья	396	Канада	[478]
	Кустарник ^а , листья	150-500	Австралия	[557]
	Хлебные злаки, зерно	14-36	Польша	[63]
	Клевер, надземная часть	14-173	Польша	[768]
	Трава, надземная часть	1330	Чехословакия	[500]
	Трава, надземная часть	75-340	Польша	[381]
	Береза, листья	230	Норвегия	[261]
	Сосна, хвоя	48	Норвегия	[261]
	Лишайники	27-241	Великобритания	[606]
Производство огнеупорного кирпича	Пастбищные растения	160	Великобритания	[166]
Производство стекловолнока	Растительность, листья	945	Канада	[478]
Переработка фосфатных горных пород	Деревоб, листья	71-900	Канада	[782]
	Растительность, листья	70	Канада	[478]
	Полынь трехзубчатая, надземная часть	100-360в	США	[278]
•Фумигация фтором	Люцерна	1327	-	[857]
	Трава	496		[857]

^а Melaleuca nodosa. ^б Бальзам пихты. ^в На массу золы.

Бром

Почвы. Распространенность брома в земной коре изменяется в пределах 0,2-10 мг/кг, причем наивысшие концентрации характерны для глинистых отложений (см. табл. 130). Большинство соединений брома по своим свойствам аналогично соединениям хлора, поэтому в разных типах горных пород часто отмечается тесная связь между этими элементами. Отношение Br/Cl является важным фактором при выделении различных геологических единиц [855].

Природных минералов брома немного; к ним относятся AgBr, Ag(Br, Cl, I), а также несколько полигаллидов, очень нестабильных в гипергенных условиях.

Бром - сильнолетучий элемент, а его соли легко растворимы. Поэтому геохимия брома тесно связана с природной водой и эваторитовыми отложениями.

Известно, что уголь и органическое вещество активно концентрируют бром. Имеется много данных, свидетельствующих о тесной связи этого элемента с органическим углеродом, как в поверхностных отложениях, так и в почвах [855, 875]. Однако Лаг и Штейне [445] высказали предположение, что обогащение бромом верхних горизонтов почв в значительной степени обусловлено его выпадением в составе атмосферных осадков. Это предположение подтверждается данными Юиты и др. [897], обнаруживших, что значительная часть этого элемента в почвах районов умеренно муссонного климата связана с его поступлением с дождевыми водами. Вопреки наблюдаемой сорбции брома органическим веществом и глинами он известен как легковыщелачиваемый из почвенного профиля элемент, и во многих работах приведены данные о его выносе в больших количествах в океанические бассейны.

Данные немногочисленных исследований показывают, что содержание брома в почвах обычно колеблется в пределах 5-40 мг/кг (табл. 136). Максимальные его количества зафиксированы в почвах Японии, развитых на вулканических пеплах или андезитах, и в различных почвах северных районов Норвегии [445, 890]. В обоих случаях причиной повышенных содержаний брома в поверхностном слое почв, по-видимому, является атмосферное поступление в результате как вулканических экс-галяций, так и испарения с поверхности моря или антропогенная деятельность. Проведенные недавно исследования [966] показали, что в почвах прибрежных районов Японского моря содержание брома может достигать 495 мг/кг (главным образом в горизонте A2).

Основным антропогенным источником брома являются автомобильные выхлопные газы. Использование в сельском хозяйстве почвенных фунгицидов (метилбромида) или калийных удобрений также может способствовать накоплению его в почвах. И хотя количество используемого метилбромида, превращающегося в почвах в Br⁻, относительно невелико, его применение может существенно увеличить концентрацию брома в растворе почв [106].

Таблица 136. Содержание брома в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы	Польша	7,9-8,2		[181]
Почвы на вулканическом пепле	Япония	50-104	-	[897]
Глейсоли	Великобритания	-	34	1875]
Бурые почвы	Великобритания	-	52	[875]
Лесные почвы	Япония	68-130	-	[897]
	Великобритания	10-515	50	[818, 875]
	Норвегия, северные районы	16-100	45	[445]
Разные типы почв	Норвегия, восточные районы	5-14	7	[445]
	США	<0,5-6,0	-	[706]
	СССР	1-38	11	[855]

Растения. Морские растения по сравнению с наземными содержат, как правило, больше брома и могут накапливать его до 1000 мг/кг сухой массы. Хотя бром был обнаружен во всех

растительных тканях, его незаменимость для развития растений пока еще не установлена.

Природное содержание брома в растениях не превышает 40 мг/кг, а некоторые повышенные значения, по-видимому, связаны с влиянием загрязнения (табл. 137). Установлено, что брома обычно содержится больше в листьях, чем в корнях, и он легко удаляется из растительных тканей. По данным Уилкинса [875], концентрации брома в травах не коррелируют с его содержаниями в почвах, а также не зависят от типа почв, степени их дренированности или величины рН. Однако известно, что растения легко извлекают бром из почв, если последние обогащены им. Способ же переноса Br^- из почв в растения пока не установлен.

По данным Ямады [890], в растениях, растущих на почвах, подстилаемых вулканическим пеплом, содержание брома достигало 2000 мг/кг сухой массы. Штарк и Зюсс [751] обнаружили в корнях сельдерея и в салате-латуке 267 и 9515 мг Br на 1 кг сухой массы соответственно после их фумигации CH_3Br в количестве 75 г/м³ в тепличных условиях. Метилбромид и другие органические соединения брома, используемые как фумиганты почв, зерна и плодов, могут быть серьезным источником этого элемента в питании человека.

Таблица 137. Содержание брома в пищевых и кормовых растениях (мг/кг сухой массы)

Растение	Исследованная ткань	Среднее или пределы колебаний	Источник данных
Ячмень	Зерно	5,5	[710]
	Зерно	2,1-6,4 ^a	[441]
Овес	Зерно	3,1	[710]
Тритикале	Зерно	33,0	[492]
Кукуруза	Зерно	0,9-1,7	[462, 710]
Фасоль	Семена	15	[197]
Горох	Семена	3,3	[462]
Салат-латук	Листья	20-22	[751, 753]
Капуста	Листья	0,376	[574]
Редька	Корнеплоды	24-26	[751, 753]
Сельдерей	Стебель	17	[753]
Морковь	Корнеплоды	0,856	[574]
Картофель	Клубни	4,2-14,3	[462, 710]
Огурец	Плоды	10-20	[751, 753]
Томат	Плоды	10	[751, 753]
Яблоня	Плоды	0,002 ^s	[574]
Апельсин	Плоды	0,046	[574]
Фрукты из Центральной Америки	Плоды	0,2-1,0	[197]
Бобовые	Сено	2,1 - 6,4	[710]
Клевер	Надземная часть	19-52	[875]
Костёр	Надземная часть	2,8	[462]
Трава	Надземная часть	17-119	[875]
Съедобный гриб из семейства базидиальных	Съедобная часть	2-36	[94]

^aДля внутренних и прибрежных районов соответственно. ^b на влажную массу. ^s неспецифический род.

Бром может замещать частично необходимый для растений Cl^- , поэтому его избыток токсичен для них. Устойчивость разных видов растений к воздействию почвенного брома различна. Так, некоторые овощи и цветы (картофель, шпинат, сахарная свекла, лук, гвоздика садовая и хризантемы) чувствительны к его воздействию. Симптомы токсичности брома сходны с влиянием избытка солей; в частности, типичен хлороз с последующим некрозом листьев. По данным Гофа и др. [279], сеянцы цитрусовых успешно использовались в качестве индикатора токсичности брома, поскольку снижение темпов их роста положительно коррелировало с содержанием водорастворимого брома в почвах. В растениях, устойчивых к избытку этого элемента (морковь, табак культурный, помидоры, сельдерей и дыня), может

накапливаться более 2000 мг Вг на 1 кг сухой массы без какого-либо видимого эффекта.

Иод

Почвы. Несмотря на геохимическое родство с бромом, относительное содержание иода в земной коре заметно ниже. Его концентрации в большинстве горных пород изменяются в пределах 0,01-6 мг/кг, достигая максимума в богатых органическим веществом сланцах (см. табл. 130).

Иод образует небольшое число самостоятельных минералов, но присутствует во многих других в виде изоморфной примеси. К известным минералам иода относятся иодиды некоторых металлов, например AgI, CuI, Cu(OH)(IO₃), а также полигалиды, иодаты и периоды.

Высокое содержание иода в некоторых нитратных отложениях, особенно в чилийской селитре (до 400 мг/кг, среднее 200 мг/кг), является предметом многочисленных дискуссий. По всей вероятности, этот иод имеет атмосферное происхождение [855].

Все соединения иода легко растворимы, поэтому при выветривании горных пород он высвобождается в больших количествах. Известно, что иод активно выносится поверхностными водами в океанические бассейны, тем не менее интенсивная сорбция углеродом, органическим веществом и глинами оказывает сильное влияние на его круговорот.

Геохимия иода как биофильного элемента во многом обусловлена его участием в биологических процессах. Высокие концентрации этого элемента в донных отложениях и почвах определяются его интенсивным поглощением планктоном или фиксацией органическим веществом. Как и для брома, содержание I в донных отложениях тесно связано с содержанием органического углерода. Так, по данным Принса и Калверта [632], осадки в восстановительной среде содержали иода больше, чем в окислительной.

Мало вероятно, что иод присутствует в почвах в виде минералов. В различных работах была отмечена его связь с органическим веществом, водными оксидами железа и алюминия и глинистыми минералами хлорит-иллитовой группы. По данным Селезнева и Тюрюканова [700], а также Уайтхеда [868], именно органическое вещество во многом ответственно за сорбцию иода в почвах, и поэтому он аккумулируется главным образом в их верхних горизонтах.

Влияние реакции почвы на состояние иода различно. Кислотность почв способствует сорбции иода почвенными компонентами, такими, как органическое вещество, водные оксиды железа и алюминия и иллитовые глины [402, 868]. С другой стороны, иод в условиях щелочных почв аридных и семиаридных регионов способен активно аккумулироваться (например, по данным Аникиной [30], солончаки Барабинской степи в СССР содержат иода до 340 мг/кг). Это, вероятно, связано как с процессами засоления, так и с низкой степенью мобилизации иода при щелочных значениях рН.

Имеются данные о том, что в почвах возможно окисление иодида до иодата с последующим изменением до элементарного иода, а также весьма вероятен обмен летучими соединениями иода между почвой и атмосферой [166]. Некоторые ионные формы (I⁻, IO₃⁻, I₃⁻, IO₂⁻, IO₆³⁻, H₄IO₆⁻), из которых наиболее распространенными являются две первые, могут присутствовать в водной фазе почв [256].

Поведение иода в почвах изучается в связи с оценкой его доступности для растений. Хартманс [308] и Уайтхед [869] указали на относительно слабое влияние мела, азота и фосфора на потребление иода растениями. Известно, что известкование снижает растворимость иодидов, иодатов и иода в почвах и таким образом снижает и его биодоступность. При внесении иода в торфянистые почвы только около 4% добавленного количества поглощалось растениями.

Тот факт, что в почвах содержится в несколько раз больше иода, чем в материнских породах, подтверждается многочисленными анализами. Есть также сообщения об аккумуляции иода в верхнем и/или подповерхностном горизонтах почв. Однако в сильно увлажненных оглеенных почвах максимальные концентрации этого элемента могут быть обнаружены и в нижних горизонтах. По данным Фьюджа и Джонсона [932], доля подвижного

иода в почвах (экстрагируемого холодной и/или горячей водой) невелика и составляет <1-25% от общего его количества. Таким образом, подавляющая часть иода находится в почвах в связанных формах, сорбированных гумифицированным и свежим органическим веществом, а также глинами, или входит в кристаллические решетки минералов. Установлено также, что темпы абсорбции радиоактивного иода в почвах зависели от ряда почвенных факторов (например, влажности, рН) и от его химических форм нахождения [965], причем активнее абсорбировался I^- , а не IO_3^- . И хотя в большинстве почв иод вряд ли хорошо растворим, в некоторых экстремальных ситуациях, например в условиях затопляемых почв, его подвижность возрастала в 10 000 раз по сравнению с обычными условиями.

Изучение распределения иода в почвах тесно связано с выявлением районов распространения эндемичного зоба среди населения. Данные табл. 138 показывают, что в целом концентрации иода изменяются от 0,1 до 40 мг/кг при среднем значении 2,8 мг/кг. Однако в почвах некоторых островов (например, Ирландии, Японии, Новой Зеландии) содержание иода может достигать почти 80 мг/кг [166]. Недавно опубликованные данные свидетельствуют о еще более высокой его аккумуляции в горизонте А2 почв, развитых в горах прибрежной зоны Японского моря (до 135 мг/кг при среднем значении 46 мг/кг) [966]. Легкие почвы гумидных районов обычно обеднены иодом, а сильногумусовые и оглеенные почвы богаты им. Однако могут быть также исключения, поскольку уровни содержания иода в почвах зависят и от атмосферных выпадений. На распределение иода в почвах большое влияние оказывает также близость моря и районов современного оледенения. Поскольку поступление иода в атмосферу из морской воды весьма существенно, почвы прибрежных районов, как правило, обогащены им [445]. Почвы, развитые на современных (плейстоценовых) ледниковых отложениях, обычно обеднены иодом, что свидетельствует о незначительном его поступлении с атмосферными выпадениями.

Уровни содержания иода, вероятно, повышены в районах сжигания угля и/или бурых водорослей (из которых добывают иод - *Прим. перев.*), а также около оживленных автомагистралей [830]. Некоторые осадки сточных вод, применяемые на полях, также могут служить источником иода в верхних горизонтах почв. Поскольку иод легко выщелачивается из почв в условиях умеренного гумидного климата, его концентрации в поверхностных горизонтах не представляют экологической опасности. Поступление ^{131}I в связи с эксплуатацией атомных электростанций с недавнего времени представляет большой интерес с позиций загрязнения окружающей среды. Для оценки воздействия атомной энергетики на содержание радионуклидов иода в верхнем слое почв необходимы данные о природном ^{129}I , а также о соотношении ^{129}I и ^{127}I . Но, как было установлено [949], некоторое количество ^{129}I поступает в окружающую среду при испытаниях ядерного оружия, и, следовательно, значение отношения ^{129}I к стабильному ^{127}I повысилось в последнее время с 10^{-12} и 10^{-15} до примерно 10^{-8} .

Растения. Принято считать, что иод не является жизненно необходимым элементом для растений, а приводимые в литературе примеры стимулирующего действия его низких концентраций на рост растений не могут быть объяснены. По данным Менгела и Керкби [531], стимулирующее действие иода отмечалось при содержании 0,1 мг/кг в питательном растворе, а токсический эффект имел место при концентрациях 0,5-1,0 мг/кг. Поскольку токсичная концентрация иода намного выше нормального содержания его растворимых форм в почвах, токсические эффекты для растений в природных условиях отмечаются редко. В то же время Юита [965] сообщил о физиологической болезни растений риса - акагаре, которая вызывалась чрезмерной абсорбцией иода из затопленных почв рисовых полей, содержащих повышенное количество его растворенных форм.

Существуют различные мнения относительно взаимосвязи между содержанием иода в растениях и его состоянием в почвах, но, по-видимому, изменчивость концентраций этого элемента в растениях не зависит от характера или типа почв. С другой стороны, данные, приводимые Фьюджем и Джонсоном [932], свидетельствуют о заметной вариации его содержания в ветвях ели и лиственницы в зависимости от типа почв. В целом наиболее доступны для растений растворимые формы иода, поэтому наземные виды содержат

значительно меньше этого элемента, чем морские, в которых I может накапливаться в количестве 53-8800 мг/кг сухой массы [709]. Механизм поглощения иода растениями не вполне ясен. Однако, как показали Селезнев и Тюрюканов [700], органические формы иода едва ли усваиваются культурными растениями, но после разложения органического вещества бактериями иод становится доступным для растительности.

Таблица 138. Содержание иода в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Израиль	0,3-0,4		[644]
	Польша	0,8-10,0	-	[139]
	СССР	-	1,1	[913]
Лёссовые пылеватые почвы	Израиль	4,4-5,8	-	[644]
	СССР	0,3-7,6	1,5	[913]
Суглинистые глинистые почвы	США	<0,5-8,3	1,8	[706]
	СССР	0,7-4,9	1,7	[503, 913]
Почвы на ледниковой морене	СССР	<0,1-6,3	1,7	[913]
Флювисоли	Израиль	10,6-11,6	-	[644]
	США	<0,5-3,5	1,4	[706]
	СССР	0,6-6,7	2,0	[386, 503, 913]
Почвы на вулканическом пепле	Япония	32-41	-	[897]
Рендзины	Израиль	4,1-4,9	-	[644]
	США	<0,5-4,5	1,7	[706]
	СССР	0,3-2,8	1,2	[913]
Каштановые бурые почвы	Израиль	6,4-7,3	-	[644]
	СССР	0,3-5,3	2,8	[503, 621, 760, 913]
Ферральсоли Солончаки	Израиль	-	7,8	[644]
	СССР	<0,1-6,0	2,1	[503, 760]
	США	<0,5-4,3	1,1	[706]
Черноземы	СССР	0,4-10,8	3,8	[419а, 503, 621, 760, 913]
Луговые почвы Гистосоли	СССР	0,4-3,4	1,7	[503, 621, 760, 913]
	Израиль	3,3-3,7	-	[644]
Лесные почвы	СССР	1-10	4,6	[386, 503, 760, 913]
	Япония	20-30	-	[897]
	Норвегия	9,1-23,5	13,1	[444, 445]
	СССР	0,06-25,4	3,4	[419а, 503, 621, 913]
Разные типы почв	Болгария	1,9-4,1	3,0	[177]
	Великобритания	0,06-2,8	-	[818, 868]
	Норвегия, северные районы	5,4-16,6	9,0	[444, 445]
	Норвегия, восточные районы	2,8-7,6	4,4	[444, 445]
	США	<0,5-5,4	1,2	[706]
	СССР	0,1-16,0	1,7	[503, 760,

Шаклетт и Катберт [709] изучили распределение иода в различных растительных группах, произрастающих на разных почвах, и установили, что, хотя его содержания в некоторых видах растений могут существенно меняться, порядок содержаний является видовым признаком. Как правило, овощи и мясистые грибы содержат больше иода, нежели другие растения суши (табл. 139). Ряд авторов обнаружил более высокие концентрации иода в надземной части растений, а не в корнях. Они также отметили сезонную изменчивость содержаний этого элемента в растениях [166, 230, 308]: наиболее низкими они были в летний период.

Таблица 139. Содержание иода в пищевых и кормовых растениях
(мг/кг сухой массы)

Растение	Исследованная ткань	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Ячмень	Зерно	Норвегия	0,005-0,038 ^a		[441]
	Зерно	США	3,4-7,1	-	[709]
Фасоль, лущильные сорта	Бобы	США	5,7-9,5	-	[709]
Капуста	Листья	США	9-10	-	[709]
Салат-латук	Листья	США	-	<0,01с	[709]
Спаржа	Стебель	США	5,6-5,9	-	[574]
Морковь	Корнеплоды	США	-	0,025	[709]
Лук	Луковицы	США	7,8-10,4	-	[709]
Картофель	Клубни	США	2,8-4,9	-	[709]
Яблоня	Плоды	США	-	<0,003	[574]
Апельсин	Плоды	США	-	<0,01б	[574]
Садовые овощи	Съедобная часть	США	2,8-10,4	6,6	[709]
Трава	Надземная часть	Великобритания	0,10-0,28	0,20	[166]
	Надземная часть	Финляндия	<1-4В	-	[221]
	Надземная часть	ГДР	0,3-1,6	0,80	[316]
	Надземная часть	США	4,3-7,1	5,5	[709]
	Надземная часть	СССР, Армения	0,03-0,08	0,06	[386]
	Надземная часть, клевер	Великобритания	0,14-0,44	0,31	[166]
Бобовые	Надземная часть, клевер	ГДР	0,3-0,5	-	[316]
	Надземная часть, вика	СССР, Армения	0,06-0,12	0,1	[386]
Съедобный гриб из семейства базидиальных	Ножки и шляпки	США	5,2-9,5	6,7	[709]

Растения обладают способностью абсорбировать иод непосредственно из атмосферы как через кутикулы, так и путем адгезии частиц на ворсистой поверхности листьев. Атмосферный иод может быть важным источником поступления этого элемента в растения. По данным Гуревича [295], в балтийском регионе высшие растения аккумулировали иод из атмосферы в количестве 40-50 мг/кг сухой массы, а мхи - в количестве 360-410 мг/кг сухой массы. Как отметили Гроппель и Энке [934], характер почвенного материала, а также расстояние от Северного моря существенно влияли на содержание иода в пищевых и кормовых растениях. По данным этих авторов, концентрации иода в зернах хлебных злаков изменялись от 0,06 до 0,10 мг/кг сухой массы, а в кормовых видах бобовых - от 0,11 до 0,22 мг/кг сухой массы.

В пищевых и кормовых растениях уровни содержания иода должны быть адекватными, поскольку он необходим для нормального питания человека и животных. Некоторые исследователи изучали возможность использования иода в качестве удобрений или для обработки листьев растений [166], однако эти методы, по-видимому, не имеют какого-либо практического значения.

Данных о токсичности иода для растений в условиях техногенного загрязнения немного. Как сообщили Гоф и др. [279], внесение в почву больших количеств золы бурых водорослей (используемой в качестве удобрения в некоторых прибрежных морских районах) может вызывать симптомы иодовой токсичности, которые сходны с таковыми при избытке брома: краевой хлороз взрослых листьев и изменение окраски (до темно-зеленой) у молодых листьев. Среди других радионуклидов иод является субпродуктом ядерных реакторов и поступает в различных количествах в окружающую среду. Его поведение и особенно биодоступность с недавних пор стали привлекать повышенный интерес.

Марганец

Почвы. Марганец является одним из наиболее распространенных микроэлементов в литосфере. Его содержание в горных породах изменяется в пределах 350-2000 мг/кг (см. табл. 130). Наиболее высокие концентрации марганца обычно характерны для основных пород.

Марганец образует ряд минералов, в которых он обычно присутствует в виде ионов Mn^{2+} , Mn^{3+} или Mn^{4+} , однако наиболее распространенным в породообразующих силикатных минералах является его окислительное состояние +2. Катион Mn^{2+} обладает способностью замещать двухвалентные катионы некоторых элементов (Fe^{2+} , Mg^{2+}) в силикатах и оксидах.

При выветривании в атмосферных условиях соединения марганца окисляются, а образующиеся при этом оксиды вновь осаждаются и концентрируются в виде вторичных минералов. Поведение марганца в поверхностных отложениях исключительно сложное и зависит от различных факторов, из которых наибольшее значение имеют pH и Eh среды.

Сложное минералогическое и химическое поведение марганца приводит к образованию большого числа его оксидов и гидроксидов, которые дают непрерывные серии соединений со стабильным и метастабильным расположением атомов. Физические свойства оксидов и гидроксидов Mn, такие, как малые размеры кристаллов и, следовательно, большая площадь поверхности, имеют важное геохимическое значение. По-видимому, этим и объясняется высокая степень ассоциации с марганцевыми конкрециями некоторых тяжелых металлов, в частности Co, Ni, Cu, Zn и Mo.

В настоящее время достигнут большой прогресс в изучении геохимических особенностей растворения и осаждения марганца как в почвах, так и в донных отложениях. Детальные исследования поведения Mn в почвах были выполнены рядом авторов; полученные при этом результаты рассматривались в гл. 4.

Маккензи [524, 526] обобщил имеющиеся данные по геохимии марганца в почвах. В частности, он отметил, что Mn распространен в почвах в виде оксидов и гидроксидов, осажденных как на почвенных частицах, так и в виде конкреций различного диаметра. Конкреции часто имеют концентрическое строение, что позволяет предположить сезонность в их образовании. Марганцевые конкреции способны концентрировать железо и некоторые другие микроэлементы почв (см. табл. 16).

В почвенном растворе марганец образует ряд простых и комплексных ионов, а также несколько оксидов различного состава (рис. 63). Оксиды Mn являются наиболее аморфными соединениями, однако в некоторых почвах идентифицированы их кристаллические разновидности. Как отметил Норриш [570], в кислых и нейтральных почвах наиболее вероятен литиофорит $(Al, Li)MnO_2(OH)_2$, а в щелочных - бёрнессит (с плохо выявленным составом $Na_{0,7}Ca_{0,3}Mn_7O_{14} \cdot 2,8H_2O$). Однако в почвенных горизонтах обнаружены и другие кристаллические формы оксидов марганца. Наиболее устойчивыми из них являются пиролюзит β - MnO_2 , манганит γ - $MnO(OH)$ и гаусманит Mn_3O_4 . По данным Маккензи [524], наиболее распространенными кристаллическими формами являются бёрнессит, литиофорит и голландит, менее типичны тодокорит и пиролюзит. Согласно Бартлетту [919], цикл марганца в почвах состоит из трех стадий:

а) восстановления Mn^{2+} ионами Fe^{2+} , Cr^{3+} , серой и легкоокисляемым органическим веществом;

б) абсорбции Mn^{2+} формами MnO_2 и Mn^{3+} ;

в) окисления Mn^{2+} до Mn^{3+} или Mn^{4+} свободными гидроксильными радикалами (и атмосферным кислородом).

Значение соединений марганца для состояния почв очень велико, поскольку этот элемент не только жизненно необходим для растений, но и контролирует поведение ряда других питательных микроэлементов. Кроме того, Mn оказывает существенное влияние на некоторые свойства почв, в частности на равновесие системы Eh-pH. Как известно, соединения марганца способны быстро окисляться и восстанавливаться в изменчивых условиях почвенной среды. Поэтому окислительные условия могут заметно снижать доступность марганца и связанных с ним питательных веществ, тогда как восстановительные способствуют увеличению их

доступности для растений даже до токсичных значений. Восстановление оксидов Mn двояко влияет на катионный обмен в почвах. Прекращается не только обмен на поверхности оксидов, но и вновь образующийся ион Mn^{2+} вступает в конкуренцию с другими катионами [919]. Кроме того, возрастает способность к выщелачиванию Ca, Mg и некоторых микроэлементов.

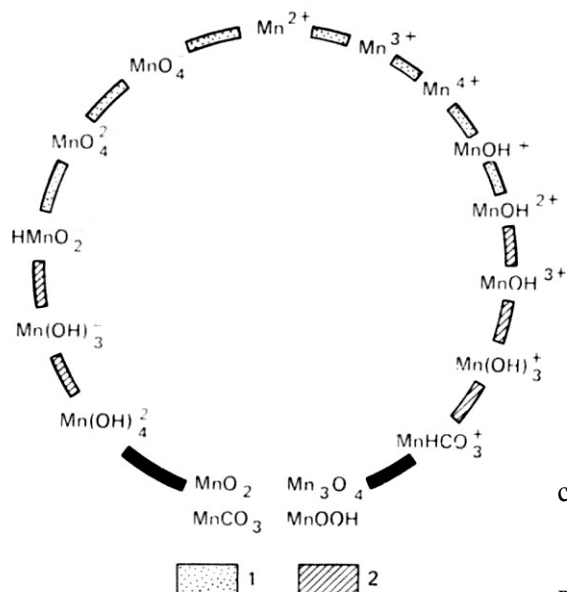


РИС. 63. Формы нахождения и трансформация соединений Mn в почвах.

1 - окислительно-восстановительные реакции;
2 - реакции гидратации и окисления - восстановления.

Растворимость марганца в почвах зависит от pH и Eh среды, поэтому наиболее распространенными являются реакции окисления- восстановления и гидролиза. На диаграммах Линдсея [477] растворимость различных соединений Mn показана в зависимости от условий Eh-pH, однако результаты сравнения фактических уровней марганца в почвенных растворах с предсказанными на основе химических равновесных реакций не всегда удовлетворительны. Смешанный и метастабильный состав оксидов и гидроксидов марганца, органических комплексов Mn, а также непостоянство значений Eh и pH почвенной среды являются главными факторами, обуславливающими это несоответствие.

Из-за низкой растворимости соединений марганца в окислительных условиях при значениях pH, близких к нейтральным, даже незначительные изменения Eh-pH могут оказать существенное влияние на содержание этого элемента в почвенном растворе. По различным данным содержание растворенного марганца в почвенном растворе изменяется от 25 до 2200 мкг/л (см. табл. 12). Для растворов нейтральных и кислых почв эти значения колеблются в пределах 1-100 мкмоль/л [320].

По данным Гудзона и др. [320], растворимый в почвенных растворах Mn вовлекается главным образом в органическое комплексообразование. Вблизи пронизывающих почву корней растений восстановление MnO_2 и комплексообразование с участием пасоки являются, по-видимому, преобладающими факторами, контролирующими подвижность марганца [270]. Чешир и др. [136] обнаружили, что в верхнем слое почв марганец был связан преимущественно с фульвокислотами, а Mn^{2+} , связанный с этими соединениями, был в высшей степени ионизированным.

Большое влияние на процессы окисления - восстановления соединений марганца, а также на образование марганцевых конкреций оказывает микробиологическая активность почв [466, 103, 836, 36]. Имеются детальные обзоры по некоторым микробиологическим процессам, которые прямо или косвенно влияют на трансформацию соединений Mn в почвах [898, 856].

Геохимия гидроксидов марганца тесно связана с поведением гидроксидов железа. В частности, предполагается их взаимосвязь при окислительно-восстановительных реакциях. Как отметил Маккензи [526], образование железомарганцевых конкреций в кислых почвах отражает это сродство.

Растворимые формы марганца имеют важное экологическое значение, поскольку его содержание в растениях определяется главным образом пулом растворимого в почвах Mn. В

хорошо дренируемых почвах растворимость Mn всегда возрастает с увеличением кислотности почв. Однако способность марганца образовывать анионные комплексы (см. рис. 63) и комплексы с органическими лигандами может приводить к увеличению его растворимости и в щелочных интервалах pH (рис. 64).

При анализах почв широко используются некоторые экстрагирующие растворители. С их помощью установлено, что наиболее активно поглощаются растениями водорастворимые, способные к обмену и легко восстанавливаемые формы марганца. Наибольшее внимание уделялось изучению последних (экстрагируемых гидрохиноном), однако полученные при этом результаты были весьма противоречивыми.

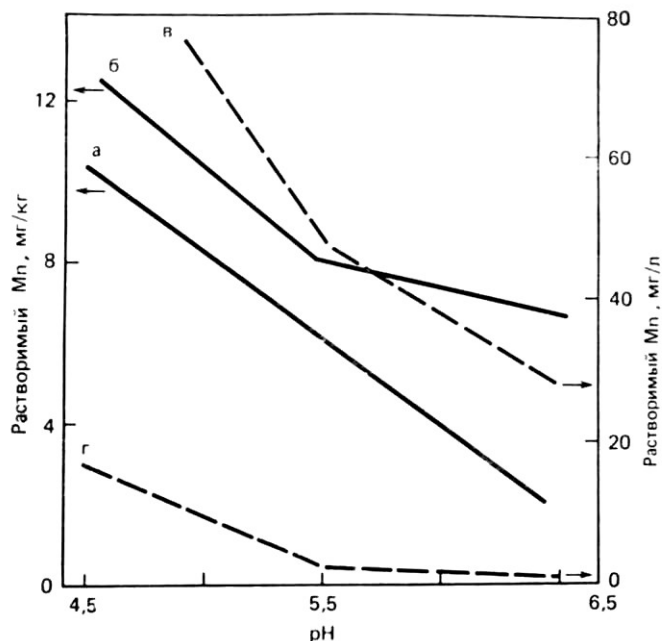


РИС. 64. Растворимость Mn в почвах при различных значениях pH [270].
 а - в почве в целом (0,01 М CaCl₂);
 б- в почве из ризосферы (0,01 М Ca Cl₂);
 в - в растворе цитрата (0,01 М);
 г - в корневых экссудатах после 72 ч.

Распределение марганца в почвенной толще весьма неоднородно. Известно, что он концентрируется не только в виде различных конкреций, но и в виде отдельных примазок, обычно обогащенных рядом других микроэлементов. Отмеченная неоднородность, как правило, не зависит от типа почв (табл. 140 и 141). Однако наиболее высокие содержания отмечаются для почв, развитых на основных породах, для почв, богатых железом и/или органическим веществом, а также для почв аридных и семиаридных районов. Марганец может накапливаться в разных почвенных горизонтах, особенно в обогащенных оксидами и гидроксидами железа, однако обычно этот элемент аккумулируется в верхнем слое почв вследствие его фиксации органическим веществом.

В глобальном масштабе содержание марганца в почвах изменяется от 10 до 9000 мг/кг, при этом максимум на кривой его распределения приходится на интервал 200-800 мг/кг. Общее среднее, рассчитанное для почв земного шара, оценивается в 545 мг/кг, а для почв США - в 495 мг/кг (табл. 140 и 141).

Таблица 140. Содержание марганца в поверхностном слое почв различных стран (мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Австралия	900-1000		[792]
	Австрия	9-59	-	[6]
	Болгария	451-883	-	[545]
	Норвегия	-	165	[4431]
	ФРГ	25-200	-	[6891]
	Новая Зеландия	1200-1900a	,-	[861]
	Польша	15-1535	-	[91, 378, 382]
	СССР	135-310	217	[74, 432, 493]
Лёссовые и пылеватые почвы	ФРГ	775-1550	-	[689]

	Новая Зеландия	1600-1800а	-	[861]
	Польша	110-1060	470	[378, 382]
	СССР	-	370	[493]
Суглинистые и глинистые почвы	Австрия	107-133		[6]
	ФРГ	500-1500	- -	[689]
	Республика Мали	75-600	-	[39]
	Новая Зеландия	670-9200"	.-	[861]
	Польша	45-1065	420	[91, 378, 382]
	СССР	270-1300	475	[74, 345, 432]
Почвы на ледниковой морене	Дания	-	268	[801]
	Австрия	152-1030	554	[6]
Флювисоли	Индия	350-780	-	[641]
	Республика Мали	165-250	-	[39]
	Польша	150-1965	1085	[378]
	СССР	-	240	[493]
Глейсоли	Австралия	1200-1900	-	[792]
	Австрия	-	765	[6]
	Великобритания	-	530	[876]
	Мадагаскар	900-2650	-	[557a]
	Норвегия	-	80	[443]
	Польша	85-890	495	[91, 378]
	СССР	-	190	[432]
Рендзины	Австрия		1315	[6]
	Польша	50-7750	440	[378, 685]
	ФРГ	-	425	[689]
Каштановые и бурые почвы	Австралия	850-3150	-	[792]
	Австрия	253-1675	511	[6]
	Болгария	2190-3907	-	[545]
	Индия	924-2615	-	[78]
	СССР	390-580	460	[74, 343]
Ферральсоли	Австралия	1350-4250	-	[792]
	Индия	925-2065	-	[78]
	Мадагаскар	850-3400	-	[557a]
	Испания	10-3156		[253a]
Солончаки и солонцы	Мадагаскар	-	850	[557a]
	СССР	265-1100	645	[74, 351, 432]
Черноземы	Польша	380-700	560	[91, 378]
	СССР	340-1100	745	[4,346,351,432]
Луговые почвы	СССР	690-1250	950	[74, 432]
Гистосоли и другие органические почвы	Канада	240-540	338	[243]
	Дания	43-200	100	[1, 801]
	Польша	20-2200	150	[382]
	СССР	510-1465	1005	[74, 432]
Лесные почвы	Китай		840	[225]
	Венгрия	120-600б		[207]
	СССР		710	[4, 351]
Разные типы почв	Австрия	190-600	388	[6]
	Канада	80-850	325	[629]
	Канада	100-1200 ^б	520	[521]
	Дания		279	[801]
	Великобритания	70-8423	1055	[818, 876]
	ФРГ	520-1800 ^б	-	[61]
	Мадагаскар	680-3500	-	[557]a
	Румыния	194-1870	755	[43]

^аПочвы, образовавшиеся на базальтах и андезитах. ^бДля почвенного профиля в целом.

Марганец не считается загрязняющим почвы металлом. В то же время, по сообщению Хемкса и др. [314], содержание его в почвах, удобряемых в течение пяти лет осадком сточных вод, увеличилось с 242 до 555 мг/кг сухой массы. Гроув и Эллис [289] обнаружили высокие содержания водорастворимого марганца в почвах после их мелиорирования осадком сточных вод. Диз и Росопуло [176], напротив, наблюдали низкие темпы поглощения марганца растениями из почв после их обработки осадком сточных вод. При продолжительном использовании сточных вод накопление марганца в верхних слоях почв может оказывать токсическое воздействие на некоторые виды растений.

Таблица 141. Содержание марганца в поверхностном слое почв США (мг/кг сухой массы) [706]

Почвы	Пределы колебаний	Среднее
Песчаные почвы и литосоли на песчаниках	7-2000	345
Легкие суглинистые почвы	50-1000	480
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	50-1500	525
Глинистые и глинисто-суглинистые почвы	50-2000	580
Аллювиальные почвы	150-1500	405
Почвы на гранитах и гнейсах	150-1000	540
Почвы на вулканических породах	300-3000	840
Почвы на известняках и известковых породах	70-2000	470
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	200-700	475
Светлые почвы пустынь	150-1000	360
Пылеватые почвы прерий	200-1000	430
Черноземы и темные почвы прерий	100-2000	600
Легкие органические почвы	7-1500	260
Лесные почвы	150-1500	645
Разные типы почв	20-3000	490

Растения. Поглощение и перенос. Известно большое число работ, посвященных изучению процессов поглощения марганца растениями и его распределения в растительных тканях. Имеющиеся данные свидетельствуют о том, что поглощение Mn растениями осуществляется в результате метаболических процессов и, по-видимому, тем же путем, что и поглощение других двухвалентных катионов, например Mg^{2+} и Ca^{2+} . Однако, по всей вероятности, имеет место пассивная абсорбция Mn, особенно при высоких и токсичных уровнях его содержания в растворе. В общем случае марганец отличается активным поглощением и быстрым переносом в растениях. Вероятно, поэтому он не связывается с нерастворимыми органическими лигандами в корневых тканях или в соке ксилемы.

По некоторым данным [789, 798] марганец в растительных жидкостях и экстрактах присутствует главным образом в виде свободных катионных форм. Это показывает, что, вероятнее всего, он транспортируется в растениях в виде Mn^{2+} . Однако в флоэмных экссудатах были обнаружены и его комплексные соединения с органическими молекулами массой 1000-5000М [822]. Ван Гур [820a] сообщил о значительно более низких концентрациях марганца в флоэмном экссудате по сравнению с листовой тканью и сделал вывод, что слабое перемещение Mn в флоэмных сосудах обуславливает его низкое содержание в фруктах, семенах и корнеплодах.

Поскольку марганец переносится преимущественно в меристематических тканях, его значимые концентрации отмечаются, как правило, в молодых органах растений. По данным Хинана и Кэмпбелла [309], при больших запасах Mn наиболее высокие его концентрации наблюдались в зрелых листьях, однако в случае дефицита Mn большие его количества переносились от взрослых листьев к молодым распускающимся. Таким образом, когда запасы марганца в растениях невелики, его подвижность в тканях весьма ограничена. Распределение марганца в растениях неоднородно и зависит от характера растительной ткани и фазы вегетации. Так, по сообщению Шеффера и др. [688a], относительно низкие концентрации Mn

отмечались в растениях ячменя в период их интенсивного роста, а в дальнейшем он интенсивно накапливался во взрослых листьях и обертках.

Следует подчеркнуть, что содержание марганца в растениях зависит не только от их природы, но и от общего его количества в почвах, которое во многом определяется свойствами последних. Обычно наибольшие количества легко доступного для растений Mn характерны для кислых и затопляемых почв. Например, в люцерне, растущей на затопляемых почвах, отмечалось более чем десятикратное увеличение содержания марганца по сравнению с естественными условиями [531]. Следовательно, восстановительная способность корневых экссудатов и бактерий в ризосфере, по-видимому, играет огромную роль в снабжении растений марганцем [270].

Поскольку растворимые формы марганца легко извлекаются из почв растениями, его содержание в последних зависит от общего количества растворимого Mn в почвах. И действительно, для его концентраций в растениях характерна отрицательная корреляция с pH почв и положительная с содержанием органического вещества (рис. 65).

