

УДК 631.879.2:631.821:632.122.1:631.445.24

ВЛИЯНИЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ ОСАДКОВ СТОЧНЫХ ВОД И ИЗВЕСТИ НА ВАЛОВОЕ СОДЕРЖАНИЕ И КОНЦЕНТРАЦИЮ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В СУПЕСЧАНОЙ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ

© 2023 г. А. С. Фрид^{1,*}, В. А. Касатиков², Т. И. Борисочкина³,
К. А. Колчанова³, Н. С. Никитина³

¹Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии
143050 п/о Большие Вязёмы, Московская обл., ул. Институт, влад. 5, Россия

²Всероссийский научно-исследовательский институт органических удобрений – филиал Верхневолжского ФАНЦ
601390 Владимирская обл., Судогодский р-н, д. Вяткино, ул. Прянишникова, 2, Россия

³Федеральный исследовательский центр “Почвенный институт им. В.В. Докучаева”
119017 Москва, Пыжевский пер., 7, стр. 2, Россия

*E-mail: asfrid@mail.ru

Поступила в редакцию 04.08.2022 г.

После доработки 28.08.2022 г.

Принята к публикации 14.10.2022 г.

Рассмотрена многолетняя динамика валового содержания и концентрации подвижных форм тяжелых металлов (ТМ) в почве микрополевого опыта, заложенного в 1984 г. на дерново-подзолистой глееватой супесчаной почве на моренном суглинке (Владимирская обл.). Вносили различные большие дозы осадков городских сточных вод (ОСВ) и извести (доломитовую муку) в качестве мелиорантов. Несмотря на длительность проведения полевого опыта, отбор образцов для сравнения вариантов опыта по содержанию ТМ в почве оказался недостаточно системным. Поэтому сравнения удалось провести лишь на основе 3–4 лет, причем с недостаточной сопоставимостью аналитических данных. В результате, если в отдельные годы получена значимая зависимость содержания ТМ в почве от доз мелиорантов, то в многолетнем плане, в основном можно говорить лишь о тенденциях. С точки зрения загрязнения пахотного слоя почвы найдено, что валовое содержание Cd, Zn, As было больше норматива (ОДК) во всех вариантах опыта (включая контроль); то же показано для Си во всех вариантах, кроме контроля, и для Ni при максимальных дозах внесения ОСВ. Загрязнение почвы в контроле, по-видимому, связано с латеральным переносом. Большую часть валового содержания Cd и Си извлекали однонормальными кислотами. Содержание подвижной меди (ААБ рН 4.8) (по сравнению с кислоторастворимой) слабо реагировало на внесение мелиорантов.

Ключевые слова: многолетний полевой опыт, осадок городских сточных вод, известкование, тяжелые металлы, динамика тяжелых металлов в почве, дерново-подзолистая супесчаная почва.

DOI: 10.31857/S0002188123010040, EDN: FEQIYU

ВВЕДЕНИЕ

Многолетние полевые опыты – довольно распространенный метод исследования в почвоведении и агрохимии. Однако многолетняя специфика таких опытов анализируется очень редко. В частности, содержание тяжелых металлов (ТМ) в почвах определяют один или несколько раз за время проведения опыта, но анализируют их путем сравнения вариантов и/или сравнения с нормативами загрязнения. Временные изменения, сопоставления внесения ТМ и их содержания в почве не анализируют. Одна из причин этого – отсутствие общепринятой методики анализа по-

добных данных. В работе [1] представлен возможный вариант такой методики.

Цель работы – проанализировать многолетнюю динамику валового содержания и концентраций форм ТМ в почве длительного опыта.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Микроделяночный полевой опыт был заложен в 1984 г. на дерново-подзолистой глееватой супесчаной почве на моренном суглинке на территории ВНИИОУ (Судогодский р-н Владимирской обл.) [2]. Варианты опыта содержат кон-

Таблица 1. Схема многолетнего полевого опыта

| Вариант, № | Разовые дозы внесения, т/га | |
|--------------|-----------------------------|---------|
| | <i>ОСВ</i> | Известь |
| 1 (контроль) | 0 | 0 |
| 2 | 15 | 3 |
| 3 | 30 | 3 |
| 4 | 60 | 3 |
| 5 | 120 | 3 |
| 6 | 15 | 6 |
| 7 | 30 | 6 |
| 8 | 60 | 6 |
| 9 | 120 | 6 |
| 10 | 15 | 9 |
| 11 | 30 | 9 |
| 12 | 60 | 9 |
| 13 | 120 | 9 |

Примечание. Дозы *ОСВ* указаны при 50%-ной влажности.