Биохимические функции. Все растения отличаются специфической потребностью в марганце, и, вероятно, наиболее важной его функцией является участие в окислительно-восстановительных реакциях. Функции марганца в растениях достаточно подробно рассмотрены Школьником [718], Бордманом [83], Меп-гелом и Керкби [531]. Известно, что Mn^{2+} - специфический компонент двух ферментов: аргиназы и фосфотрансферазы. Он может также замещать магний в других ферментах. Механизм, посредством которого Mn^{2+} увеличивает активность некоторых оксидаз, точно пока не установлен, но предполагается, что это связано с изменением валентности между Mn^{3+} и Mn^{2+} .

Марганец участвует в кислородобразующей системе фотосинтеза, а также играет основную роль в переносе электронов фотосинтезирующей системы¹⁶. По-видимому, слабосвязанная в хлоропластах форма марганца участвует в выделении кислорода, тогда как прочносвязанная его форма участвует в переносе электронов при фотосинтезе.

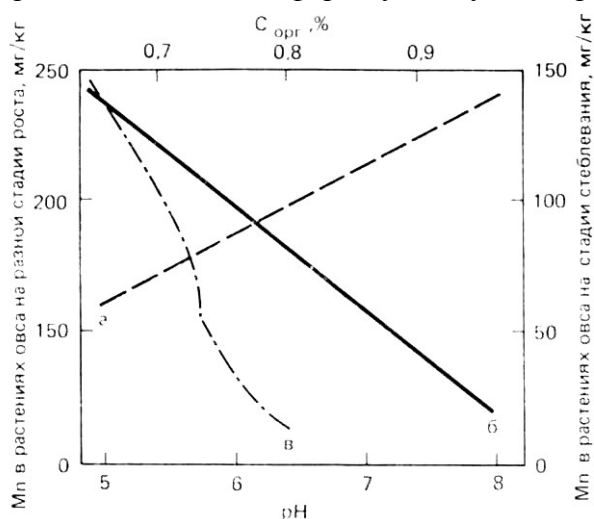


РИС. 65. Влияние почвенных факторов на содержание Mn в растениях овса [437, 693].

а - овес на различных стадиях роста при внесении органического вещества в виде навозной жижи;

б - овес на различных стадиях роста, pH регулируется H_2SO_4 или CaO;

в - овес в фазе стеблевания, pH обуславливается применением различных азотных удобрений.

Роль марганца в восстановлении NO_2^- не вполне ясна, тем не менее, установлена косвенная связь между активностью этого элемента и ассимиляцией азота растениями. Адекватные уровни доступного для усвоения Mn необходимы для питания растений. Из всех клеточных компонентов хлоропласты наиболее чувствительны к дефициту Mn, реагируя на это видимыми структурными нарушениями [83]. Симптомы марганцевой недостаточности проявляются в первую очередь у молодых листьев в виде межжилкового хлороза. В дальнейшем наблюдаются пятнистый некроз на листьях и потемнение корней. При дефиците марганца, по-видимому, снижается морозостойкость растений [383, 511]. Кроме того, отмечаются ослабление роста и потеря тургора клетками, а также увеличивается

¹⁶ Mn^{2+} входит в состав ферментного комплекса H_2O -дегидрогеназы, который участвует в отщеплении электронов от воды в фотосистеме II и пока еще плохо изучен. - См. А. Ленинджер, Основы биохимии. - М.: Мир, 1985, с. 696-698. - Прим. перев.

ломкость поврежденных листьев. Чувствительность сельскохозяйственных культур и природных растений к недостатку марганца различна. Так, наиболее чувствительны овес (симптомы недостаточности проявляются в виде серой пятнистости), горох (болотная пятнистость), сахарная свекла и некоторые виды фруктовых деревьев и ягодных кустарников.

Хотя дефицит марганца - обычное явление для некоторых сельскохозяйственных культур, растущих на нейтральных и карбонатных почвах, определить его и устранить весьма непросто. Поскольку прямые анализы почвы при установлении доступных для растений запасов марганца не очень надежны, необходимы тканевые тесты с учетом почвенных и полевых наблюдений.

Устранение дефицита марганца у сельскохозяйственных культур осуществляется посредством как почвенной, так и листовой обработки. Оптимальные темпы и метод обработки детально рассмотрены в некоторых справочниках [556, 649, 847]. Высокие темпы внесения Mn в почву или неподходящие его формы (например, Mn-ЭДТА на некоторых полях), как и изменчивость почвенных условий, могут оказывать токсическое действие на растения.

Токсическое воздействие марганца на некоторые сельскохозяйственные культуры может проявляться на кислых почвах со значениями pH около 5,5 или ниже и с высоким содержанием этого элемента. Однако критическое содержание марганца и неблагоприятные интервалы pH почв зависят от других различных факторов среды. Например, токсичность Mn может проявляться и при высоких значениях pH на плохо дренируемых (плохо аэрируемых) почвах. Если же кислые почвы отличаются очень низким общим содержанием марганца, то растения не испытывают токсического воздействия. По сообщению Бекуита и др. [60], на затопляемых почвах из-за увеличения их pH не всегда отмечалось увеличение темпов поглощения марганца проростками риса.

При обработке почв в теплицах сухим паром количество доступного для растений марганца возрастает до токсичных уровней. Это явление тесно связано с биологической активностью почв (см. гл. 4).

Фой и др. [241], рассматривая токсическое воздействие марганца на растения, высказали предположение о комплексном его характере и указали на связь с другими элементами. Реакция растений на избыток марганца во многом зависит от различий между их генотипами. По данным Брауна и Дивайна [105], устойчивость растений к избытку Mn носит полигенный характер и, по-видимому, связана с метаболизмом железа в растениях. Наиболее чувствительными к воздействию марганца оказались бобовые, поскольку его избыток влияет на образование корневых клубеньков и таким образом воздействует на фиксацию азота растениями.

Наиболее типичным проявлением токсического воздействия марганца является железистый хлороз. Характерны также появление некротических темных пятен на листьях, сморщивание листовой пластинки и неравномерное распределение хлорофилла во взрослых листьях. У сильно пострадавших растений отмечается потемнение корней. Устойчивые к избытку Mn растения обладают способностью накапливать его в корневых тканях или осаждают в виде MnO_2 главным образом в эпидермисе. Кроме того, такие растения отличаются повышенными темпами поглощения железа [114, 340].

Взаимодействие с другими элементами. Хорошо известно, что Mn активно участвует в разнообразных биологических и геохимических реакциях. Наиболее ярко взаимодействие Mn с другими элементами проявляется в сильном сродстве оксидов марганца к кобальту. Этим обстоятельством объясняется тот факт, что значительная часть природного Co в почвах может не извлекаться растениями в присутствии умеренных количеств марганца [524, 526]. Высокая абсорбционная способность оксидов Mn в отношении других тяжелых металлов может также заметно влиять на доступность последних для растений.

Широко известен антагонизм Mn и Fe, который проявляется, как правило, на кислых почвах, содержащих большие количества доступного для растений марганца. В общем случае железо и марганец взаимосвязаны в своих метаболических функциях, а их адекватное

соотношение (обычно оно изменяется от 1,5 до 2,5) является необходимым условием для нормального развития растений. Имеются данные о том, что как дефицит, так и оптимальное количество Mn препятствуют поглощению железа растениями, а в случае токсичных концентраций Mn отмечается обратное влияние [16]. В определенных полевых и агротехнических условиях токсичность как Mn, так и Fe может снижаться посредством применения либо железа, либо марганца [241].

Взаимодействие марганца с другими тяжелыми металлами надежно не установлено, хотя есть сообщения, как об антагонистическом, так и о синергическом его влиянии на поглощение растениями кадмия и свинца [381]. Взаимодействие марганца и фосфора может быть опосредованно связано с антагонизмом Fe-P, а также с вариациями растворимости фосфатов Mn в почвах и с влиянием Mn на метаболические реакции фосфора [3, 241]. Например, в зависимости от почвенных условий фосфорные удобрения могут способствовать как усилению дефицита марганца в овсе, так и увеличению поглощения Mn другими растениями. Это явление тесно связано с рН почв и их сорбционной способностью.

О взаимодействии марганца с кремнием имеются сообщения нескольких авторов. Достаточные запасы кремния в растениях способствуют более активному переносу марганца и более однородному его распределению в растениях [326]. При недостатке Si в растениях наблюдается более интенсивное накопление в них Mn в отличие от растений с достаточным количеством Si. Таким образом, обеспеченность растений кремнием снижает токсичность марганца [241]. Антагонистическое воздействие кальция и магния на поглощение марганца растениями носит, по-видимому, комплексный характер.

Таблица 142. Средние уровни и пределы колебаний содержания марганца в травах и клевере (молодые растения) из различных стран (мг/кг сухой массы)

Страна	Травы		Клевер		Источник данных
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	
Австралия	67-187	120	33-43	38	[266]
Великобритания	79-160a	-	31-65a	-	[67]
Венгрия	67-309	161	55-126	82	[803]
ГДР	51 - 128	82	29-200	53	[31, 65].
Ирландия	77-116	86	18-39	266	[235]
Новая Зеландия	49-139	114	29-165	77	[536]
Польша	85-215	154	66-96	73	[838]
СССР	26-493	44	19-165	70	[338]
США	80-1840	334 ^b	-	-	[15]
Финляндия	41-144	77 ^r	34-140	87 ^d	[388, 727]
	-	-	33-205	119 ^e	[727]
ФРГ	35-106	70	24-420	71	[576, 596]
Чехословакия	24-130	71	17-42	25	[154, 562]
Югославия	16-18	17	-	-	[755]
Япония	20-330	127	15-436	89	[770]

^aСоответственно на хорошо и плохо дренируемых почвах. ^bЛюцерна. ^cОбразец пастбищных трав.

^rТимофеевка луговая. ^dСухое сено из красного клевера. ^eСвежепроросший красный клевер.

Концентрации в растениях. Как отметил Лонерагап [489], распределение Mn в различных видах растений, растущих на одних и тех же почвах, крайне неоднородно. Например, его содержания изменялись от 30 мг/кг сухой массы в *Medicago trun-culata* до примерно 500 мг/кг сухой массы в *Lupinus albus*. Широкие интервалы содержания марганца характерны также для кормовых растений (табл. 142). Глобальные уровни содержания Mn изменяются от 17 до 334 мг/кг в травах и от 25 до 119 мг/кг в клевере.

Пищевые продукты растительного происхождения также характеризуются различными содержаниями марганца, при этом максимальные значения отмечаются в корнеплодах свеклы (36-113 мг/кг сухой массы), а минимальные - в фруктах (1,3-1,5 мг/кг сухой массы) (табл. 143).

Содержание марганца существенно зависит от вида растения, стадии его развития, органов и экосистемы. Относительно слабая вариация характерна для крупных зерен, в которых содержание Mn по данным для мира в целом (табл. 144) изменяется в пределах 15- 80 мг/кг.

Таблица 143. Среднее содержание марганца в пищевых продуктах растительного происхождения

Растение	Исследованная ткань	мг/кг влажной массы			мг/кг сухой массы			мг/кг золы
		[574]	[705]	[395]	[705]	[381]	[72 7]	[705]
Кукуруза сахарная	Зерно	-	0,9	-	3,6	-	-	140
Фасоль	Бобы	0,28	2,3	5,0 ^a	21	-	21 ^a	300
Кукуруза	Листья	1,2	1,1	2,6	14	28	-	150
Салат-латук	Листья	0,1	1,2	4,05	29	-	-	210
Свекла	Корнеплоды	-	-	-	-	36 ^b	92	-
		-	-	-	-	-	113 ^г	-
Морковь	Корнеплоды	0,15	1,0	-	8,5	14	1 10' 28	120
Лук	Луковицы	0,6	1,6	-	16	17	24	390
Картофель	Клубни	0,3	0,7	2,9	3,6	15	8	86
Томат	Плоды	0,94	0,6	-	12	-	-	100
Яблоня	Плоды	0,01	0,2	-	1,3	-	-	74
Апельсин	Плоды	0,05	0,2	0,5 ^д	1,5	-	-	43

^a Горох или другие бобовые. ^b Шпинат. ^в Свекла красная. ^г Соответственно сахарная и красная свекла.

^д Citrus unshiu (японский мандарин, или цитрус уншиу).

Таблица 144. Содержание марганца в зерне хлебных злаков из различных стран (мг/кг сухой массы)

Страна	Растение	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Австралия	Пшеница	17-84	43	[867]
Великобритания	Ячмень	-	49	[112]
	Овес	-	94	[112]
ГДР	Овес	22-45	-	[65]
	Пшеница	30-44	-	[65]
Египет	Пшеница	7,5-24,2	13,7	[213]
Канада	Овес	-	76	[867]
	Рожь	14-23	17	[424, 667]
Польша	Тритикале	-	26	[424]
	Пшеница озимая	10-50	28	[267, 335]
	Ячмень	13-22	17	[337]
СССР	Овес	23-76	36	[337]
	Рожь	25-87	30	[337, 5011]
	Пшеница	16-46	36	[337]
США	Рожь	11-75	-	[484, 492]
	Тритикале	-	55	[492]
	Пшеница	32-38	35	[492]
Финляндия	Ячмень	18-30	24	[7271]
	Овес	47-93	70	[727]
	Рожь	31-47	39	[727]
	Пшеница озимая	29-103	80	[508, 727]
	Пшеница яровая	28-84	55	[508]
Чехословакия	Ячмень озимый	12-16	15	[562]
	Овес	40-60	48	[562]
	Пшеница озимая	23-52	34	[562]
Швеция	Пшеница озимая	22-38	31	[21]
	Рожь	11-75	-	[484, 492]
Япония	Рис нешлифованный	-	26	[395]
	Пшеница (мука)	-	2,3	[395]

Критический уровень марганцевой недостаточности для большинства растений находится в пределах 15-25 мг/кг сухой массы, тогда как уровень токсичной концентрации более изменчив и зависит как от природы растений, так и от почвенных факторов. Большинство растений испытывает вредное воздействие марганца при его содержании около 500 мг/кг сухой массы (см. табл. 25). Однако имеются данные о существовании некоторых более устойчивых видов и генотипов, способных накапливать Mn до 1000 мг/кг сухой массы [279, 345].

Рений

Рений - сильно рассеянный в земной коре химический элемент, тем не менее известно, что он ассоциируется с некоторыми гранитоидами и пегматитами. Его среднее содержание в магматических породах оценивается примерно в 5 мкг/кг, а в осадочных - в 0,5 мкг/кг [552]. Для двух его катионных форм (Re^{4+} и Re^{6+}) характерно высокое сродство к катионам молибдена, и, по-видимому, они способны замещать последние в геохимических процессах. Следовательно, рений может концентрироваться в минералах молибдена. Более значительные количества Re наблюдаются в некоторых минералах редкоземельных элементов.

При выветривании горных пород рений в виде анионной формы ReO_4^- , по-видимому, легко растворим и способен накапливаться в некоторых отложениях, таких, например, как медистые или черные пиритизированные сланцы. По данным Шаклетта и др. [710], содержание рения в золе природной растительности США изменялось в пределах 70-300 мг/кг.

Глава 13 ЭЛЕМЕНТЫ VIII ГРУППЫ

Введение

Металлы VIII группы подразделяются на химические подгруппы (триады), в которых поведение элементов весьма сходно. По геохимическим свойствам металлы первой триады - железо, кобальт, никель - близки между собой, а вследствие близости атомных радиусов они, по-видимому, образуют широкий ряд смешанных кристаллов.

Из-за относительно высокого содержания в земной коре железо не считается микроэлементом горных пород и почв. Однако этот металл играет особую роль в поведении различных микроэлементов. Кроме того, по своей значимости для растений железо занимает промежуточное положение между макро- и микроэлементами питания.

Как железо, так и кобальт играют важную роль в биохимии растений, но функции никеля до сих пор не выяснены. Тем не менее, все эти металлы жизненно необходимы для животных.

Другие химические элементы группы VIII относятся к так называемой группе платиновых металлов. Они обычно подразделяются на подгруппу палладия (Ru, Rh и Pd, обладающие средней массой) и на подгруппу наиболее тяжелых платиновых металлов (Os, Ir и Pt). Все эти металлы широко рассеяны в земной коре и, как правило, не отличаются активностью в геохимических и биохимических процессах.

Железо

Почвы. Железо - один из главных компонентов литосферы и составляет приблизительно 5% ее массы, концентрируясь преимущественно в основных сериях магматических пород (табл. 145). Однако глобальная распространенность железа оценивается примерно в 45%.

Таблица 145. Железо, кобальт и никель в главных типах горных пород

Типы горных пород	Fe, %	Co, мг/кг	Ni, мг/кг
Магматические породы			
Ультраосновные (дуниты, перидотиты, пироксениты)	9,4-10,0	100-200	1400-2000
Основные (базальты, габбро)	5,6-8,7	35-50	130-160
Средние (диориты, сиениты)	3,7-5,9	1-10	5-55
Кислые (граниты, гнейсы)	1,4-2,7	1-7	5-15
Кислые вулканические (риолиты, трахиты, дациты)	2,6	15	20
Осадочные породы			
Глинистые осадки	3,3-4,7	14-20	40-90
Сланцы	4,3-4,8	11-20	50-70
Песчаники	1,0-3,0	0,3-10,0	5-20
Известняки, доломиты	0,4-1,0	0,1-3,0	7-20

Примечание. Приведены наиболее часто встречающиеся в литературе значения (по данным многих источников).

Геохимия железа в окружающей среде отличается сложным характером и во многом определяется его способностью легко изменять валентность в зависимости от физико-химических условий среды. Поведение железа тесно связано с геохимическими циклами кислорода, серы и углерода.

Реакции железа в процессах выветривания во многом зависят от окислительно-восстановительных условий среды, а также от степени окисленности вовлекаемых соединений. Как правило, окислительные и щелочные условия среды способствуют осаждению железа, а кислые и восстановительные - растворению его соединений. Свободное железо фиксируется в виде оксидов и гидроксидов, замещает магний и алюминий в других минералах и часто образует комплексы с органическими лигандами.

В почвах железо присутствует главным образом в виде оксидов и гидроксидов,

находящихся в форме небольших частиц или связанных с поверхностью некоторых минералов. Однако в богатых органическим веществом горизонтах почв Fe находится преимущественно в хелатной форме.

Собственные минералы железа, присутствующие в почвах, используются для характеристики самих почв и отдельных их генетических горизонтов. К почвообразующим минералам железа относятся:

1. Гематит $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - встречается преимущественно в почвах аридных, семиаридных и тропических регионов; как правило, унаследован от материнских пород.
2. Маггемит $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ - образуется в сильновыветрелых почвах тропических зон и наиболее часто присутствует в скоплениях гематита, магнетита или гётита.
3. Магнетит Fe_3O_4 - унаследован обычно от материнских пород; в почвах тесно связан с маггемитом.
4. Ферригидрит $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot n\text{H}_2\text{O}$ - по-видимому, широко распространенный, но нестабильный почвенный минерал; легко переходит в гематит в теплых регионах и в гётит в умеренных гу-мидных районах. β
5. Гётит $\alpha\text{-FeOOH}$ - наиболее распространенный в почвах минерал железа, встречается во всех климатических зонах, от умеренной до тропической. В зависимости от условий образования степень его кристалличности и состав могут изменяться.
6. Лепидокрокит - $\gamma\text{-FeOOH}$ - типичный минерал плохо дренируемых почв (например, почв рисовых полей) и почв умеренных гумидных районов. Образование этого минерала в почвах осуществляется при низких значениях pH, низкой температуре и в отсутствие Fe^{3+} .
7. Ильменит FeTiO_3 - обычно не встречается в почвах; устойчив к выветриванию; унаследован в основном от материнских пород.
8. Пирит FeS_2 , сульфид железа FeS и ярозит $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$ - широко распространены в затопляемых почвах, содержащих серу (например, кислые сульфатные почвы).

Как минералы, так и органические соединения железа легко преобразуются в почвах, причем органическое вещество оказывает существенное влияние на образование, оксидов железа. Эти оксиды даже в сходных условиях *не*¹⁷ могут быть аморфными, полукристаллическими или кристаллическими.

Преобразование соединений железа осуществляется также микроорганизмами. Некоторые виды бактерий (например, *Metallogenium* sp.) вовлекаются в круговорот этого элемента и могут аккумулировать его на поверхности живых клеток [36, 809, 856].

Основные характеристики почвенного железа приведены в гл. 4. Более детальное описание его роли и поведения в почвах недавно представлено Краускопфом [427], Норришем [570], Швертманом и Тейлором [699], Линдсеем [477] и Блумфилдом [81]. Обзор геохимических, географических и природоохранных аспектов поведения железа в почвах был дан Зонном [967], отметившим возможность использования его форм нахождения и характер распределения в почвах для типологии и диагностики последних.

В растворении почвенного железа участвуют многие реакции, но наиболее значимыми из них являются гидролиз и процессы комплексообразования. По данным Линдсея [477], подвижность железа в почвах во многом определяется растворимостью аморфных водных оксидов Fe^{3+} и Fe^{2+} (рис. 66). Однако на растворимость железа может существенно влиять образование других его соединений, таких, как фосфаты, сульфиды и карбонаты.

Количество растворимого железа составляет незначительную часть его общего содержания в почвах. Растворимые неорганические формы включают Fe^{3+} , $\text{Fe}(\text{OH})^{2+}$, $\text{Fe}(\text{OH})_2^+$, Fe^{2+} , $\text{Fe}(\text{OH})_3^-$ и $\text{Fe}(\text{OH})_4^{2-}$. Однако в богатых кислородом почвах доля Fe^{2+} в общем количестве растворимого неорганического железа невелика. Исключение составляют почвы с высокими значениями pH. Как правило, концентрация железа в почвенных растворах при обычных уровнях pH изменяется от 30 до 550 мкг/л, а в очень кислых почвах она может достигать 2000 мкг/л (см. табл. 11 и 12). Минимальные содержания растворимого железа отмечаются при щелочных значениях pH (рис. 66). Именно поэтому кислые почвы более обогащены растворимым неорганическим железом, нежели нейтральные и щелочные. Таким образом,

17 По-видимому опечатка в книге, частицу «не» следует опустить. - ШВК

катионы Fe^{2+} в кислых анаэробных почвах могут достигать токсичных для растений уровней, а в щелочных хорошо аэрируемых почвах низкие концентрации растворимого железа не могут удовлетворить потребности растений в этом металле.

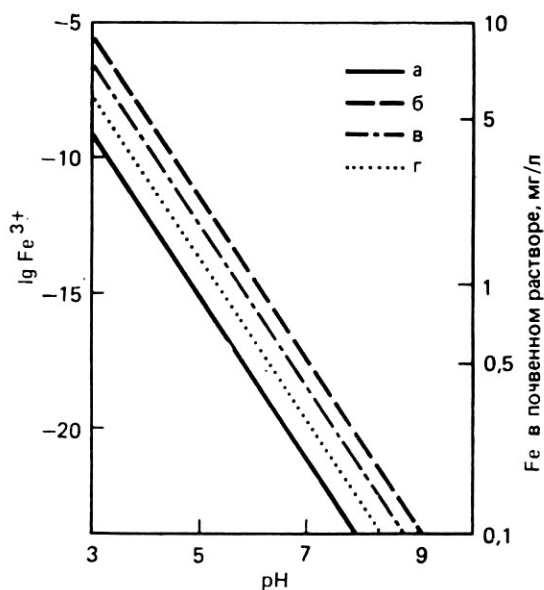


РИС. 66. Влияние pH почв на активность Fe^{3+} , входящего в состав различных оксидов железа [477, 915].

- а - гётит $\alpha-FeOOH$;
- б - аморфный $Fe(OH)_3$;
- в - почвенный компонент $Fe(OH)_3$;
- г - содержание железа в почвенном растворе.

В условиях заболоченных почв происходит восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} , что обуславливает увеличение растворимости железа. Этот процесс тесно связан с метаболической деятельностью бактерий и может приводить к высокой концентрации: Fe^{2+} в некоторых затопляемых почвах (например, в почвах рисовых полей). Различные антропогенные факторы (кислотные дожди, подкисляющие удобрения, избыточное поступление органических веществ) могут способствовать увеличению подвижности железа в зоне гипергенеза. В результате этого накопление Fe в определенных горизонтах различных почв может существенно изменить геохимический баланс последних [967].

В условиях периодически затопляемых кислых почв железо характеризуется повышенной подвижностью. Распределение этого металла по почвенному профилю весьма изменчиво и зависит от ряда процессов. Образующиеся соединения железа во многом определяют цвет почв, а также используются при описании почвенных процессов и классификации почв.

Подобно соединениям марганца, соединения железа активно влияют на поведение некоторых элементов питания и многих микроэлементов. Степень ответственности железа за растворимость микроэлементов и их доступность для растений во многом зависят от некоторых почвенных факторов. В то же время тяжелые металлы также оказывают влияние на биодоступность железа.

Для почвенного железа характерно сильное сродство к подвижным органическим комплексам и хелатам. Указанные соединения ответственны за миграцию и перераспределение железа в почвенных горизонтах, а также выщелачивание его из почвенных профилей; кроме того, они играют большую роль в обеспечении железом корневых систем растений.

Количество железа в почвах определяется как составом материнских пород, так и характером почвенных процессов. Как правило, содержание железа в почвах изменяется от 0,5 до 5%. Даже на бедных железом почвах не отмечается его абсолютного дефицита для растений. Фиксируется лишь недостаток легкорастворимых форм железа.

Почвы с дефицитом железа для определенных сельскохозяйственных культур распространены довольно широко (см. табл. 28). Однако особенно часто они встречаются в аридных районах и связаны с карбонатными, щелочными или другими специфическими разновидностями почв (например, марганцево-железистыми). В гумидной климатической зоне, где преобладают кислые почвы, дефицит железа для растений маловероятен, если, конечно, отсутствует влияние антропогенных факторов, нарушающих природный химический

баланс.

Вопросы тестирования почв и устранения железистой недостаточности были предметом ряда исследований, при этом все авторы указали на необходимость осторожного использования рекомендуемых методов определения доступных для растений уровней железа [151, 279, 847]. При оценке последних обычно рекомендуется использование хелатирующих агентов ЭДТА и ДТПА.

Растения. Поглощение и перенос. Механизмы поглощения и переноса железа являются ключевыми процессами в обеспечении растений этим элементом. Именно поэтому их изучению посвящены многочисленные работы. Современное состояние этого вопроса было недавно рассмотрено Муром [548], Чейни и др. [128], Тиффином [789], Менгелом и Керкби [531] и Тин-кером [798].

Практически все случаи железистой недостаточности у растений были обусловлены почвенными факторами, влияющими на растворимость соединений этого элемента. В табл. 28 приведены характеристики почвенных условий, способствующих превращению железа в недоступные для растений формы.

Поглощение железа растениями осуществляется метаболическим путем, несмотря на то, что оно может абсорбироваться как в виде Fe^{3+} , Fe^{2+} , так и в виде хелатных форм. Предполагается, что способность корней восстанавливать Fe^{3+} до Fe^{2+} является основой для потребления этого катиона большинством растений. При нормальных уровнях почвенного pH органические комплексы железа, по-видимому, играют важную роль в питании растений. Разделение хелатных форм железа до абсорбции ускоряет восстановление Fe^{3+} до Fe^{2+} на поверхности корней, которые обычно поглощают катион Fe^{2+} [128]. Хотя в соках ксилемы железо находится не в хелатных формах, перенос его осуществляется главным образом цитрат-хелатами. В растительных тканях подвижное железо связано с цитратами и растворимым ферредоксином. Поскольку перенос железа в тканях растений затруднен, его недостаток проявляется прежде всего в их молодых частях. По данным Шеффера и др. [688a], количество железа в интенсивно растущих тканях растений было относительно низким.

Поглощение и перенос железа в растительных органах во многом зависят от ряда растительных факторов и условий окружающей среды, из которых наибольшее значение имеют pH, содержание кальция и фосфора, а также соотношение некоторых тяжелых металлов. В общем случае высокая степень окисления соединений железа, его осаждение на карбонатах и/или фосфатах и конкуренция катионов других микроэлементов с Fe^{2+} за места присоединения хелатирующих соединений обуславливают невысокие темпы поглощения этого элемента и вызывают нарушения в его переносе в растениях. Обычно чем выше дефицит железа, тем выше способность корней к извлечению его из минералов и хелатов.

Биохимические функции. Метаболические функции железа в зеленых растениях установлены относительно хорошо. Железо считается важнейшим металлом, участвующим в преобразовании энергии, необходимой для синтеза и других жизненных процессов в клетках [83, 564, 630]. Важная роль железа в биохимии растений подтверждается следующими положениями:

1. Железо присутствует в геме и негемовых белках и концентрируется главным образом в хлоропластах.
2. Органические комплексы железа участвуют в переносе электронов при фотосинтезе.
3. Негемовые железосодержащие белки участвуют в восстановлении нитритов и сульфатов.
4. Процесс образования хлорофилла, по-видимому, осуществляется с участием железа.
5. По всей вероятности, железо непосредственно вовлекается в метаболизм нуклеиновой кислоты.
6. Известна также каталитическая и структурная роль Fe^{2+} и Fe^{3+} .

Хотя эти положения достаточно упрощены и изложены в общем виде, они дают некоторую информацию о том, что железо не только играет активную роль в окислительно-

восстановительных реакциях хлоропластов, митохондрий и пероксисомы, но оно выполняет и другие функции в растениях.

Железистая недостаточность влияет на различные физиологические процессы, что находит отражение в ослаблении роста растений и снижении их урожайности. Дефицит железа является проблемой для многих сельскохозяйственных культур, поскольку большая часть окультуренных почв отличается низким содержанием доступных для растений форм Fe. Контроль за железистой недостаточностью, как правило, не эффективен, поэтому предпринимаются многочисленные попытки защиты растений от дефицита этого элемента. Браун [104а] обобщил результаты современных исследований по проблеме железистой недостаточности и пришел к выводу, что по эффективности поглощения железа разные генотипы и виды растений существенно различаются.

Симптомы железистой недостаточности могут проявляться при самых различных уровнях содержания железа в растениях, а их характер сильно зависит от почвенных, растительных, питательных и климатических факторов. Наиболее типичным симптомом является межжилковый хлороз молодых листьев (см. табл. 27). Некоторые фруктовые деревья, а из хлебных злаков овес и рис в особенности, очень чувствительны к железистому хлорозу.

На почве, обогащенной растворимыми формами железа, чрезмерное его поглощение может привести к токсическому воздействию на растения. Наиболее вероятно это имеет место на сильноокислых почвах (ультисоли, оксисоли), на кислых сульфатных и пойменных почвах. Токсичность железа часто связана также с засоленностью почв и низким содержанием фосфора и оснований в них. Этот факт отмечался для стран как тропических, так и аридных регионов [622]. Было установлено, что концентрация Fe²⁺ примерно в 500 мкг/кг в почвенном растворе рисовых почв являлась критической для проростков-риса [241]. Следует подчеркнуть, что и чрезмерное поглощение железа растениями, и их низкая толерантность к высоким концентрациям этого элемента в растительных тканях сильно осложнялись из-за разнообразия факторов питания.

Симптомы железистой токсичности не специфичны и проявляются по-разному в зависимости от вида и стадии развития растений (см. табл. 29). Наличие поврежденных листьев и некротических пятен обычно указывает на аккумуляцию Fe свыше 1000 мг/кг (что в 3-6 раз выше его содержания в здоровых листьях). Однако наиболее ярко выраженным признаком токсичности является величина отношения железа к другим элементам и, в частности, к тяжелым металлам. Отвечающая требованиям величина Fe/Mn-отношения, по-видимому, является решающим фактором устойчивости растений к железистой токсичности.

Вопросам токсического действия железа на физиологию и толерантность растений посвящена обзорная работа Фоя и др. [241]. Исходя из данных этого обзора, можно утверждать, что:

Растения, хорошо обеспеченные питательными веществами, особенно Ca и SiO₂, могут выдерживать воздействие очень высоких концентраций железа.

Корни риса способны окислять железо и отлагать его на своей поверхности.

Повреждение корней под действием H₂S или других факторов сводит к нулю окислительную способность корней, что, естественно, увеличивает токсичность железа.

Реакция растений, как на токсическое воздействие железа, так и на его недостаточность весьма изменчива и зависит от их генотипа и вида. Поэтому изменение генотипа путем скрещивания растений является одним из наиболее перспективных направлений в исследовании роли железа в питании растений.

Взаимодействие с другими элементами. Антагонистическое взаимодействие между железом и тяжелыми металлами отмечено для ряда сельскохозяйственных культур, а результаты последних исследований наводят на мысль, что хлороз из-за избытка тяжелых металлов, по-видимому, приводит к появлению железистой недостаточности [16, 105, 778]. Избыточные количества тяжелых металлов, в частности марганца, никеля и кобальта, вызывают уменьшение темпов поглощения и передвижения железа в растениях, что в свою очередь приводит к снижению хлорофилла. С другой стороны, известно, что высокие уровни содержания соединений этого элемента в почвах во многом способствуют снижению

поглощения микроэлементов растениями (см. рис. 16).

Пулфорд [633] предположил, что взаимодействие железа и цинка, по-видимому, приводит к осаждению франклинита $ZnFe_2O_4$, а это резко снижает доступность обоих металлов для растений. Взаимодействие железа и фосфора обычно отмечается при метаболизме растений и в почвах. Из-за сильного сродства ионов Fe^{3+} и $H_2PO_4^-$ при благоприятных условиях может образоваться $FePO_4 \cdot 2H_2O$. Более того, анионы фосфора конкурируют с растениями за железо, поэтому фосфор мешает поглощению и переносу железа в растениях. Надлежащее соотношение фосфора и железа в растениях является основой для их нормального развития. Этот вопрос был детально рассмотрен Олсеном [581], Адамсом [3] и Де-Коком [174].

Взаимодействие между железом и другими макроэлементами питания изучено недостаточно (см. табл. 31). Например, железистый хлороз у растений, растущих на карбонатных почвах, может быть связан с низкой доступностью железа, а не с влиянием кальция, поскольку антагонизм Fe и Ca четко не доказан. Взаимодействие железа и серы, по-видимому, носит случайный характер, поскольку низкие уровни содержания серы в почвах могут подавлять поглощение железа, тогда как высокие в зависимости от почвенных условий могут приводить к снижению его доступности для растений.

Концентрации в растениях. Адекватные уровни содержания железа в растениях являются обязательными как для нормального развития растений, так и для правильного питания человека и животных. Способность различных растений к поглощению железа различна и существенно зависит от почвенных и климатических условий, а также от фазы роста и развития растений. Определенные злаковые травы, в том числе и бобовые растения, способны накапливать больше железа, нежели злаковые виды. Однако при высоких содержаниях легкорастворимых форм Fe все растения могут потреблять очень большие его количества. Это, в частности, установлено для растительности, произрастающей на почвах, образовавшихся на серпентинитах. Так, содержания железа в травах изменялись от 2127 до 3580 мг/кг сухой массы [366].

Природное содержание железа в кормовых растениях изменяется от 18 до примерно 1000 мг/кг сухой массы (табл. 146). Потребность пастбищных животных в железе как питательном веществе обычно удовлетворяется при его содержаниях в подножном корме от примерно 50 до 100 мг/кг сухой массы.

Таблица 146. Средние уровни и пределы колебаний содержания железа в травах и клевере (молодые растения) из различных стран (мг/кг сухой массы)

Страна	Травы		Клевер		Источник данных
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	
Австралия	228-264	244	252-357	285	[266]
Великобритания	73-154	103	122- 132а	-	[867а]
Венгрия	133-923	376	118-535	3465	[803]
ГДР	79-206	126	116-253	175	[31]
Ирландия	34-78	55	64-85	74а	[235]
Новая Зеландия	69-1510	320	105-1700	400	[536]
Польша	60-140	92	76-136	117	[838]
США	18-320	73	-	-	[200]
Финляндия	39-49	43в	-	-	[388]
ФРГ	110-430	187	-	-	[596]
Япония	55-157	106	75-229	152	[770]

а Люцерна посевная. б Разные бобовые. в Тимофеевка.

В съедобных частях различных овощей концентрации Fe довольно близки (29-130 мг/кг сухой массы), причем для салата-латука они максимальные, а для лука - минимальные. В золе различных растений содержание железа изменяется в пределах 220-1200 мг/кг (табл. 147).

Таблица 147. Среднее содержание железа в пищевых продуктах растительного происхождения

Растение	Исследованная ткань	мг/кг влажной массы		мг/кг сухой массы		мг/кг золы	
		[574]	[705]	[705]	[727]	[381]	[705]
Кукуруза сахарная	Зерно	4,3	4,4	17	-	-	670
Фасоль	Бобы	0,7	9,2	84	86а	-	1200
Капуста	Листья	2,4	3,3	42	-	52	450
Салат-латук	Листья	0,3	5,6	130	-	-	960
Свекла	Корнеплоды	-	-	-	71	82	-
Морковь	Корнеплоды	0,8	1,9	16	54	67	220
Лук обыкновенный	Луковицы	-	3,3	33	29	50	780
Томат	Плоды	-	3,0	58	-	-	480
Картофель	Клубни	2,8	3,9	21	41	58	490
Яблоня	Плоды	0,6	0,9	6	-	-	350
Апельсин	Плоды	2,2	2,0	15	-	-	430
Огурец	Плоды	1,0	2,6	67	-	-	680

а Горох.

Зерна различных хлебных злаков не различаются заметно по содержанию железа. Типичное среднее содержание в них изменяется от 25 до примерно 80 мг/кг сухой массы. Значения выше 100 мг/кг приводятся только для некоторых стран (табл. 148). При расчете общего среднего (48 мг/кг сухой массы) значения в 100 мг/кг и выше не учитывались.

Таблица 148. Содержание железа в зерне хлебных злаков из различных стран (мг/кг сухой массы)

Страна	Растение	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Великобритания	Ячмень		218	[112]
	Овес	-	96	[112]
Египет	Пшеница	26-69	40	[213]
Канада	Овес	-	133	[514]
Норвегия	Ячмень	16-54	33	[446]
	Пшеница	17-38	30	[446]
Польша	Рожь	34-43	38	[267, 667]
	Пшеница	15-30	25	[267, 667]
СССР	Пшеница яровая	29-37	33	[5861]
США	Ячмень	53-160	88	[200]
	Овес	54-140	81	[200]
	Пшеница яровая	28-100	48	[200]
	Пшеница	25-43	38	[200, 492]
	Рожь	-	100	[492]
Финляндия	Ячмень	- -	52	[727]
	Овес	-	60	[727]
	Рожь	-	53	[727]
	Пшеница яровая	24-50	37	[508]
	Пшеница озимая	25-37	31	[508]

Кобальт

Почвы. В земной коре высокие концентрации кобальта характерны для ультраосновных пород (100-220 мг/кг), а содержания в кислых породах значительно ниже (1-15 мг/кг). В

осадочных породах относительное содержание кобальта, связанного с глинистыми минералами или органическим веществом, изменяется в пределах 0,1-20 мг/кг (см. табл. 145).

Собственные пороодообразующие минералы кобальта отсутствуют. Он входит в состав минералов мышьяка, серы и селена, а наиболее часто - минералов железа. В геохимических циклах кобальт тесно связан с железом и марганцем. Однако его судьба в процессах выветривания, а также характер распределения в отложениях и почвенном профиле, по-видимому, сильно зависят от образования окисных форм марганца.

В природных условиях кобальт встречается в двух состояниях окисления: Co^{2+} и Co^{3+} ; возможно также образование комплексного аниона $Co(OH)_3^-$. При выветривании в окислительной кислой среде кобальт относительно подвижен, но из-за активной сорбции оксидами Fe и Mn, а также глинистыми минералами этот металл не мигрирует в растворенной фазе¹⁸.

Растворимость и доступность почвенного кобальта для растений представляет большой интерес с точки зрения их жизнеобеспечения питательными веществами. Именно этим аспектам поведения Co посвящены многочисленные исследования. Недавно Маккензи [523] обобщил собственные результаты и данные других исследователей о поведении Co в почвах.

Как известно, оксиды железа обладают высокой избирательной способностью к адсорбции кобальта. Это отмечается для большинства видов почв и находит отражение в характере распределения Co в почвенном профиле, которое близко к распределению железа в генетических горизонтах почв (рис. 67). Тем не менее в некоторых богатых минералами Mn почвах связь кобальта и марганца доминирует над другими факторами его распределения.