троль и сочетания различных доз осадков городских сточных вод (*ОСВ*) и извести (доломитовой муки) в качестве мелиорантов (табл. 1). Не считая контроля, в остальных вариантах дозы *ОСВ* имели 4 уровня (градации), дозы извести — 3. Число организованных полевых повторений — 6, площадь делянки 3 м² (2 × 1.5 м). Расположение вариантов внутри повторений — рандомизированное.

ОСВ вносили осенью в пахотный слой в 1984–1995, 2000, 2006, 2010 и 2015 г., доломитовую муку — в 1984, 1990, 1995, 2006, 2011 и 2015 г. Дозы извести соответствовали примерно 2-м, 4-м и 6-ти величинам гидролитической кислотности (H_r).

Имеется опубликованная информация разной степени подробности о содержании в почве ТМ в 2014, 2016, 2017 и 2018 г. [3–9], архивные данные 2003 и 2011 г. (средние данные для вариантов). Дополнительно к этому в 2015 и 2017 г. были проведены обследования опыта сотрудниками Почвенного института им. В.В. Докучаева. Математический анализ опыта в настоящей работе проводили в основном для средних в вариантах.

Поступление ТМ в почву с *ОСВ* оценивали, имея данные анализа последних [8]. После 2000 г. ввиду значительного снижения содержания ТМ в *ОСВ* их поступление в почву при внесении осадков стало незначительным (суммарно не превышало 10–12% от достигнутого до 2000 г.).

Анализ почвенных образцов проводили в разные годы в различных лабораториях и различными методами, поэтому изучение временной дина-

мики содержания ТМ представляло определенные трудности. В этом смысле внутригодовой анализ был более надежен.

Так как число изученных сроков опыта для отдельных показателей не превышало 4, число решаемых при анализе данных задач было ограничено по сравнению с возможностями, предоставляемыми методикой [1].

Для регрессионного анализа (**РА**) везде использовали квадратичную модель для обоих факторов опыта; наименее значимые члены модели отбрасывали, достигая варианта модели с наименьшей ошибкой. Эти варианты и представлены далее в таблицах, они отражают основные закономерности.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Обобщенное представление о полученных экспериментальных данных по содержанию ТМ в почве различных вариантов опыта дает табл. 2: можно наблюдать очень широкие интервалы варьирования, обусловленные скорее всего несопоставимостью между собой некоторых аналитических лабораторий. Недостаточно точны и сами методы анализа, что видно из приведенных в табл. 2 допустимых межлабораторных расхождений для валовых анализов почв [10]. Возможны и ошибки в отборе почвенных образцов, особенно в 2003 г., данные которого сильно превышают результаты других лет (рис. 1). Поэтому для большей надежности сопоставлений следует в этом случае использовать медианные величины показателей.

Из интересных результатов можно отметить следующие. Кислотное извлечение из почвы Cd и Cu дало величины, близкие к валовым содержаниям. Валовое содержание в почве, как правило, заметно меньше внесенного количества (для Sr они соответствовали друг другу). Чем объяснить такое расхождение, осталось неясным; обычно говорят о выносе растениями или миграции латеральной (по поверхности) или вертикальной вглубь почвы. О внесении с мелиорантами Mn и Co ничего не известно, но создается впечатление, что их вносили, т.к. была видна зависимость от доз внесения *ОСВ*. Стоит также обратить внимание на то, что валовое содержание As и Se при малых дозах внесения *ОСВ* было значительно меньше, чем в контрольном варианте, что возможно обусловлено выносом растениями (но это требует проверки).

Оценим экологическую составляющую полученных данных валового содержания ТМ в почве данного опыта, учитывая ее супесчаный характер.

Таблица 2. Экспериментальные оценки суммарного внесения ТМ за годы опыта и их содержания в почве

| Элемент | Внесено суммарно | | Пахотный слой, 0–20 см | | | Подпахотный слой, 20–40 см, 2003 г. | | Д _{абс} [10] |
|---------|------------------|----------------|------------------------|-------------------------|-----------------|-------------------------------------|--------------|-----------------------|
| | | | валовое | кислоторас- творимое | ААБ рН 4.8 | валовое | ААБ с рН 4.8 | валовое |
| | кг/Га | МГ/КГ почвы | МГ/КГ ПОЧВЫ | | | | | |
| 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | 9 |
| Cd | <u>8</u> | <u>3</u> | 0.55–2.2(1.5) | 1.5–1.7(1.6) | 0.03–0.93(0.72) | 0.7 | 0.03 | 0.4–>0.8 |
| | 60 | 22 | 2.5–9(3.4) | 1.8 | 1.8 | 1 | 0.55 | |
| | | | 8.1–39(11) | 8.0–13(11) | 3.8–13(5.7) | 21 | 7.4 | |
| Cr | <u>88</u> | <u>33</u> | 15–61(38) | 18 | 0.05–0.25(0.25) | 24 | 0.07 | – |
| | 707 | 260 | 60–400(68) | – | 0.5–0.8(0.65) | 110 | 0.35 | |
| | | | 120–1680(215) | 165 | 0.8–2.9(0.88) | 1360 | 2.8 | |
| Cu | <u>70</u> | <u>26</u> | 17–48(28) | 15–31(22) | 1.0–5.7(2.1) | – | – | 6–20 |
| | 560 | 207 | 42–55(48) | 15–48(33) | 1.3–7.3(5.3) | | | |
| | | | 130–170(140) | 77–140(130) | 3.3–31(17) | | | |
| Zn | <u>210</u> | <u>78</u> | 46–110(81) | 25–37(31) | 3.7 | 89 | 2.4 | 10–60 |
| | 1700 | 630 | 120–240(120) | 39 | 5.2 | 120 | 2.9 | |
| | | | 61–870(340) | 150–250(200) | 10 | 280 | 57 | |
| Pb | <u>8</u> | <u>3</u> | 7–27(9.5) | 3.2–4.5(3.8) | 0–2.1(1.2) | 8.2 | 0.3 | 10 |
| | 65 | 24 | 10–13(13) | 3.6 | 0.6–2.4(1.5) | 12 | 1.1 | |
| | | | 19–39(25) | 11–20(16) | 0.1–3.4(3.2) | 28 | 1.5 | |
| Ni | <u>26</u> | <u>9.6</u> | 3.5–15(12) | 3.1–5.6(4.4) | 0.34–0.8(0.38) | 10 | 0.15 | – |
| | 210 | 78 | 6.1–44(15) | 6 | 0.67–1.2(0.94) | 18 | 0.3 | |
| | | | 25–235(46) | 25–26(26) | 2.7–24(2.9) | 66 | 7.4 | |
| Mn | – | – | 340–480(410) | 110–130(120) | 5.1 | – | – | 70–100 |
| | | | 300 | 140 | – | | | |
| | | | 650–890(770) | 240 | 5.4 | | | |
| Co | – | – | 2.7–3.9(3.3) | 0.91 | 0.04 | – | – | – |
| | | | 2.9 | – | – | | | |
| | | | 4.1–6.2(5.2) | 2.0 | 0.12 | | | |
| Sr | – | – | 62 | – | – | – | – | – |
| | | | – | | | | | |
| | | | 78 | | | | | |
| As | – | – | 11 | – | – | – | – | – |
| | | | 0.72 | | | | | |
| | | | 7.9–52(30) | | | | | |
| Se | – | – | 0.24–3.7(2) | – | – | – | – | – |
| | | | 0.01 | | | | | |
| | | | 2.1–6.0(4) | | | | | |

Примечания. 1. Для внесенного количества элемента (графы 2, 3): над чертой – при минимальной дозе *ОСВ*, под чертой – при максимальной дозе *ОСВ* (реальные дозы внесения могут быть несколько больше, на ≈15%).