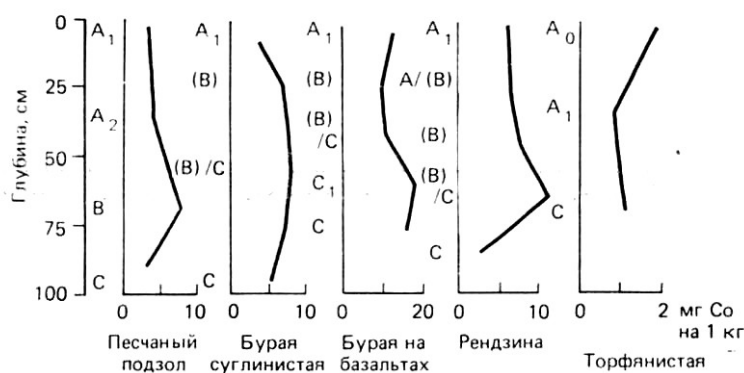


РИС. 67. Распределение Co в профиле различных почв, развитых в условиях гумидного климата. (Буквами обозначены генетические горизонты почв.)

Механизм сорбции кобальта на кристаллических оксидах марганца, по-видимому, меняется в зависимости от pH и основывается преимущественно на обмене Co^{2+} с Mn^{2+} при низких значениях pH и образовании $Co(OH)_2$, осаждающегося на поверхности оксидов. Кроме того, при широких интервалах pH может иметь место специфическая обменная сорбция с образованием водородной связи [486]. Сорбция Co оксидами марганца резко усиливается в почвах с ростом pH, причем темпы реакции достаточно высоки (рис. 68).

Важными факторами распределения и поведения Co в почвах являются также органическое вещество и содержание глинистых частиц. Особенно большая роль отводится монтморилло-нитовым и иллитовым глинам из-за их высокой сорбционной способности и относительно легкого высвобождения кобальта. Подвижность Co существенно зависит от характера органического вещества почв. Например, органические хелаты кобальта известны как легкоподвижные и активно транспортируемые в почвах соединения (см. рис. 9). И хотя известно, что есть почвы, богатые органикой, как с низким содержанием Co, так и с низкой его доступностью для усвоения, органические хелаты этого элемента могут быть также легко доступными для растений [81]. Это особенно ярко проявляется при высоких значениях pH и на хорошо дренируемых почвах. Концентрации кобальта в растворах большинства почв, как правило, достаточно низкие и изменяются от 0,3 до 87 мкг/л (см. табл. 12). В целом поведение

18 Имеются многочисленные данные о миграции Co в растворенных формах.- См., например, П. Н. Линник, Б. И. Набиванец. Формы миграции металлов в пресных поверхностных водах. - Л.: Гидрометеиздат, 1986, с. 196- 211. - Прим, перев

Со в различных почвах изучено довольно хорошо, поэтому возможна предварительная оценка его поведения и степени доступности для растений на основании имеющейся почвенной и геологической информации.

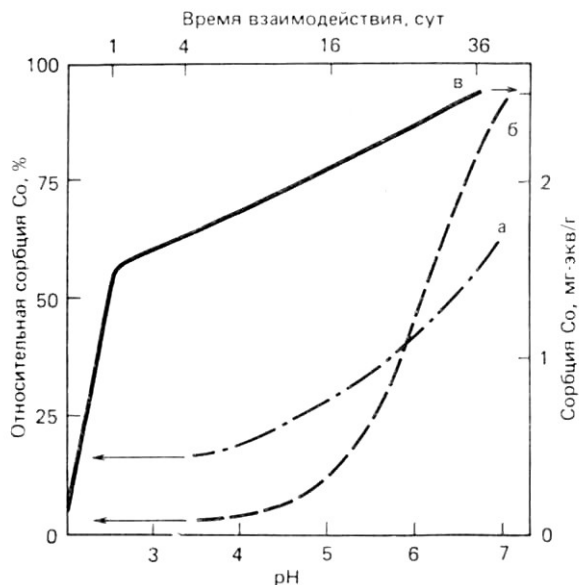


РИС. 68. Влияние pH на сорбцию Со марганцевыми конкрециями (а) и гётитом (б) и влияние времени взаимодействия на сорбцию Со бёрнесситом (в) [523].

Факторы, обуславливающие недостаточность Со у пастбищных животных, проявляются в основном в щелочных или известковых почвах, в слабовыщелоченных и в почвах с высоким содержанием органического вещества (см. табл. 28). Содержание и распределение Со в почвенных профилях зависят также от почвообразующих процессов и, следовательно, различны для почв разных климатических зон. Обычно более высокие его содержания в поверхностном слое почв фиксируются в аридных и семиаридных регионах, тогда как низкие уровни характерны для легких почв атлантических прибрежных равнин и для почв ледниковых районов северо-востока США [436].

Как правило, кобальт в почвах унаследован от материнских пород. Почвы, образовавшиеся на основных породах и на глинистых отложениях, содержат наибольшие его количества (табл. 149 и 150). Высокие концентрации Со были отмечены также для австралийских ферральсолей (122 мг/кг) и почв Японии (116 мг/кг), что связано как с техногенным воздействием, так и со специфическим обогащением. Повышенные количества кобальта характерны также для карбонатных почв Китая (среднее содержание 27 мг/кг, максимальное - 70 мг/кг) [952]. Нормальное содержание кобальта в поверхностном слое почв обычно изменяется от 1 до 40 мг/кг с более плотным распределением в пределах 3-15 мг/кг. Общее среднее для почв земного шара составляет 8,5 мг/кг, а для почв США - 8,2 мг/кг.

Кобальт, извлекаемый из почв ацетатно-кислой вытяжкой, обычно связан с легко доступной для растений формой этого элемента (см. табл. 28). Внесение в почву Со в виде сульфата или хелата с ЭДТА является наиболее распространенным способом устранения его недостаточности для жвачных животных.

В природных условиях высокие содержания кобальта обычно наблюдаются в почвах, развитых на серпентинитах и над рудными телами. Существенные источники загрязнения этим элементом связаны с выплавкой цветных металлов, тогда как сжигание угля и других видов топлива имеет меньшее значение. Тем не менее, придорожные почвы и уличная пыль характеризуются повышенным содержанием кобальта (табл. 151).

Таблица 149. Содержание кобальта в поверхностном слое почв различных стран
(мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	ФРГ	0,8-6,0	-	[689]
	Новая Зеландия	21-65	-	[861]
	Польша	0,1-12,0	2,0	[382]
Лёссовые и пылеватые почвы	ФРГ	4-13	-	[689]
	Новая Зеландия ³	17-24	-	[861]
	Польша	3-23	7,0	[382]
	Румыния ⁶	-	5,2	[42]
	Болгария	15-23	18,1	[558]
	Бирма	16-19	18,0	[575]
Суглинистые и глинистые почвы	ФРГ	3-6	-	[689]
	Новая Зеландия ⁸	19-58	-	[861]
	Польша	4-29	6,0	[382]
Почвы на ледниковой морене	СССР	-	5,9	[346]
	Дания	-	2,1	[801]
	Ирландия	1 - 17	-	[236]
Флювисоли	Болгария	-	6,4	[558]
	Египет	16-21	18,3	(213)
	Польша	5,3-13,0	-	[156]
Рендзины	ФРГ	-	6,1	1689
	Ирландия	10-12	-	[236]
	Польша	2,2-22,0	4,5	[156, 685]
Каштановые и бурые почвы	Бирма	6-11	9	[575]
	Ирландия	2-10	-	[236]
	СССР	2,3-3,8	2,9	[343]
Ферральсоли	Австралия	0,2-122,0	-	[565]
	Мадагаскар	3-20	-	[557a]
	Бирма	12-15	14	[575]
Солончаки и солонцы	Мадагаскар	15-30	-	[557a]
	СССР	9-14	10,4	[12, 351]
Черноземы	Болгария	9,5-18,0	-	[558]
	СССР	0,5-50,0	12,0	[346, 351, 419a]
Почвы рисовых полей	Япония	2,4-24,0	9,0	[395]
	Луговые почвы	СССР	11,7-15,0	-
Гистосоли и другие органические почвы	Болгария	1,7-49,0	-	[558]
	Канада	3,1-13,1	6,8	[243]
	Дания	-	1,6	[801]
Лесные почвы	Польша	0,2-34,0	3	[382]
	СССР	0,6-45,0	8,0	[12, 419т]
	Болгария	3,8-65,0	21,5	[558]
	Великобритания	-	17,7	[818]
	Канада	5-28	12,4	[409]
Разные типы почв	Канада ^б	5-50	21	[521]
	Дания	-	2,3	[801]
	ФРГ	-	14,5	[390]
	Япония	1,3-116,0	10	[395]
	Румыния	1,0-6,9	3,1	[43]

^аПочвы, образовавшиеся на базальтах и андезитах. Для почвенного профиля в целом.

Таблица 150. Содержание кобальта и никеля в поверхностном слое почв США
(мг/кг сухой массы) [433, 706]

Почвы	Co		Ni	
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее
Подзолы и песчаные почвы	0,4-20,0	3,5	<5-70	13,0
Глеевые почвы с низким содержанием гумуса и гумусовые водонасыщенные подзолы	0,3-3,1	1,0	-	-
Легкие суглинистые почвы	3-30	7,5	5-200	22,0
Лёссовые почвы и почвы на алевритовых отложениях	3-30	11,0	5-30	17,0
Глинистые и глинисто-суглинистые почвы	3-30	8,0	5-50	2075
Аллювиальные почвы	3-20	9,0	7-50	19,0
Почвы на гранитах и гнейсах	3-15	6,0	<5-50	18,5
Почвы на вулканических породах	5-50	17,0	7/150	30,0
Почвы на известняках и известковых породах	3-20	9,5	<5-70	18,0
Почвы на ледниковых отложениях и моренах	5-15	7,5	10-30	18,0
Светлые почвы пустынь	3-20	10,0	7-150	22,0
Пылеватые почвы прерий	3-15	7,5	<5-50	16,0
Черноземы и темные почвы прерий	3-15	7,5	7-70	19,5
Легкие органические почвы	3-10	6,0	5-50	12,0
Лесные почвы	5-20	10,0	7-100	22,0
Разные типы почв	3-50	10,5	<5-150	18,5

Таблица 151. Загрязнение поверхностного слоя почв кобальтом (мг/кг сухой массы)

Место опробования или источник загрязнения	Среднее или пределы колебаний	Страна	Источник данных
Почвы на серпентинитах	10-520	Новая Зеландия	[495]
Районы рудных месторождений или добычи руд	13-85	США	[744]
	10-127	Канада	[150, 333]
Металлообрабатывающая промышленность	18	ФРГ	[390]
	20-70	Норвегия	[441]
	42-154	США	[744]
Сельскохозяйственные почвы, обработанные осадком сточных вод	3,3-12,4	Голландия	[314]
Почвы вблизи шоссе или аэропорта	7,9	США	[744]
	6-14a	Великобритания	[744]

а Уличная пыль города.

Растения. Поглощение и перенос. Поглощение кобальта растениями зависит от содержания его мобильных форм в почвах и концентрации в почвенных растворах (рис. 69). При абсорбции растениями он ведет себя так же, как и другие тяжелые металлы (например, железо и марганец), и переносится в виде отрицательно заряженных комплексных органических соединений с молекулярной массой 1000-5000 М [872]. По-видимому, может наблюдаться одновременный перенос Co^{2+} (подобно Fe^{2+}) с цитратом.

К настоящему времени проведены многочисленные исследования по поглощению кобальта растениями из почв. Они показали, что обогащение почв этим элементом сопровождается увеличением его содержания в растениях. Со активно поглощается также листьями (через кутикулы). Известно, что обработка листьев раствором кобальта является эффективным способом устранения его недостаточности.

Биохимические функции. Необходимость кобальта для сине-зеленых водорослей и микроорганизмов в фиксации ими молекулярного азота ныне хорошо известна. Однако не ясно, необходим ли кобальт для высших растений, хотя имеются некоторые доказательства его положительного влияния на их рост [648, 349, 531]. Кобальт изучается также как компонент предшественника витамина B_{12} , необходимого для пастбищных животных.

Смит и Карсон [744], обобщив информацию некоторых источников, не смогли сделать однозначного вывода о влиянии кобальта на небобовые растения. Хотя небольшие количества кофермента Со и были обнаружены в небобовых растениях, не известно, связано ли их образование с жизнедеятельностью микроорганизмов [564]. Насколько благотворно влияние низких концентраций Со на метаболизм растений, пока не ясно. В какой-то степени оно, вероятно, проявляется через взаимодействие с другими микроэлементами.

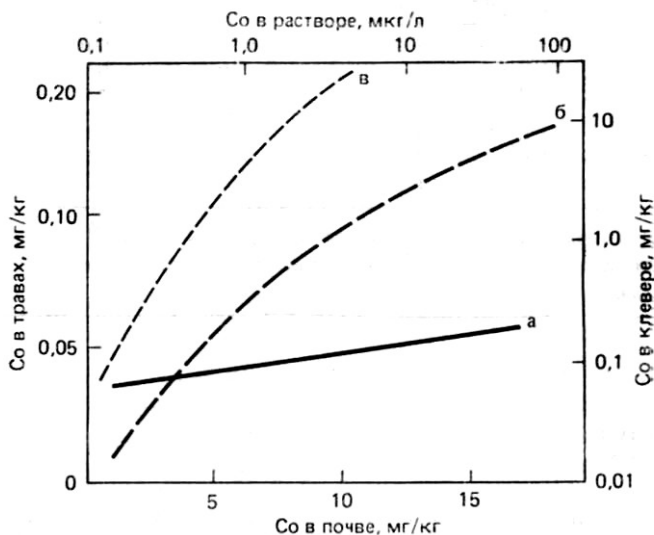


РИС. 69. Поглощение Со растениями из почвы или питательного раствора [147, 915]. а - плывел, растущий в природных условиях; б - клевер (надземная часть), культивируемый на питательном растворе; в - клевер (корни), культивируемый на питательном растворе.

Кобальт заметно влияет на способность бобовых растений и ольхи (*Alnus sp.*) фиксировать N_2 из воздуха. Хелатная форма Со, расположенная в центре порфириновой структуры, называется кобамидным коферментом; именно она играет важную роль в фиксации азота. Как показал Николас [564], обобщивший современные данные о роли Со в фиксации молекулярного азота, кобамидные коферменты включаются в миграцию атомарного водорода при образовании NH_3 микоризой. Хотя Со, как известно, незаменим для некоторых бактериальных функций, имеются факты, свидетельствующие о том, что он может ингибировать поглощение магния некоторыми микроорганизмами и проявлять антимикробную активность [856]. У бобовых при дефиците кобальта подавляется образование леггемоглобина и, следовательно, фиксация азота. Однако потребность Со для этих процессов незначительна. Так, Уилсон и Рейзенауэр [883] обнаружили, что 10 мкг Со в 1 кг питательного раствора было достаточно для нормального роста люцерны. В природных условиях ослабления роста как небобовых, так и бобовых растений из-за кобальтовой недостаточности не установлено.

Дефицит кобальта в травах рассматривается главным образом в связи с необходимостью этого элемента для пастбищных животных. Установлено, что при содержании Со в почвах менее 5 мг/кг наблюдается недостаток его в травах, что, естественно, препятствует нормальному развитию животных. Критические уровни содержания кобальта, необходимого для питания пастбищных животных, оцениваются примерно в 0,08-0,10 мг/кг сухой массы. Близкие к этим значениям содержания были обнаружены в клевере различных стран (табл. 152). Дефицит Со может быть устранен внесением в почву его солей, на что указывалось в литературе последних лет [544, 649]. При высоких содержаниях в почве оксидов марганца и железа, способствующих связыванию кобальта, эффект положительного воздействия сказывается за более короткий период.

При избыточном потреблении корнями растений кобальт включается главным образом в транспирационный ток, что приводит к обогащению этим металлом краев и кончиков листьев. Поэтому наиболее характерными признаками токсического действия Со являются побеление и отмирание этих участков листьев. Однако начальная реакция растений на избыток Со - это межжилковый хлороз молодых листьев, который тесно связан с железистым хлорозом. Цитологические эффекты избытка этого элемента проявляются в подавлении митоза и повреждении хромосом или в повреждении эндоплазматического ретикула корневых окончаний, а также в нарушении флоэмы побочных жилок [643, 744].

Таблица 152. Средние уровни и пределы колебаний содержания кобальта в травах и клевере (молодые растения) различных стран (мг/кг сухой массы)

Страна	Травы		Клевер		Источник данных
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	
Австралия	-	-	0,07-0,53	0,19	[524a]
Великобритания	0,03-1,0a	0,27	0,06-1,70a	0,57	[67, 544]
ГДР	0,03-0,10	0,06	0,06-0,12	0,11	[31]
Новая Зеландия	0,03-0,15	0,08 ^а	-	-	[863]
Норвегия	0,02-0,04	0,03 ^в	-	-	[360]
Польша	0,01-0,24	0,08	0,05-0,26	0,10	[156]
США	0,04-0,39	0,08	0,15-0,27	0,19	[200, 436]
Финляндия	0,04-0,08	0,06 ^г	-	-	[829]
Франция	0,02-0,15	0,07 ^д	-	-	[147]
ФРГ	0,05-0,22	0,11	0,08-0,21	0,14	[576a, 596]
Швеция	0,01-0,40	0,06	0,08-0,30	0,15	[203]
Япония	0,01-0,51	0,12 ^е	0,02-0,75	0,20	[770]

^а Соответственно для хорошо и плохо дренируемых почв. ^б Колосок душистый.

^в Тимофеевка луговая. ^г Сено. ^д Плевел многолетний или плевел многоцветковый. ^е Ежа сборная.

Несмотря на то что в природных условиях содержание кобальта изменяется в широких пределах, токсическое его воздействие наблюдается нечасто. Однако наличие больших количеств легко доступного для усвоения Со, например в загрязненных почвах, может серьезно повлиять на рост растений и их метаболические функции. Так, по сообщению Китагиси и Ямане [395], добавки Со в почву в количестве 25 и 50 мг/кг были токсичными для растений риса. По данным Андерсона и др. [23], кобальт токсичен для овса при концентрации его в почвенном растворе серпентинитовых почв 140 мкг/л. Признаки токсического действия Со отмечались при следующих его содержаниях в растительных тканях (мг/кг сухой массы): 43-142 для фасоли обыкновенной кустовой [841], 19-32 для суданской травы [279], 6 для проростков ячменя [171].

Наибольшей чувствительностью к избытку кобальта отличаются хлебные злаки, однако, по данным Андерсона и др. [23], токсические эффекты при содержаниях Со 10-20 мг/кг, по всей вероятности, были связаны с избытком никеля. Кейс и др. [123] полагают, что безопасные для животных уровни содержания Со в травах не должны превышать 60 мг/кг сухой массы.

Известно, что растения способны накапливать большие количества кобальта и при этом вырабатывать механизм устойчивости к его воздействию, который характерен для каждого металлсодержащего вида растений. Некоторые виды растений, главным образом из семейств *Cruciferae*, *Caryophyllaceae*, *Viola-ceae*, *Leguminosae*, *Boraginaceae*, *Myrtaceae* и *Nyssaceae*, рекомендуются в качестве биогеохимических индикаторов. Эги растения, растущие на почвах, подстилаемых серпентинитами или Со-Сu-рудами, могут содержать от 2500 до 17 700 мг/кг золы [613]. По данным Брукса [104], *Hausmaniastrum sp.*, растущий на почвах, подстилаемых Со-Сu-рудными телами, являлся супераккумулятором кобальта (до 4000 мг/кг сухой массы), при этом не отмечалось каких-либо признаков кобальтовой токсичности. На дефицитных в отношении Со песках Северной Каролины листья *Nyssa sylvatica* (ниссы лесной) содержали кобальта от 1 до 216 мг/кг сухой массы, тогда как в бородаче (*Andropogon sp.*) содержания кобальта изменялись в пределах 0,05- 0,91 мг/кг [744].

Взаимодействие с другими элементами. Кобальт вступает во взаимодействие со всеми металлами, которые геохимически ассоциируются с железом (см. табл. 9). Однако наиболее тесные взаимосвязи наблюдаются между Со и Мп или Fe в почвах и между Со и Fe в растениях. Геохимический и биохимический антагонизм между этими металлами возникает в связи с их способностью располагаться в одних и тех же позициях кристаллических структур и из-за сходства их металлорганических соединений.

Концентрации в растениях. Способность растений поглощать кобальт из почв зависит не только от свойств почв, но и от вида растений. Так, бобовые аккумулируют его интенсивнее,

нежели травы. Как видно из табл. 152, среднее содержание кобальта в клевере различных стран изменяется от 0,10 до 0,57 мг/кг сухой массы, а в травах - от 0,03 до 0,27 мг/кг. Содержание Со в продуктах питания растительного происхождения колеблется от примерно 8 до 100 мг/кг сухой массы, при этом наиболее высокие значения характерны для капусты, а наиболее низкие - для яблок (табл. 153).

Таблица 153. Содержание кобальта в пищевых продуктах растительного происхождения

Растение	Исследованная ткань	мг/кг влажной массы		мг/кг сухой массы	мг/кг золы
		[547, 574]	[705, 710]	[705, 710]	[705, 710]
Кукуруза сахарная	Зерно	6,4	2,0	8,1-31,0	310
Фасоль (луцильные сорта)	Бобы	1,0	5,9	20-51	770
Капуста	Листья	3,6	8,0	100-160	1100
Салат-латук	Листья	6,8	1,9	46-210	360
Морковь	Корнеплоды	3,0	4,4	37-120	520
Лук	Луковицы	-	2,8	28-80	660
Картофель	Клубни	2,5	6,9	37-160	860
Томат	Плоды	-	3,2	62-200	520
Огурец	Плоды	0,9	3,4	87-170	880
Яблоня	Плоды	0,3	1,2	8,3-16,0	460
Апельсин	Плоды	0,4	2,4	19-45	520

Значительные вариации содержания кобальта в зернах хлебных злаков, отмеченные разными авторами, возможно, отражают аналитическую ошибку (табл. 154). Мало вероятно, чтобы в зернах его содержалось больше, чем в зеленых растениях. Поэтому значения от 4 до 80 мкг/кг сухой массы представляются наиболее реальными. Однако более высокие содержания Со могут наблюдаться в зернах отдельных генотипов, а также в семенах растений, находящихся в специфических почвенных и климатических условиях.

Таблица 154. Содержание кобальта в зерне хлебных злаков различных стран (мкг/кг сухой массы)

Страна	Растение	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Австралия	Пшеница	13-231	82	[867]
Египет	Пшеница	160-380	270	[213]
Норвегия	Ячмень	1 - 15,6	4,4	[446]
	Овес	<100-280 ^a	-	[748]
	Пшеница	1,5-13,7	4,7	[446]
СССР	Овес	170-300	237	[790]
США	Ячмень	<28-44	28	[200]
	Овес	<24-78	41	[200]
	Пшеница яровая	<12-48	20	[200]
	Пшеница озимая	14-51	19	[200]
Финляндия	Ячмень	-:	20	[829]
	Овес	-	10	[829]
	Пшеница яровая		10	[829]

^a Опыт в вегетационных сосудах.

Растения, растущие на обогащенных Со почвах, например на серпентинитовых или на почвах над рудными телами, содержат большие его количества, даже если они не являются концентраторами этого элемента. Так, содержание кобальта в листьях овса на серпентинитовых почвах достигало 15 мкг/кг сухой массы [23], в культивируемых травах - 96 мг/кг сухой массы [366], а в природной растительности составляло 17-540 мг/кг золы [494].

Данных о влиянии техногенного загрязнения на накопление Со в растениях немного, хотя этот металл поступает в атмосферу при сжигании угля и мазута. Например, растения томатов,

растущие в водных экстрактах почв, отобранных вблизи завода по выплавке меди и никеля, содержали этот элемент в количестве 10-18 мг/кг сухой массы [333].

Практически отсутствуют сообщения о токсическом воздействии кобальта на животных при употреблении ими природных кормов. Однако в специфических геохимических районах и в результате техногенного загрязнения избыток этого элемента в растениях может представлять определенную опасность для их здоровья.

Никель

Почвы. В распределении никеля, кобальта и железа в земной коре отмечается большое сходство. Так, наиболее высокие содержания никеля характерны для ультраосновных пород (1400-2000 мг/кг); с увеличением кислотности горных пород его концентрации уменьшаются до 5-15 мг/кг в гранитах (см. табл. 145). В осадочных породах они изменяются от 5 до 90 мг/кг, причем наиболее высокие значения характерны для глинистых отложений, а наиболее низкие - для песчаников.

По геохимическим свойствам никель является сидерофильным элементом. Из-за высокого сродства к сере он часто ассоциируется с сегрегатами сернистых тел. В континентальных отложениях никель присутствует главным образом в виде сульфидов и арсенидов и часто замещает железо в железомagneзиальных соединениях. Он также ассоциируется с карбонатами, фосфатами и силикатами.

При выветривании горных пород никель легко высвобождается, а затем осаждается преимущественно с оксидами железа и марганца. Однако, подобно Mn^{2+} и Fe^{2+} , двухвалентный никель относительно стабилен в водных растворах и может мигрировать на значительные расстояния. При выветривании обогащенных Ni горных пород (главным образом в условиях тропического климата) наблюдалось образование гарниерита $(Ni, Mg) SiO_3 \cdot nH_2O$, который представляет собой глинистый минерал с плохо установленным составом. Органическое вещество обнаруживает способность к абсорбции никеля, вероятно поэтому он концентрируется в угле и нефти.

Принято считать, что в почвах никель тесно связан с оксидами Mn и Fe (см. табл. 16), однако для большинства почв с оксидами Mn экстрагировалось менее чем 15-30% общего его количества [570]. Относительно высокая доля никеля, выщелачиваемого из почв ЭДТА, позволяет предполагать, что этот элемент менее активно фиксируется различными почвенными компонентами, нежели кобальт [69].

В верхних горизонтах почв никель присутствует главным образом в органически связанных формах, часть из которых может быть представлена легкорастворимыми хелатами [81]. Однако Норриш [570] утверждает, что формы никеля, связанные с оксидами железа и марганца, по-видимому, наиболее доступны для растений.

Распределение никеля в почвенном профиле зависит от содержания как органического вещества, так и аморфных оксидов и глинистой фракции, которое определяется типом почв. Концентрации никеля в природных растворах верхних горизонтов различных почв изменялись от 3 мкг/л на границе до 25 мкг/л в центре рассматриваемого пространства [23].

Информация о ионных формах никеля в почвенном растворе весьма ограничена, однако, по данным Гаррелса и Крайста [256], такие его формы, как Ni^{2+} , $NiOH^+$, $HNiO_2^-$ и $Ni(OH)_3$, вероятно, могут наблюдаться в тех случаях, когда этот элемент не полностью связан в хелатные комплексы. Как правило, растворимость никеля в почвах находится в обратной зависимости от величины pH.

Блумфилд [81] отметил, что, хотя органическое вещество способно мобилизовать никель из карбонатов и оксидов, а также уменьшить его сорбцию глинами, степень связывания этого металла с органическими лигандами не может быть особенно высокой.

Таблица 155. Содержание никеля в поверхностном слое почв различных стран
(мг/кг сухой массы)

Почвы	Страна	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Подзолы и песчаные почвы	Австрия	1-1,5		[6]
	Канада	1,3-34	8	[243]
	Польша	1-52	7	[382]
	СССР	5-15	11	[493, 580]
	Новая Зеландия ^а	6-370	-	[861]
Лёссовые и пылеватые почвы	Польша	7-70	19	[382]
	СССР	-	11	[493]
	Новая Зеландия ^а	3,6-44	-	[861]
Суглинистые и глинистые почвы	Австрия	13-15		[6]
	Бирма	27-91	50	[575]
	Канада	3-98	23	[243]
	Польша	10-104	25	[382]
	СССР	-	24	[493, 631, 714]
	Новая Зеландия ^а	9-110	-	[861]
Почвы на ледниковой морене	Дания	-	6	[801]
	Ирландия	5-25	-	[236]
Флювисоли	Австрия	20-30	26	[61]
	СССР	-	10	[493]
Глейсоли	Австрия	-	6	[6]
	Чад	3-50	-	[391]
	СССР	-	36	[631]
Рендзины	Австрия	-	39	[6]
	Ирландия	20-45	-	[236]
	Польша	7-41	21	[685]
Каштановые и бурые почвы	Австрия	6-25	18	161
	Бирма	12-39	23	[575]
	Ирландия	10-20		[236]
	СССР	10-34	20	[580, 714]
Солончаки и солонцы	Бирма	32-72	55	[575]
	Чад	10-50	-	[39]
	Мадагаскар	30-80	-	[557a]
	СССР	10-76	25	[351, 580]
Черноземы	СССР	14-40	30	[4, 351, 580, 714]
Луговые почвы	СССР	27-75	42	[631, 714]
Гистосоли и другие органические почвы	Канада	6,6-119	29	[243]
	Дания	1,9-5	4	[1, 801]
	Польша	0,2-50	9	[91, 684]
	СССР	-	5	[493]
Лесные почвы	Китай	-	51	[225]
	СССР	22-55	33	[4, 631, 714]
Разные типы почв	Австрия	6-38	21	[6]
	Великобритания	-	23	[100, 818]
	Канада ^б	-	20	[521]
	Чад	3-30	-	[39]
	Дания	-	8	[801]
Разные типы почв	ФРГ		19	[340]
	Япония	2-660	28	[395]
	Мадагаскар	-	20	[557a]
	Румыния	5-25	15	[43]

^а Почвы, образовавшиеся на базальтах и андезитах.

^б Для почвенного профиля в целом.

Состояние никеля в почвах во многом определяется его содержанием в материнских породах. Однако уровень концентраций никеля в верхнем слое почв зависит также от почвообразующих процессов и техногенного загрязнения.

Содержания никеля в почвах мира колеблются в широких пределах - от 1 до примерно 100 мг/кг, а в почвах США - от <5 до 200 мг/кг (табл. 150 и 155).

Самые высокие содержания никеля наблюдаются в глинистых и суглинистых почвах, в почвах на основных и вулканических породах и в почвах, богатых органикой. Особенно высокими уровнями содержания отличаются торфянистые серпентинито-вые почвы, в которых никель присутствует в виде легкорастворимых органических комплексов [566]. Почвы аридных и семиаридных регионов, вероятно, также характеризуются высокими концентрациями никеля. Общее среднее для почв земного шара оценивается в 20 мкг/кг, а для почв США - в 19 мг/кг; среднее содержание в широко распространенных почвах Китая, подстилаемых известняками, оценивается в 92 мг/кг, а пределы колебаний - от 2 до 450 мг/кг [952].

В настоящее время никель считается серьезным поллютантом, поступающим в окружающую среду с выбросами металлообрабатывающих предприятий и в связи с растущими темпами сжигания угля и нефти. Применение осадка сточных вод и некоторых фосфатных удобрений также может быть важным источником его поступления в почвы. Антропогенные источники никеля, в частности промышленная деятельность, приводят к существенному увеличению его содержания в почвах (табл. 156). В осадках сточных вод никель присутствует главным образом в форме легкодоступных органических хелатов, т. е. может быть фитотоксичным. Обработка почв, например внесение фосфатов или органического вещества, способствует снижению доступности Ni для растений.

Таблица 156. Загрязнение поверхностного слоя почв никелем (мг/кг сухой массы)

Место опробования или источник загрязнения	Среднее или пределы колебаний	Страна	Источник данных
Почвы на серпентинитах	700	Австралия	[702]
	1700-5000	Новая Зеландия	[495]
Отходы рудников	2-1150	Великобритания	[289]
Металлообрабатывающая промышленность	206-26 000	Канада	[150, 245, 775]
	506-600 ^a	Великобритания	[38]
	26-36 ^b	Швеция	[811]
Сельскохозяйственные почвы, обработанные осадком сточных вод	23-95	Великобритания	[59]
	31-101	Голландия	[374]
	50-84	ФРГ	[176]

^aРастворимый в HCl. ^bПодстилка из хвои и гумусовый слой соответственно.

Растения. *Поглощение и биохимические функции.* Доказательства незаменимой роли никеля в метаболизме растений отсутствуют, однако выявленное благотворное воздействие этого металла на их рост позволяет предположить, что он может выполнять определенную функцию в растениях [531, 542].

Имеются сообщения о том, что никель является незаменимым компонентом фермента уреазы и, следовательно, может потребляться клубеньками бобовых растений, в которых этот элемент переносится в форме уреидов от корней в надземную часть [859]. Было отмечено, что особенно четко стимулирующий эффект никеля сказывается на нитрификации и минерализации соединений азота [929]. По данным Дальтона и др. [928], деятельность микроорганизмов, метаболизирующих N₂ и мочевины, сильно зависит от их обеспеченности никелем. Но необходимость изучения поглощения и химического поведения никеля в растениях вызвана главным образом его потенциальной токсичностью для животных и человека.

Катальдо и др. [124] детально изучили абсорбцию, распределение и формы нахождения

никеля в растениях сои. Эти авторы показали, что растворимые формы никеля активно абсорбируются корнями растений. Поглощение этого элемента растениями положительно коррелировало с его содержанием в почвенных растворах, а механизм процесса был многофазным (рис. 70).

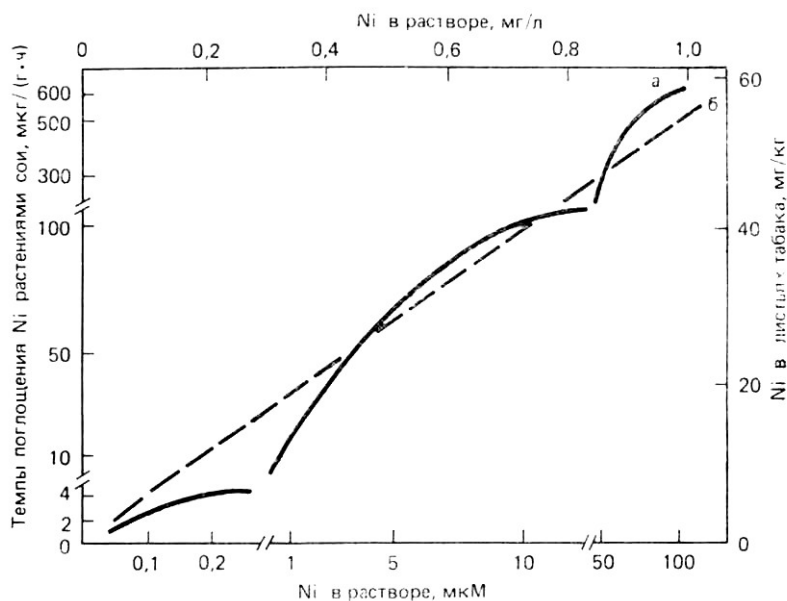


РИС. 70. Зависимость поглощения Ni растениями от его концентрации в растворе [124, 860].

а - влияние молярной концентрации Ni на темпы его поглощения 21-сут неповрежденным растением сои (растение в целом);
б - влияние содержания Ni в растворе на его концентрацию в листьях табака.

Как и другие двухвалентные катионы (Co^{2+} , Cu^{2+} и Zn^{2+}), Ni способен формировать органические соединения и комплексы. Катальдо и др. [124] установили, что значительная доля никеля в растениях представлена соединениями с молекулярной массой 10 000M, а, по данным Вирсмы и Ван Гура [872], комплексные соединения этого элемента имели молекулярную массу от 1000 до 5000 M с общим отрицательным зарядом. Как показал Тиффин [789], никель в ксилемных экссудатах был связан с анионными органическими комплексами. Хотя перенос и накопление никеля метаболически регулируются, этот металл в растениях отличается подвижностью и, вероятно, концентрируется как в листьях, так и в семенах [176, 301, 860]. Никель быстро и легко извлекается из почв растениями, и, пока его концентрации в растительных тканях не достигнут определенных значений, темпы поглощения положительно коррелируют с содержанием в почвах (рис. 71). Характер поглощения зависит как от почвенных, так и от растительных факторов, но наиболее ярко выражена зависимость от pH почв. Например, по данным Берроу и Барриджа [67], при увеличении pH с 4,5 до 6,5 содержание этого элемента в зернах овса уменьшалось примерно в 8 раз (рис. 71).

Механизм токсического действия никеля на растения не вполне ясен, хотя отмечались ослабление роста растений и их повреждение при избытке Ni в течение длительного периода. Наиболее обычным признаком фитотоксического воздействия никеля является хлороз, который, возможно, индуцируется железистой недостаточностью. Действительно, Фой и др. [241] установили низкие уровни содержания железа в листьях при токсичных концентрациях никеля в питательной среде. При избытке никеля резко снижается абсорбция питательных веществ, тормозится рост растений и нарушается метаболизм. До появления очевидных симптомов острой токсичности повышенные концентрации этого элемента в растительных тканях подавляют процессы фотосинтеза и транспирации [56]. Снижение темпов фиксации молекулярного азота растениями сои также связывалось с избытком никеля [824].

В природных условиях токсическое действие никеля проявляется в районах развития серпентинитовых или других обогащенных им почв. Как показали Андерсон и др. [23], овес - чувствительная к никелю сельскохозяйственная культура - испытывал негативное воздействие при его содержаниях в листьях от 24 до 308 мг/кг сухой массы. Фитотоксичные концентрации никеля для различных видов и сортов растений изменяются в широких пределах. Например, для разных растений приводятся уровни содержания от 40 до 246 мг/кг сухой массы [279]. По данным Дейвиса и др. [171], токсичная для проростков ячменя концентрация никеля не

превышала 26 мг/кг сухой массы., а Кейлид и Тинсли [389] обнаружили, что при концентрации Ni 50 мг/кг сухой массы у плевела развивался слабый хлороз.

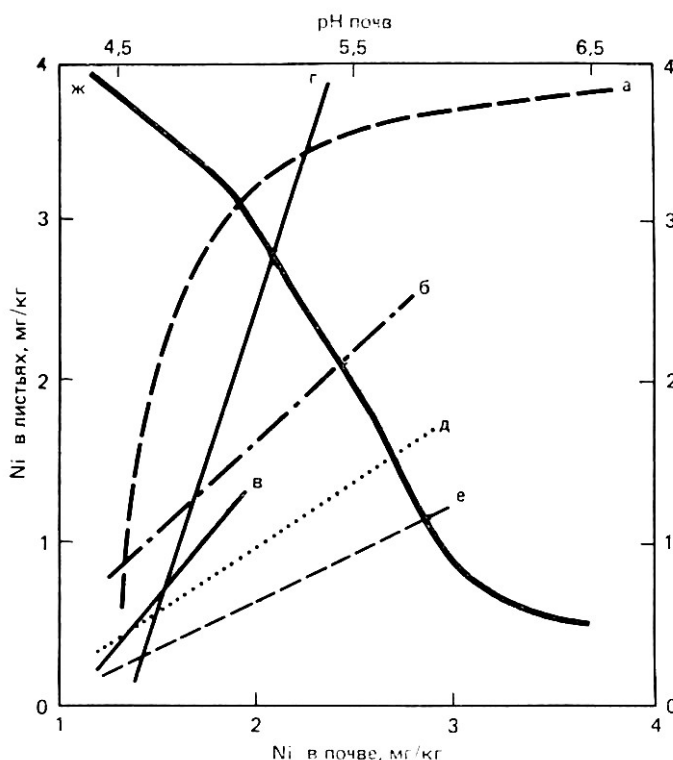


РИС. 71. Зависимость концентрации никеля в растениях от его содержания в почвах [67, 176, 553, 616].

- а - листья *Alyssum sp.*, являющегося активным концентратором Ni;
- б - листья *A. montanum*, не аккумулирующего Ni;
- в - листья пшеницы;
- г - зерно ячменя;
- д - корнеплоды моркови;
- е - корнеплоды редьки;
- ж - влияние pH почвы на концентрацию Ni в зерне овса.

(Значения концентраций Ni в почвах, листьях и корнеплодах на рисунке увеличены в 10 раз.)

В общем случае границы чрезмерных или токсичных уровней никеля для большинства растительных видов изменяются от 10 до 100 мг/кг сухой массы (см. табл. 25). Некоторые виды растений отличаются высокой толерантностью к воздействию никеля и способностью аккумулировать его в больших количествах. Обычно эти виды (главным образом из семейств Boraginaceae, Cruciferae, Myrtaceae, Leguminosae и Caryophyllaceae) являются также концентраторами кобальта. Установлено, что в природной растительности на серпентинитовых почвах содержалось Ni до 19 000 мг/кг золы [494], а в *Hybanthus floribundus* (семейство Violaceae), растущем на кислых ферральсолях, накапливалось никеля до 6542 мг/кг сухой массы в листьях, 5490 мг/кг в стеблях и 221 мг/кг сухой массы в кожице корней [702]. Способность некоторых видов растений, растущих на почвах, перекрывающих никелевые рудные тела, накапливать Ni в своих органах позволяет использовать их в качестве биогеохимических индикаторов [417, 553, 899].

Взаимодействие с другими элементами. Взаимодействие никеля с другими микроэлементами, в частности с железом, по-видимому, является общим механизмом, определяющим его токсичность. Катальдо и др. [124] обнаружили, что поглощение Ni²⁺ корнями сои и перенос его от корней к ветвям тормозятся Cu²⁺, Zn²⁺ и Fe²⁺, тогда как, по мнению Уолласа и др. [844], Fe³⁺ (в форме Fe-ЭДТА) не подавляет концентрации никеля в листьях фасоли. Тем не менее, избыток Ni, как полагают, является причиной фактически существующей железистой недостаточности, обусловленной торможением переноса железа от корней к надземной части растений. Кейлид и Тинсли [389] пришли к выводу, что Ni/Fe-отношение в растениях в большей степени определяет характер токсического воздействия никеля, нежели их абсолютные концентрации в растительных тканях. Установлено, что между никелем и некоторыми микроэлементами может наблюдаться как антагонистическое, так и синергическое взаимодействие (см. рис. 16).

Концентрации в растениях. Содержания никеля в растениях, растущих на незагрязненных почвах, могут существенно изменяться, поскольку зависят как от биологических факторов, так и от условий внешней среды. Однако его концентрации в некоторых пищевых продуктах, хлебных злаках и травяном покрове различных стран оказались довольно близкими.

Средние уровни содержания никеля в травах изменяются от примерно 0,1 до 1,7 мг/кг сухой массы, а в клевере - от 1,2 до 2,7 мг/кг сухой массы (табл. 157). Сведений о содержаниях никеля в овощах немного: по данным Шаkletта [705], содержания в них изменялись от 0,2 до 3,7 мг/кг сухой массы (табл. 158).

Таблица 157. Средние уровни и пределы колебаний содержания никеля в травах и клевере (молодые растения) из различных стран (мг/кг сухой массы)

Страна	Травы		Клевер		Источники данных
	Пределы колебаний	Среднее	Пределы колебаний	Среднее	
Бельгия	0,9-1,3	1,1		-	[684]
Великобритания	0,84-2,4 ^a	-	1,3-6,2 ^a	-	[67]
Венгрия	-	-	1,4-2,4 ^b	1,9	[769]
ГДР	1,3-2,5	1,7	1,0-1,3 ^b	1,2	[769]
Ирландия	0,8-2,2	1,4	-	2,7	[235]
Польша	0,3-1,6	0,9	0,2-2,5	1,2	[684, 381]
СССР (Литва)	2,4-4,8 ^b	-	-	2,6 ^г	[502]
США	<0,07-0,67	0,13	<0,5-5,0	1,5 ^д	[200, 710]
Финляндия	0,15-1,08	0,4		-	[590]

^aСоответственно для хорошо и плохо дренируемых почв.

^bСоответственно для лугового и красного клевера.

^вСоответственно для лугового сена и кормовых посевных трав.

^гСено из клевера и тимофеевки.

^дРассчитано на золу для люцерны.

Средние содержания никеля в зернах пшеницы из разных стран относительно стабильны и изменяются от примерно 0,2 до 0,6 мг/кг сухой массы (табл. 159). Зерна овса, по-видимому, содержат несколько больше никеля (0,3-2,8 мг/кг). Концентрация Ni для зерновых в целом оценивается в среднем в 0,50 мг/кг сухой массы, если исключить экстремально высокие значения для овса из Канады и СССР.

Таблица 158. Содержание никеля в пищевых продуктах растительного происхождения

Растение	Исследованная ткань	мг/кг влажной массы			мг/кг сухой массы		мг/кг золы
		[1547, 574]	[705, 710]	[695]	[705, 710]	[764]	[705, 710]
Кукуруза сахарная	Зерно	0,04	0,06		0,22-0,34		8,5
Фасоль (луцильные сорта)	Бобы	0,02	0,18	-	1,7-3,7	-	24,0
Фасоль (культivar)	Семена	-	-	-	1,1 ^a	2,3 ^b	-
Капуста	Листья	0,05	0,05	0,20	0,62-0,99	3,3	6,7
Салат-латук	Листья	0,01	0,04	0,14	1,0-1,8	1,5	7,2
Морковь	Корнеплоды	0,02	0,03	-	0,26-0,98	-	3,6
Лук	Луковицы	-	0,06	-	0,59-0,84	•-	13,0
Картофель	Клубни	0,04	0,06	0,56	0,29-1,0	-	7,0
	Плоды	-	0,02	0,03	0,43-0,48	-	3,6
Огурец	Плоды	0,01	0,05	-	1,3-2,0	-	13,0
Яблоня	Плоды	0,003	-	0,08	0,06	-	<10,0
Апельсин	Плоды	0,008			0,39	1,2 ^в	<10,0

^a По данным Озолини [589]. ^b Горох посевной. ^в Смоковница.

Таблица 159. Содержание никеля в зерне хлебных злаков из различных стран (мг/кг)

Страна	Растение	Пределы колебаний	Среднее	Источник данных
Канада	Овес	2,79	2,79	[514]
Норвегия	Овес	0,29-2,62	1,23 ^a	[748]
Польша	Пшеница озимая	0,2-0,5	0,4	[267]
СССР (Литва)	Овес (мука)	-	2,55	[502]
	Пшеничные отруби	-	3,60	[502]
США	Ячмень	0,10-0,67	0,20	[200]
	Овес	<0,27-0,94	0,53	[200]
	Пшеница яровая	0,17-0,67	0,32	[200]
	Пшеница озимая	0,18-0,47	0,25	[21, 860, 906]
Финляндия	Ячмень	0,13-0,14	0,14	[829]
	Овес	0,43-0,46	0,44	[829]
	Пшеница яровая	0,21-0,27	0,24	[829]
ФРГ	Ячмень		0,9	[176]
	Рожь		1,0	[176]
	Пшеница		0,4	[176]
Швеция	Пшеница озимая	0,3-0,7	0,5	[21]

^a Опыты в вегетационных сосудах.

Техногенное загрязнение сильно влияет на концентрации никеля в растениях (табл. 160). Надземные части растений, по-видимому, накапливают большие количества Ni, поступающего из атмосферы и легко смываемого с поверхности листьев [38]. Осадки сточных вод - также серьезный источник загрязнения растений этим металлом. В связи с высокой подвижностью никеля в растениях повышенные его концентрации были обнаружены в ягодах и семенах.

Таблица 160. Содержание никеля в растениях, растущих в зонах загрязнения (мг/кг сухой массы)

Место опробования или источник загрязнения	Растение, исследованная ткань	Среднее или пределы колебаний	Страна	Источник данных
Металло-обрабатывающая промышленность	Черника	4,8-6,2	Швеция	[811]
	Черника, листья	92	Канада	[866]
	Сельдерей салатный, стебель	29	Канада	[775]
	Хвощ, надземная часть	140	Канада	[745]
	Салат-латук, листья	2,7	Австралия	[57]
	Салат-латук, листья	84	Канада	[775]
	Салат-латук, листья	11	ГДР	И311
	Трава	3,9- 9,0 ^a	ГДР	[769]
	Овес, зерно	1,5	ГДР	[431]
	Злаковые, листья	230-250	Великобритания	[38]
	Трава, надземная часть	1700-32 000	Великобритания	[38]
	Лук, луковицы	47	Канада	[775]
	Ель, ветви	6-14 ^b	Швеция	[811]
Рафинирование нефти	Клевер, надземная часть	2,8-14,8	Польша	[605]
	Трава, надземная часть	2,4-13,3	Польша	[605]
Почвы, мелиорированные осадком сточных вод, городские сады	Трава, надземная часть	15-19 ^b	Голландия	[297]
	Капуста, листья	0,1-11,6	США	[127]
	Салат-латук	1,8-5,8 ^г	Австралия	[831]
	Салат-латук	2,4-40,3 ^д	Великобритания	[170]
	Трава	10-24	Великобритания	[68]
	Солома хлебных злаков	9,7-20,8	ФРГ	[176]
	Хлебные злаки	1,6-5,2	ФРГ	[176]
Соя, семена	7-26	США	[10]	
Прочие источники	Рис, листья	11-20	Япония	[395]

	Овес, зерно	60	Канада	[301]
	Люцерна	44 ^д	Канада	[301]
	Полынь трехзубчатая	30 ^е	США	[278]

^а Промышленные выбросы и городские сточные воды.

^б Возраст пять и один год соответственно.

^в Соответственно немые и мытые листья.

^г Соответственно для полевых и тепличных экспериментов. ^д Эксперимент в вегетационных сосудах.

^е На влажную массу.

Никель и его соединения представляют серьезную опасность для здоровья людей [764], поэтому его перераспределение в окружающей среде в результате сжигания ископаемого топлива, применения осадков сточных вод на сельскохозяйственных территориях и при выбросах промышленных предприятий вызывает определенную тревогу.

Металлы группы платины

Из-за ограниченности имеющихся аналитических данных точная оценка относительного содержания платиновых металлов в земной коре затруднена. Ниже приводятся пределы колебаний их концентраций в горных породах (мкг/кг): Pd 0,1-200; Pt 0,1-75; Ru 0,01-60; Os 0,06-50; Rh 0,01-20; Ir 0,01-20. Следует отметить, что данные о распределении платиноидов нередко ошибочны, что обусловлено как аналитическими трудностями, так и аналитической ненадежностью.

Платиновые металлы концентрируются преимущественно в ультраосновных и основных породах, а также ассоциируются с медно-никелевыми рудами. В осадочных и метаморфических породах, за исключением некоторых обогащенных медью сланцев, уровни их содержаний значительно ниже.

Месторождения платиновых металлов описаны Пейджем и Карлсоном [595]. В состав рудных жил входят обычно все платиноиды, но Pt и Pd заметно преобладают. Платиновые металлы являются как сидерофильными, так и халькофильными элементами и, по-видимому, ассоциируются с оксидами. В природе наиболее часто эти металлы встречаются в виде сплавов.

Являясь благородными металлами, платиноиды не проявляют склонности соединяться с другими элементами. Однако платина, как известно, образует несколько минералов, а рутений и осмий могут формировать легколетучие оксиды (RuO₄, OsO₄). Некоторые из платиновых металлов (их легкорастворимые формы), по-видимому, легко поглощаются растениями [248].

Рутений. Имеющиеся данные не позволяют оценить относительное количество рутения в почвах и растениях. По данным Боуэна [94], его концентрации в надземных частях растений составляют 5 мкг/кг сухой массы. В пищевых растениях из тропических лесов Центральной Америки они изменяются от 0,4 до <200 мкг/кг сухой массы [197].

При ядерных реакциях в окружающую среду выделяются радионуклиды ¹⁰³Ru и ¹⁰⁶Ru. Имеются указания, что ¹⁰⁶Ru интенсивно накапливается в верхних слоях почв [603]. Однако в кислых почвах он становится подвижным и, вероятно, мигрирует вниз по почвенному профилю [17]. Получены данные, что ¹⁰⁶Ru относительно доступен для растений, а большая часть этого нуклида накапливается в корнях [393, 698]. Следовательно, он, по-видимому, неактивно включается в пищевую цепь.

Родий. Данных по этому элементу, необходимых для расчета его содержания в окружающей среде, недостаточно. Некоторые авторы считают родий одним из наименее распространенных элементов группы платины. Однако, по данным Райта и Флейшера [888], его концентрации достигают 20 мкг/кг в черных сланцах и таких высоких значений, как 7 мг/кг, в пирротинах. Известно также, что этот металл концентрируется в сидеритах в пределах 0,0n-0,n мг/кг. Повышенные концентрации родия могут ожидать вблизи некоторых железообрабатывающих предприятий.

Палладий. Палладий - наиболее распространенный и химически более активный металл

рассматриваемой группы. Он образует такие минералы, как стибнопалладинит Pd_3Sb , арсенопалладинит Pd_3As и другие. Этот металл присутствует не только в платиносодержащих жилах, но и ассоциируется с медно-никелевыми сульфидными рудами. Известно, что палладий активно концентрируется в марганцевых рудах, а также в углях и фосфоритах, которые могут содержать большие его количества.

Котни [416] обнаружил палладий в двух типах почв в количестве 40 и 140 мкг/кг, а в листьях и ветках различных деревьев его концентрации изменялись от 30 до 400 мкг/кг золы. Этот автор сообщил также о высоких сезонных вариациях содержания Pd в листьях в зависимости от климатических условий, а также стадии роста и развития растения. По другим данным [248] содержания палладия в верхнем горизонте почв изменялись от примерно 0,5 до 30 мкг/кг, а в сосне кедровой калифорнийской - от 2 до 285 мкг/кг золы.

Поскольку растворимые формы палладия легко поглощаются растениями, высказано предположение о том, что Pd^{2+} может замещать Mn^{2+} в металлоферменте вследствие близости их ионных радиусов [416]. Имеется указание на значительную мобильность палладия в круговороте органических веществ [248].

Смит и др. [743] проанализировали имеющиеся данные о природном распределении, технологии и поведении палладия в окружающей среде и пришли к выводу, что его поступление в окружающую среду в результате обработки металлов и их использования относительно невелико и безвредно. Этот металл отличается слабой фитотоксичностью, однако при высоких его концентрациях в питательном растворе (от 1 до примерно 3 мг/л) у клеток наблюдались повреждения различных структурных единиц. С увеличением концентраций палладия в растительных тканях отмечалось также подавление некоторых метаболических процессов.

Осмий. Как и другие платиновые металлы, осмий встречается в окружающей среде преимущественно в виде самородных металлических сплавов различного состава. К нетипичным его свойствам относятся активное взаимодействие с кислородом и разнообразие состояний окисления в соединениях. Смит и др. [743] обобщили имеющиеся данные о геохимии, технологии и поведении Os в окружающей среде. Они отметили отсутствие информации о загрязнении окружающей среды этим элементом даже в районах его потенциальных источников, хотя известно, что осмий может поступать в природную среду в виде летучего тетроксид OsO_4 при металлообрабатывающих процессах. Авторы пришли к выводу, что этот элемент является инертным металлом, а OsO_4 не представляет серьезной опасности для здоровья людей.

Иридий. Этот элемент значительно чаще ассоциируется с месторождениями железа, меди и никеля по сравнению с другими платиноидами. Его относительное содержание в окружающей среде надежно не установлено. По данным Боуэна [94], концентрации иридия в наземных растениях не превышают 20 мкг/кг сухой массы, а ^{192}Ir накапливается в краевых частях листьев кукурузы, обработанных этим радионуклидом.

Платина. Платина - химически наиболее инертный элемент и поэтому встречается главным образом в сплавах, известных под названием «природная платина». Однако в рудных телах отмечаются некоторые ее минеральные формы - сперрилит $PtAs_2$ и куперит PtS .

Есть сообщения о присутствии платины в почвах и растениях. Так, ее содержания в верхнем слое песчаных почв изменялись от 20 до 75 мкг/кг, при этом наиболее высокие значения отмечались в почвах на выветрелых норитах [248]. В магнитной фракции таких почв концентрации платины были выше и изменялись от <860 до <3000 мкг/кг, а в ветках сосны кедровой калифорнийской они колебались в пределах 12-56 мкг/кг золы. По данным Шаклетта и др. [710], содержания платины в травах, растущих на метаморфических и ультраосновных породах, обогащенных этим элементом, изменялись от 3500 до 6600 мкг/кг золы. Являясь химически инертным металлом, платина не представляет какого-либо интереса с позиций загрязнения окружающей среды или с точки зрения ее опасности для здоровья людей.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Перечень упомянутых в тексте на русском и латинском языках (с указанием в скобках семейства названий растений)

- Абрикос обыкновенный *Prunus armenica* L. (Rosaceae)
Авокадо *Persea americana* Mill. (Lauraceae)
Апельсин сладкий, или китайский *Citrus sinensis* Osbeck (Ru-taceae)
Апельсин сладкий, или китайский (культурвар) *Citrus sinensis* Osbeck cultivar (Rutaceae)
Арахис культурный *Arachis Lurogaea* L. (Leguminosae)
- Багульник болотный *Ledum palustre* L. (Ericaceae)
Береза *Betula* sp. (Betulaceae)
- Виноград «Изабелла» *Vitis labruscana* Bailey (Vitaceae)
Виноград культурный, или европейский *Vitis vinifera* (Vitaceae)
Вишня обыкновенная *Prunus cerasus* L. (Rosaceae)
- Гвоздика садовая *Dianthus caryophyllus* L. (Caryophyllaceae)
Гладиолус *Gladiolus* sp. (Iridaceae)
Горох посевной *Pisum sativum* L. (Leguminosae)
Горчица *Brassica hirta* Moench. (Cruciferae)
Горчица сарептская *Brassica juncea* Coss. (Cruciferae)
Горчица черная *Brassica nigra* (L.) Koch (Cruciferae)
Гречиха настоящая *Fagopyrum sagittatum* Gilib. (Polygonaceae)
Гриб съедобный из класса базидиальных грибов
- Долихос обыкновенный *Dolichos lablab* L. (Leguminosae)
Донник белый *Melilotus alba* Desr. (Leguminosae)
Донник лекарственный *Melilotus officinalis* (L.) Lam. (Leguminosae)
Дуб *Quercus* sp. (Fagaceae)
Дугласия, или лжетсуга тиссолистная *Pseudotsuga menziesii* (Mirb.) Franco (Pinaceae)
- Ежа сборная *Dactylis glomerata* L. (Gramineae)
Ель *Picea* sp. (Pinaceae)
- Земляника садовая *Fragaria anonassia* Duchesne (Rosaceae)
- Ива *Salix* sp. (Salicaceae)
- Капуста брюссельская *Brassica oleraceae* var. *gemmifera* Zenker (Cruciferae)
Капуста китайская *Brassica pekinensis* (Lour.) Ruprecht (Cruciferae)
Капуста огородная кочанная *Brassica oleraceae* var. *capitata* L. (Cruciferae)
Капуста кунсовская *Brassica oleraceae* var. *virides* L. (Cruciferae)
Капуста цветная *Brassica oleraceae* var. *botrytis* L. (Cruciferae)
Картофель *Solanum tuberosum* L. (Solanaceae)
Клевер красный *Trifolium pratense* L. (Leguminosae)
Клевер луговой *Trifolium pratense* L. (Leguminosae)
Клен Асер sp. (Aceraceae)
Колосок душистый *Anthoxanthum odoratum* L. (Gramineae)
Костёр *Bromus* sp. (Gramineae)
Костёр ржаной *Bromus secalinus* L. (Gramineae)
Крапива *Urtica* sp. (Urticaceae)
Кукуруза *lea mays* L. (Gramineae)

Кукуруза сахарная *Zea mays* var. *rugosa* Bonaf. (Leguminosae)

Лен культурный *Linum usitatissimum* L. (Linaceae)

Лиственница *Larix* sp. (Pinaceae)

Лук обыкновенный *Allium cepa* L. (Liliaceae)

Люцерна посевная *Medicago sativa* L. (Leguminosae)

Маис *Zea mays* L. (Gramineae)

Морковь обыкновенная *Daucus carota* L. (Umbelliferae)

Овес посевной *Avena sativa* L. (Gramineae)

Огурец *Cucumis sativus* L. (Cucurbitaceae)

Одуванчик аптечный *Taraxicum officinale* Weber (Compositae)

Осока, разные виды и роды семейства Cyperaceae

Плевел многолетний *Lolium perenne* L. (Gramineae)

Плевел многоцветный *Lolium multiflorum* Lam. (Gramineae)

Подсолнечник однолетний *Helianthus annuus* L. (Compositae)

Полынь трехзубчатая *Artemisia tridentata* Nutt. (Compositae)

Пшеница мягкая *Triticum aestivum* L. (Gramineae)

Рапс *Brassica napus* L. (Cruciferae)

Редька посевная *Raphanus sativus* L. (Cruciferae)

Репа огородная *Brassica rapa* L. (Cruciferae)

Рис посевной *Oryza sativa* L. (Gramineae)

Роза *Rosa* sp. (Rosaceae)

Салат-латук *Lactuca sativa* L. (Compositae)

Свекла кормовая *Beta vulgaris* var. *macrorhiza* Hort. (Chenopodiaceae)

Свекла красная *Beta vulgaris* var. *crassa* Alef. (Chenopodiaceae)

Свекла листовая, или мангольд *Beta vulgaris* var. *cicla* L. (Chenopodiaceae)

Свекла сахарная *Beta vulgaris* var. *saccharinum* Hort. (Chenopodiaceae)

Сельдерей салатный *Apium graveolens* var. *dulce* DC. (Umbelliferae)

Сорго обыкновенное *Sorghum vulgare* Pers. (Gramineae)

Сосна *Pinus* sp. (Pinaceae)

Сосна кедровая калифорнийская *Pinus flexilis* James (Pinaceae)

Соя культурная *Glycine max* (L.) Merr. (Leguminosae)

Спаржа овощная *Asparagus officinalis* L. (Liliaceae)

Суданка, или суданская трава *Sorghum sudanense* (Piper) Sta (Gramineae)

Табак культурный, или виргинский *Nicotiana tabacum* L. (Solanaceae)

Тимофеевка луговая *Phleum pratense* L. (Gramineae)

Томат настоящий *Lycopersicon esculentum* Mill. (Solanaceae)

Тритикале - гибрид пшеницы мягкой и ржи

Фасоль *Phaseolus* sp. (Leguminosae)

Фасоль обыкновенная кустовая *Phaseolus vulgaris* L. (Leguminosae)

Фасоль обыкновенная кустовая (культivar) *Phaseolus vulgaris* L. (Leguminosae)

Хвощ *Equisetum* sp. (Equisetaceae)

Хлопчатник *Gossypium* sp. (Malvaceae)

Хмель обыкновенный *Humulus lupulus* L. (Moraceae)

Хризантема *Chrysanthemum* sp. (Compositae)

Чай китайский *Thea sinensis* L. (Theaceae)

Черешня *Prunus avium* L. (Rosaceae)

Черника *Vaccinium* sp. (Ericaceae)

Чернобыльник *Artemisia* sp. (Compositae)

Шпинат огородный *Spinacia oleracea* L. (Chenopodiaceae)

Яблоня райская *Pyrus malus* L. (Rosaceae)

Ячмень посевной *Hordeum vulgare* L. (Gramineae)

ЛИТЕРАТУРА

1. Aaby B., Jacobsen J., Changes in biotic conditions and metal deposition in the last millennium as reflected in ombrotrophic peat in Draved Moses, Denmark, *Geol. Serv. Denmark, Yearb.*, 1978, 5.
2. Abd-Elfattah A., Wada K. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt and cadmium by soils that differ in cation-exchange materials, *J. Soil Sci.*, 32, 271, 1981.
3. Adams F., Interaction of phosphorus with other elements in soils and in plants, in: *Proc. Symp. The Role of Phosphorus in Agriculture*, Khasaw-neh, F. E., Ed., Am. Soc. Agron., Madison, Wis., 1980, 655.
4. Адерихин П. Г., Протасова Н. А., Щеглов Д. Ю., Микроэлементы в системе почва — растение центрально-черноземных областей. — *Агрохимия*, № 2, 1978, с. 102.
5. Ahlrichs J. L., The soil environment, in: *Organic Chemicals in the Soil Environment*, in: *Organic Chemicals in the Soil Environment*, Goring, C.A. I. and Hamaker, J. W., Eds., Marcel Dekker, New York, 1972, 3.
6. Aichberger Schwermetallgehalte einiger Bodenprofile Oberosterrichts, *Bodenkultur*, 31, 215, 1980.
7. Айдиньян Н. Х., Распределение редких щелочей в коллоидах почв и участие растительности в этом процессе. — *Геохимия*, № 4, 1959, с. 346.
8. Айдиньян Н. Х., Троицкий А. И., Беловская Г. А., Распределение ртути в различных почвах СССР и Вьетнама. — *Геохимия*, № 7, 1964, с. 654.
9. Ахтырцев Б. П., Содержание микроэлементов в серых лесных почвах центрально-черноземной зоны. — *Агрохимия*, № 9, 1965, с. 72.
10. Alexander J., Koshut R., Keener R., Singh R., Horvarth D. J., Chaney R., Movement of nickel from sewage sludge into soil, soybeans and voles, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 12, Hemphill, D. D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1978, 377.
11. Алиханова О. И., Токсическое воздействие бора на растения. — *Агрохимия*, № 7, 1980, с. 98.
12. Алиханова О. И., Зырянова А. Н., Чербарь В. В., Микроэлементы в почвах некоторых районов Западного Памира. — *Почвоведение*, № 11, 1977, с. 54.
13. Allaway W. Я., Control of the environmental levels of selenium, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 2, Hemphill D. D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1968, 181.
14. Allaway W. H., Hodgson J. F., Symposium on nutrition, forage and pastures: selenium in forages as related to the geographic distribution of muscular dystrophy in livestock, *J. Anim. Sci.*, 23, 271, 1964.
15. Allen V. G., Robinson D. L., Occurrence of Al and Mn in grass tetany cases and their effects on the solubility of Ca and Mg in vitro, *Agron. J.*, 72, 957, 1980.
16. Alvarez-Tinaut M. C., Leal A., Recalde-Martinez L. R., Iron-manganese interaction and its relation to boron levels in tomato plants, *Plant Soil*, 55, 377, 1980.
17. Amy I. P., Contribution a l'Etude de la Migration du Ruthenium-106 dans les sols, these presentee a la Faculte des Sciences de l'Universite de Nancy, France, 1970, 79.
17. Andersson A., On the influence of manure and fertilizers on the distribution and amounts of plant-available Cd in soils, *Swed. J. Agric. Res.*, 6, 27, 1976a.
18. Andersson A., On the determination of ecologically significant fractions of some heavy metals in soils, *Swed. J. Agric. Res.*, 6, 19, 1976b.
19. Andersson A., Some aspects on the significance of heavy metals in sewage sludge and related products used as fertilizers, *Swed. J. Agric. Res.*, 7, 1, 1977a.
20. Andersson A., Heavy metals in Swedish soils; on their retention, distribution and amounts, *Swed. J. Agric. Res.*, 7, 7, 1977b.
21. Andersson A., Hahlin M., Cadmium effects from fertilization in field experiments, *Swed. J. Agric. Res.*, 11, 3, 1981.
22. Anderson A. J., Meyer D. R., Mayer F. K., Heavy metal toxicities: levels of nickel, cobalt and chromium in the soil and plants associated with visual symptoms and variation in growth of an

- oat crop, *Aust. J. Agric. Res.*, 24, 557, 1973.
23. Andersson A., Nilsson K. O., Enrichment of trace elements from sewage sludge fertilizer in soils and plants, *Ambio*, 1, 176, 1972.
 24. Andersson A., Nilsson K. O., Influence on the levels of heavy metals in soil and plant from sewage sludge used as fertilizers, *Swed. J. Agric. Res.*, 6, 151, 1976.
 25. Andersson A., Petersson O., Cadmium in Swedish winter wheat, *Swed. J. Agric. Res.*, 11, 49, 1981.
 26. Andrzejewski M., Baluk A., Czekala /., Chromium content of grasslands as affected by fertilizers and cutting, *Pr. Kom. Nauk Roln. Lesn. PTPN*, 31, 11, 1971.
 27. Andrzejewski M., Rosikiewicz D., Ability of some trace elements to form complexes with humic acids, in: *Trans. 7th Int. Symp. Humus et Planta*, Praha, 1975, 107.
 28. Angino E. E., Cannon H. L., Hambidge K. M., Voors A. W., Lithium, in: *Geochemistry and the Environment*, Vol. 1, Mertz W., Ed., N.A.S., Washington, D.C., 1974, 36.
 29. Аникина А. П., Иод в почвах и растениях Центральной Барабы. — *Си-бирск. вестн. с.-х. наук*, № 1, 1975, с. 15.
 30. Anke M., Der Spurenelementgehalt von Grunland- und Ackerpflanzen verschiedener Boden in Thiiringen, *Sonderdruck Z. Acker-u. Pflanzenbau*, 112, 113, 1961.
 31. Anke M., Groppe B., Ludke H., Grun M., Kleemann J., Die Spurenelement-versorgung der Wiederkauer in der Deutschen Demokratischen Republik Kupferversorgung, *Arch. Tierernaehr.*, 25, 257, 1975.
 32. Antonovics J., Bradshaw A. D., Turner R. G., Heavy metal tolerance in plants, *Adv. Ecol. Res.*, 7, 1, 1971.
 33. Archer F. C., Trace elements in some Welch upland soils, *J. Soil Sci.* 14, 144, 1963.
 34. Аристовская Т. В., Микробиология подзолистых почв.—М.-Л.: Наука, 1965, 187 с.
 35. Аристовская Т. В., Зыкина Л. В., Микроорганизмы как индикаторы процессов накопления R2O3 и марганца в почвах. — *Почвоведение*, № 1, 1979, с. 88.
 36. Arvy M. P., Lamand M., Bonnemain J. L., Teneur en selenium de quelques legumineuses et graminees cultivees dans le Limousin, *C.R., Acad. Agric. Fr.*, 7, 481, 1974.
 37. Ashton W. M., Nickel pollution, *Nature (London)*, 237, 46, 1972.
 38. 39.- Aubert H., Pinta M., Trace Elements in Soils, Elsevier, Amsterdam, 1977, 395.
 39. Augustyn D., Urbaniak H., Retention of cations of humic acids from Polish brown coal and some properties of metal-humic compounds, paper presented at 7th Int. Symp. Humus and Planta, Brno, Czechoslovakia, August 20, 1979.
 40. Babich H., Stotzky G., Effects of cadmium on the biota: influence of environmental factors, *Adv. Appi. Microbiol.*, 23, 55, 1978.
 41. 41a. Bain C. £>., A titanium-rich soil clay, *J. Soil Sci.*, 27, 68, 1976.
 42. Bajescu J., Chiriac A., Some aspects of the distribution of copper, cobalt, zinc and nickel in soils of the Dobrudja, *Anal. Inst. Cent. Cere. Agric.* 30A, 79, 1962.
 43. Bajescu J., Chiriac A., Trace element distribution in brun lessive and les-sive soils, *Stiinta Solului*, 6, 45, 1968.
 44. Baker D. E., Acid soils, in: *Proc. of Workshop on Plant Adaptation to Mineral Stress in Problem Soils*, Wright J. Ed., Cornell University, Ithaca, No. 4, 1976, 127.
 45. Бакулин А. А., Мокиенко В. Ф., Содержание микроэлементов в песках Нижнего Поволжья.—*Почвоведение*, № 4, 1966, с. 66.
 46. Balks R., Untersuchungen fiber den Bleigehalt des Bodens, *Kali-Briefe*, 1, 1, 1961.
 47. Ballantyne D. L., Fluoride inhibition of the Hill reaction in bean chloroplasts, *Atmos. Environ.*, 6, 267, 1972.
 48. Baltrop D., Significance of lead-contaminated soils and dusts for human populations, paper presented at Int. Symp. on Environ. Lead Research, Dubrovnik, Yugoslavia, May 14, 1975.
 49. 49. Barrer R. M., Zeolites and Clay Minerals as Sorbents and Molecular Sieves, Academic Press, New York, 1978, 497.
 50. 50. Bartlett R. J., James B., Behavior of chromium in soils. III. Oxidation, *J. Environ. Qual.*, 8, 31, 1979.

51. Bartlett R. J., Kimble J. M., Behavior of chromium in soils. I. Trivalent forms. II. Hexavalent forms, *J. Environ. Qual.*, 5, 379 and 383, 1976.
52. Bartlett R. J., Picarelli C. J., Availability of boron and phosphorus as affected by liming and acid potato soil, *Soil Sci.*, 116, 77, 1973.
53. Baszynski T., Krol M., Wolinska D., Photosynthetic apparatus of *Lemna minor* L. as affected by chromate treatment, in: *Photosynthesis. II. Electron Transport and Photophosphorylation*, Akoyunoglou G., Ed., Balaban Intern. Sci. Service, Philadelphia, 1981, 111.
54. Baszynski T., Wajda L., Krol M., Wolinska D., Krupa Z., Tukendorf A., Photosynthetic activities of cadmium-treated tomato plants, *Physiol. Plant.*, 4, 365, 1980.
55. Baumeister W., Ernst W., *Mineralstoffe und Pflanzenwachstum*, Fischer, Stuttgart, 1978, 416.
56. Bazzaz F. A., Carlson R. W., Rolfe G. L., The effect of heavy metals on plants, *Environ. Pollut.*, 7, 241, 1974.
57. Beavington F., Heavy metal contamination of vegetables and soil in domestic gardens around a smelting complex, *Environ. Pollut.*, 9, 211, 1975.
58. Beckert W. F., Moghissi A. A., Au F. H. E., Bretthauer F. W., McFarlane M., Formation of methyl mercury in a terrestrial environment, *Nature (London)*, 249, 674, 1974.
59. Beckett P. H. T., Davis R. D., Brindley P., Chem C, The disposal of sewage sludge onto farmland: the scope of the problem of toxic elements, *Water Pollut. Control*, 78, 419, 1979.
60. Beckwith R. S., Tiller K. G., Suwdji E., The Effects of flooding on the availability of trace metal to rice in soils of different organic matter content, in: *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*,
60. Nicholas D. J. D., Edan A. R., Eds., Academic Press, New York, 1975, 135.
61. Beer K., Untersuchungen fiber Vorkommen und Bindungszustand des Mangans in typischen thfiringer Boden, *Chem. Erde*, 25, 282, 1966.
62. Bell M. C., Sneed N. N., Metabolism of tungsten by sheep and swine, in: *Trace Element Metabolism in Animals*, E. S. Livingston, Edinburgh, 1970, 70.
63. Bender J., Szalonek J., Biological activation of polluted areas and the possibilities of their rational utilization, *Arch. Ochrony Srodowiska*, 1, 99, 1980.
64. Benes S., The occurrence and migration of copper in soils from different parent rocks, *Polnohospodarstvo*, 10, 837, 1964.
65. Bergmann W., Ed., *Mikronahrstoff-Grenzwertbereiche in Pflanzen zur Diagnose des Ernahrungszustandes der Pflanzen*, Institute fur Pflanzenernahrung, Jena-Zwatzten, East Germany, 1975.
66. Bergmann W., Cumakou A., *Diagnosis of Nutrient Requirement by Plants*, G. Fischer Verlag, Jena, and Priroda, Bratislava, 1977, 295.
67. Berrow M. L., Burrige J. C, Sources and distribution of trace elements in soils and related crops, in: *Proc. Int. Conf. on Management and Control of Heavy Metals in the Environment*, CEP Consultants, Ltd., Edinburgh, U.K., 1979, 304.
68. Berrow M. L., Burrige J. C, Persistence of metals in available form in sewage sludge treated soils under field conditions, in: *Proc. Int. Conf. Heavy Metals in the Environment*, Amsterdam, CEP Consultants Ltd., Edinburgh, U.K., 1981, 201.
69. Berrow M. L., Mitchell R. L., Location of trace elements in soil profile: total and extractable contents of individual horizons, *Trans. R. Soc. Edinburgh Earth Sci.*, 71, 103, 1980.
70. Berrow M. L., Webber /., Trace elements in sewage sludges, *J. Sci. Food Agric*, 23, 93, 1972.
71. Berrow M. L., Wilson M. I., Reaves G. A., Origin and extractable titanium and vanadium in the horizons of Scottish podzols, *Geoderma*, 21, 89, 1978.
72. Bhumbra D. R., Chhabra R., Chemistry of sodic soils, in *Review of Soil Research in India*, in: *Trans. 12th Int. Congr. Soil Sci.*, New Delhi, India, 1982, 169.
73. Белякова Т. М., Фтор в почвах и растениях в связи с эндемическим флюорозом. — *Почвоведение*, № 8, 1977, с. 55.
74. Бердникова А. В., Содержание марганца в почвах Астраханской области. — *Агрохимия*, № 2, 1978, с. 128.
75. Беус А. А., Грабовская Л. И., Тихонова Н. В., *Геохимия окружающей среды*. — М.: Недра,

1976, 248 c.