2. Для содержаний ТМ в почве в разные годы (графы 4–8): верхняя строка – в контрольном варианте, средняя – минимальные показатели в остальных вариантах, нижняя – максимальные показатели в остальных вариантах.

3. В скобках – медианные величины. Д_{абс} – межлабораторное абсолютное допустимое расхождение химического анализа. Прочерк – отсутствие данных.

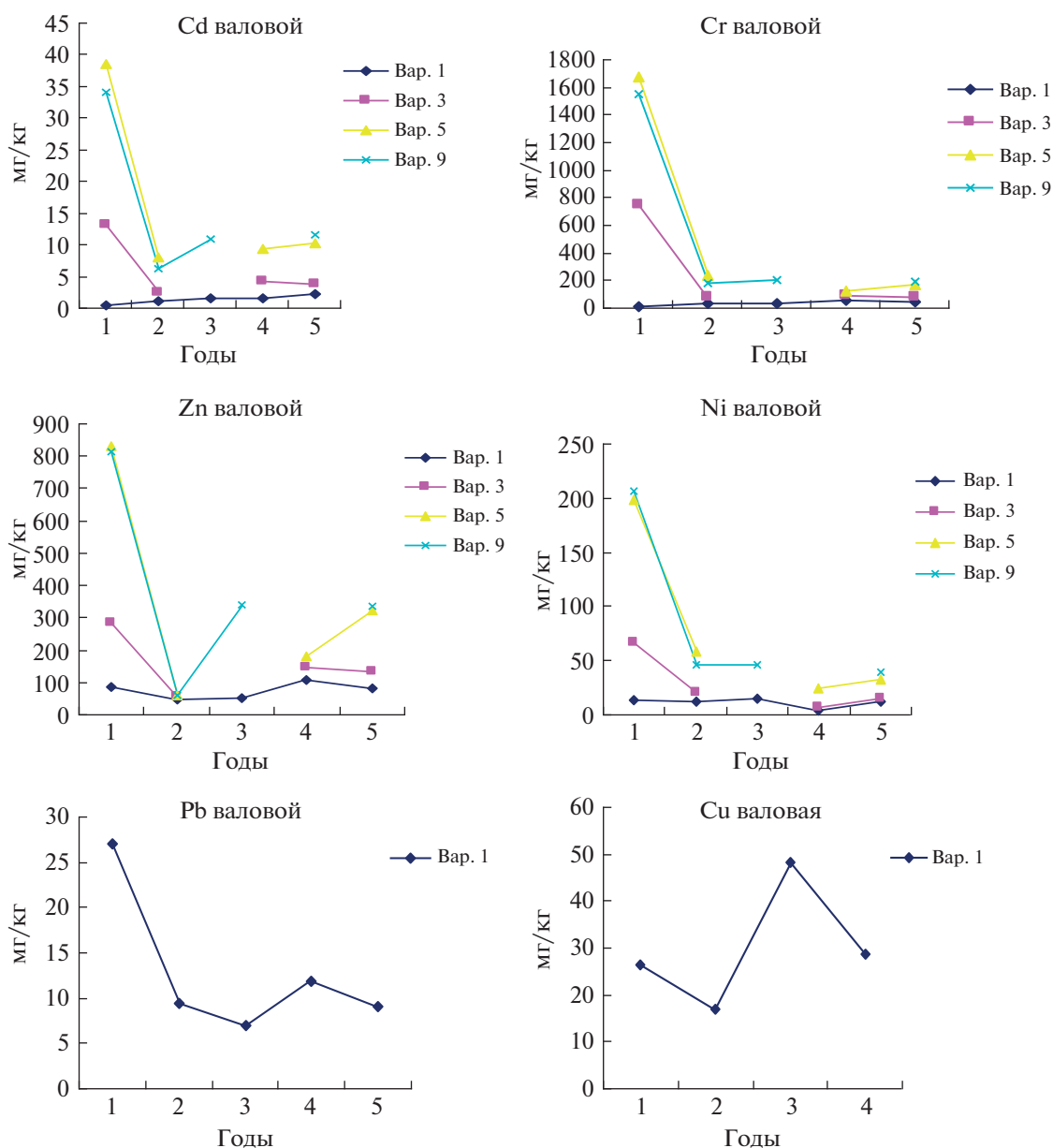


Рис. 1. Многолетняя динамика валовых содержаний тяжелых металлов в пахотном слое почвы.

По оси абсцисс – годы, для Cd, Cr, Zn, Ni, Pb: 1 – 2003, 2 – 2011, 3 – 2015, 4 – 2016, 5 – 2017 г.; для Cu: 1 – 2011, 2 – 2015, 3 – 2016, 4 – 2017 г.

Для этого также надежнее использовать медианные показатели содержаний. Согласно отчетственным нормативам, получаем, что содержания Cd, Zn, As больше ОДК для всех вариантов опыта, содержание Cu больше ОДК в вариантах с внесением мелиорантов, Ni – только при максимальных дозах их внесения. Содержание Pb везде меньше ОДК, Mn – меньше ПДК.

В качестве примера экспериментальных данных конкретных лет рассмотрим данные, полученные сотрудниками Почвенного института им.

В.В. Докучаева (табл. 3, 4). В 2015 г. почвенные образцы отбирали из разрезов на 3-х делянках 1-го полевого повторения, а также на пашне в 10 м от границ опыта. В данной работе использованы результаты для пахотного слоя. На что в этом случае можно обратить внимание. Вне опыта валовое содержание Cd, Cr, Cu, Zn, Ni было значительно меньше, чем в контрольном и в других вариантах опыта, для Pb, Sr, As, Se этого не отмечено; для Mn и Co валовое содержание вне опыта было на уровне варианта с максимальной дозой *ОСВ*. Если последний результат трудно

Таблица 3. Содержание ТМ в пахотном слое (2015 г.) (медианы измерений)

| Вариант | Внесено ОСВ* | Доза извести | Cd | Cr | Cu | Zn | Pb | Ni | Mn | Co | Sr | As | Se |
|-----------------------|--------------------|-----------------|-------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|------|
| | т/га | | мг/кг | | | | | | | | | | |
| | Валовое содержание | | | | | | | | | | | | |
| 1 (контроль) | 0 | 0 | 1.47 | 37.5 | 17.1 | 53.7 | 6.97 | 15 | 337 | 2.7 | 61.7 | — | 0.24 |
| 8 | 660 | 6 | 7.03 | 137 | 94.3 | 217 | 14.4 | 29.4 | 389 | 3.3 | 62.1 | 7.85 | 2.06 |
| 9 | 1320 | 6 | 10.9 | 201 | 131 | 342 | 19.2 | 46.2 | 653 | 4.1 | 78.4 | 7.44 | 1.65 |
| Вне опыта | | | 0.15 | 18.5 | 6.71 | 23.9 | 7.19 | 7.14 | 608 | 4.3 | 56.7 | 7.22 | 0.74 |
| 1 н. HNO ₃ | | | | | | | | | | | | | |
| 1 (контроль) | 0 | 0 | 1.7 | 18.2 | 17.7 | 24.6 | 4.5 | 3.05 | 109 | 0.91 | — | — | — |
| 8 | 660 | 6 | 8.46 | 109 | 92.6 | 177 | 13.2 | 15.1 | 192 | 1.4 | | | |
| 9 | 1320 | 6 | 13.4 | 165 | 141 | 251 | 19.7 | 26.2 | 239 | 2.0 | | | |
| Вне опыта | | | 0.26 | 1.2 | 1.66 | 3.19 | 2.53 | 0.99 | 161 | 1.2 | | | |
| ААБ, pH 4.8 | | | | | | | | | | | | | |
| 1 (контроль) | 0 | 0 | 0.93 | 0.25 | 1.6 | 9.7 | 0 | 0.34 | 5.1 | 0.04 | — | — | — |
| 8 | 660 | 6 | 4.23 | 0.78 | 13.9 | 64.7 | 0 | 1.74 | 5.35 | 0.01 | | | |
| 9 | 1320 | 6 | 5.66 | 0.88 | 19.9 | 93.9 | 0.1 | 2.9 | 5.4 | 0.12 | | | |
| Вне опыта | | | 0.07 | 0 | 0 | 0.19 | 0 | 0.13 | 4.7 | 0.12 | | | |

Примечание. Прочерк – отсутствие данных. То же в табл. 4. *Суммарное внесение ОСВ до данного года обследования.