76. Bingham F. T., Page A. L., Mahler R. J., Ganje T. J., Yield and cadmium accumulation of forage species in relation to cadmium content of sludge-amended soil, *J. Environ. Qual.*, 5, 57, 1976.
77. Bingham F. T., Page A. L., Strong J. E., Yield and cadmium content of rice grain in relation to addition rates of cadmium, copper, nickel, and zinc with sewage sludge and liming, *Soil Sci.*, 130, 32, 1980.
78. Biswas T. D., Gawande S. P., Relation of manganese in genesis of catenary soils, *J. Indian Soc. Soil. Sci.*, 12, 261, 1964.
79. Blanton C. J., Desjorges C. E., Newland L. W., Ehlmann A. J., A survey of mercury distributions in the Terlinqua area of Texas, in: *Trace Subst. in Environ. Health*, Vol. 9, Hemphill, D. D., Ed. University of Missouri, Columbia, Mo., 1975, 139.
80. Bloom P. R., McBride M. B., Metal ion binding and exchange with hydrogen ions in acid-washed peat, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 687, 1979.
81. Bloomfield C., The translocation of metals in soils, in: *The Chemistry of Soil Processes*, Greenland D. J. and Hayes, M. H. B., Eds., John Wiley & Sons, New York, 1981, 463.
82. Bloomfield C., Pruden G., The behavior of Cr(VI) in soil under aerobic and anaerobic conditions, *Environ. Pollut.*, 23a, 103, 1980.
83. Boardman N. K., Trace elements in photosynthesis, in: *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*, Nicholas P. J. D. and Egan A. R., Eds., Academic Press, New York, 1975, 199.
84. Bohn H. L., Seekamp G., Beryllium effects on potatoes and oats in acid soil, *Water Air Soil Pollut.*, 11, 319, 1979.
85. Bolewski A., Fijal J., Klapyta Z., Manecki A., Ptasinska M., Zabinski W., Geochemical changes in natural environment within zones of industrial emission of fluorine compounds, *PAN Miner. Trans.*, 50, 7, 1976.
86. Bolt G. H., Bruggenwert M. G. M., Eds., *Soil Chemistry. A. Basic Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1976, 281.
87. Bolter E., Butz T., Arseneau J. F., Mobilization of heavy metals by organic acids in the soils of a lead mining and smelting district, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 9, Hemphill D. D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1975, 107.
88. Bolton /., Liming effects on the toxicity to perennial ryegrass of a sewage sludge contaminated with zinc, nickel, copper and chromium, *Environ. Pollut.*, 9, 295, 1975.
89. Бондаренко Г. П., Сезонная динамика подвижных форм микроэлементов и железа в пойменных почвах Раменского ополья. — *Науч. докл. высш. школы, биолог. науки*, № 4, 1962, с. 202.
90. Bonilla /., Cadanla C., Carpena O., Effects of boron on nitrogen metabolism and sugar levels of sugar beet, *Plant Soil*, 57, 3, 1980.
91. Boratynski K., Roszyk E., Zletecka M., Review on research on microelements in Poland (B, Cu and Mn), *Rocz. Glebozn.*, 22, 205, 1971.
92. Боровик-Романова Т. Ф., Белова Е. А., Содержание лития в растениях и почве. — В кн.: *Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине*. — М.: Наука, 1974, с. 119.
93. Bowden J. W., Nagarajah S., Barrow N. J., Posner A. M., Quirk J. P., Describing the adsorption of phosphate, citrate and selenite on a variable-charge mineral surface, *Aust. J. Soil. Res.*, 18, 49, 1980.
94. Bowen H. J. M., *Environmental Chemistry of the Elements*, Academic Press, New York, 1979, 333.
95. Bowen J. E., Kinetics of boron, zinc and copper uptake by barley and sugarcane, paper presented at Int. Symp. Trace Element Stress in Plants, Los Angeles, November 6, 1979, 24.
96. Boyle R. W., The geochemistry of silver and its deposits, *Geol. Surv. Can. Bull.*, 160, 264, 1968.
97. Boyle R. W., Alexander W. M., Aslin G. E. M., Some observations on the solubility of gold, *Geol. Surv. Can. Pap.*, 75, 24, 1975.
98. Boyle R. W., Jonasson I. R., The geochemistry of arsenic and its use as an indicator element in

- geochemical prospecting, *J. Geochem. Explor.*, 2, 251, 1973.
99. Bradford G. R., Bair F. L., Hunsaker V., Trace and major element contents of soil saturation extracts, *Soil Sci.*, 112, 225, 1971.
 100. Bradley R. I., Trace elements in soils ground, *Llechryd, Wales, Geoderma*, 24, 17, 1980.
 101. Bradshaw A. D., The evolution of metal tolerance and its significance for vegetation establishment on metal contaminated sites, paper presented at Int. Conf. on Heavy Metals, Toronto, October 27, 1975, 599.
 102. Brande G. L., Nash A. M., Wolf W. J., Carr R. L., Chaney R. L., Cadmium and lead content of soybean products, *J. Food Sci.*, 45, 1187, 1980.
 103. Bromfield S. A., The effect of manganese-oxidizing bacteria and pH on the availability of manganese ions and manganese oxides to oats in nutrient solutions, *Plant Soil*, 49, 23, 1978.
 104. Brooks R. R., Copper and cobalt uptake by *Hausmanistrum* species, *Plant Soil*, 48, 545, 1977.
 105. 104a. Brown J. C., Ion deficiency and boron toxicity in alkaline soils, in: *Workshop on Plant Adaptation to Mineral Stress in Problem Soils* Wright M. J., Ed., Cornell University, Ithaca, N.Y., 1976, 83.
 106. Brown J. C., Devine T. E., Inheritance of tolerance or resistance to manganese toxicity in soybeans, *Agron. J.*, 72, 898, 1980.
 107. Brown B. D., Rolston D. E., Transport and transformation of methyl bromide in soils, *Soil Sci.*, 130, 68, 1980.
 108. Browne C. L., Fang S. C., Uptake of mercury vapour by wheat. An assimilation model, *Plant Physiol.*, 61, 430, 1978.
 109. Broyer T. C., Johnson C. N., Paull R. E., Some aspects of lead in plant nutrition, *Plant Soil*, 36, 301, 1972.
 110. Bublincic E. Uptake of Fe, Mn, Cu, Zn, Mo and B by forest ecosystem and the possibility of meeting requirements of these elements from import by precipitation, paper presented at Int. Soil Science Conf., Prague, Czechoslovakia, August 1981, 61.
 111. Bulinski R., Kot A., Kutulas K., Szydłowska E., Impact of automotive and industrial pollution on contents of cadmium, lead, mercury, zinc, and copper in cereals, *Bromatol. Chem. Toksykol.*, 10, 395, 1977.
 112. Bull K. R., Roberts R. D., Inskip M. J., Godman G. T., Mercury concentrations in soils, grass, earthworms and small mammals near an industrial emission source, *Environ. Pollut.*, 12, 135, 1977.
 113. Burrige J. C., Scott R. O., A rotating briquetted-disk method for determination of boron and other elements in plant material by emission spectroscopy, *Spectrochim. Acta*, 30, 479, 1975.
 114. Burton M. A. S., Vegetation damage during an episode of selenium dioxide pollution, paper presented at Int. Symposium Trace Element Stress in Plants, Los Angeles, November 6, 1979, 67.
 115. Bussler W., Microscopical possibilities for the diagnosis of trace element stress in plants, paper presented at Int. Symp. Trace Element Stress in Plants, Los Angeles, November 6, 1979, 36.
 116. Bussler W., Physiological functions and utilization of copper, in: *Copper in Soils and Plants*, Loneragan J. F., Robson A. D., Graham R. D., Eds., Academic Press, Sydney, 1981, 213.
 117. Byrne A. R., Kosta L., Studies on the distribution and uptake of mercury in the area of the mercury mine at Idrija, Slovenia, Yugoslavia, *Vestn. Slov. Kern. Drus.*, 17, 5, 1970.
 118. Byrne A. R., Ravnik V., Trace element concentrations in higher fungi, *Sci. Total Environ.*, 6, 65, 1976.
 119. Cannon H. L., Lead in vegetation, in: *Lead in the Environment*, Love-ring T. G., Ed., U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 957, 23, 1976.
 120. Cannon H. L., Miesch A. T., Welch R. M., Nielsen F. #., Vanadium, in: *Geochemistry and the Environment*, Vol. 2, Hopkins L. L., Ed. N.A.S., Washington, D.C., 1977, 93.
 121. Cannon H. L., Shacklette H. T., Bystron #., Metal absorption by *Equisetum* (Horsetail), *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1278a, 21, 1968.
 122. Carlisle E. M., McKeague J. A., Siever R., van Soest P. /., Silicon, in: *Geochemistry and the*

- Environment, Vol. 2, Hopps H. C, Ed., N.A.S., Washington, D.C., 1977, 54.
123. Cary E. E., Allaway W. H., Olson O. E., Control of chromium concentrations in food plants. I. Absorption and translocation of chromium in plants. II. Chemistry of chromium in soils and its availability to plants. *J. Agric. Food Chem.*, 25, I, 300; II, 305, 1977.
 124. Case A. A., Selby L. A., Hutcheson D. P., Ebens R. J., Erdman J. A., Feder G. L., Infertility and growth suppression in beef cattle associated with abnormalities in their geochemical environment, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 6, Hemphill D. D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1972, 15.
 125. Cataldo D. A., Garland T. R., Wildung R. E., Nickel in plants, *Plant Physiol.*, 62, I, 563; II, 566, 1978.
 126. Chamel A., Garbec J. P., Penetration of fluorine through isolated pear leaf cuticles, *Environ. Pollut.*, 12, 307, 1977.
 127. Chaney R. L., Crop and food chain effects of toxic elements in sludges and effluents, in: *Proc. 1st Conf. on Recycling Municipal Sludges and Effluents, on Land*, National Association State University and Land Grant Colleges, Washington, D.C., 1973, 120.
 128. Chaney R. L., Sludge management: risk assessment for plant and animal life, in: *Proc Spring Seminar on Sludge Management*, Washington, D.C., 1980, 19.
 129. Chaney R. L., Brown J. C, Tiffin L. O., Obligatory reduction of ferric chelates in iron uptake by soybeans, *Plant Physiol.*, 50, 208, 1972.
 130. Chaney R. L., Hornick S. B., Accumulation and effects of cadmium on crops, paper presented at *Int. Cadmium Conf.*, San Francisco, January 31, 1977, 125.
 131. Chaney R. L., Hornick S. B., Sikora L. J., Review and preliminary studies of industrial land treatment practice, in: *Proc. 7th Annu. Res. Symp. Land Disposal: Hazardous Waste*, Cincinnati, Ohio, 1981, 201.
 132. 7 131. Chapman H. D., Ed., *Diagnostic Criteria for Plants and Soils*, University of California, Riverside, Calif., 1972, 793.
 133. Chattopadhyay A., Jervis R. E., Multielement determination in market-garden soils by instrumental Photon Activation analysis, *Anal. Chem.*, 46, 1630, 1974.
 134. Chaudan R. P. S., Powar S. L., Tolerance of wheat and pea to boron in irrigated water, *Plant Soil*, 50, 145, 1978.
 135. Chaudry F. M., Wallace A., Mueller R. T., Barium toxicity in plants, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 795, 1977.
 136. Cheng B. T., Soil organic matter as a plant nutrient, in: *Proc. Ser. Soil Organic Matter Studies*, IAEG, Vienna, 1977, 31.
 137. Cheshire M. V., Berrow M. L., Goodman B., Mundie C. M., Metal distribution and nature of some Cu, Mn and V Complexes in humic and fulvic acid fractions of soil organic matter, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 41, 1131, 1977.
 138. Chhabra R., Singh A., Abrol I. P., Fluorine in sodic soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 33, 1980.
 139. Chisholm D., Lead, arsenic and copper content of crops grown on lead-arsenic-treated and untreated soils, *Can. J. Plant. Sci.*, 52, 583, 1972.
 140. Chudecki Z., Studies of iodine content and distribution in soils on the West Coast, *Rocz. Glebozn.*, 9d, 113, 1960.
 141. Чухров Ф. В., Горшков А. И., Тюрюканов А. Н., Березовская В. В., Сив-цов А. В., К геохимии и минералогии марганца и железа в молодых продуктах гипергенеза. — *Изв. АН СССР, Сер. геол.*, № 7, 1980, с. 5:
 142. Clark R. B., Effect of aluminium on the growth and mineral elements of Al-tolerant and Al-intolerant corn, *Plant Soil*, 47, 653, 1977.
 143. Clarkson D. T., Hanson J. B., The mineral nutrition of higher plants, in: *Annual Review of Plant Physiology*, Vol. 31, Briggs W. R., Green P. W., and Jones R. L., Eds., Ann. Reviews Inc., Palo Alto, CA, 1980, 239.
 144. Clayton P. M., Tiller K. G., A chemical method for the determination of the heavy metal content of soils in environmental studies, *CSIRO Aust. Div. Soils Techn. Pap.*, 4, 1, 1979.
 145. Colbourn P., Allaway B. J., Thornton J., Arsenic and heavy metals in soils associated with

- regional geochemical anomalies in south-west England, *Sci. Total Environ.*, 4, 359, 1975.
146. Connor J. J., Chacklette H. T., Background geochemistry of some rocks, soils, plants and vegetables in the conterminous United States, *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 574f, 168, 1975.
 147. Cooke J. A., Johnson M. S., Davison A. W., Bradshaw A. D., Fluoride in plants colonising fluorspar mine waste in the Peak District and Weardale, *Environ. Pollut.*, 11, 9, 1976.
 148. Coppenet M., More E., Le Covre L., Le Mao M., Variations de la teneur en cobalt de ray-grass etude de techniques d'enrichissement, *Ann. Agron.*, 23, 165, 1972.
 149. Cottenie A., Verloo M., Kiekens L., Camerlynck R., Velghe G., Dhaese A., Essential and Non Essential Trace Elements in the System Soil-Water-Plant, I.W.O.N.L., Brussels, 1979, 75.
 150. Cox R. M., Hutchinson T. C., Multiple metal tolerance in the grass *Deschampsia cespitosa* L. Beauv. from the Sudbury Smelting area, *New Phytol.*, 84, 631, 1980.
 151. Cox R. M., Hutchinson T. C., Environmental factors influencing the rate of spread of the grass *Deschampsia caespitosa* invading areas around the Sudbury Nickel-Copper Smelter, *Water Air Soil Pollut.*, 16, 83, 1981.
 152. Cox F. R., Kamprath E. J., Micronutrient soils tests, in: *Micronutrients in Agriculture*, Mortvedt J. J., Giordano P. M., Lindsay W. L., Eds., Soil Science Society of America, Madison, Wis., 1972, 289.
 153. Craze B., Restoration of Capitains Flat mining area, *J. Soil Conserv. N.S W* 33, 98, 1977.
 154. Crecelius E. A., Johnson C. J., Hofer G. C., Contamination of soils near a copper smelter by arsenic, antimony and lead *Water Air Soil Pollut.*, 3, 337, 1974.
 155. Cumakov A., Neuberg J., Bilanz der Spurenelemente in der Pflanzenproduktion der Tschechoslowakei, *Phosphorsaeure*, 28, 198, 1970.
 156. Cunningham L. M., Collins F. W., Hutchinson T. C., Physiological and biochemical aspects of cadmium toxicity in soybean, paper presented at Int. Conf. on Heavy Metals in the Environment, Toronto, October 27 1975 97.
 157. Curylo T., The effect of some soil properties and of NPK fertilization levels on the uptake of cobalt by plants, *Acta Agrar. Silvestria*, 20, 57, 1981.
 158. Curzydlo J., Kajfosz J., Szymczyk S., Lead and bromine in plants grown along roadsides, in: *Proc. Conf. No. 2, Effects of Trace Element Pollutants and Sulfur on Agric Environmental Quality*, Kabata-Pendias A. Ed. IUNG, Pulawy, Poland, 1980, 181.
 159. Czarnowska K., The accumulation of heavy metals in soils and plants in Warsaw area, *Pol. J. Soil Sci.*, 7, 117, 1974.
 160. Czarnowska K., Heavy metal contents of surface soils and plants in urban gardens, paper presented at Symp. on Environmental Pollution, Plock, November 12, 1982.
 161. Czarnowska K., Jopkiewicz K., Heavy metals in earth-worms as an index of soil contamination, *Pol. J. Soil Sci.*, 11, 57, 1978.
 162. Dabin P., Marafante E., Mousny J. M., Myttenaere C., Adsorption, distribution and binding of cadmium and zinc in irrigated rice plants, *Plant Soil*, 50, 329, 1978.
 163. Dabrowski J., Poliborski M., Majchrzak J., Polak J., Studies on mercury content of cereals collected from the fields at harvest time of 1975, in: *Proc. 17th Natl. Semin. of the Institute of Plant Protection*, Poznan, 1977, 95.
 164. Dassani S. D., McClellan E., Gordon M., Submicrogram level determination of mercury in seeds, grains, and food products by cold-vapor atomic absorption spectrometry, *J. Agric. Food Chem.*, 23, 671, 1975.
 165. Davey B. G., Wheeler R. C., Some aspects of the chemistry of lithium in soils, *Plants Soil*, 5, 49, 1980.
 166. 164a. Davies B. E., Mercury content of soil in Western Britain with special reference to contamination from base metal mining, *Geoderma*, 16, 183, 1976. T65.
 167. Davies B. E., Heavy metal pollution of British agricultural soils with special reference to the role of lead and copper mining, in: *Proc. Int. Semin. on Soil Environment and Fertility Management in Intensive Agriculture*, Tokyo, 1977, 394.
 168. Davies B. E., Ed., *Applied Soil Trace Elements*, John Wiley & Sons, New York, 1980, 482.
 169. Davies B. E., Cartwright J. A., Hudders G. L., Heavy metals in soils and plants of urban

- England, in: Proc. Conf. No. 2, Effects of Trace Element Pollutants on Agric. Environ. Quality, Kabata-Pendias A., Ed., IUNG, Pula-wy, Poland, 1978, 117.
170. Davies B. E., Ginnever R. C., Trace metal contamination of soils and vegetables in Shipham, Somerset, *J. Agric. Sci., Camb.*, 93, 753, 1979.
 171. Davies T. C., Bloxam T. W., Heavy metal distribution in laterites, Southwest of Regent, Freetown Igneous Complex Sierra Leone, *Econ. Geol.*, 74, 638, 1979.
 172. 169a. Davies B. E., White H. M., Trace elements in vegetable grown on soils contaminated by base metal mining, *J. Plant Nutr.*, 3, 387, 1981.
 173. Davis R. D., Uptake of copper, nickel and zinc by crops growing in contaminated soils, *J. Sci. Food Agric*, 30, 937, 1979.
 174. Davis R. D., Beckett P. H. T., Wollan E., Critical levels of twenty potentially toxic elements in young spring barley, *Plant Soil*, 49, 395, 1978.
 175. Davis G. K., Jordan R., Kubota J., Laitinen H. A., Matrone G., Newber-ne P. M., O'Dell B. L., Webb J. S., Copper and molybdenum, in: *Geochemistry and Environment*, Vol. 1, Davis G. K., Ed., N.A.S., Washington, D.C., 1974, 68.
 176. Davison A. W., Blakemore J., Wright D. A., A re-examination of published data on the fluoride content of pastures, *Environ. Pollut.*, 10, 209, 1976.
 177. De-Kock R. C., Iron nutrition under conditions of stress, *J. Plant Nutr.*, 3, 513, 1981.
 178. Dev G., Experiment on plant uptake of radio-strontium from contaminated soils, Effect of phosphate fertilization. *Sci. Rep. Agric. Coll. Norway*, 44, 1, 1965.
 179. Diez Th., Rosopulo A., Schwermetallgehalte in Boden und Pflanzen nach extrem hohen Klarschlammgaben, *Sonderdruck Landw. Forsch.*, 33, 236, 1976. ■ Л ..
 180. 177 Dimitrov G., Iodine content and migration in the Bulgarian soils, *Nauchni Tr.*, 17, 319, 1968.
 181. Driven J. G. P., Ehrencron V. K. P-, Trace elements in pasture soils, *Suri-naamse Landbouw*, 12, 11, 1964.
 182. D mow ski K., Karolewski A., Cumulation of zinc, cadmium and lead in invertebrates and in some vertebrates according to the degree of an area contamination, *Ekol. Pol.*, 27, 333, 1979.
 183. Добрицкая Ю. И., Распределение ванадия в природных объектах. — *Агрохимия*, № 3, 1969, с. 143.
 184. Dobrowolski J. W., Investigation of environmental conditionings of proliferative diseases with particular consideration of cattle leukaemia, *Sci. Bull. S. Staszic Univ. Min. Metall.*, 877, 139, 1981.
 185. Dobrzanski B., Dechnik I., Glinski J., Pondel H., Stawinski J., Surface area of arable soils of Poland, *Rocz. Nauk Roln.* 165d, 7, 1977.
 186. Dobrzanski B., Glinski J., Uziak S., Occurrence of some elements in soils of Rzeszow voyevodship as influenced by parent rocks and soil types, *Ann. UMCS*, 24e, 1, 1970.
 187. Doelman P., Effects of lead on properties of lead-sensitive and lead-tolerant cells, in: *Environmental Biogeochemistry and Geomicrobiology*, Krum-bein W. E., Ed., Ann Arbor Science, Am. Arbor, Mich., 1978, 989.
 188. Doelman P., Haanstra L., Effect of lead on soil respiration and dehydrogenase activity, *Soil Biol. Biochem.*, 11, 475, 1979.
 189. Долобовская А. С., Характер биогенной аккумуляции микроэлементов в лесных подстилках. — *Почвоведение*, № 3, 1975, с. 63.
 190. Dommerques Y. R., Krupa S. V., Eds., *Interactions Between Non-Pathogenic Soils Microorganisms and Plants*, Elsevier, Amsterdam, 1978, 475.
 191. Donchev I., Mirchev S., Molybdenum in soils of Bulgaria, *Izv. Centr. Nauch. Inst. Pozvozn. Agrotekh. «Nikola Pushkarov»*, 1, 5, 1961.
 192. Dormaar J. E., Alkaline cupric oxide oxidation of roots and alkaline-extractable organic matter on chernozemic soils, *Can. J. Soil Sci.*, 59, 27, 1979.
 193. van Dorst S. H., Peterson P. J., Selenium speciation in the solution and its relevance to plant uptake, in: *Proc. 9th Int. Plant Nutrition Colloquim*, Scaife A., Ed., Commonwealth Agriculture, Bureaux, Bucks., 1, 134, 1982.

194. Dossis P., Warren L. J., Distribution of heavy metals between the minerals and organic debris in a contaminated marine sediment, in: *Contaminants and Sediments*, Ann Arbor Sci., Ann Arbor, Mich., 1980, 119.
195. Doyle P. J., Fletcher K., Molybdenum content of bedrocks, soils and vegetation and the incidence of copper deficiency in cattle in Western Manitoba, in: *Molybdenum in the Environment*, Chappell W. R., and Peterson K. K., Eds., Marcel Decker, New York, 1977, 371.
196. Doyle P., Fletcher W. K., Brink V. C., Trace element content of soils and plants from Selwyn Mountains, Yukon and Northwest Territories, *Can. J. Bot.*, 51, 421, 1973.
197. Dudal R., Land resources for agricultural development, in: *Plenary Papers, 11th Congress ISSS*, Edmonton, Canada, 1978, 314.
198. Dudas M. J., Pawluk S., Heavy metals in cultivated soils and in cereal crops in Alberta, *Can. J. Soil Sci.*, 57, 329, 1977.
199. Duddy I. R., Redistribution and fractionation of rare-earth and other elements in a weathering profile, *Chem. Geol.*, 30, 363, 1980.
200. Duke J. Ethnobotanical observations on the Choco Indians, *Econ. Bot.*, 23, 344, 1970.
201. Дворников А. Г., Овсянникова Л. В., Некоторые данные по содержанию ртути в почвах Нагольного кряжа.— *Геохимия*, № 10, 1961, с. 920.
202. Дворников А. Г., Овсянникова Л. В., Сиденко О. Г., Некоторые особенности коэффициентов биологического поглощения и биогеохимических коэффициентов на гидротермальных месторождениях Донбасса в связи с прогнозированием скрытого ртутного оруденения. — *Геохимия*, № 4, 1976, с. 626.
203. Ebens R., Shacklette H. T., Geochemistry of some rocks, mine spoils, stream sediments, soils, plants, and waters in the Western Energy Region of the conterminous United States, *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap.*, 1237, 173, 1982.
204. Eglinton G., Murphy M. T. /., Eds., *Organic Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1969, 828.
205. Ehlig C. F., Allaway W. H., Cary E. E., Kubota J., Differences among plant species in selenium accumulation from soil low in available selenium, *Agron. J.*, 60, 43, 1968.
206. Ekman P., Karlsson N., Svanberg O., Investigations concerning cobalt problems in Swedish animal husbandry, *Acta Agric. Scand.*, 11, 103, 1952.
207. El-Bassam N., Keppel H., Tietjen C., Arsenic transfer in soils, in: *Abstr. ESNA Environ. Pollut. Working Group, Cadarache, 1975a*, 1.
208. El-Bassam N., Poelstra P., Frissel M. /., Chrom und Quecksilber in einem seit 80 Jahren mit städtischen Abwasser berieselten Boden, *Z. Pflanzener-naehr. Bodenkd.*, 3, 309, 1975b.
209. El-Bassam N., Tietjen C., Municipal sludge as organic fertilizer with special reference to the heavy metals constituents, in: *Soil Organic Matter Studies Vol. 2*, IAEA, Vienna, 1977, 253.
210. Elek Investigation of the manganese supply in the drainage basin of* the Lokos brook, *Agrokem. Talajtan.*, 15, 277, 1966.
211. 207a. Ellis B. G., Knezek B. D., Adsorption reactions of micronutrients in soils in: *Micronutrients in Agriculture*, Mortvedt J. J., Giordano P. M. Lindsay W. L., Eds., Soil Science Society of America Madison, Wis, 1972 59
212. Elfving D. C., Haschek W. M., Stehn R. A., Bache C. A., Lisk D. /., Heavy metal residues in plants cultivated on and in small mammals indigenous to old orchard soils, *Arch. Environ. Health*, 3—4, 95, 1978.
213. Elgawhary S. M., Malzer G. L., Barber S. A.', Calcium and strontium transport to plant roots, *Soil Sci. Am. Proc*, 36, 794, 1972.
214. Elinder C. G., Friberg L., Antimony, in: *Handbook on the Toxicology of Metals*, Friberg L., Ed., Elsevier, Amsterdam, 1979, 283.
215. El-Sheik A. M., Ulrich A., Interactions of rubidium, sodium and potassium on the nutrition of sugar beet plants, *Plant Physiol.*, 46, 645, 1970.
216. Elsokkary I. H., Selenium distribution, chemical fractionation and adsorption in some Egyptian alluvial and lacustrine soils, *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd.*, 143, 74, 1980.
217. Elsokkary I. H., Lag J., Status of some trace elements in Egyptian soils and in wheat grains, *Jordundersokelsens Saertrykk*, 285, 35, 1980.

218. Anon., Environmental Mercury and Man, report of the Department of the Environ. Central Unit on Environ. Pollut., London, 1976, 92.
219. Erametsa O., Haarala A., Yliruokanen /., Lanthanoid content in three species of Equisetum, Suom. Kemistil., 46b, 234, 1973.
220. Erametsa O., Viinanen R., Yliruokanen /., Trace elements in three species of Lycopodium, Suom. Kemistil., 46b, 355, 1973.
221. Erametsa O., Yliruokanen /., The rare earth in lichens and mosses, Suom. Kemistil., 44b, 121, 1971.
222. Erdman J. A., Shacklette H. T., Keith J. R., Elemental composition of selected native plants and associated soils from major vegetation-type areas in Missouri, U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 954c, 30, 1976a.
223. Erdman J. A., Shacklette H. T., Keith J. R., Elemental composition of corn grains, soybean seeds, pasture grasses and associated soils from selected areas in Missouri, U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 954d, 23, 1976b.
224. Ermolaev I., The effect of trace molybdenum element dressing of fodder legumes on the content of the trace element in the feed in respect to animal health, Pochvozv. Agrokhim., 4, 77, 1970.
225. Ettala E., Kossila V., Mineral content in heavily nitrogen fertilized grass and its silage, Ann. Agric. Fenn., 18, 252, 1979.
226. Evans Ch. S., Asher C. J., Johnson C. M., Isolation of dimethyl diselenide and other volatile selenium compounds from Astragalus racemosus, Austr. J. Biol. Sci., 21, 13, 1968.
227. van Faassen G. #., Effects of mercury compounds on soil microbes, Plant Soil, 38, 485, 1973.
228. Faber A., Niezgodá J., Contamination of soils and plants in a vicinity of the zinc and lead smelter, Roczn. Glebozn., 33, 93, 1982.
229. Fang C. L., Sung T. C., Yeh Bing, Trace elements in the soils of northeastern China and eastern Inner Mongolia, Acta Pedol. Sin., 11, 130, 1963.
230. FAO/UNESCO, Soil Map of the World, Vol. I, Legend, UNESCO, Paris, 1974.
231. Farrah H., Hatton D., Pickering W. F., The affinity of metal ions for clay surface, Chem. Geol., 28, 55, 1980.
232. Farrah H., Pickering W. F., The sorption of lead and cadmium species by clay minerals, Aust. J. Chem., 30, 1417, 1977.
233. Farrah H., Pickering W. F., The sorption of mercury species by clay minerals, Water Air Soil Pollut., 9, 23, 1978.
234. Федотов В. Л., Богданов М. П., Брисан М. С., Содержание иода в растениях в связи с их видовой принадлежностью и стадией роста. — Изв. АН БССР. Сер. с.-х. наук, № 4, 1975, с. 16.
235. Fiskell /. G. A., Brams A., Root desorption analysis as a diagnostic technique for measuring soil-plant relationships, Soil Crop Sci. Soc. Fla., 25, 128, 1965.
236. Fiskesjo G., Mercury and selenium in a modified Allum test, Hereditas, 91, 169, 1979.
237. Fleischer M., Sarofim A. F., Fassett D. W., Hammond P., Shacklette H. T., Nisbet I. C. T., Epstein S., Environmental impact of cadmium, Environ. Health Perspect., 5, 253, 1974.
238. Fleming G. A., Selenium in Irish soils and plants, Soil Sci., 94, 28, 1968.
239. Fleming G. A., Mineral composition of herbage, in: Chemistry and Biochemistry of Herbage, Butler G. W. and Bailey R. W., Eds., Academic Press, London, 1973, 529.
240. Fleming G. A., Walsh T., Ryan P., Some factors influencing the content and profile distribution of trace elements in Irish soils, in: Proc. 9th Int. Congr. Soil Sci., Vol. 2, Adelaide, Australia, 341, 1968.
241. Fletcher K., Brink V. C, Content of certain trace elements in range forages from south central British Columbia, Can. J. Plant Sci., 49, 517, 1969.
242. Folkeson L., Interspecies calibration of heavy metal concentrations in nine mosses and lichens: applicability to deposition measurements, Water Air Soil Pollut., 11, 253, 1979.
243. Folkeson L., Heavy-metal accumulation in the moss Pleurozium schreberi in the surroundings of two peat-fired power plants in Finland, Ann. Bolt. Fenn., 18, 245, 1981.

244. Forbes E. A., Posner A. M., Quirk J. P., The specific adsorption of divalent Cd, Co, Cu, Pb and Zn on goethite, *J. Soil Sci.*, 27, 154, 1976.
245. Foy C. D., Chaney R. L., White M. C., The physiology of metal toxicity in plants. *Annu. Rev. Physiol.*, 29, 511, 1978.
246. Forstner U., Müller G., *Schwermetalle in Flüssen und Seen*, Springer-Verlag, Berlin, 1974, 225.
247. Frank R., Ishida K., Suda P. Metals in agricultural soils of Ontario, *Can. J. Soil Sci.*, 56, 181, 1976.
248. Frank R., Stonefield K. L., Suda P., Metals in agricultural soils of Ontario, *Can. J. Soil Sci.*, 59, 99, 1979.
249. Freedman B., Hutchinson T. C., Pollutant inputs from the atmosphere and accumulations in soils and vegetation near a nickel-copper smelter at Sudbury, Ontario, Canada, *Can. J. Bot.*, 58, 108, 1980.
250. Frost R. R., Griffin R. A., Effect of pH on adsorption of arsenic and selenium from landfill leachate by clay minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 53, 1977.
251. Freslie A., Karlsen J. T., Rygge J., Selenium in animal nutrition in Norway, *Acta Agric. Scand.*, 30, 17, 1980.
252. Fuchs W. A., Rose A. W., The geochemical behavior of platinum and palladium in weathering cycle in the Stillwater Complex, Montana, *Econ. Geol.*, 69, 332, 1974.
253. Furr A., Stoewsand G. S., Bache C. A., Lisk D. J., Study of guinea pigs fed Swiss chard grown on municipal sludge-amended soil, *Arch. Environ. Health*, 3/4, 87, 1976.
254. Furr A. K., Parkinson T. F., Bache C. A., Gutenmann W. H., Pakkala I., Lisk D. J., Multielement absorption by crops grown on soil amended with municipal sludges ashes, *J. Agric. Food Chem.*, 28, 660, 1980.
255. Gadd G. M., Griffiths A. J., Microorganisms and heavy metal toxicity *Mic-ro-b. Ecol.*, 4, 303, 1978.
256. Gadde R. R., Laitinen H. A., Study of the interaction of lead with corn root exudate, *Environ. Lett.*, 5, 91, 1973.
257. Gadde R. R., Laitinen H. A., Studies of heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides, *Anal. Chem.*, 46, 2022, 1974.
258. 253a. Gallego R., Fernandez F., Trace elements in soils of the Vegas Altas plain of Guadiana, *Ann. Edafol. Agrobiol.*, 22, 307, 1963.
259. Ganther H. E., Biochemistry of selenium, in: *Selenium*, Van Nostrand New York, 1974, 546.
260. Garbanov S., Content and distribution of chromium in main soil types of Bulgaria, *Pochvozn. Agrokhim.*, 4, 98, 1975.
261. Garrets R. AL. Christ C. L., *Solutions, Minerals and Equilibria*, Harper & Row, New York, 1965. 450.
262. Gartrell J. W., Distribution and correction of copper deficiency in crops and pastures, in: *Copper in Soils and Plants*, Loneragan J. F., Robson A. D., Graham R. D., Eds., Academic Press, New York, 1981, 313.
263. Gartrell J. W., Robson A. D., Loneragan J. F., A new tissue test for accurate diagnosis of copper deficiency in cereals, *J. Agric. West Aust.*, 20, 86, 1979.
264. Gatz D. F., Barlett J., Hassett J. J., Metal pollutants in agricultural soils and the St. Louis urban rainfall anomaly, *Water Air Soil Pollut.*, 15, 61, 1981.
265. Gemmell R. P., Novel revegetation techniques for toxic sites, paper presented at Int. Conf. on Heavy Metals in Environment, Toronto, October 27, 1975, 579.
266. Gilbert O. L., Effects of air pollution on landscape and land-use around Norwegian aluminium smelters, *Environ. Pollut.*, 8, 113, 1975.
267. Gilpin L., Johnson A. H. Fluorine in agricultural soils Southeastern Pennsylvania, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 255, 1980.
268. Girling C. A., Peterson P. J., Warren H. V., Plants as indicators of gold mineralization at Weston Bar, British Columbia, Canada, *Econ. Geol.*, 74, 902, 1979.
269. Gish C. D., Christensen R. E., Cadmium, nickel, lead and zinc in earthworms from roadside

- soil, *Environ. Sci. Technol.*, 7, 1060, 1973.
270. Gissel-Nielsen G., Selenium concentration in Danish forage crops, *Acta Agric. Scand.*, 25, 216, 1975.
 271. Gladstones J. S., Loneragan J. F., Nutrient elements in herbage plants in relation to soil adaptation and animal nutrition, in: *Proc. 9th Int. Grassland Congr.*, University of Queensland Press, Brisbane, Australia, 1970, 350.
 272. Glinski J., Baran S., Content of trace elements in winter wheat at different stages of development correlated with NPKCa fertilization and irrigation of soil, *Ann. UMCS*, 28/29e, 129, 1974.
 273. Glinski J., Melke J., Uziak S., Trace elements content in silt soils of the Polish Carpathian footland region, *Rocz. Glebozn.*, 19d, 73, 1968.
 274. Gluskoter H. J., Ruch R. R., Miller W. G., Cahill R. A., Dreher G. B., Kuhn J. K., Trace elements in coal: occurrence and distribution, 111. *State Geol. Surv. Circ*, 499, 1977, 154.
 275. Godo G. H., Reisenauer H. M., Plant effects on soil manganese availability, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 993, 1980.
 276. Головина Л. П., Лысенко М. Н., Кисель Т. И., Содержание и распределение цинка в почвах Украинского Полесья. — *Почвоведение*, № 2, 1980, с. 72.
 277. Goodman B. A., Cheshire M. V., The bonding of vanadium in complexes with humic acid, an electron paramagnetic resonance study, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 39, 1711, 1975.
 278. Goodroad L. L., Effects of P fertilizers and lime on the As, Cr, Pb and V content of soil and plants. *J. Environ. Qual.*, 8, 493, 1979.
 279. Горбачева А. Ю., Распределение молибдена в системе почва — материнская порода. — *Почвоведение*, № 6, 1976, с. 129.
 280. Gorlach Gorlach K., The effect of liming on the solubility on molybdenum in the soil, *Acta Agrar Silvestria*, 16, 20, 1976.
 281. Goswami S. C., Gulati K. L., Nagpaul K. K., Estimation of uranium and boron contents in plants and soils by nuclear particle etch technique, *Plant Soil*, 48, 709, 1977.
 282. Gotoh S., Tokudome S., Koga H., Mercury in soil derived from igneous rock in northern Kyushu, Japan, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 24, 391, 1978.
 283. Gough L. P., Severson R. C., Impact of point source emission from phosphate processing on the element content of plants and soils, Soda Spring, Idaho, in: *Trace Substance Environ. Health*, Vol. 10, Hemphill D. D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 225, 1976.
 284. Gough L. P., Shacklette H. T., Case A. A., Element concentrations toxic to plants, animals, and man, *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1466, 1979, 80.
 285. 279a. Gracey H. /., Stewart J. W., Distribution of mercury in Saskatchewan soils and crops, *Can. J. Soil Sci.*, 54, 105, 1974.
 286. Graham R. D., Absorption of copper by plant roots, in: *Copper in Soils and Plants*, Loneragan J. F., Robson A. D., Graham R. £>., Eds., Academic Press, New York, 1981, 141.
 287. Greenland D. J., Hayes M. H. B., Eds., *The Chemistry of Soil Constituents* John Wiley & Sons, New York, 1978, 469.
 288. Gregory R. P. G., Bradshaw A. D., Heavy metal tolerance in populations of *Agrostis tenuis* Sibth. and other grasses, *New Phytol.*, 64, 131, 1965.
 289. Грибовская И. Ф., Летунова С. В., Романова С. И., Микроэлементы в органах бобовых растений. — *Агрохимия*, № 3, 1968, с. 81.
 290. Griffin R. A., Ai A. K., Frost R. R., Effect of pH on adsorption of chromium from landfill-leachate by clay minerals, *J. Environ. Sci. Health*, 12a, 431, 1977.
 291. Griffiths W. R., Allawau W. H., Groth D. H., Beryllium, in: *Geochemistry and the Environment*, Vol. 2, Griffiths W. R., Ed, N.A.S., Washington, D.C., 1977, 7.
 292. Griffiths W. R., Milne D. B., Tin, in: *Geochemistry and the Environment*, Vol. 2, Beeson K. C, Ed., N.A.S, Washington, D.C., 1977, 88.
 293. Grim R. E., *Clay Mineralogy*, McGraw-Hill, New York, 1968, 596.
 294. Groth E., Fluoride pollution, *Environment*, 17, 29, 1975.

295. Grove J. H., Ellis B. G, Extractable chromium as related to soil pH and applied chromium, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 44, 238, 1980.
296. Гулякин И. В., Юдинцева Е. В., Горина Л. И., Накопление ^{137}Cs в урожае в зависимости от вида растений. — *Агрoхимия*, № 7, 1975, с. 121.
297. Гулякин И. В., Юдинцева Е. В., Рулевская Н. Н., Фракционный состав ^{90}Sr и калия в растениях при внесении Ca, Mg, K и Na в почву. — *Агрoхимия*, № 8, 1975, с. 95.
298. Гулякин И. В., Юдинцева Е. В., Левина Э. М., Влияние влажности почвы на поступление стронция-90 и цезия-137 в растения. — *Агрoхимия*, № 2, 1976, с. 102.
299. Gupta U. C., Boron and molybdenum nutrition of wheat, barley and oats grown in Prince Edward Island soils. *Can. J. Soil Sci.*, 51, 415, 1971.
300. Gupta U. C, Winter K. A., Selenium content of soils and crops and the effects of lime and sulphur on plant selenium, *Can. J. Soil Sci.*, 55, 161, 1975.
301. Гуревич В. И., Некоторые данные об ассимиляции иода растениями в районе распространения йодных вод. — *Изв. вузов. Геология и разведка*, № 7, 1963, с. 123.
302. Gutenman W. H., Bache C. A., Youngs W. D., Lisk D. J. Selenium in fly ash, *Science*, 191, 966, 1976.
303. de Haan F. A. M., The effects of long-term accumulation of heavy metals and selected compounds in municipal wastewater on soil, in: *Wastewater Renovation and Reuse*, D'Itri F. M., Ed, Marcel Dekker, New York 1977 283.
304. Hadrich F., Stahr K., Zottl H. W., Die Eignung von Al $_{2}$ O $_3$ -Keramik-platten und Ni-Sinterkerzen zur Gewinnung von Bodenlösung für die Spuren-elementanalyse, *Mitt. Dtsch. Bodenkdt. Ges.*, 25, 151, 1977.
305. Halbach P., Borstel D., Gundermann K. D.t The uptake of uranium by organic substances in a peat bog environment on a granitic bedrock *Chem Geol*, 29, 117, 1980.
306. Hall R. J., The presence and biosynthesis of carbo-fluorine compounds in tropical plants and soils, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. II, Hemphill D. D., Ed, University of Missouri, Columbia, Mo, 1977, 156.
307. Halstead R. L., Finn B. J., MacLean A. J., Extractability of nickel added to soils and its concentration in plants, *Can. J. Soil Sci.*, 49, 335, 1969.
308. Halvorsen A. D., Lindsay W. L, The critical Zn $^{2+}$ concentration for corn and the nonabsorption of chelated zinc, *J. Soil Sci Soc Am* 41 531 1977.
309. Hanada S., Nakano M., Saitoh H., Mochizuki T., Studies on the pollution of apple orchard surface soils and its improvement in relation to inorganic spray residues, I, *Bull. Fac. Agric. Hirosaki Univ.*, 25, 13, 1975.
310. Hansen J. A., Tjell J. C., Guidelines and sludge utilization practice in Scandinavia, paper presented at Conf. Utilization of Sewage Sludge on Land, Oxford, April 10, 1978.
311. Harmsen K., Behaviour of Heavy Metals in Soils, Doctoral thesis, Centre for Agric. Publications and Documents, Wageningen, 1977, 170.
312. Harmsen K., de Haan F. A. M., Occurrence and behaviour of uranium and thorium in soil and water, *Neth. J. Agric. Sci.*, 28, 40, 1980.
313. Harter R. D., Adsorption of copper and lead by Ap and B $_2$ horizons of several Northeastern United States Soils, *Soil Sci. Am. J.*, 43, 679, 1979.
314. Hartmans J., Factors affecting the herbage iodine content, *Neth. J. Agric. Sci.*, 22, 195, 1974.
315. Heenan D. P., Campbell L. C, Transport and distribution of manganese in two cultivars of soybean, *Aust. J. Agric. Res.*, 31, 943, 1980.
316. Heinrichs H., Mayer R., Distribution and cycling of major and trace elements in two central European forest ecosystems, *J. Environ. Qual.*, 6, 402, 1977.
317. Heinrichs H., Mayer R., The role of forest vegetation in the biogeochemical cycle of heavy metals, *J. Environ. Qual.*, 9, 111, 1980.
318. Hem J. D., Chemical behavior of mercury in aqueous media, *U.S. Geol. Surv. Prof. Rap.*, 713, 19, 1970.
319. Hem J. D., Redox processes at surface of manganese oxide and their effects on aqueous metal ions, *Chem. Geol*, 21, 199, 1978.