Таблица 4. Валовое содержание ТМ в пахотном слое (2017 г.) (медианы измерений)

| Вариант | Внесено ОСВ* | Доза извести | Cd | Cr | Cu | Zn | Pb | Ni | Mn | As | Co | Se |
|--------------|-----------------|-----------------|-------|------|------|------|------|------|-----|------|------|------|
| | т/га | | мг/кг | | | | | | | | | |
| 1 (контроль) | 0 | 0 | 2.2 | 50.8 | 28.8 | 80.9 | 9.1 | 11.8 | 478 | 11 | 3.85 | 3.7 |
| 2 | 180 | 3 | 2.9 | 68.4 | 42 | 118 | 9.7 | 15 | 507 | 51.5 | 3.4 | 6 |
| 3 | 360 | 3 | 3.73 | 75.2 | 48.7 | 133 | 11.6 | 15.1 | 309 | 43.1 | 3.2 | 4.5 |
| 4 | 720 | 3 | 7 | 117 | 84.5 | 223 | 17.1 | 22.3 | 484 | 31.2 | 3.8 | 0.01 |
| 5 | 1440 | 3 | 10.2 | 165 | 126 | 325 | 21.4 | 33.2 | 392 | 10.3 | 3.2 | 2.2 |
| 6 | 180 | 6 | 4.1 | 83.8 | 51.1 | 151 | 15.1 | 18.6 | 298 | 16.1 | 2.85 | 3.5 |
| 7 | 360 | 6 | 4.47 | 85 | 54.1 | 152 | 12.8 | 18.6 | 459 | 23 | 4.2 | 4 |
| 8 | 720 | 6 | 10.5 | 182 | 123 | 298 | 24.8 | 36.6 | 726 | 18 | 5.2 | 3.15 |
| 9 | 1440 | 6 | 11.6 | 190 | 128 | 334 | 24.4 | 39 | 549 | 48 | 4.6 | 4.7 |
| 10 | 180 | 9 | 8.9 | 147 | 87.1 | 221 | 20.3 | 30.2 | 625 | 9.1 | 5.2 | 3.7 |
| 11 | 360 | 9 | 8.26 | 141 | 85.8 | 218 | 18.1 | 29.1 | 600 | 17.4 | 4.6 | 5.1 |
| 12 | 720 | 9 | 10.6 | 165 | 108 | 260 | 18.4 | 36.4 | 590 | 0.72 | 4.8 | 0.87 |
| 13 | 1440 | 9 | 14.5 | 214 | 150 | 359 | 25.4 | 44 | 893 | 15.5 | 6.2 | 3.3 |
| Вне опыта | | | 2.9 | — | 12.5 | 22.3 | — | — | — | — | — | — |

объясним, то 2-я группа элементов, по-видимому, не содержалась в мелиорантах. Повышенное валовое содержание (по сравнению с данными вне опыта) первой группы элементов в контрольном варианте скорее всего было связано с его загрязнением от вариантов с внесением мелиоран-

тов путем латеральной миграции с поверхностными потоками воды, которые наблюдали во время дождей.

Что касается кислоторастворимой формы ТМ, то интересно отметить, что Cd, Cu, Pb (последний, кроме точки вне опыта), как и в случае дан-

Таблица 5. Дисперсионный анализ (пахотный слой (0–20 см), валовое содержание ТМ)