320. Hemkes O. J., Kemp A., Broekhoven L. W., Accumulation of heavy metals in the soil due to annual dressing with sewage sludge, *Neth. J. Agric. Sci.*, 28, 228, 1980.
321. Hendrix D. L., Higinbotham N., Heavy metals and sulphhydryl reagents as probes of ion uptake in pea stem, in: *Membrane Transport in Plants*, Springer-Verlag, Berlin, 1974, 412.
322. Hennig A., Mineralstoffe, Vitamine, Ergotropika, DDR-VEB, Berlin, 1972, 263.
323. Hewitt E. J., *Sand and Water Culture Methods Used in the Study of Plant Nutrition*, Commonwealth Agriculture Bureaux, Bucks., U.K., 1966, 547.
324. Hildebrand E. E., Die Bindung von Immissionsblei in Boden, *Freiburger Bodenkundliche Abhandlungen*, 4, 1, 1974.
325. Hildebrand E. E., Blume W. E., Lead fixation by clay minerals, *Naturwissenschaften*, 61, 169, 1974.
326. Hodgson J. F., Geering H. R., Norvell W. A., Micronutrient cation complexes in soil solution, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, I, 29, 665, 1965; II, 30, 723, 1966.
327. Hogg T. J., Stewart J. W. B., Bettany J. R., Influence of the chemical form of mercury on its adsorption and ability to leach through soils, *J. Environ. Qual.*, 7, 440, 1978.
328. Hondenberg A., Finck A., Ermittlung von Toxizitäts-Grenzwerten für Zink, Kupfer und Blei in Hafer und Rotklee, *Z. Pflanzenernähr. Bodenkd.*, 4/5, 489, 1975.
329. Horak O., Untersuchung der Schwermetallbelastung von Pflanzen durch Klarschlammgaben in Gefäßversuch, *Sonderdruck. Bodenkultur*, 31, 172, 1980.
330. Hornick S. B., Baker D. E., Guss S. B., Crop production and animal health problems associated with high molybdenum soils, paper presented at Symp. on Molybdenum in the Environment, Denver, June 16, 1975, 12.
331. Horowitz C. T., Schock H. H., Horowitz-Kisimova L. A., The content of scandium, thorium, silver, and other trace elements in different plant species, *Plant Soil*, 40, 397, 1974.
332. Horst W. J., Marschner H., Effect of silicon on manganese tolerance of bean plants (*Phaseolus vulgaris* L.), *Plant Soil*, 50, 287, 1978.
333. Horvath A., Moller F., Der Arsengehalt des Bodens, in: *Proc. Arsen Symp*, Anke M., Schneider H. J., Bruckner Chr., Eds, Friedrich-Schiller University, Jena, E. Germany, 1980, 95.
334. Horvath A., Bozsai G., Szabados M., Karolyi E., Szalo M., Study of heavy metal soil pollution in the environment of lead-works, *Magy. Kern. Lapja*, 35, 135, 1980.
335. Huang P. AL, Retention of arsenic by hydroxy-aluminum on surface of micaceous mineral colloids, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 39, 271, 1975.
336. Huff L. C., Migration of lead during oxidation and weathering of lead deposits, in: *Lead in the Environment*, Hoovering T. G, Ed, *Geol. Survey Prof. Pap.*, 957, 21, 1976.
337. 330a. Huffman E. W., Hodgson J. F., Distribution of cadmium and zinc/cadmium ratios in crops from 19 states east of the Rocky Mountains, *J. Environ. Qual.*, 2, 289, 1973.
338. Hughes M. Lepp N. W., Phipps D. A., Aerial heavy metal pollution and terrestrial ecosystems, *Adv. Ecol. Res.*, 11, 217, 1980.
339. Hutchinson T. C., Czuba AL, Cunningham L, Lead, cadmium, zinc, copper and nickel distributions in vegetables and soils of an intensely cultivated area and levels of copper, lead and zinc in the growers, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 8, Hemphill D. D., Ed, University of Missouri, Columbia, Mo, 1974, 81.
340. Hutchinson T. C, Whitby L. AL, A study of airborne contamination of vegetation and soils by heavy metals from the Sudbury, Ontario, copper-nickel smelters, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 7, Hemphill D. D., Ed, University of Missouri, Columbia, Mo, 1973, 179.
341. Hutton J. T., Titanium and zirconium minerals, in: *Minerals in Soil Environments*, Dixon J. B., Weed S. B., Eds, Soil Science Society of America, Madison, Wis, 1977, 673.
342. Ignatowicz I., Zmigrodzka T., Microelements (Mn, Cu, Mo) in grains of winter cereals from area of Zielonagora voyevodship, *Rocz. Glebozn.*, 23, 113, 1972.
343. Jimura K., Ito H., Chino M., Morishita T., Hirata H., Behavior of contaminant heavy metals in soil-plant system, in: *Proc. Inst. Sem. SEFMIA*, Tokvo, 1977, 357.
344. Ильин В. В., Биогеохимия и агрохимия микроэлементов (Mn, Cu, Mo)

- в южной части Западной Сибири. — Новосибирск: Наука, 1973, 389 с.
345. Ильин В. Б., Степанова М. Д., Распределение свинца и кадмия в расте ниях пшеницы, произрастающей на загрязненных этими металлами почвах.— *Агрохимия*, № 5, 1980, с. 114.
 346. Ireland M. P., Metal accumulation by the earthworms *Lumbricus rubellus*, *Dendrobaena veneta* and *Eiseniella tetraedra* living in heavy metal polluted sites, *Environ. Pollut*, 13, 205, 1979.
 347. Isermann K., Method to reduce contamination and uptake of lead by plants from car exhaust gases, *Environ. Pollut*, 12, 199, 1977.
 348. Itoh S, Tokumaga Y, Yumura Y, Concentration of heavy metals contained in the soil solution and the contamination of vegetable crops by the excessive absorption of heavy metals, *Bull. Veg. Ornamental Crops Res Stn* 5a 145, 1979.
 349. Itoh S., Yumura Y., Studies on the contamination of vegetable crops by excessive absorption of heavy metals, *Bull. Veg. Ornamental Crops Res Stn*, 6a, 123, 1979.
 350. Иванов Г. АЛ, Цыбжитов Ц. Х., Микроэлементы в степных фациях южного Забайкалья. — *Агрохимия*, № 2, 1979, с. 103.
 351. Iverson W. P., Brinckman E. F., Microbial transformation of heavy metals, in: *Water Pollution Microbiology*, Vol. 2, Mitchell R., Ed, Wiley Interscience, New York, 1978, 201.
 352. Ивлев А. М., Тен-Хак-Мун, Збруева А. И., О биогеохимии марганца в южной части Сахалина. — В кн.: *Биогеохимия зоны гипергенеза*. — М.: Наука, 1971, с. 92.
 353. Изерская Л. А., Пашнева Г. £., Марганец, медь и кобальт в почвах Томской области. — *Агрохимия*, № 5, 1977, с. 94.
 354. Jacks G., Vanadium in an area just outside Stockholm, *Environ. Pollut.*, 11, 289, 1976.
 355. Jackson J. F., Chapman K. S. R., The role of boron in plants, in: *Trace Elements in Soil Plant-Animal Systems*, Nicholas D. J. D., Egan A. R., Eds., Academic Press, New York, 1975, 213.
 356. Ягодин Б. А., Троицкая Г. Н., Генерозова И. П., Савич М. С, Овчарен-ко Г. А., Кобальт в метаболизме растений. — В кн.: *Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине*. — М.: Наука, 1974, с. 329.
 357. Jakubick A. Г., Geochemistry and physics of plutonium migration, in: *Origin and Distribution of the Elements*, Vol. 11, Ahrens L. #., Ed., Pergamon Press, Oxford, 1979, 775.
 358. Якушевская И. В., Мартыненко А. Г., Микроэлементы в ландшафтах колючной лесостепи. — *Почвоведение*, № 4, 1972, с. 44.
 359. James R. O., Barrow N. J., Copper reactions with inorganic components of soils including uptake by oxide and silicate minerals, in: *Copper in Soils and Plants*, Loneragan J. F., Robson A. £>, Graham R. D., Eds., Academic Press, New York, 1981, 47.
 360. Jarvis S. C, Jones L. H. P., The contents and sorption of cadmium in some agricultural soils of England and Wales, *J. Soil Sci.*, 31, 469, 1980.
 361. Jasiewicz C, The effect of copper and fertilization with various forms of nitrogen on some physiological indices in maize, *Acta Agrar. Silvestria*, 20, 95, 1981.
 362. Jaworowski Z., Grzybowska D., Natural radionuclides in industrial and rural soils, *Sci. Total Environ.*, 7, 45, 1977.
 363. Jenne E. A., Trace element sorption by sediments and soils-sites and processes, in: *Molybdenum in the Environment*, Vol. 2, Chappell W. R., Petersen K. K., Ed., Marcel Dekker, New York, 1977, 555.
 364. Jennett J. Ch., Wixon B. G., Lowsley I. H., Purushothaman K., Transport and distribution from mining, milling, and smelting operations in a forest ecosystem, in: *Lead in the Environment*, Bogges, W. R. and Wixon B. G., Eds., Report for NSF and RANN, Washington, D.C., 1977, 135.
 365. Ермаков В. В., Ковальский В. В., Геохимическая экология организмов при повышенном содержании селена в среде. — В кн.: *Труды биогеохим. лаборатории АН СССР*, т. 12. — М.: Наука, 1968, с. 204.
 366. Jernelov A., Microbial alkylation of metals, paper presented at Int. Conf. on Heavy Metals in the Environment, Toronto, October 27, 1975, 845.

367. Johansen O., Steinnes E., Routine determination of traces of cobalt in soils and plant tissue by instrumental neutron activation analysis, *Acta Agric. Scand.*, 22, 103, 1972.
368. John M. K., Cadmium adsorption maxima of soil as measured by the Lang-muir isotherm, *Can. J. Soil. Sci.*, 52, 343, 1972.
369. John M. K., Chuah H. H., van Laerhoven C. J., Boron response and toxicity as affected by soil properties and rates of boron, *Soil Sci.*, 124, 34, 1977.
370. John M. K., van Laerhoven C. J., Cross Ch. H., Cadmium, lead and zinc accumulation in soil near a smelter complex, *Environ. Lett.*, 10, 25, 1975.
371. Johnson C. M., Selenium in soils and plants: contrasts in conditions providing safe but adequate amounts of selenium in the food chain, in: *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*, Nicholas D. J. D., Egan A. R., Eds., Academic Press, New York, 1975, 165.
372. Johnson R. D., Miller R. E., Williams R. E., Wai C. M., Wiese A. C, Mitchell J. E., The heavy metal problem of Silver Valley, Northern Idaho, paper presented at Int. Conf. Heavy Metals in Environment, Toronto, October 27, 1975, 465.
373. Johnston W. R., Proctor J., Metal concentrations in plants and soils from two British serpentine sites, *Plant Soil*, 46, 275, 1977.
374. Jonasson I. R., Mercury in the natural environment: a review of recent work, *Geol. Surv. Can.*, 70/57, 37, 1970.
375. Jonasson I. R., Boyle R. W., Geochemistry of mercury and origins of natural contamination of the environment, *Can. Min. Metall. Bull*, 1, 1, 1972.
376. Jones J. B., Plant tissue analysis for micronutrients, in: *Micronutrients in Agriculture*, Mortvedt J. J., Giordano P. AL, Lindsay W. L, Eds, Soil Science Society of America, Madison, Wis, 1972, 319.
377. 369a. Jones L. H. P., Clement C. R., Lead uptake by plants and its significance for animals, in: *Lead in the Environment*, Hepple P., Ed, Institute of Petroleum, London, 1972, 29.
378. Jones L. H. P., Jarvis S. C, Cowling D. W., Lead uptake from soils by perennial ryegrass and its relation to the supply of an essential element (sulphur), *Plant Soil*, 38, 605, 1973.
379. Jonson G, Pehrson B., Selenium — a trace element of great significance for the health of livestock, in: *Geochemical Aspects in Present and Future Research*, Lag J., Ed, Universitesforlaget, Oslo, 1980, 103.
380. von Jung J., Isermann K., Henjes G, Einfluss von cadmiumhaltigen Diin-gerphosphaten auf die Cadmiumanreicherung von Kulturboden und Nutz-pflanzen, *Landwirtsch. Forsch*, 32, 262, 1979.
381. Suszkiewicz T., Szprengier G., Mercury content of feed cereal grains, *Med. Weterynaryjna*, 32, 415, 1976.
382. 373a. Kabata-Pendias A., The sorption of trace elements by soil-forming minerals, *Rocz. Glebozn*, 19d, 55, 1968.
383. Kabata-Pendias A., Leaching of micro- and macro-elements in columns with soil derived from granite, *Pamiet. Pulawski*, 38, 111, 1969.
384. Kabata-Pendias A., Chemical Composition of soil solutions, *Rocz. Glebozn*, 23, 3, 1972.
385. Kabata-Pendias A., Effects of inorganic air pollutants on the chemical balance of agricultural ecosystems, paper presented at United Nations — ECE Symp. on Effects of Air-borne Pollution on Vegetation, Warsaw, August 20, 1979, 134.
386. 376a. Kabata-Pendias A., Current problems in chemical degradation of soils, paper presented at Conf. on Soil and Plant Analyses in Environmental Protection, Falenty/Warsaw, October 29; 1979, 7.
387. Kabata-Pendias A., Heavy metal sorption by clay minerals and oxides of iron and manganese, *Mineral. Pol*, 11, 3, 1980.
388. Kabata-Pendias A., Heavy metal concentrations in arable soils of Poland *Pamiet. Pulawski*, 74, 101, 1981.
389. Kabata-Pendias A., Gondek B., Bioavailability of heavy metals in the vicinity of a copper smelter, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 12, Hemphill D. D., Ed, University of Missouri, Columbia, Mo, 1978, 523.

390. Kabata-Pendias A., Bolibrzuch E., Tarlowski P., Impact of a copper smelter on agricultural environments, *Rocz. Glebozn*, 32, 207, 1981.
391. Kabata-Pendias A., Pendias H., Trace Elements in the Biological Environment, *Wyd. Geol*, Warsaw, 1979, 300.
392. Kabata-Pendias A., Piotrowska AL, Total contents of trace elements in soils of Poland, *Materialy IUNG*, Pulawy, Poland, 8s, 7, 1971.
393. Kaniuga Z., Zabek J., Sochanowicz B., Photosynthetic apparatus in chilling-sensitive plants, *Planta*, 144, .49, 1978.
394. Karlsson N., On molybdenum in Swedish soil and vegetation and some related questions, *Statens Lantbrukskem. Kontrollansi Medd*, 23 1961 243.
395. Karon B., Vanadium content of cultivated plants, *Z Prob Post Nauk Roln* 179, 361, 1976.
396. Кашин В. К., Осипова К. И., Устинова-Иванова Л. П., Ефимов М. В., Йод в травостое кормовых угодий Муйской котловины Бурятской АССР. — *Агрoхимия*, № 6, 1980, с. 99.
397. Kaufman P. B., Bigelow W. C, Petering L. B., Drogosz F. B., Silica in developing epidermal cells of *Avena internodes*, *Science*, 166, 1015, 1969'.
398. Kahari J., Nissinen #., The mineral element contents of timothy (*Phleum pratense L.*) in Finland, *Acta Agric. Scand. Suppl.*, 20, 26, 1978.
399. Khalid B. Y., Tinsley Some effects of nickel toxicity on ryegrass, *Plant Soil*, 55, 139, 1980.
400. Kick H., Burger H., Sommer K., Gesamthalte an Pb, Zn, Sn, As, Cd, Hg, Cu, Ni, Cr, und Co in landwirtschaftlich und gartnerisch genutzten Boden Nordrhein-Westfalens, *Landwirtsch. Forsch.*, 33, 12, 1980.
401. King P. M., Alston A. M., Diagnosis of trace element deficiencies in wheat on Eyre Peninsula, South Australia, in: *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*, Nicholas D. J. D., Egan A. R.t Eds., Academic Press, New York, 1975, 339.
402. Kinniburgh D. G., Jackson M. L., Syers J. K., Adsorption of alkaline earth,, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 40, 796, 1976.
403. Kirchmann R., D'Souza T. J., Behaviour of ruthenium in an established pasture soil and its uptake by grasses, in: *Isotopes and Radiation in Soil-Plant Relationship*, IAEA, Vienna, 1972, 587.
404. Кирилюк В. П., Накопление меди и серебра в черноземах виноградников.— В кн.: *Микроэлементы в окружающей среде.*— Киев: Наукова Думка, 1980, с. 76.
405. » 395. Kitagishi K., Yamane /., Eds., *Heavy Metal Pollution in Soils of Japan*, Japan Science Society Press, Tokyo, 1981, 302.
406. Klein D. H., Mercury and other metals in urban soils, *Environ. Sci Technol.*, 6, 560, 1972.
407. Kloke A., Blei-Zink-Cadmium Anreicherung in Boden und Pflanzen, *Staub Reinhalt. Luft*, 34, 18, 1974.
408. Kloke A., Content of arsenic, cadmium chromium, fluorine, lead, mercury and nickel in plants grown on contaminated soil, paper presented at United Nations-ECE Symp. on Effects of Air-borne Pollution on Vegetation, Warsaw, August 20, 1979, 192.
409. Kloke A., Der Einfluss von Phosphatdüngern auf den Cadmiumgehalt in Pflanzen, *Gesunde Pflanz.*, 32, 261, 1980a.
410. Kloke A., Materialien zur Risikoeinschätzung des Quecksilberproblems in der Bundesrepublik Deutschland, *Nachrichtenbl. Dtsch. Pflanzenschutz.*, 32, 120, 1980b.
411. Kluczynski B., The influence of fluorine and its compounds on plants, *Arbor. Kornickie*, 21, 401, 1976.
412. Knalmann M., Sorption of iodine in soils, paper presented at Annu. Meeting of ESNA, Budapest, September 26, 1972.
413. Kobayashi J., Air and water pollution by cadmium, lead and zinc attributed to the largest zinc refinery in Japan, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 5, Hemphill D.D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1971, 117.
414. Kobayashi J., Effect of cadmium on calcium metabolism of rats, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 7, Hemphill D. D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1973, 295.

415. Kobayashi J., Morii F., Muramoto S., Removal of cadmium from polluted soil with the chelating agent, EDTA, in: Trace Subst. Environ. Health, Vol. 8, Hemphill D. D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1974, 179.
416. Kodama H., Schnitzer M., Effect of fulvic acid on the crystallization of aluminium hydroxides, Geoderma, 24, 195, 1980.
417. Kokke R., Radioisotopes applied to environmental toxicity research with microbes in: Radiotracer Studies of Chemical Residues in Food and Agriculture, IAEA, Vienna, 1972, 15.
418. Koljonen T., The availability of selenium as nutrient in different geological environments, with special reference to Finland and Iceland, Ambio, 7, 169, 1978.
419. Koons R. D., Helmke P. A., Neutron activation analysis of standard soils, Soil Sci. Soc. Am. J, 42, 237, 1978.
420. de Konig H. W., Lead and cadmium contamination in the area immediately surrounding a lead smelter, Water Air Soil Pollut, 3, 63, 1974.
421. Korkman J., The effect of selenium fertilizers on the selenium content of barley, spring wheat and potatoes, J. Sci. Agric. Soc. Finland, 52, 495, 1980.
422. Kosanovic V., Halasi R., Boron in soils of Vojvodine, Letop. Nauch. Rado-va, 6, 167, 1962.
423. Kosta L., Byrne A. R., Zelenko V., Stegnar P., Dermelj AL, Ravnik V., Studies on the uptake and transformations of mercury in living organisms in the Idrija region and comparative area, Vestn. Slov. Kem. Drus, 21, 49, 1974.
424. Kosta L., Zelenko V., Ravnik V., Trace elements in human thyroid with special reference to the observed accumulation of mercury following long-term exposure, in: Corp. Studies of Food and Environ. Contam, IAEA, Vienna, 1974, 541.
425. Kosta L., Zelenko V., Stegnar P., Ravnik V., Dermelj AL, Byrne A. R., Fate and significance of mercury residues in an agricultural ecosystem, paper presented at Meeting Isotope Tracer Studies of Chemical Residues in Food and in the Agricultural Environment, Vienna, October 30, 1972, 87.
426. Kothny E. L., Palladium in plant ash, Plant Soil, 53, 547, 1979.
427. V417. Kovalevskiy A. L., Biogeochemical Exploration for Mineral Deposits, published for the USDI and the NSF, Amerind Publ. Co. Pvt. Ltd. New Delhi, 1979, 136.
428. Ковальский В. В., Геохимическая экология. — М.: Наука, 1974, 298 с.
429. Kovalskiy V. V., Geochemical environment, health and diseases, in: Trace Subst. Environ. Health, Vol. 8, Hemphill D. D., Ed, University of Missouri, Columbia, Mo, 137, 1974.
430. 419a. Ковальский В. В., Андрианова Г. А, Микроэлементы (Си, Со, Zn, Мо, Мп, В, I, Sr) в почвах СССР. — Улан-Удэ: Бурятское книжн. изд-во, 1968, 56 с.
431. Ковальский В. В., Яровая Г. А., Биогеохимические провинции, обогащенные молибденом. — Агрохимия, № 8, 1966, с. 68.
432. Ковальский В. В., Летунова С. В., Геохимическая экология микроорганизмов.— В кн.: Труды биогеохим. лаборатории АН СССР, т. 13. — М - Наука, 1974, с. 3.
433. Kovalskiy V. V., Letunova S. V., Aleksieyeva S. A., Accumulation of nickel and other elements in the microbiota of a soil in South Ural Subregion of the biosphere, in: Proc. Nickel Symp, Anke AL, Schneider H. J., Bruckner ' Chr., Eds, Friedrich-Schiller University, Jena, E. Germany, 1980, 163.
434. Ковальский В. В., Воротницкая И. В., Лекарев В. С, Никитина Е. В., Урановые биогеохимические пищевые цепи в условиях Иссык-Кульской котловины. — В кн.: Труды биогеохим. лаборатории т 12 —М - Наука 1962, с. 5. "
435. Kozak L., Tarkowski C, The Си, Zn, Мп, Fe and Mg contents at different growth stages of triticale, wheat and rye, Roczn. Nauk Roln Ser A 104 113, 1979.
436. Krampitz G, Die biologische Bedeutung von Beryllium-Verbindungen in-Proc. Arsen Symposium, Anke AL, Schneider H. J., Bruckner Chr., Eds Friedrich-Schiller University, Jena, E. Germany, 1980, 245.
437. Красинская Я. П., Летунова С. В., Накопление Zn, Мо и В биомассой почвенной микрофлоры при изменении уровня содержания этих элементов в псевдооподзоленных буроземах субтропической зоны Абхазской АССР. ■— Агрохимия, № 6, 1981, с. 111.

438. Krauskopf K. B., Geochemistry of micronutrients, in: *Micronutrients in Agriculture*, Mortvedt J. J., Giordano P. M., Lindsay W. L., Eds., Soil Science Society of America, Madison, Wis., 1972, 7.
439. Krahmer R., Bergmann W., Verteilung verschiedener Kupfer-Fractionen in Acker- und Grünlandprofilen sowie deren Beziehung zum salpetersaurelöslichen Kupfer nach Westerhoff, *Arc. Acker-u. Pflanzenbau-u. Bodenk.*, 22, 405, 1978.
440. Kristensen K. K., Bonde G. /., The current status of bacterial and other pathogenic organisms in municipal wastewater and their potential health hazards with regard to agricultural irrigation, in: *Wastewater Renovation and Reuse*, D'Itri F. M., Ed., Marcel Dekker, New York, 1977, 705.
441. Kronemann H., Anke M., Griln M., Partschefeld M., The cadmium concentration of feedstuffs, foodstuffs, and of water in the GDR and in an area with nonferrous metal industry, in: *Proc. Kadmium Symp.* Anke M., Schneider H. /., Eds., Friedrich-Schiller University, Jena, E. Germany, 1979, 230.
442. Kronemann H., Anke M., Thomas S., Riedel E., The nickel concentration of different food- and feed-stuffs from areas with and without nickel exposure, in: *Proc. Nickel Symp.*, Anke M., Schneider H. J., Bruckner Chr., Eds., Friedrich-Schiller University, Jena, E. Germany, 1980, 221.
443. Крупский Н. Головина Л. Я., Александрова А. М., Кисель Т. И., Распределение марганца в почвах лесостепной зоны УССР. — *Почвоведение*, № II, 1978, с. 41.
444. Kubota J., Distribution of cobalt deficiency in grazing animals in relation to soils and forage plants of the United States, *Soil Sci.*, 106, 122, 1968.
445. Kubota /., Areas of molybdenum toxicity of grazing animals in the Western States, *J. Range Manage.*, 28, 252, 1975.
446. Kubota J., Molybdenum status of United States soils and plants, in: *Molybdenum in the Environment*, Chappell W. R., Peterson K. K., Eds., Marcel Dekker, New York, 1977, 555.
447. Kubota J., Allaway W. Я., Geographic distribution of trace element problems in: *Micronutrients in Agriculture*, Mortvedt J. I., Giordano P. M., Lindsay W. L., Eds., Soil Science Society of America, Madison, Wis., 1972, 525.
448. 436a. Kubota J., Cary E. E., Gissel-Nielsen G., Selenium in rainwater of the United States and Denmark, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 9, Hemphill D. D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1975, 123.
449. Kukurenda H., Lipski R., Solubility of manganese in different soils and its availability to plants, *Pamiet. Pulawski*, 76, 172, 1982.
450. Куликова А. Х., Нургалиева Г. М., Динамика органических соединений ртути в выщелоченном черноземе и поступление их в сельскохозяйственные культуры. — *Почвоведение*, № 12, 1979, с. 142.
451. Kunishi Я. М., Taylor A. W., Immobilization of radio-strontium in soil by phosphate addition, *Soil Sci.*, 113, 1, 1972.
452. Kuo S., Mikkelsen D. S., Zinc adsorption by two alkaline soils, *Soil Sci.*, 128, 274, 1979.
453. Lag J., Soil science and geomedicine, *Acta Agric. Scand.*, 22, 150, 1972.
454. Lag J., Soil selenium in relation to precipitation, *Ambio*, 3, 237, 1974.
455. Lag J., Dev G., Distribution of exchangeable manganese in some Norwegian podzol profiles, *J. Indian Soc. Soil Sci.*, 12, 215, 1964.
456. Lag J., Steinnes E., Study of mercury and iodine distribution in Norwegian forest soils by neutron activation analysis, in: *Nuclear Techniques in Environmental Pollution*, IAEA, Vienna, 1971, 429.
457. Lag J., Steinnes E., Regional distribution of halogens in Norwegian forest soils, *Geoderma*, 16, 317, 1976.
458. Lag L, Steinnes E., Contents of some trace elements in barley and wheat grown in Norway, *Meld. Nor. Landbrukshoegsk*, 57, 1, 1978a.
459. Lag J., Steinnes E., Regional distribution of mercury in humus layers of Norwegian forest soils, *Acta Agric. Scand.* 28, 393, 1978b. ..
460. 447a. Lagerwerff J. V., Lead, mercury and cadmium in environmental contaminants, in:

- Micronutrients in Agriculture, Mortvedt J. J., Giordano P. O., Lindsay W. L., Eds, Soil Science Society of America, Madison, Wis, 1972, 593
461. Lagerwerff J. V., Armiger W. H., Specht A. W., Uptake of lead by alfalfa and corn from soil and air, *Soil Sci*, 115, 455, 1973.
 462. Lagerwerff J. V., Biersdorff G. T., Interaction of zinc with uptake and translocation of cadmium in radish, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 5, Hemphill D. D., Ed, University of Missouri, Columbia, Mo, 1972, 515.
 463. Lagerwerff J. V., Kemper W. D., Reclamation of soils contaminated with radioactive strontium, *Soil Sci. Soc. Am. Proc*, 39, 1077, 1975.
 464. Lagerwerff I. V., Milberg R. P., Sign-of-charge of species of Cu, Cd and Zn extracted from sewage sludge, and effect of plants, *Plant and Soil*, 49, 117, 1978.
 465. Lahann R. №. Molybdenum hazard in land disposal of sewage sludge, *Water Air and Soil Pollut*, 6, 3, 1976.
 466. Lakin H. W., Curtin C. G., Hubert A. E., Geochemistry of gold in the weathering cycle, *U.S. Geol. Surv. Bull*, 1330, 80, 1974.
 467. Lakin H. W., Dawidson D. F., The relation of the geochemistry of selenium to its occurrence in soil, in: *Proc. Selenium in Biomedicine*, Westport, Conn, 1967, 27.
 468. Lai F., Biswas T. D., Factors affecting the distribution and availability of micronutrient elements in major soil groups of Rajasthan, *J. Indian Soc. Soil Sci*, 22, 333, 1974.
 469. Lambert D. H., Baker D. E., Cole H., Jr., The role of mycorrhizae in the interactions of P with Zn, Cu and other elements, *Soil Sci. Soc. Am. J*, 43, 976, 1979.
 470. Lambert D. H., Cole H., Baker D. E., The role of boron in plant response to mycorrhizal infection, *Plant Soil*, 57, 431, 1980.
 471. Landa E. R., The retention of metallic mercury vapor by soils, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 42, 1407, 1978.
 472. Landa E. R., The volatile loss of mercury from soils amended with methyl-mercury chloride, *Soil Sci*, 128, 9, 1979.
 473. Lane S. D., Martin E. S., Garrod J. F., Lead toxicity effects on indole-3-acetic acid-induced cell elongation, *Planta*, 144, 79, 1978.
 474. Larsen S., Widdowson A. E., Soil fluorine, *J. Soil Sci*, 22, 210, 1971.
 475. Laul J. C., Weimer W. C., Rancitelli L. A., Biogeochemical distribution of rare earths and other trace elements in plants and soils, in: *Origin and Distribution of the Elements*, Vol. 11, Ahrens L. H., Ed, Pergamon Press, Oxford, 1979, 819.
 476. Leal A., Gomez M., Sanchez-Raya J. A., Yanez J., Recalde L., Effect of boron absorption on accumulation and distribution of phosphate, paper presented at 3rd Coll. Le Controle de l'adimentation des Plantes Cultivees, Budapest, September 4, 1972, 763. "464. Letunova S. V., Geochemical ecology of soil microorganisms, in: *Trace Element Metabolism in Animals*, Mills C. F., Ed, Churchill, Livingston Edinburgh, 1970, 549.
 477. Летунова С. В., Грибовская И. Ф., Участие почвенной микрофлоры в биогенной миграции меди, молибдена и свинца в некоторых биогеохимических провинциях Армении.— *Агрохимия*, № 3, 1975, с. 123.
 478. Летунова С. В., Ковальский В. В., Бочкова Л. П., Значение почвенной микрофлоры в биогенной миграции марганца в условиях марганцевой биохимической провинции Грузии. — *Агрохимия*, № 12, 1976, с. 88.
 479. Летунова С. В., Кривицкий В. А., Концентрирование цинка биомассой почвенной микрофлоры в условиях Южно-Уральского медно-цинкового-субрегиона биосферы. — *Агрохимия*, № 6, 1979, с. 104.
 480. Levesque M., Vendette E. D., Selenium determination in soil and plant materials, *Can. J. Soil Sci.*, 51, 142, 1971.
 481. Lewin V. H., Beckett P. H. T., Monitoring heavy metal accumulation in agricultural soils treated with sewage sludge, *Effluent Water Treat. J.*, May, p. 217, 1980.
 482. Lextnond Th. M., de Haan F. A. M., Frissel M. J. On the methylation of inorganic mercury and the decomposition of organomercury compounds — a review, *Neth. Agric. Sci.*, 24, 79, 1976.

483. Liang C. N., Tabatabai M. A., Effects of trace elements on nitrogen mineralisation in soils, *Environ. Pollut.*, 12, 141, 1977.
484. Lin H. C., Problems of soil arsenic, *Mem. Coll. Agric. Natl. Taiwan Univ.*, 11, 1, 1977.
485. Lindberg P., Bingsfors S., Selenium levels of forages and soils in different regions of Sweden, *Acta Agric. Scand.*, 20, 133, 1970.
486. Lindberg P., Lannek N., Amounts of selenium in Swedish forages, soils and animal tissues, in: *Trace Element Metabolism in Animals*, Mills C. F., Ed., Churchill, Livingston, Edinburgh, 1970, 421.
487. Lindsay W. L., Inorganic phase equilibria of micronutrients in soils, in: *Micronutrients in Agriculture*, Mortvedt J. J., Giordano P. M., Lindsay W. L., Eds., Soil Science Society of America, Madison, Wis., 1972a, 41.
488. Lindsay W. L., Zinc in soils and plant nutrition, *Adv. Agron.*, 24, 147, 1972b.
489. Lindsay W. L., *Chemical Equilibria in Soils*, Wiley-Interscience, New York., 1979, 449.
490. Linzon S. N., Fluoride effects on vegetation in Ontario, paper presented at 2nd Int. Clean Air Congr., Washington, D.C., December 6, 1970.
491. Linzon S. N., *Phytotoxicology Excessive Levels for Contaminants in Soil' and Vegetation*, report of Ministry of the Environment, Ontario Canada, 1978.
492. Linzon S. N., Chai B. L., Temple P. J., Pearson R. G., Smith M. L., Lead contamination of urban soils and vegetation by emissions from secondary lead industries, *APCA J.*, 26, 651, 1976.
493. Lipsey R. L., Accumulation and physiological effects of methyl mercury hydroxide on maize seedlings, *Environ. Pollut.*, 8, 149, 1975.
494. Little P., Martin M. H., A survey of zinc, lead and cadmium in soil and natural vegetation around a smelting complex, *Environ. Pollut.*, 3, 241, 1972.
495. Liu D. J., Pomeranz Y., Robbins G. S., Mineral content of developing and malted barley, *Cereal Chem.*, 52, 678, 1975.
496. Liu D. J., Robbins G. S., Pomeranz Y., Composition and utilization of milled barley products, *Cereal Chem.*, 51, 309, 1974.
497. Lodenius M., Regional distribution of mercury in *Hypogumnia physodes* in Finland, *Ambio*, 10, 183, 1981.
498. Loganathan P., Burau R. G., Fuerstenau D. W., Influence of pH on the sorption of Co^{2+} , Zn^{2+} and Ca by a hydrous manganese oxide *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 41, 51, 1977.
499. Lognay G., Spectrofluorometric determination of selenium in plants, *Bull. Rech. Agron. Gembloux*, 15, 71, 1980.
500. Lokay D., Pavel J., Das Anzeigevermogen der Kadmium-belastung durch Ackerrotklee, Weizen und Roggen, in: *Proc. Kadmium Symposium*, Anke M., Schneider H. /., Eds., Friedrich-Schiller University, Jena, E. Germany, 1979, 221.
501. 488a. van Loon J. C., Agricultural use of sewage treatment plant sludges, a potential source of mercury contamination, *Environ. Lett.*, 4, 529, 1973.
502. Loneragan J. F., The availability and absorption of trace elements in soil-plant systems and their relation to movement and concentration of trace elements in plants, in: *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*, Nicholas D. J. D., Egan A. R., Eds, Academic Press, New York, 1975, 109.
503. Loneragan J. F., Distribution and movement of copper in plants, in: *Copper in Soils and Plants*, Loneragan J. P., Robson A. D., Graham R. D., Eds, Academic Press, New York, 1981, 165.
504. Loneragan J. F., Grove T. S., Robson A. D., Snowball K., Phosphorus toxicity as a factor in zinc-phosphorus interactions in plants, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 966, 1979.
505. Lorenz K., Renter F. W., Sizer C., The mineral composition of triticales and triticales milling fractions by X-ray fluorescence and atomic absorption, *Cereal Chem.*, 51, 534, 1974.
506. Лукашев К. И., Петухова Н. Н., Микроэлементы в ландшафтах Белорусской ССР.— *Почвоведение*, № 8, 1974, с. 47.
507. Lyon G. L., Brooke R. R., Peterson P. J., Butler G. W., Trace elements in a New Zealand serpentine flora, *Plant Soil*, 29, 225, 1968.

508. Lyon G. L., Brooks R. R., Peterson P. J., Butler G. W., Some trace elements in plants from serpentine soils, *N.Z. J. Sci*, 13, 133, 1970.
509. MacLean A. /, Mercury in plants and retention of mercury by soils in relation to properties and added sulfur, *Can. J. Soil Sci*, 54, 287, 1974.
510. MacLean A. /., Cadmium in different plant species and its availability in soils as influenced by organic matter and addition of lime, P, Cd, and Zn, *Can. J. Soil Sci*, 56, 129, 1976.
511. MacLean A. J., Stone B., Cordukes W. E., Amounts of mercury of some golf course sites, *Can. J. Soil Sci*, 53, 130, 1973.
512. MacLean D. C., Schneider R. E., Effects of gaseous hydrogen fluoride on the yield of field-grown wheat, *Environ. Pollut*, 24a, 39, 1981.
513. Macuch P., Hluchan P., Mayer J., Abel E., Air pollution by fluoride compounds near an aluminium factory, *Fluoride Q. Rep*, 2, 28, 1969.
514. Макаров В. А., Вынос микроэлементов с урожаем сельскохозяйственных культур. — Записки Ленинградск. с.-х. ин-та, вып. 23, 1971, с. 160.
515. Malaiskaite B. S., Radisauskas J. G., Nickel supplies to bulls in the Lithuanian SSR, in: *Proc. Nickel Symp*, Anke M., Schneider H. J., Bruckner Chr., Eds, Friedrich-Schiller University, Jena, E. German, 1980, 253.
516. Мальгин М. А., Иод в почвах Алтая. — Почвоведение, № 8, 1980, с. 74.
517. Maliszewska W., Influence de certains oligo-elements sur l'activite de quel-ques processus microbiologiques du sol, *Rev. Ecol. Biol. Sol*, 9, 505, 1972.
518. Maliszewska W., Wierzbicka H., The influence of lead, zinc, and copper on the development and activity of microorganisms in soils, in: *Proc. Effects of Trace Element Pollutants on Agric. Environ. Quality*, Volume I; Kabata-Pendias A., Ed, IUNG, Pulawy, Poland, 1978, 135.
519. Malone G., Koeppel D. E., Miller R. J., Localization of lead accumulated by corn plants, *Plant Physiol*, 53, 388, 1974.
520. Manecki A., Klapysa Z., Schejbal-Chwastek AL, Skowronski A., Tarkowski J., Tokarz AL, The effect of industrial pollutants of the atmosphere on the geochemistry of natural environment of the Niepolomice forest, *PAN Miner Trans*, 71, 7, 1981.
521. Marjanen H., On the relationship between the contents of trace elements in soils and plants and the cancer incidence in Finland, in: *Geochemical Aspects in Present and Future Research*, Lag Ed., Universitetsforlaget, Oslo, 1980, 149.
522. Martell E. A., Tobacco dadioactivity and cancer in smokers, *Am Sci* 7/8 404, 1975.
523. Martin H., Ed, *Pesticide Manual*, British Crop Protection Council 1968 464.
524. 510a. Martin J. P., Side effects of organic chemicals, in: *Organic Chemicals in the Soil Environment*, Goring, C. L, Hamaker J. W., Eds. Marcel Dekker, New York, 1972, 733.
525. Marutian S. A., Activity of micro- and macroelements in vine shoots during nongrowing season, paper presented at 3rd Coll. Le Controle de l'Alimen-tation des Plantes Cultivees, Budapest, September 4, 1972, 763.
526. Maszner P., The influence of industrial dusts and gases on soils of Lubon region, *Rocz. Glebozn.*, 30, 199, 1979.
527. Mathews H., Thornton L, Agricultural implication of Zn and Cd contaminated land at Shipham, Somerset, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 14, Hemphill D. D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1980, 478.
528. Mathur S. P., Hamilton H. A., Preston C. M., The influence of variation in copper content of an organic soil on the mineral nutrition of oats grown in situ, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 10, 1399, 1979.
529. Mathur S. P., Macdougall J. I., McGrath M., Levels of activities of some carbohydrates, proteases, lipase and phosphatase in organic soils of differing copper content, *Soil Sci.*, 129, 376, 1980.
530. Matsumoto H., Syo S., Takahashi E., Translocation and some forms of germanium in rice plants, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 21, 273, 1975.
531. McBride M. B., Retention of Cu²⁺, Ca²⁺, Mg²⁺ and Mn²⁺ by amorphous alumina, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 42, 27, 1978.

532. McBride M. B., Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil, in: *Copper in Soils and Plants*, Loeragan J. F., Robson A. D., Graham R. D., Eds., Academic Press, New York, 1981, 25.
533. McBride M. B., Blasiak J. J., Zinc and copper solubility as a function of pH in an acid soil, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 43, 866, 1979.
534. McKeague J. A., Kloosterman B., Mercury in horizons of some profiles in Canada, *Can. J. Soil Sci.*, 54, 503, 1974.
535. McKeague J. A., Wotynetz M. S., Background levels of minor elements in some Canadian soils, *Geoderma*, 24, 299, 1980.
536. McKenzie R. M., Trace elements in some South Australian terra rossa and rendzina soils, *Aust. J. Agric. Res.*, 10, 52, 1959.
537. McKenzie R. M., The mineralogy and chemistry of soil cobalt, in: *Trace Elements in Soil-Plant-Animal systems*, Nicholas D. J. D., Egan A. R., Eds., Academic Press, New York, 1975, 83.
538. McKenzie R. M., Manganese oxides and hydroxides, in: *Minerals in Soil Environment*, Dixon J. B., Weed S. B., Eds., Soil Science Society of America, Madison, Wis., 1977, 181.
539. 524a. McKenzie R. M., The effect of two manganese dioxides on the uptake of lead, cobalt, nickel, copper and zinc by subterranean clover *Austr. J. Soil Res.*, 16, 209, 1978.
540. McKenzie R. M., The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron, *Aust. J. Soil Res.*, 18, 61, 1980a.
541. McKenzie R. M., The manganese oxides in soils, in: *Geology and Geochemistry of Manganese*, Varentsov I. M., Grasselly G., Eds., Akademiai Kiado, Budapest, 1980b, 259.
542. McLaren R. G., Crawford D. V., Studies on soil copper, *J. Soil Sci.*, I 24, 172; II, 24, 443; III, 25, 111, 1973.
543. McLean E. D., Chemistry of soil aluminum, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 7, 619, 1976.
544. Megumi K., Mamuro T., Concentration of uranium series nuclides in soil particles in relation to their size. *J. Geophys. Res.*, 82, 353, 1977.
545. Mekarū T., Uehara G., Anion adsorption in ferruginous tropical soils, *Soil Sci. Soc. Am. Proc.*, 36, 296, 1972.
546. Mengel K., Kirkby E. A., *Principles of Plant Nutrition*, International Potash, Institute, Worblaufen-Bern, 1978, 593.
547. Menzies J. D., Chaney R. L., Waste characteristics, in: *Factors Involved in Land Application of Agricultural and Municipal Wastes*, National Program Staff, U.S. Department of Agriculture, Beltsville, Md., 1974, 18.
548. Merry R. #., Tiller K. G., The contamination of pasture by a lead smelter in semi-arid environment, *Austr. J. Exp. Agric. Anim. Husb.*, 18, 89, 1978.
549. Mertz W., Chromium occurrence and function in biological systems, *Physiol. Rev.*, 49, 163, 1969.
550. Mertz W., Angino E. E., Cannon H. L., Hambidge K. M., Voors A. W., Chromium, in: *Geochemistry and the Environment*, Vol. 1, Mertz W., Ed, N.A.S., Washington, D.C, 1974, 29.
551. Metson A. J., Gibson E. J., Hunt J. L., Sanders W. M. H., Seasonal variations in chemical composition of pasture, *N.Z. J. Agric. Res.*, 22, 309, 1979.
552. Мицкевич Б. Ф., Сущик Ю. Я., Ермоленко В. И., Бабак К. А., Корниенко Т. Г., Бериллий в зоне гипергенеза. — Киев: Наукова Думка, 1977, 167 с.
553. Miesch A. T., Huffman C, Abundance and distribution of lead, zinc, cadmium, and arsenic in soils, in Helena Valley, Montana, Area Environmental Pollution Study, Environmental Protection Agency, Research Triangle Park, N.C, 1972, 65.
554. Miller G. W., Yu M. H., Psenak M., Presence of fluoro-organic compounds in higher plants, *Fluoride*, 6, 203, 1973.
555. Mills J. G., Zwarich M. A., Heavy. metal content of agricultural soils in Maniboba, *Can. J. Soil Sci.*, 55, 295, 1975.
556. Mirchev S, Zinc and copper compounding forms in chernozems and forest soils, *Pochvozn. Agrokhim.*, 13, 84, 1978.

557. Mishra D., Kar AL, Nickel in plant growth and metabolism, *Bot. Rev.*, 40, 395, 1974.
558. Mitchell R. L, Trace elements in some constituent species of moorland grazing, *J. Br. Grass. Soc.*, 9, 301, 1954.
559. Mitchell R. L., Cobalt in soil and its uptake by plants, paper presented at 9th Simposio Int. di Agrochimica, Punta Ala, Argentina, October 2, 1972, 521.
560. Mitev Kh., Gyurov G, Manganese in Bulgarian pseudopodsols, *Nauchni Tr.*, 22, 63, 1973.
561. Miyake Y, Takahashi E., Silicon deficiency of tomato plant *Soil Sci. Plant Nutr.*, 24, 175, 1978.
562. Montford M. A., Shank K. E., Hendricks C, Oakes T. W., Elemental concentrations in food products, in: *Trace Subst. in Environ. Health*, Vol. 14, Hemphill D. D., Ed, University of Missouri, Columbia, Mo, 1980, 155.
563. Moore D. P., Mechanisms of micronutrient uptake by plants, in: *Micronutrients in Agriculture*, Mortvedt J. J., Giordano P. AL, Lindsay W. L, Eds, Soil Science Society of America, Madison, Wis, 1972, 17.
564. Moore H. E., Martell E. A., Poet S. E., Sources of polonium-210 in atmosphere, *Environ. Sci. Technol.*, 10, 586, 1976.
565. Moore H. E., Poet S. E., Background levels of Ra-226 in the lower troposphere, *Atmos. Environ.*, 10, 381, 1976.
566. More E., Coppnet AL, Teneurs en selenium des plantes fourrageres influence de la fertilisation et des apports de selenite, *Ann. Agron.*, 31, 297, 1980.
567. Morris D. F. C, Short E. L, Minerals of rhenium *Mineral Mag* 35 871 1966.
568. Morrison R. S., Brooks R. R., Reeves R. D., Nickel uptake by Alyssum species, *Plant Sci. Lett.*, 17, 451, 1980.
569. Mortvedt J. J., Soil reactions of Cd contaminants in P fertilizers *Agron Abstr*, Dec. 3, 1978.
570. Moxon A. L., Olson O. E., Selenium in agriculture, in: *Selenium Van Nost-rand*, New York, 1974, 675.
571. Murphy L. S., Walsh L. AL, Correction of micronutrient deficiencies with feitiizers, in: *Micronutrients in Agriculture*, Mortvedt J. J., Giordano P. AL, Lindsay W. L., Eds., Soil Science Society of America, Madison, Wis., 1972, 347.
572. Murray F., Effects of fluorides on plant communities around an aluminium smelter, *Environ. Pollut.*, 24, 45, 1981.
573. 557a. Nalovic L., Pinta M., Recherches sur les elements traces dans les sols tropicaux; etude de quelques sols de Madagascar, *Geoderma*, 3, 117, 1970.
574. Naidenov M., Travesi A., Nondestructive neutron activation analysis of Bulgarian soils, *Soil Sci.*, 124, 152, 1977.
575. Nakos G., Lead pollution. Fate of lead in the soil and its effects on *Pinus halepensis*, *Plant Soil*, 53, 427, 1979.
576. Nambiar K. K. M., Motiramani D. P., Tissue Fe/Zn ratio as a diagnostic tool for prediction of Zn deficiency in crop plants, *Plant Soil*, 60, 357, 1981.
577. Nasseem M. G., Roszyk E., Studies on copper and zinc forms in some Polish and Egyptian soils, *Pol. J. Soil Sci.*, 10, 25, 1977.
578. Neuberg J., Zeleny F., Zavadilovd L., Investigation on manganese content in the chief plants of crop rotation, *Rostl. Vyroba*, 24, 347, 1978a.
579. Neuberg J., Zeleny F., Hovorkova-Zavadilova L., Hrozinkova A., Molybdenum content of main crops of the field crop rotation, *Rostl. Vyroba*, 24, 567, 1978b.
580. Nicholas D. J. D., The functions of trace elements in: *Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems*, Nicholas D. J. D., Egan A. R., Eds., Academic Press, New York, 1975, 181. 565.
581. Nicolls K. D., Honeysett J. L., The cobalt status of Tasmanian soils, *Austr. J. Agric. Res.*, 13, 368, 1964.
582. Nielsen F. #., Reno H. T., Tiffin L. O., Welch R. Af., Nickel, in: *Geochemistry and the Environment*, Vol. 2, Nielsen F. #., Ed., N.A.S., Washington, DC, 1977, 40.
583. Ниязова Г. А., Летунова С. В., Накопление микроэлементов почвенной микрофлорой в условиях Сумсарской свинцово-цинковой биогеохимической провинции Киргизии. — *Экология*, № 5, 1981, с. 89.

584. Nommik H., Fluorine in Swedish Agricultural Products, Soil and Drinking Water, Esselte Aktiebolag, Stockholm, 1953, 121.
585. Nordberg G. F., Health hazards of environmental cadmium pollution, *Ambio*, 3, 55, 1974.
586. Norrish The geochemistry and mineralogy of trace elements, in: Trace Elements in Soil-Plant-Animal Systems, Nicholas D. J. D., Egan A. R., Eds., Academic Press, New York, 1975, 55.
587. Norvell W. A., Equilibria of metal chelates in soil solution, in: Micronutrients in Agriculture, Mortvedt J. J., Giordano P. M., Lindsay W. L., Eds., Soil Science Society of America, Madison, Wis., 1972, 115.
588. Nowosielski O., The use of simplified *Aspergillus niger* method for chemical analysis of agricultural materials, *Rocz. Nauk Roln.*, 87a, 201, 1963.
589. Nwankwo J. N., Hinder C. G., Cadmium, lead and zinc concentrations in soils and food grown near a zinc and lead smelter in Zambia, *Bull Environ Contam. Toxicol.*, 22, 265, 1979.
590. Oakes T. W., Shank K. E., Easterly C. E., Quintana L. R. Concentrations of radionuclides and selected stable elements in fruits and vegetables, in: Trace Subst. Environ. Health, Vol. II, Hemphill D. >, Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1977, 123.
591. Обухов А. И., Содержание и распределение микроэлементов в почвах сухой тропической зоны Бирмы. — Почвоведение, № 2, 1967, с. 93.
592. Oelschlager W., Zusammensetzung staubformiger Kraftfahrzeug-Emissionen, Sonderdruck Staub Reinhalt. Luft., 6, 3, 1972.
593. 576a. Oelschlager W., Die Problematik bei der Probeentnahme von Futtermitteln in und ausserhalb von Emissionsgebieten, Sonderdruck Landwirtsch. Forsch , 26, 89, 1973.
594. Oelschlager W., Ober die Kontamination von Futtermitteln und Nahrungs-mitteln mit Cadmium, Landwirtsch. Forsch., 27, 247, 1974.
595. Oelschlager W., Menke K. П., Ober Selengehalte pflanzlicher, tierischer und anderer Stoffe, Sonderdruck Z. Ernaehrungswiss., 9, 208, 216, 1969.
596. Oelschlager W., Wdhlbier W., Menke K. W., Ober Fluor-Gehalte pflanzlicher tierischer und anderer Stoffe aus Gebieten ohne und mit Fluoremissionen, Landwirtsch. Forsch, 20, 199, 1968.
597. Оголева В. П., Чердакова Л. Я, Никель в почвах Волгоградской области. — Агрoхимия, № 9, 1980, с. 105.
598. Olsen S. R., Micronutrient interactions, in: Micronutrients in Agriculture, Mortvedt J. J., Giordano P. AL, Lindsay W. L., Eds, Soil Science Society of America, Madison, Wis, 1972, 243.
599. Olson K. W., Skogerboe R. K., Identification of soil, lead compounds from automotive sources, *Environ. Sci. Technol*, 9, 277, 1975.
600. Omueti J. A. I., Jones R. L., Fluoride adsorption by Illinois soils, *J. Soil Sci*, 28, 564, 1977.
601. Omueti J. A. I., Jones R. L., Fluorine distribution with depth in relation to profile development in Illinois, *Soil Sci. Soc. Am. J*, 44, 247, 1980.
602. Ormrod D. P., Pollution in Horticulture, Elsevier, Amsterdam, 1978, 280.
603. Орлова Э. Д., Влияние микроудобрений на поступление микроэлементов в листья, зерно и солому яровой пшеницы. — В кн.: Микроэлементы в почвах, растительности и водах южной части Западной Сибири. — Новосибирск: Наука, 1971, с. 98.
604. Ovcharenko F. D., Gordienko S. A., Glushchenko T. F., Gavrish I. N., Methods and results of the complex formation of humic acids from peat, in: Trans. 6th Int. Symp. Humus Planta, Praha, 1975, 137.
605. Озолиня Г. Р., Кюньке Л. AL, Содержание малоизученных элементов в органах растений льна, ячменя и салата. — В кн.: Физиолого-биохимические исследования растений. — Рига: Зинанте, 1978, с. 111.
606. Озолиня Г. Р., Заринь В. Э., Накопление меди, молибдена, кобальта и никеля семенами фасоли. — В кн.: Микроэлементы и комплексное минеральное питание растений. — Рига: Зинанте, 1975, с. 117.
607. Paasikallio Л, The mineral element contents of timothy (*Phleum pratense* L.) in Finland, *Acta Agric. Scand. Suppl*, 20, 40, 1978.

608. Paasikallio A., The effect of soil pH and Fe on the availability of Se-75 in sphagnum peat soil, *Ann. Agric. Fenn.*, 20, 15, 1981.
609. Padzik A., Wlodek S., Beryllium contamination in the rural and industrial areas in Poland, *Rocz. Panstw. Zakl. Hig.*, 30, 397, 1979.
610. Page A. L., Fate and Effects of Trace Elements in Sewage Sludge when Applied to Agricultural Land, U.S. Environmental Protection Agency Report Cincinnati, Ohio, 1974, 97.
611. Page A. L., Ganje T. J., Joshi M. S., Lead quantities in plants, soil and air near some major highways in Southern California, *Hilgardia*, 41, 1, 1971.
612. Page N. J., Carlson R. R., Review of platinum-group metal chemistry and the major occurrences in the world, U.S. Geol. Surv. Open-File Rep 80—90, 21, 1980.
613. Pahl E., Voiglander G, Kirchgessner AL, Untersuchungen fiber Spurenelementgehalt des Weidefutters einer mehrfach genutzten Weidelgrass — Weis-sklee weide wahrent zweier Vegetationsperioden, *Z Acker Pflanzenbau* 131 70, 1970.
614. Pais /, Feher AL, Farkas E., Szabo Z., Cornides /, Titanium as a new trace element, *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, 8, 407, 1977.
615. Palsson P. A., Georgsson G, Petruson G, Fluorosis in farm animals in Iceland related to volcanic eruptions, in: *Geomedical Aspects in Present and Future Research*, Lag /., Ed, Universitetsforlaget, Oslo, 1980, 123.
616. Панов Е. Я, Поведение элементов-примесей при обработке микроклина раствором органических кислот. — *Геохимия*, № ю, 1980, с. 1568.
617. Parker R. D. R., Sharma R. P., Miller G. W., Vanadium in plants, soil and water in the Rocky Mountain region and its relationship to industrial operations, in: *Trace Subst. Environ. Health. Vol. 12*, Hemphill D. D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1978, 340.
618. Pauli W. F., Heavy metal humates and their behavior against hydrogen sulfide, *Soil Sci*, 119, 98, 1975.
619. Павлоцкая Ф. Я, Роль органического вещества почв в миграции в них радиоактивных продуктов глобальных выпадений. — В кн.: *Очерки современной геохимии и аналитической химии*. — М.: Наука, 1972, с. 252.
620. Павлоцкая Ф. Я, Миграция радиоактивных продуктов глобальных выпадений в почвах. — М.: Атомиздат, 1974, 215 с.
621. Павлоцкая Ф. Я., Горяченкова Т. А., Блохина М. Я, О поведении ⁹⁰Sr в системе гумат аммоний — стабильный стронций — железо(III). — *Почвоведение*, № 11, 1976, с. 33.
622. Pawlak L, Trace Element Pollution of Soils and Plants in the Vicinity of the Oil Refinery Plant near Plock, Doctoral thesis, Agricultural University, Warsaw, 1980, 165.
623. 605a. Peneva N., Effect of organic matter on zinc retention and liability in the soil, *Pochvozn. Agrokhim*, 11, 14, 1976.
624. Perkins D. F., Millar R. O., Neep P. E., Accumulation of airborne fluoride by lichens in the vicinity of an aluminium reduction plant, *Environ. Pollut*, 21, 155, 1980.
625. Perrott K. W., Smith B. F. L., Inkson R. H. E., The reaction of fluoride with soils and soil minerals, *J. Soil Sci*, 27, 58, 1976.
626. Pesek F., Kolsky V., Studies on trace contaminants of edible parts of crops, *Rostl. Vyroba*, 13, 445, 1967.
627. Peterson P. J., Unusual accumulations of elements by plants and animals, *Sci. Prog*, 59, 505, 1971.
628. Peterson P. J., Burton M. A. S., Gregson M, Nye S. M, Porter E. K., Tin in plants and surface waters in Malayasian ecosystems, in: *Trace Subst. Environ. Health, Vol. 10*, Hemphill D. D., Ed, University of Missouri, Columbia, Mo, 1976, 123.
629. Petrov I. /, Tsaleu D. L, Atomic absorption methods for determination of soil arsenic based on arsine generation, *Pochvozn. Agrokhim*, 14, 20, 1979.
630. Petrov I. /, Tsalev D. L., Lyotchev I. S, Investigation on arsenic and cadmium content in soils, *Higiena Zdravyeopazv*, 22, 574, 1979.
631. Петрунина Н. С, Геохимическая экология растений в провинциях с избыточным содержанием микроэлементов (Ni, Co, Si, Mo, Pb, Zn). — В кн.: *Труды биогеохим.*

- лаборатории АН СССР, т. 13. — М.: Наука, 1974, с. 57.
632. Пейве Л. В., О биохимической роли микроэлементов в фиксации молекулярного азота. — В кн.: Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине.—М.: Наука, 1974, с. 3.
 633. Pike J. A., Golden M. L., Freedman J., Zinc toxicity in corn as a result of a geochemical anomaly, *Plant Soil*, 50, 151, 1978.
 634. Pilegaard K., Heavy metal uptake from soil in four seed plants, *Bot. Tidsskr*, 73, 167, 1978.
 635. Pinta M., Ollat C, Researches physiochimiques des elements traces dans les sols tropicaux, *Etude de quelques sols du Dahomey*, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 25, 14, 1961.
 636. Piotrowska M., The mobility of heavy metals in soils contaminated with the copper smelter dusts, and metal uptake by orchard grass, *Materiały IUNG*, 159-R, Pulawy, Poland, 1981, 88.
 637. 618a. Piotrowska M., Occurrence of selenium in arable soils of Poland, *Rocz. Glebozn.* (в печати).
 638. Piotrowska M., Wiacek K., Fluorine content in some Polish soils, *Rocz. . Nauk Roln*, 101a, 93, 1975.
 639. Plotrowska AL, Wiacek K-, Effect of the long-term phosphorus fertilization on the content of some minor elements in soils and plants, *Rocz. Nauk Roln.*, 103a, 7, 1978.
 640. Покатиллов Ю. Г., Содержание иода в почвах Баргузинской котловины Бурятской АССР. — *Агрохимия*, № 8, 1979, с. 96.
 641. Ponnampereuma F. N., Screening rice for tolerance to mineral stress, paper presented at Workshop on Plant Adaptation to Mineral Stress in Problem Soils Wright M. J., Ed, Cornell University, Ithaca, N.Y, 1976, 341.
 642. Popovic Z., Pantovic AL, Jakovtjevic AL, The content of micronutrients in alfalfa fertilized with monoammonium phosphate, *Agrokimiya*, 11—12, 497, 1981.
 643. Porter E. K., Peterson P. J., Arsenic accumulation by plants on mine waste, United Kingdom, *Sci. Total Environ*, 4, 365, 1975.
 644. Powley F., Denmark's heavy report on cadmium, *Ambio*, 10, 190, 1981.
 645. Prather R J Sulfuric acid as an amendment for reclaiming soils high in boron, *Soil Sci. Soc. Am. J*, 41, 1098, 1977.
 646. Preer J. R., Rosen W. G, Lead and cadmium content of urban garden vegetables, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 11, Hemphill D. D., Ed, University of Missouri, Columbia, Mo, 1977, 399.
 647. Preer J. R., Sekhon H. S, Weeks L, Stephens B. R., Heavy metals in garden soil and vegetables in Washington, DC, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol 14, Hemphill D. D. Ed, University of Missouri, Columbia, Mo, 1980, 516.
 648. Presant E. W., Geochemistry of iron, manganese, lead, copper, zinc, antimony, silver, tin and cadmium in the soils of the Bathurst area, New Bran-swick, *Geol. Surv. Can. Bull*, 174, 1, 1971.
 649. Price C. A., Clark H. E., Funkhouser E. A., Functions of micronutrients in plants, in: *Micronutrients in Agriculture*, Mortvedt J. J., Giordano P. AL, Lindsay W. L, Eds, Soil Science Society of America, Madison, Wis, 1972, 231.
 650. Приходько Н. Н., Ванадий, хром, никель и свинец в почвах Притиссен-ской низменности и предгорий Закарпатья. — *Агрохимия*, № 4, 1977, с. 95.
 651. Prince N. B., Calvert S. E., The geochemistry of iodine in oxidised and reduced recent marine sediments, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 37, 2149, 1973.
 652. Pulford I. D., Controls on the solubility of trace metals in soils, paper presented at 9th Int. Coll. Plant Nutrition, Coventry, August 22, 1982, 486.
 653. Purves D., The contamination of soil and food crops by toxic elements normally found in municipal wastewaters and their consequences for human health, in: *Wastewater Renovation and Reuse*, D'Itri F. M Ed Marcel Dekker, New York, 1977, 257.
 654. Quincke J. P., La pollution mercurielle de diverses especes de champignons, *Rev. Suisse Agric*, 8, 143, 1976.
 655. Quincke J. P., L'Agaricus bitorquis, un champignon accumulateur de mer-cure, de selenium et

678. Roberts R. D., Johnson Af. S., Firth J. N. Af, Predator-prey relationship in the food-chain transfer in heavy metals, in: Trace Subst. Environ. Health, Vol. 12, Hemphill D. D., Ed, University of Missouri, Columbia Mo, 1979, 104.
679. Robson A. D., Reuter D. J., Diagnosis of copper deficiency and toxicity, in: Copper in Soils and Plants, Loneragan J. F., Robson A. D., Graham R. D., Eds, Academic Press, New York, 1981, 287.
680. Rolfe G. L., Bazzaz F. A., Effect of lead contamination on transpiration and photosynthesis of Loblolly Pine and Autumn Olive, Forest Sci, 21, 33, 1975.
681. Romney E. Af, Wallace A., Alexander G. V., Responses of bush bean and barley to tin applied to soil and to solution culture, Plant Soil, 42, 585, 1975.
682. Roques A., Kerjean AL, Auclair D., Effects de la pollution atmospherique par le fluor et le dioxyde de soufre sur l'appareil reproducteur femelle de Pinus silvestris en foret de Roumare, Environ. Pollut, 21, 191, 1980.
683. Росляков Н. А., Геохимия золота в зоне гипергенеза. — Новосибирск: Наука, 1981, 237 с.
684. Roszyk E., Contents of vanadium, chromium, manganese, cobalt, nickel, and copper in Lower Silesian soils derived from loamy silts and silts, Rocz. Glebozn, 19, 223, 1968.
685. Roucoux P., Dabin P., The effect of cadmium on the nitrogen fixation, paper presented at Semin. Carbohydrate and Protein Synthesis, Giessen, September 7, 1977, 215.
686. Ruebenbauer T., Sloczyk K., The content and distribution of some microelements in wheat, diploid and tetraploid rye as well as wheat-rye, Acta Agrar, Silvestria, 12, 75, 1972.
687. Riihling A., Tyler G, An ecological approach to the lead problem, Bot. Not, 121, 321, 1968.
688. Riihling A., Tyler G, Ecology of heavy metals: regional and historical study, Bot. Not, 122, 248, 1969.
689. Russel S, Swiecicki C, Fluorine effects on biological activity of black earth and pseudopodsolic soil, Rocz. Nauk Roln, 103a, 47, 1978.
690. Ruzkowska AL, Ed, Dynamics and balance of mineral nutrients in a lysi-metric experiment, Rocz. Nauk Roln, 173d, 1, 1979.
691. Ruzkowska AL, Lyszcz S., Sykut S., The activity of catechol oxidase in sunflower leaves as indicator of copper supply in plants, Pol. J. Soil Sci, 8, 67, 1975.
692. Ryan J., Miyamoto S., Stroehlein J. L, Solubility of manganese, iron, and zinc as affected by application of sulfuric acid to calcareous soils, Plant Soil, 40, 421, 1974.
693. Ryan J., Miyamoto S., Stroehlein J. L, Relation of solute and sorbed boron to the boron hazard in irrigation water, Plant Soil, 47, 253, 1977.
694. Saeed AL, Fox R. L, Influence of phosphate fertilization on Zn adsorption by tropical soils, Soil Sci. Soc. Am. J, 43, 683, 1979.
695. Сальников В. Г., Павлоцкая Ф. И., Моисеев И. Т., О связи ^{90}Sr с компонентами органического вещества почв при внесении извести и торфа и их роль в накоплении радиоизотопа растениями. — Почвоведение, № 5, 1976, с. 87.
696. Sanders J. R., Bloomfield C, The influence of pH, ionic strength and reac-tant concentrations on copper complexing by humified organic matter. J. Soil Sci, 31, 53. 1980.
697. Sandmann G, Boger O., Copper-mediated lipid peroxidation process in pho-tosynthetic membranes, Plant Physiol, 66, 797, 1980.
698. Sankla N., Sankla D., Effects of germanium on growth of higher plants, Naturwissenschaften, 54, 621, 1967.
699. Санько П. AL, Аношко В. С, Цинк в луговых почвах и травах Белоруссии. — Агрохимия, № 7, 1975, с. 109.
700. Sapek A., The role of the humus substances in podzol soil development, Stud. Soc. Sci. Torun, 7, 1, 1971.
701. Sapek B., Copper behaviour in reclaimed peat soil of grassland, Rocz Nauk Roln, 80f, 13. and 65, 1980.
702. Sapek B., Okruszko #., Copper content of hay and organic soils of northeastern Poland, Z. Probl. Post. Nauk Roln, 179, 225, 1976.
703. Sapek A., Sapek B., Nickel content in the grassland vegetation, in: Proc. Nickel Symp, Anke

- M., Schneider H. J., Bruckner Chr., Eds, Friedrich-Schiller University, Jena, E. Germany, 1980, 215.
704. Sapek A., Sklodowski P., Concentration of Mn, Cu, Pb, Ni, and Co in rend-zinas of Poland, *Rocz. Glebozn*, 27, 137, 1976.
705. Sarosiek J., Klys B. Studies on tin content of plants and soils from Sude-tian, *Acta, Soc. Bot. Pol.*, 31, 737, 1962.
706. Savic B., The dynamics of molybdenum in some soils of native grass laud in Bosnia, *Rad. Poljopr. Fak. Univ. Sarajevo*, 13, 69, 1964.
707. Scharpenseel H. W., Pietig F., Kruse E., Urankonzentration in Boden und ihre mogliche Nutzung als Prospektionshilfe, *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd*, 2, 131, 1975.
708. 688a. Scheffer K., Stack W., Vardakis F., Ober die Verteilung der Schwermetallen Eisen. Mangan, Kupfer und Zink in Sommergesternpflanzen, *Landwirtsch. Forsch.*, 1, 156, 1978; 2, 326, 1979.
709. Schlichting E., Elgala A. Af, Schwermetallverteilung und Tongehalte in Boden, *Z. Pflanzenernaehr. Bodenkd*, 6, 563, 1975.
710. Schnitzer Af, Kerndorff #, Reactions of fulvic acid with metal ions, *Water Air Soil Pollut*, 15, 97, 1981.
711. Schnitzer Af, Khan S. U., *Humic Substances in the Environment*, Marcel Dekker, New York, 1972, 327.
712. Schnitzer Af, Khan S. U., *Soil Organic Matter*, Elsevier, Amsterdam, 1978, 319.
713. Schnug E., Finck A., Trace element mobilization by acidifying fertilizers, paper presented at 9th Int. Coll. Plant Nutrition, Coventry, August 22, 1982, 582.
714. Schdnborn W., Hartmann #, Enterung von Schwermetallen aus Klarschlam-men durch bakterielle Laugung, *Gwf. Wasser-Abwasser*, 120, 329, 1979.
715. Schroeder H. A., Balassa J. J., Abnormal trace metals in man: germanium, *J. Chron. Dis.*, 20, 211, 1967.
716. Schroeder H. A., Balassa J. J., Tipton I. H., Abnormal trace metals in man: chromium, *J. Chron. Dis*, 15, 941, 1962.
717. Schroeder H. A., Buckman J., Balassa J. J., Abnormal trace elements in man: tellurium, *J. Chron. Dis*, 20, 147, 1967.
718. Schulz R. K., Babcock K. L., On the availability of carrier-free Ru-106 from soils, *Soil Sci*, 117, 171, 1974.
719. Schwertmann U., Taylor R. Af, Iron oxides, in: *Minerals in Soil Environments*, Dixon J. B., Weed S. B., Eds, Soil Science Society of America, Madison, Wis, 1977, 145.
720. Селезнев Ю. Af, Тюрюканов А. Н., О некоторых факторах изменения форм соединений иода в почвах. — *Биол. науки*, № 6, 1971, с. 128.
721. Senesi A/, Polemio Af, Trace element addition to soil by application of NPK fertilizers, *Fert. Res*, 2, 289, 1981.
722. Severne B. C, Nickel accumulation by *Hybanthus floribundus*, *Nature (London)*, 248, 807, 1974.
723. Shacklette H. T., Mercury content of plants, *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap*, 713, 35, 1970.
724. Shacklette H. T., Cadmium in plants, *U.S. Geol. Surv. Bull*, 1314g, 28, 1972.
725. Shacklette H. T., Elements in fruits, and vegetable from areas of commercial production in the Conterminous United States, *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap*, 1178, 149, 1980.
726. 705a. Shacklette H. T., Boerngen J. G, Cahilt J. P., Rahill R. L, Lithium in surficial materials of the conterminous United Slates and partial data on cadmium, *U.S. Geol. Surv. Circ*, 673, 7, 1973.
727. Shacklette H. T., Boerngen J. G, Element concentration in soils and other surficial materials of the conterminous United States, *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap*, 1270, 1984.
728. Shacklette H. T., Boerngen J. G, Keith J. R., Selenium, fluorine, and arsenic in surficial materials of the conterminous United States, *U.S. Geol. Surv. Circ*, 692, 14, 1974.
729. Shacklette H. T., Connor J. /, Airborne chemical elements in Spanish moss, *U.S. Geol. Surv. Prof. Pap*, 574e, 46, 1973.

730. Shacklette H. T., Cuthbert M. E., Iodine content of plant groups as influenced by variation in rock and soil type, *Geol. Soc. Am. Spec. Pap.*, 90, 31, 1967.
731. Shacklette H. T., Erdman J. A., Harms T. F., Trace elements in plant foodstuffs, in: *Toxicity of Heavy Metals in the Environments*, Part I, Oeh-me F. W., Ed, Marcel Dekker, New York, 1978, 25.
732. Shacklette H. T., Lakin H. W., Hubert A. E., Curtin G. C, Absorption of gold by plants, *U.S. Geol. Surv. Bull.*, 1314b, 1970.
733. Шакури Б. Микроэлементы в северо-кавказских черноземах Ростовской области. — *Изв. АН АзССР. Сер. биол.*, № 4, 1964, с. 81.
734. Шакури Б. К., Содержание лития в почвах Нахичеванской АССР. — *Почвоведение*, № 8, 1976, с. 130.
735. Шакури Б. К., Никель, ванадий, хром и стронций в почвах Нахичеванской АССР. — *Почвоведение*, № 4, 1978, с. 49.
736. Shaw G., Concentrations of twenty-eight elements in fruiting shrubs downwind of the smelter at Flin Flon, Manitoba, *Environ. Pollut.*, A25, 197, 1981.
737. 715а. Щербаков В. П., Дворников А. Т., Закриничная Г. Л., Новые данные о содержаниях и формах ртути в донбасских углях. — *ДАН УССР, сер. Б.*, № 2, с. 126, 1970.
738. Щербина В. В., Геохимия молибдена и вольфрама в зоне окисления. — В кн.: *Геохимия молибдена и вольфрама.* — М.: Наука, 1971, с. 81.
739. Шкляев Ю. Н., Влияние некорневой подкормки кобальтом на распределение ^{60}Co и ^{14}C в растениях вики. — *Агрехимия*, № 1, 1978, с. 115.
740. Школьник М. Я., Микроэлементы в жизни растений. — Л.: Наука, 1974, 323 с.
741. Школьник М. Я., Основная концепция физиологической роли бора в растениях. — *Физиология растений*, вып. 21, 1974, с. 174.
742. Sholkovitz E. R., Copland D., The coagulation, solubility and adsorption properties of Fe, Mn, Cu, Ni, Cd, Co and humic acids in a river water, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 181, 1981.
743. Shukla U. C, Mittal S. B., Gupta R. K., Zinc adsorption in some soils as affected by exchangeable cations, *Soil Sci*, 129, 366, 1980.
744. Shukla U. C, Yadav O. P., Effect of phosphorus and zinc on nodulation and nitrogen fixation in chickpea (*Cicer arietinum* L.), in: *Abstr. 12th Int. Soil Sci. Congr.*, New Delhi, 1982, 54.
745. Shupe J. L., Sharma R. P., Fluoride distribution in a natural ecosystem and related effects on wild animals, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 10, Hemphill D. D., Ed, University of Missouri, Columbia, Mo, 1976, 137.
746. Siegel S. AL, Siegel B. Z, A note on soil and water mercury levels in Israel and the Sinai, *Water Air Soil Pollut.*, 5, 263, 1976.
747. Sievers AL L, Cannon H. L, Disease patterns of Pima Indians of the Gila River Indian Reservation of Arizona in relation to the geochemical environments, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 7, Hemphill D. D., Ed, University of Missouri, Columbia, Mo, 1973, 57.
748. Sikora L. I., Chaney R. L, Frankos N. H., Murray Ch. AL, Metal uptake by crops grown over entrenched sewage sludge *J. Agric Food Chem* 28, 1281, 1980.
749. Sillanpaa AL, *Micronutrients and the Nutrient Status of Soils: A Global Study*, Food and Agriculture Organization and United Nations, Rome, 1982, 444.
750. Simon E., Cadmium tolerance in populations of *Agrostis tenuis* and *Festuca ovina*, *Nature (London)*, 265, 328, 1977.
751. Singh AL, Other trace elements, in: *Abstr. 12th Int. Soil Sci Congr.*, Part I, New Delhi, 1982, 412.
752. Singh S., Singh B., Trace element studies on some alkali and adjoining soils of Uttar-Pradesh, *J. Indian Soc. Soil Sci.*, 14, 19, 1966.
753. Singh Af., Singh A/, Bhandari D. K., Interaction of selenium and sulfur on the growth and chemical composition of raya, *Soil Sci.*, 129, 238, 1980.
754. Singh B. R., Steinnes E., Uptake of trace elements by barley in zinc-polluted soils: lead, cadmium, mercury, selenium, arsenic, chromium and vanadium, . in barley, *Soil Sci.*, 121, 38, 1976.

755. Singh B. B., Tabatabai AT. A., Factors affecting rhodanese activity in soils, *Soil Sci.*, 125, 337, 1978.
756. Sippola J., Selenium content of soils and timothy in Finland, *Ann. Agric. Fenn.*, 18, 182, 1979.
757. Скрипниченко И. И., Золотарева Б. Н., Поступление ртути в растения при возрастающей концентрации поллютанта в питательной среде. — *Агрехимия*, № 9, 1980, с. ПО.
758. Smeltzer G. G., Langille W. Af., MacLean K. S, Effects of some trace elements on grass legume production in Nova Scotia, *Can. J. Plant Sci*, 42, 46, 1962.
759. Smeyers-Verbeke I., de Graeve Af, Francois Af, de Jaegere R., Massart D. L., Cd uptake by intact wheat plants, *Plant Cell Environ*, 1, 291, 1978.
760. Smilde K. W., Koukoulakis P., van Luit B., Crop response to phosphate and lime on acid sandy soils high in zinc, *Plant Soil*, 41, 445, 1974.
761. Smith I. C, Carson B. L, Trace Metals in the Environment, Vol. 2, Ann Arbor Scientific Publications, Ann Arbor, Mich, 1977a, 469.
762. Smith I. C, Carson B. L, Trace Metals in the Environment, Vol. 1, Ann Arbor Scientific Publications, Ann Arbor, Mich, 1977b, 394.
763. Smith I. C, Carson B. L, Trace Metals in the Environment, Vol. 3, Ann Arbor, Mich, 1978, 405.
764. Smith I. C, Carson B. L., Hoffmeister F., Trace Metals in the Environment, Vol. 5, Ann Arbor Scientific Publications, Ann Arbor, Mich, 1978a, 552.
765. Smith I. C, Carson B. L, Ferguson T. L, Trace Metals in the Environment, Vol. 4, Ann Arbor Scientific Publications, Ann Arbor, Mich, 1978b, 193.
766. - 744. Smith I. C, Carson B. L, Trace Metals in the Environment, Vol. 6, Ann Arbor Scientific Publications, Ann Arbor, Mich, 1981, 1202.
767. Sottanpour P. JV, Workman S. Af, Use of NH₄HC₃+DTPA soil test to assess availability and toxicity of selenium to alfalfa plants, *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, 11, 1147, 1980.
768. Somers E., Fungitoxicity of metal ions, *Nature (London)*, Suppl, 7, 184, 475, 1959.
769. Soon Y. K., Solubility and sorption of cadmium in soils amended with sewage sludge, *J. Soil Sci*, 32, 85, 1981.
770. Sorterberg A., The effect of some heavy metals on oats in pot experiments with three different soil types, in: *Geomedical Aspects in Present and Future Research*, Lag J., Ed, Universitetsforlaget, Oslo, 1980, 209.
771. Souty A/., Guennelon R., Rode C, Quelques observations sur l'absorption du potassium, du rubidium-86 et du cesium-137 par des plantes cultivees sur solutions nutritives, *Ann. Agron*, 26, 58, 1975.
772. Soremark R., Vanadium in some biological specimens, *J. Nutr.* 92, 183, 1967.
773. Staerk H., Suess JI, Bromine content of vegetables and its accumulation after soil fumigation with methyl bromide, using neutron activation analysis, in: *Comparative Studies of Food and Environ. Contam*, IAEA, Vienna, 1974, 417.
774. Stanchev L., Gyurav G, Mashev N., Cobalt as a trace element in Bulgarian soils, *Izv. Centr. Nauch. Inst. Pochvozn. Agrotekh «Pushkarov»* 4, 145, 1962.
775. Stark H., Suss A., Trojan K., Das Vorkommen von Brom in verschiedenen Gemiisepflanzen, *Landwirtsch. Forsch*, 24, 193, 1971.
776. Steinnes E., Regional distribution of arsenic selenium and antimony in humus layers of Norwegian soils, in: *Geomedical Aspects in Present and Future Research*, Lag J., Ed, Universitetsforlaget, Oslo 1980, 217
777. 754a. Stegnar P., Kosta I., Byrne A. R., Ravnik V., The accumulation of mercury by, and the occurrence of methyl mercury in some fungi, *Chemosphere*, 2, 57, 1973.
778. Stekar J., Pen A., Sodium, zinc and manganese contents in feed from grassland, *Agrokhemiya*, 1, 7, 1980.
779. 755a. Stenstrom T., Vahter AL, Cadmium and lead in Swedish commercial fertilizers, *Ambio*, 3, 91, 1974.
780. Степанова AL Д., Микроэлементы в органическом веществе почв. — Новосибирск: Наука, 1976, 105 с.
781. Stevenson F. J., Ardakani AL S., Organic matter reactions involving micronutrients in soils, in:

- Micronutrients in Agriculture, Mortvedt J. J., Giordano P. M., Lindsay W. L., Eds, Soil Science Society of America, Madison, Wis, 1972, 79.
782. Stevenson F. J., Fitch A., Reactions with organic matter, in: Copper in Soils and Plants, Loneragan J. F., Robson A. D., Graham R. D., Eds, Academic Press, New York, 1981, 60.
783. Stevenson F. J., Welch L. F., Migration of applied lead in a field soils, Environ. Sci. Technol, 13, 1255, 1979.
784. Степанян М. С., Содержание валового и водорастворимого иода в почвах Армянской ССР. — Агрoхимия, № 10, 1976, с. 138.
785. Street J. J., Lindsay W. L., Sabey B. R., Solubility and plant uptake of cadmium in soils amended with cadmium and sewage sludge, J. Environ. Qual, 6, 72, 1977.
786. Strzelec A., Koths J. S., Effects of Mn, Zn, and Cd on processes of ammonification and nitrification in soils, in: Proc. Conf. No. 2, Effects of Trace Element Pollution and Sulfur on Agric. Environ. Quality, Kabata-Pendias A., Ed, IUNG, Pulawy, Poland, 1980, 9.
787. Stuanes A., Adsorption of Mn²⁺, Zn²⁺, Cd²⁺, and Hg²⁺ from binary solutions by mineral material, Acta Agric. Scand, 26, 243, 1976.
788. Sunderman F. W., Chelation therapy in nickel poisoning, in: Proc. Nickel Symp, Anke M., Schneider H. J., Bruckner Chr., Eds, Friedrich-Schiller University, Jena, 1980, 359.
789. Susaki H., Ishida N., Kawashima R., Selenium concentrations in Japanese fodder, Jpn. J. Zootechnol. Sci, 51, 806, 1980. •
790. Suttie J. W., Effects of fluoride on livestock, J. Occup. Med, 19, 40, 1977.
791. Suzuki Y, Suzuki Y, Fujii A/., Mouri T., Environmental contamination around a smelter by arsenic, Shikoku Igaku Zasshi, 30, 213, 1974.
792. Szalonek I., Warteresiewicz AL, Yields of cultivated plants in the vicinity of an aluminum works, Arch. Ochr. Srodowiska, 3, 63, 1979.
793. Szentmihalyi S, Regius A., Anke M., Griln M., Groppe B., Lokay D., Pavel J., The nickel supply of ruminants in the GDR, Hungary and Czechoslovakia dependent on the origin of the basic material for the formation of soil, in: Proc. Nickel Symp, Anke M., Schneider H. J., Bruckner Chr., Eds, Friedrich-Schiller University, Jena, E. Germany, 1980, 229.
794. Takahashi T., Kushizaki M., Ogata T., Mineral composition of Japanese grassland under heavy use of fertilizers, in: Proc. Int. Sem. SEFMIA, Tokyo 1977, 118.
795. Takamatsu I., Yoshida 7, Determination of stability constants of metal-humic complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes, Soil Sci, 125, 377, 1978.
796. Takkar P. N., Micronutrients: forms, content, distribution in profile, indices of availability and soil test methods, in: Abstr, 12th Int Soil Sci Congr, Part 1, New Delhi, 1982, 361.
797. Таскаев А. И., Овченко В. Я., Алексахин Р. А., Шуктомова И. И., О формах ²²⁶Ra в горизонтах почв с его повышенной концентрацией. — Почвоведение, № 2, 1978, с. 18.
798. Tchuldziyan H., Khinov G., On the chemistry of copper pollution of certain soils, Pochvozn. Agrokhim, 11, 41, 1976.
799. Temple P. J., Bisessar S., Uptake and toxicity of nickel and other metals in crops grown on soil contaminated by a nickel refinery, paper presented at Int. Symp. Trace Element Stress in Plants, Los Angeles, November 6, 1979, 43.
800. Temple P. J., Linzon S. N., Contamination of vegetation, soil, snow and garden crops by atmospheric deposition of mercury from a chlor-alkali plant, in: Trace Subst. Environ. Health, Vol. 11, Hemphill D. D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1977, 389.
801. Temple P. J., Linzon S. N., Chal B. L., Contamination of vegetation and soil by arsenic emissions from secondary lead smelters, Environ. Pollut., 12, 311, 1977.
802. Terry N., Physiology of trace element toxicity and its relation to iron stress, paper presented at Int. Symp. Trace Element Stress in Plants, Los Angeles, November 6, 1979, 50.
803. Theng B., Scharpenseel H., The adsorption of ¹⁴C-labelled humic acid by montmorillonite, in: Proc. Int. Clay Conf., Mexico City, 1975, 649.
804. Thomas W., Monitoring organic and inorganic trace substances by epiphytic mosses — a regional pattern of air pollution, in: Trace Subst. Environ. Health, Vol. 13, Hemphill D. D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1979, 285.

805. Thomas J., Jr., Glass H. D., White W. A., Trandel R. M., Fluoride content of clay minerals and argillaceous earth materials, *Clays Clay Miner.*, 25, 278, 1977.
806. Thompson L. K., Sidhu S. S., Roberts B. A., Fluoride accumulation in soil and vegetation in the vicinity of a phosphorus plant, *Environ. Pollut.*, 18, 221, 1979.
807. Thoresby P., Thornton /., Heavy metals and arsenic in soil, pasture herbage and barley in some mineralised areas in Britain, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 13, Hemphill D. D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1979, 93.
808. Thornton /., Biogeochemical studies on molybdenum in the United Kingdom, in: *Molybdenum in the Environmental*, Chappell W. R., Peterson K. K., Eds., Marcel Dekker, New York, 1977, 341.
809. Thornton I., Plant J., Regional geochemical mapping and health in the United Kingdom, *J. Geol. Soc.*, 137, 575, 1980.
810. Thornton I., Webb J. S., Trace elements in soils and surface waters contaminated by past metalliferous mining in parts of England, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 9, Hemphill D. D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1975, 77.
811. 786a. Thornton I., Webb J. S., Aspects of geochemistry and health in the United
812. Kingdom, in: *Origin and Distribution of the Elements*, Vol. 11, Ahrens L. H., Ed., Pergamon Press, 1979, 791. ,y787. Tidball R. R., Lead in soils, in: *Lead in the Environment*, Lovering T. G., Ed., U.S. Geol. Surv. Prof. Pap., 957, 43, 1976.
813. Tiffin L. O., Translocation of micronutrients in plants, in: *Micronutrients in Agriculture*, Mortvedt J. J., Giordano P. M., Lindsay W. L., Eds., Soil Science Society of America, Madison, Wis., 1972, 199.
814. Tiffin L. O., The form and distribution of metals in plants: an overview, in: *Proc. Hanford Life Sciences Symp. U.S. Department of Energy, Symposium Series*, Washington, D.C., 1977, 315.
815. Тихомиров Ф. А., Рерих В. И., Зырин И. Г., Накопление растениями природного и внесенного кобальта и цинка. — *Агрохимия*, № 6, 1979, с. 96.
816. Тихомиров Ф. А., Санжарова Н. И., Смирнов Е. Г., Накопление ⁹⁰Sr травянистыми растениями луга и леса. — *Лесоведение*, № 3, 1976, с. 78.
817. Tiller K. G., Weathering and soil formation on the dolerite in Tasmania, with reference to several trace elements, *Aust. J. Soil Res.*, 1, 74, 1963.
818. Tiller K. G., The interactions of some heavy metal cations and silicic acid at low concentrations in the presence of clays, in: *Trans. 9th Int. Soil Sci. Congr.*, Part 2, Adelaide, 1968, 567.
819. 793a. Tiller K. G., Environmental pollution of the Port Price region, paper presented at 1st Australian Workshop on Environmental Studies, Cowes Phillip Island, October 24, 1977, 194.
820. Tiller K. G., The availability of micronutrients in paddy soils and its assessment by soil analysis including radioisotopic techniques, in: *Proc. Symp. on Paddy Soil*, Science Press, Beijing and Springer-Verlag, Berlin, 1981, 273.
821. Tiller K. G., Merry R. H., Copper pollution of agricultural soils, in: *Copper in Soils and Plants*, Loneragan J. P., Robson A. D., Graham R. D., Eds, Academic Press, New York, 1981, 119.
822. Tiller K. G., Nayyar V. Clayton P. AL, Specific and non-specific sorption of cadmium by soil clays as influenced by zinc and calcium, *Aust. J. Soil Res.*, 17, 17, 1979.
823. Tiller K. G., Suwadi B., Beckwith R. S., An approach to soil testing with special reference to the zinc requirement of rice paddy soils, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 10, 703, 1979.
824. Tinker P. B., Levels distribution and chemical forms of trace elements in food plants, *Philos. Trans. R. Soc. London*, 294b, 41, 1981.
825. Tipping E., The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 45, 191, 1981.
826. Тютина Н. А., Алесковский В. Б., Васильев П. И., Опыт биогеохимического опробования и методика определения ниобия в растениях. — *Геохимия*, № 6, 1956, с. 550.
827. Tjell J. Ch., Hovmand M. F., Metal concentrations in Danish arable soils, *Acta Agric. Scand.*, 28, 81, 1972.
828. Tjell J. Ch., Hovmand M. F., Mosbaek H., Atmospheric lead pollution of grass grown in a

- background area in Denmark, *Nature (London)*, 280, 425, 1979.
829. Tolgyesi G, Karpati I., Some regularities in the nutrient content of the meadow vegetation along the river Zala, *Agrokem. Talajtan*, 26, 63, 1977.
830. Tolgyesi G, Kozma A., Investigation on factors affecting boron uptake by grasses, *Agrokem. Talajtan*, 23, 83, 1974.
831. Treshow AL, Fluorides as air pollutions affecting plants, *Annu. Rev. Phyto-path*, 9, 21, 1971.
832. Трейман А. А., Медь и марганец в почвах, растениях и водах Салаирского края и Присалаирской равнины. — В кн.: Медь, марганец и бор в ландшафтах Барабанской низменности и Новосибирской области. — Новосибирск: Наука, 1971, с. 55.
833. Trolldenier G, Influence of plant nutrition on the microbial activity in the rhizosphere, paper presented at 16th Coll. Agric. Yield Potentials in Continental Climates, Warsaw, June 22, 1981, 127.
834. Troyer L., Olson B. H., Hill B. C, Thornton I., Matthews H., Assessment of metal availability in soil through the evaluation of bacterial metal resistance, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 14, Hemphill D. D., Ed, University of Missouri, Columbia, Mo, 1980, 129.
835. Trudinger P. A., Swaine D. J., Eds, *Biogeochemical Cycling of Mineral-Forming Elements*, Elsevier, Amsterdam, 1979, 612.
836. Turner M. A., Rust R. H., Effects of chromium on growth and mineral nutrition of soybeans, *Soil Sci. Soc. Am. Proc*, 35, 755, 1971.
837. Tyler G, Heavy metals in the terrestrial environment, in: *Proc. Nordic Symp. Biological Parameters for Measuring Global Pollution*, IBPJ Norden, 1972, 99.
838. Tyler G, Effect of Heavy Metal Pollution on Decomposition in Forest Soil SNV/PM, Lund University, Lund. Sweden, 1975, 47.
839. Tyler G., Heavy metal pollution phosphatase activity and mineralization of organic phosphorus in forest soil, *Soil Biol. Biochem.*, 8, 327, 1976a.
840. Tyler G., Influence of vanadium on soil phosphatase activity, *J. Environ. Qual.*, 5, 216, 1976b.
841. Tyler G., Leaching rates of heavy metal ions in forest soil, *Water Air Soil Pollut.*, 9, 137, 1978.
842. Tyler G., Leaching of metals from the A-horizon of a spruce forest soil, *Water Air Soil Pollut.*, 15, 353, 1981.
843. Udo E. J., Ogunwale J. A., Fagbami A. A., The profile distribution of total and extractable copper in selected Nigerian soils, *Commun. Soil Sci. Plant Anal.*, 10, 1385, 1979.
844. Ure A. M., Bacon J. R., Cobprehensive analysis of soils and rocks by spark-source mass spectrometry, *Analyst*, 103, 807, 1978.
845. Ure A. M., Bacon J. R., Berrow M. L., Watt J. J., The total trace element content of some Scottish soils by spark source mass spectrometry, *Geoderma*, 22, 1, 1979.
846. Van Dijk H., Cation binding of humic acids, *Geoderma*, 5, 53, 1971.
847. 820a. Van Goor B. J., Distribution of mineral nutrients in the plant in relation to physiological disorder, paper presented at 19th Int. Horticultural Congr., Warsaw, September 11, 1974, 217.
848. Van Goor B. J., Wlcersma D., Redistribution of potassium, calcium, magnesium and manganese in the plant, *Physiol. Plant.*, 31, 163, 1974.
849. Van Goor B. J., Wlcersma D., Chemical form of manganese and zinc in phloem exudates, *Physiol. Plant.*, 36, 213, 1976.
850. 823. Van Hook R. I., Harris W. F., Henderson G. S., Cadmium, lead, and zinc distribution and cycling in a mixed deciduous forest, *Ambio*, 6, 281, 1977.
851. Vesper S. J., Weidensaul T. C., Effects of cadmium nickel, copper, and zinc on nitrogen fixation by soybeans, *Water, Air Soil Pollut.*, 9, 413, 1978.
852. Vlasov N. A., Mikhaylova A. I., Interaction coal-humic acid fractions with some metallic cations and the effect of coal-humic fertilizers on the distribution of micronutrients in soil and plants, in: *Trans. 6th Int. Symp. Humus et Planta*, Praha, 1975, 131.
853. Власюк П. А., Современное исследование проблемы микроэлементов и перспективы их дальнейшего использования в УССР и МССР. — В кн.: Микроэлементы в окружающей среде. — Киев: Наукова Думка, 1980, с. 5.
854. Vlek P. L. G., Lindsay W. L., Thermodynamic stability and solubility of molybdenum minerals

- in salts, *J. Soil Sci. Soc. Am.*, 41, 42, 1977.
855. Vochten R. C., Geyes J. G., Pyrite and calcite in septarian concretions from the Rupelian clay at Rumst (Belgium) and their geochemical composition, *Chem. Geol.*, 14, 123, 1974.
 856. Vogt P., Jaakola A., The effect of mineral elements added to Finnish soils on the mineral contents of cereal, potato, and hay crops, *Acta Agric. Scand. Suppl.*, 20, 69, 1978.
 857. Vought R. L., Brown F. A., London W. T., Iodine in the environment, *Arch Environ. Health*, 20, 516, 1970.
 858. de Vrles M. P. C., Tiller K. G., Sewage sludges as a soil amendment, with special reference to Cd, Cu, Mn, Ni, Pb and Zn — comparison of results from experiments conducted inside and outside a glasshouse, *Environ. Pollut.*, 16, 231, 1978.
 859. Vyas B. N., Mistry K. B., Influence of clay mineral type and organic matter content on the uptake of Pu-239 and Af-241 by plants, *Plant Soil*, 59 75, 1981.
 860. Wada K-, Allophane and dimorphite, in: *Minerals in Soil Environments*, Dixon J. B., Weed S. B., Eds., Soil Science Society of America Madison, Wis , 1977, 603.
 861. Wada K., Abd-Elfattah A., Characterization of zinc adsorption sites in two mineral soils, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 24, 417, 1978.
 862. Wada K-, Kakuto Y, Selective adsorption of zinc on halloysite, *Clays Clay Miner.*, 28, 321, 1980.
 863. Wada Seirayosakol A., Kimura AL, Takai Y, The process of manganese deposition, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 24, 319, 1978.
 864. Wagner G. H., Konig R. H., Vogelpohl S., Jones M. D., Base metals and other minor elements in the manganese deposits of West-Central Arkansas, *Chem. Geol*, 27, 309, 1979.
 865. Walczyna J., Sapek A., Kuczyhska /, Content of mineral elements in more important species of grasses and other meadow plants from peat soils, *Z. Probl. Post. Nauk Roln*, 175, 49, 1975.
 866. Wallace A., Monovalent-ion carrier effects on transport of Rb-86 and Cs-137 into bush bean plants, *Plant Soil*, 32, 526, 1970.
 867. Wallace JI, Regulation of the Micronutrient Status of Plants by Chelating
 868. Agents and Other Factors, Wallace A., Ed, Los Angeles, 1971, 309. '841. Wallace A., Alexander G. V., Chaudhry F. AL, Phytotoxicity of cobalt, vanadium, titanium, silver and chromium, *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, 8, 751, 1977a.
 869. Wallace A., Romney E. AL, Some interactions of Ca, Sr and Ba in plants, *Agron. J*, 3, 245, 1971.
 870. Wallace A., Romney E. Al, Cha J. W., Nickel-iron interaction in bush beans, *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, 8, 787, 1977b.
 871. Wallace A., Romney E. Al, Cha J. W., Soufi S. AL, Chaudhry F. AL, Nickel phytotoxicity in relationship to soil pH manipulation and chelating agents, *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, 8, 757, 1977c. 844a. Wallace A., Romney E. AL, Cha J. W., Chaudhry F. AL, Lithium toxicity in plants, *Commun. Soil Sci. Plant Anal*, 8, 773, 1977d.
 872. Wallace A., Mueller R. T., Wood R. A., Arsenic phytotoxicity and interactions in bush bean plants grown in solution culture, *J. Plant Nutr* 2, 111, 1980a.
 873. Wallace A., Romney E. M., Alexander G. V., Zinc-cadmium interactions on the availability of each to bush bean plants grown in solution culture, *J. Plant Nutr*, 2, 51, 1980b.
 874. Walsh L. M., Beaton J. D., Eds, *Soil Testing and Plant Analysis*, Soil Science Society of America, Madison, Wis, 1973, 491.
 875. Warren H. V., Environmental geochemistry in Canada — a challenge, paper presented at Int. Conf. on Heavy Metals in the Environment, Toronto, October 27, 1975, 55.
 876. Farren H. V., Biogeochemical prospecting for lead, in: *The Biogeochemistry of Lead in the Environment*, Nriagu J. O, Ed, Elsevier, Amsterdam, 1978, 395.
 877. Warren H. V., Delavault R. E., Mercury content of some British soils, *Oikos*, 20, 537, 1969.
 878. Warren H. V., Delavault R. E., Barakso J., The arsenic content of Douglas Fir as a guide to some gold, silver and base metal deposits, *Can. Mining Metall Bull*, 7, 1, 1968.
 879. Warren H. V., Delavault R. E., Fletcher K., Wilks E., Variation in the copper, zinc, lead and molybdenum content of some British Columbia vegetables, in: *Trace Subst. Environ. Health*,

- Vol. 4, Hemphill D. D., Eds, University of Missouri, Columbia, Mo, 1970, 94.
880. Wasserman R. H., Romney E. Al, Skougstad M. W., Siever R., Strontium, in: *Geochemistry and the Environment*, Vol. 2, Wasserman R. H., Ed, N.A.S, Washington, D. C, 1977, 73.
881. Важенин И. Г., Большаков В. А., I Всесоюзное межведомственное совещание на тему «Методические основы картографирования загрязненности почв тяжелыми металлами и методы их определения». — *Почвоведение*, № 2, 1978, с. 151.
882. Wedepohl K. H., Ed, *Handbook of Geochemistry*, Springer-Verlag, Berlin, 1969—1974 (several volumes).
883. Weinberg E. D., Ed, *Microorganisms and Minerals*, Marcel Dekker, New York, 1977, 492.
884. Weinstein L. H., Fluoride and plant life, *J. Occup. Med*, 19, 49, 1977.
885. Welch R. Af, Vanadium uptake by plants, *Plant Physiol*, 51, 828, 1973.
886. Welch R. M., The biological significance of nickel, paper presented at Int.
887. Symp. Trace Element Stress in Plants, Los Angeles, November 6, 1979, 36. ■ 860. Welch R. M., Cary E. E., Concentration of chromium, nickel, and vanadium in plant materials, *J. Agric. Food Chem*, 23, 479, 1975.
888. Wells JI/, Total elements in top soils from igneous rocks: an extension of geochemistry, *J. Soil Sci*, 11, 409, 1960.
889. Wells JI/, Selenium in horizons of soil profiles, *N.Z. J. Sci*, 10, 142, 1967.
890. Wells JI/, Element composition of soils and plants, in: *Soils of New Zealand*, Vol. 2, New Zealand Soil Bureau, Wellington, 1968, 115.
891. Wells N.. Whitton J. S, A pedochemical survey. I. Lithium *N.Z. J. Sci*, 15, 90, 1972.
892. Wells N.. Whitton J. S, A pedochemical survey. III. Boren, *N.Z. J. Sci*, 20, 317, 1977.
893. Whitby L. M., Stokes P. Af, Hutchinson T. C, Myslik G, Ecological consequence of acidic and heavy metal discharge from the Sudbury smelters, *Can. Miner*, 14, 47, 1976.
894. White C. L., Robson A. D., Fisher H. Af, Variation in nitrogen, sulfur, selenium, cobalt, manganese, copper and zinc contents of grain from wheat and two lupin species grown in a range of Mediterranean environments, *Aust. J. Agric. Res*, 32, 47, 1981.
895. 867a. Whitehead D. C, Nutrient minerals in grass-land herbage, *Pastures Field Crops Publ*, 1, 83, 1966.
896. Whitehead D. C, The sorption of iodide by soil components, *J. Sci. Food Agric*, 25, 73, 1974.
897. Whitehead D. C, Uptake by perennial ryegrass of iodine, elemental iodine and iodate added to soil as influenced by various amendments, *J. Sci. Food Agric*, 26, 361, 1975.
898. Whitton J. S, Wells N., A pedochemical survey. II. Zinc, *N.Z. J. Sci*, 17, 351, 1974.
899. Widera S., Contamination of the soil and assimilative organs of the pine tree at various distances from the source of emission, *Arch. Ochrony Srodo-wiska*, 3, 147, 1980.
900. Wiersma D., Van Goor B. J., Chemical forms of nickel and cobalt in phloem of *Ricinus communis*, *Physiol. Plant*, 45, 440, 1979.
901. Wildung R. E., Garland T. R., The relationship of microbial processes to the fate and behavior of transuranic elements in soils and plants, in: *The Trans-uranic Elements in the Environment*, Hanson W. C., Ed, ERDA Publ. Ser. TIC-22800, NTIS, Springfield, Va, 1980, 300.
902. Wilkins C., The distribution of lead in soils and herbage of West Pembrokeshire, *Environ. Pollut*, 15, 33, 1978a.
903. Wilkins C, The distribution of Br in the soils and herbage of North-West Pembrokeshire, *J. Agric. Sci. Camb*, 90, 109, 1978b.
904. Wilkins C, The distribution of Mn, Fe, Cu, and Zn in topsoils and herbage of North-West Pembrokeshire, *J. Agric. Sci. Camb*, 92, 61, 1979'.
905. Williams S. T., McNeilly T., Wellington E. M. Я, The decomposition of gege-tation growing on metal mine waste, *Soil Biol. Biochem*, 9, 271, 1977.
906. Williams C. H., David D. J., The accumulation in soil of cadmium residues from phosphate fertilizers and their effect on the cadmium content of plants, *Soil Sci*, 121, 86, 1976.
907. Williams C. H., David D. J., The effect of superphosphate on the cadmium content of soils and plants, *Aust. J. Soil Res*, 11, 43, 1981.
908. Williams C. #., Thornton /., The effect of soil additives on the uptake of molybdenym and

- selenium from soils from different environments, *Plants Soil*, 36, 395, 1972.
909. Wilson M. J., Berrow M. L., The mineralogy and heavy metal content of some serpentinite soils, *Chem. Erde Bd.*, 37, 181, 1978.
 910. Wilson D. O., Cline J. F., Removal of plutonium-239, tungsten-185, and lead-210 from soils, *Nature (London)*, 209, 941, 1966.
 911. Wilson D. O., Reisenauer H. Af., Effects of some heavy metals on the cobalt nutrition of *Rhizobium metioloti*, *Plant Soil*, 32, 81, 1970.
 912. Woldendorp J. W., Nutrients in the rhizosphere, paper presented at 16th Coll on Agric. Yield Potentials in Continental Climates, Warsaw, June 22, 1981, 89.
 913. Wood T., Bormann F. H., Increases in foliar leaching caused by acidification of an artificial mist, *Ambio*, 4, 169, 1975.
 914. Woodhouse H. W., Walker S., The physiological basis of copper toxicity and copper toxicity and copper tolerance in higher plants, in: *Copper in Soils and Plants*, Loneragan J. F., Robson A. D., Graham R. D. Eds., Academic Press, New York, 1981, 235.
 915. Woolson E. A., Axley J. H., Kearney P. C., The chemistry and phytotoxicity of arsenic in soils, II. Effects of time and phosphorus, *Soil Sci. Soc. Am. Proa*, 37, 254, 1973.
 916. Wright T. L., Fleischer M., Geochemistry of the platinum metals, *Geol. Surv. Bull.*, 1214a, 1965.
 917. Woytowicz B., Lead effect on the accumulation of nitrates in soil, *Rocz. Glebozn.*, 31, 309, 1980.
 918. Yamada Y., Occurrence of bromine in plants and soil, *Talanta*, 15, 1135, 1968.
 919. Yamagata N., Shigematsu /., Cadmium pollution in perspective, *Bull. Inst. Public Health*, 19, 1, 1970.
 920. Yamasaki S., Yoshino A., Kishita A., The determination of sub-microgram amounts of elements in soil solution by flameless atomic absorption spectrophotometry with a heated graphite atomizer, *Soil Sci. Plant Nutr.*, 21, 63, 1975.
 921. Yeaple D. S., Mercury in Bryophytes, *Nature (London)*, 235, 229, 1972.
 922. Yen T. F., Vanadium chelates in recent and ancient elements, in: *Trace Subst. Environ. Health*, Vol. 6, Hemphill D. D., Ed., University of Missouri, Columbia, Mo., 1972, 347.
 923. Ylaranta T., Jansson H., Sippola J., Seasonal variation in micronutrient contents of wheat, *Ann. Agric. Fenn.*, 18, 218, 1979.
 924. Юдинцева Е. В., Мамонтова Л. А., Левина Е. М., Накопление радиоактивного цезия в растениях при удобрении известью, торфом и золой. — Доклады ВАСХНИЛ, № 8, 1979, с. 27.
 925. Yuita K., Shibuya M., Nozaki T., The accumulation of bromine and iodine in Japanese soils, in: *Abstr. 11th Int. Soil Sci. Congr.*, Edmonton, Alberta, 1978, 260.
 926. Zajic J. E. *Microbial Biogeochemistry*, Academic Press, New York, 1969, 345.
 927. Захаров Е. П., Захарова Г. М., О геохимической экологии и тератологии растений, произрастающих на кобальтовых и кобальто-медных месторождениях Центральной Тувы. — В кн.: Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине. — М.: Наука, 1974, с. 140.
 928. Зборищук Ю. Н., Зырин Н. Г., Медь и цинк в пахотном слое почв Европейской части СССР. — Почвоведение № 1, 1978, с. 38.
 929. Zelazny L. W., Calhoun F. G., Palygorskite (attapulgite), sepiolite, talc, pyrophyllite, and zeolites, in: *Minerals in Soil Environments*, Dixon J. B., Weed S. B., Eds., Soil Science Society of America, Madison, Wis., 1977,
 930. Zimdahl R. L., Entry and movement in vegetation of lead derived from air and soil sources, paper presented at 68th Annu. Meeting of the Air Pollution Control Association, Boston, Mass, June 15, 1975, 2. /
 931. Zimdahl R. L., Hassett J. J., Lead in soil, in: *Lead in the Environment*, Bogges W. R., Wixson B. G., Eds, Report NSF, National Science Foundation, Washington, D.C, 1977, 93.
 932. Zimdahl R. L., Koeppel D. E., Uptake by plants, in: *Lead in the Environment*, Bogges W. R., Wixson B. G., Eds, .Report NSF, National Science Foundation, Washington, D.C, 1977, 99.

933. Zmijewska W., Minczewski /., A study on the reproducibility of obtaining soil solution, *Rocz. Nauk Roln*, 95a, 239, 1969.
934. Zook E. G., Greene F. E., Morris E. R., Nutrient composition of selected wheats and wheat products, *Cereal Chem*, 47, 72, 1970.
935. Zdttl H. W., Stahr K., Hddrich F. Umsatz von Spurenelementen in der Barhalde und ihren Okosystemen, *Mitt. Dtsch. Bodenkundl. Ges*, 29, 569, 1979.
936. Zunino H., Aquilera M., Caiozzi M., Peirano P., Borie F., Martin J. P., Metal binding organic macromolecules in soil, *Soil Sci*, 128, 257, 1979.
937. Zyka V., Thallium in plants from Alsar, *Sb. Geol. Ved. Technol. Geochem*, 10, 91, 1972.
938. Зырин Н. Г., Малинина М. С., Подвижной молибден в почвах Западной Грузии и содержание молибдена в мандариновом дереве и чайном кусте. — *Агрохимия*, № 3, 1978, с. 113.
939. Зырин Н. Г., Рерих В. И., Тихомиров Ф. А., Формы соединений цинка в почвах и поступление его в растения. — *Агрохимия*, № 5, 1976, с. 124.
940. Зырин Н. Г., Зборищук Ю. Н., Бор в пахотном слое почв Европейской части СССР. — *Почвоведение*, № 5, 1975, с. 44.
941. Зырин Н. Г., Зборищук Ю. Н., Содержание иода в пахотном слое почв Европейской части СССР.— *Почвоведение*, № 9, 1975, с. 49.
942. Зырин Н. Г., Зборищук Ю. Н., Молибден в пахотном слое почв Европейской части СССР. — *Агрохимия*, № 8, 1976, с. 105.
943. Неопубликованные данные авторов.
944. Curtin G. C., King H. D., неопубликованные данные.
945. Vandeputte M., личное сообщение.
946. Дополнительная литература
947. Asami T., Fukazawa F., Beryllium contents of uncontaminated soils and sediments in Japan, *Soil Sci. Plant Nutr*, 31, 43, 1985.
948. Bartlett R. /, Soil redox behavior, in: *Soil Physical Chemistry*, Sparks D. J., Ed, CRC Press, Boca Raton FL, 1986, 179.
949. Beijer K, Jernelov A., Microbial methylation of lead, in: *Biological Effects of Organolead Compounds*, Grandjean Ph., Ed, CRC Press, Boca Raton, FL, 1984, 13.
950. Brilmmer G. W., Heavy metals species, mobility and availability in soils, in: *The Importance of Chemical Speciation in Environmental Process*, Bernhard M., Brinckman F. E., Sadler P. /, Eds, Dahlem Konferenzen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986, 169.
951. Brilmmer G, Tiller K. G, Herms U., Clayton P., Adsorption-desorption and/or precipitation-dissolution processes of zinc in soils, *Geoderma* 31, 337, 1983.
952. Burton K. W., King J. B., Morgan E., Chlorophyll as an indicator of the upper critical tissue concentration of cadmium in plants *Water Air Soil Pollut*, 27, 147, 1986.
953. Chakrabarty A. M., Microbial interaction with toxic elements in the environment, in: *The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes*, Bernhard M., Brinckman F. E., Sadler P. J., Eds, Dahlem Konferenzen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986, 513.
954. Christenshi T. #., Cadmium- soil sorption at low concentrations, *Water, Air, Soil Pollul*, 21, 105 and 115, 1984.
955. Craig P. Л Chemical species in industrial discharges and effluent, in: *The Importance lof Chemical Speciation in Environmental Processes*, Berh-hard M., Brinckman F. E., Sadler P. J., Eds., Dahlem Konferenzen, Sprin-ger-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986, 443.
956. Crecelius E. A., Bloom N. S., Cowan C. E., Jenne E. A., Speciation of Selenium and Arsenic in Natural Waters and Sediments, *Arsenic Speciation*, EPRI Project 2020-2, Battelle Pacific North Lab., Sequim, Washington, 1986,
957. Dalton D. A., Evans H. J., Hanus F. J., Stimulation by nickel of soil microbial urease activity and urease and hydrogenese activities in soybeans grown in a low-nickel soil, *Plant and Soil*, 88, 245, 1985.
958. DeCatanzaro J. B., Hutchinson T. C, Effects of nickel addition on nitrogen mineralization, nitrification, and nitrogen leaching in some boreal forest soils, *Water, Air, Soil Pollut.*, 24, 153,

- 1985.
959. Elkhatib A. E., Bennett L. O., Wright J. R., Kinetics of arsenite sorption in soils, *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 48, 758, 1984.
 960. Евпатыевский П. В., Аржанова В. С, Баланс и трансформация миграционных форм тяжелых металлов в техногеосистеме. — В кн.: Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах.—Л.: Гидрометео-издат, 1985, с. 89.
 961. Fuge R., Johnson C. C, The geochemistry of iodine — a review, *Environ., Geochem. Health*, 8, 31, 1986.
 962. Гончарук Е. И., Сидоренко Г. И., Гигиеническое нормирование химических веществ в почвах. — М.: Медицина, 1986, 320.
 963. Groppe B., Anke M., Iodine content of feedstuffs, plants and drinking water in the GDR, in: 5 Spurenelement-Symposium-Jod, Anke M., et al., Eds., Jena, 14—17 July, 1986, 19.
 964. Haidoutic C, Skarlou V., Tsouloucha F., Mercury contents of some Greek soils, *Geoderma*, 35, 251, 1985.
 965. Herms U., Brilimmer G., Einflussgrößen der Schwermetalllöslichkeit und -bindung im Boden, *Z. Pflanzenernähr, Bodenkunde*, 147, 400, 1984.
 966. Hutchinson T. C, Meema K. M., Eds., Lead, Mercury, Cadmium and Arsenic in the Environment, Wiley, Chichester, 1987, 384.
 967. Jenny E. A., (Aapp.), Chemical species in freshwater and terrestrial systems, in: The Importance of Chemical Speciation in Environmental Processes, Bernhard M., Brinckman F. E., Sadler P. Eds., Dahlem Konferenzen, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, 1986, 121.
 968. Kamel Z., Toxicity of cadmium to 2 *Streptomyces* species as affected by clay minerals, *Plant and Soils*, 93, 195, 1986.
 969. Ковда В. А., Человеческая деятельность и почвенный покров земли. — В кн.: Успехи почвоведения. — М.: Наука, 1986, с. 3.
 970. Koros E., Silicon in the biological systems, in: New Results in the Research of Hardly Known Trace Elements, Pais /., Ed., University of Horticulture, Budapest, 1985, 250.
 971. Lepp N. W., Dickson M., Accumulation and circulation of fungicide derived copper in Kenyan coffee plantation, in: Trace Substances Environmental-Health, Vol. 18, Hemphill D. £>., Ed., University of Missouri Columbia, Mo., 1984, 564.
 972. Lodenius M., Herranen M., Influence of a chlor-alkali plant on the mercury contents of fungi, *Chemosphere*, 10, 313, 1981.
 973. Macnicol R. D., Beckett P. H. T., Critical tissue concentrations of potentially toxic elements, *Plant and Soils*, 85, 107, 1985.
 974. McKenney D. J., Vriesacker J. R., Effect of cadmium contamination on denitrification processes in Brookston clay and Fox sandy loam, *Environ Pollut, Series A.*, 38, 221, 1985.
 975. Mhathre G. N., Chaphekar S. B., Response of young plants to mercury, *Water, Air, Soil Pollut.*, 21, 1, 1984.
 976. Mingelgrin U., Biggar J. W., Copper species in aqueous sludge extract, *Water, Air, Soil Pollut*, 28, 351, 1986.
 977. Morrell B. G, Lepp N. W., Phipps D. A., Vanadium uptake by higher plants: some recent developments, *Environ. Geochem. Health*, 8, 14, 1986.
 978. Muramatsu Y., Sumiya M., Ohmomo Y., Levels and behaviour of 127I and 129I in the environment in Japan, in: 5 Spurenelement-Symposium-Jod, Anke M., et at., Eds, Jena, 14—17 July, 1986, 35.
 979. Несвижская Н. И., Сагт Ю. Е., Геохимические принципы выделения предельно допустимых концентраций химических элементов в почвах. — В кн.: Миграция загрязняющих веществ в почвах и сопредельных средах.— Л.: Гидрометеоиздат, 1985, с. 10.
 980. Oberlander H. E., Roth K., Uptake and distribution of soil-applied labelled heavy metals in cereal plants and products, in: Agrochemical-Biota Interactions in Soil and Water Using Nuclear Techniques, IAEA-TECDOC, 283, Vienna, 1983, 137.
 981. Quiping Z, Chuliang Y., Lihua T., Junxiang X., Content and distribution of trace elements in

- limestone soils of China, *Acta Pedologica Sinica*, 21, 58, 1984.
982. Roderer G, Toxic effects in plant organisms, in: *Biological Effects of Organo-lead Compounds*, Grandjean Ph., Ed, CRC Press, Inc., Boca Raton, Fl, 1984, 21.
 983. Semu E., Singh B. R., Selmer-Olsen A. R., Adsorption of mercury compounds by tropical soils, *Water, Air, Soil Pollut*, 27, 19, 1986.
 984. Siegel B. Z., Lasconia AT., Yaeger E., Siegel S. M., The phytotoxicity of mercury vapor, *Water, Air, Soil Pollut*, 23, 15, 1984.
 985. Sparks D. L, Kinetics of reactions in pure and mixed systems, in: *Soil Physical Chemistry*, Sparks D. L, Ed, CRC Press, Boca Raton Fl, 1986, 83.
 986. Sposito G, Thermodynamics of the soil solution, in: *Soil Physical Chemistry* Sparks D. L., Ed, CRC Press, Boca Raton, Fl, 1986, 147.
 987. Sposito G, LeClaire J. P., LeVeague S, Senesi N., Methodologies to Predict the Mobility and Availability of Hazardous Metals in Sludge-amended Soils, University of California, Davis, 1984, 94.
 988. Szentmihalyi S., Anke AT, Rejus A., The importance of lithium for plant and animal, in: *New Results in the Research of Hardly Known Trace Elements*, Pais J., Ed, University of Horticulture, Budapest, 1985, 136.
 989. Tessier A., Campbell P. G. O., Bisson AT, Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals, *Analytical Chem*, 51, 844, 1979.
 990. Thanabalasingam P., Pickering W. F., The sorption of mercury II by humic acids, *Environ. Pollut, Series B*, 9, 267, 1985.
 991. Vicente-Beckett V. A., Heavy metal levels in some terrestrial environments in the Philippines, in: *Second SCOPE Workshop on Metals Cycling Delhi*, 16—20 February, 1987.
 992. Wadge A., Hutton AT, The uptake of cadmium, lead and selenium by barley and cabbage grown on soils amended with refuse incinerator fly ash *Plant and Soil*, 96, 407, 1986.
 993. Xu G. I., Jiang Y. P., Selenium and the prevalence of Keshan and Kashin-Beck disease in China, in: *Proc. 1st Int. Symp. on Geochemistry and Health Thornton I., Ed, London*, 16—17 April 1985, 192.
 994. Yuita K., Transfer of radioiodine from the environment to animals and plants, 1. From soil to plant, in *Latest Topics of Radioiodine Released to the Environment*, in; *Proc. of 7th NIRS Seminar Research, Chiba*, 29—30 November, 1979, 91.
 995. Yuita K., Iodine, bromine and chlorine contents in soils and plants of Japan, *Soil Sci. Plant Nutr*, 29, 403, 1983.
 996. Зонн С. В., Железо в почвах. — М.: Наука, 1982, 207 с.