| Год | Число учетных вариантов | Доля влияния фактора/уровень значимости | | | |
|------|-------------------------|---|-----------------------|-----------------|-----------------------|
| | | ОСВ | | Известь | |
| | | Cd | | Cr | |
| 2003 | 12 | 0.97/0.0005 | 0.005/– | 0.99/0.0005 | 0.002/– |
| 2011 | 4 | 0.90/– | 0.018/– | 0.87/– | 0.03/– |
| 2016 | 8 | 0.52–0.58/≥0.10 | 0.23–0.30/≥0.10 | 0.51–0.56/≥0.10 | 0.27–0.33/≥0.10 |
| 2017 | 12 | 0.66/0.001 | 0.30/0.0025 | 0.65/0.005 | 0.27/0.025 |
| | | Zn | | Ni | |
| 2003 | 12 | 0.97/0.0005 | 0.0004/– | 0.98/0.0005 | 0.017/0.025 |
| 2011 | 4 | 0.94/– | 2×10^{-5} /– | 0.91/– | 0.01/– |
| 2016 | 8 | 0.51–0.52/– | 0.23–0.29/– | 0.66–0.71/≥0.10 | 0.16–0.18/– |
| 2017 | 12 | 0.83/0.001 | 0.11/0.05 | 0.61/0.0025 | 0.33/0.005 |
| | | Cu | | Pb | |
| 2011 | 4 | 0.93/– | 0.009/– | 0.95/– | 2×10^{-4} /– |
| 2016 | 8 | 0.61–0.67/– | 0.19–0.22/– | 0.52–0.54/– | 0.25–0.32/– |
| 2017 | 12 | 0.79/0.001 | 0.15/0.05 | 0.60/0.025 | 0.23/0.10 |
| | | Mn | | As | |
| 2017 | 12 | 0.19/– | 0.42/– | 0.009–0.07/– | 0.30–0.39/– |
| | | Co | | Se | |
| 2017 | 12 | 0.15/– | 0.58/0.05 | 0.60/0.10 | 0.03/– |

Примечание. Прочерк – незначимость влияния фактора. То же в табл. 6–8.

Таблица 6. Дисперсионный анализ (пахотный слой (0–20 см), содержание кислоторастворимых форм ТМ)

| Год | Число учетных вариантов | Доля влияния фактора/уровень значимости | |
|----------------------|-------------------------|---|-------------|
| | | ОСВ | Известь |
| 1 М HNO ₃ | | | |
| Cd | | | |
| 2014 | 12 | 0.85/0.01 | 0.004/– |
| Cu | | | |
| 2014 | 12 | 0.90/0.0025 | 0.02/– |
| Zn | | | |
| 2014 | 12 | 0.97/0.0005 | 0.02/– |
| Pb | | | |
| 2014 | 12 | 0.91/0.0005 | 0.04/– |
| Ni | | | |
| 2014 | 12 | 0.85/0.01 | 0.01/– |
| Mn | | | |
| 2014 | 12 | 0.88/0.0005 | 0.10/0.0025 |
| 1 М HCl | | | |
| Cu | | | |
| 2017 | 4 | 0.97/0.05 | 0.03/– |
| 2018 | 4 | 0.72/– | 0.25/– |

ных из табл. 2, практически полностью извлекали из почвы, а остальные элементы извлекали в вариантах опыта в значительной степени. Ацетатный буфер извлекал довольно много Cd и Zn и практически не извлекал Pb.

В 2017 г. (в отличие от 2015 г.) имелся полный набор вариантов опыта с отбором образцов в 2-х повторностях из разных полевых повторений и в нескольких точках на пашне вне опыта. Зависимость валовых содержаний ТМ от доз мелиорантов изложена ниже, а здесь имеет смысл сравнение с 2015 г. одинаковых вариантов с учетом того, что между этими сроками отбора было проведено очередное внесение ОСВ и извести. В 2017 г. вне опыта валового Cd найдено намного больше, Cu – в 2 раза больше, а Zn – столько же. Скорее всего, эти результаты объясняются пространственным варьированием. В контрольных вариантах в 2017 г. валовое содержание в почве Cd, Cr, Cu, Zn, Mn, As увеличилось, а Co и Se значительно уменьшилось (содержание Pb и Ni изменилось мало). Объяснить эти результаты для контроля можно как поверхностным переносом загрязнений, так и аналитическими ошибками.

В варианте 8 валовое содержание всех элементов в 2017 г. стало больше (что можно было бы

Таблица 7. Дисперсионный анализ (пахотный слой (0–20 см), содержание ТМ, растворимых в ААБ)

| Год | Число учетных вариантов | Доля влияния фактора/уровень значимости | |
|------|-------------------------|---|-----------------|
| | | <i>ОСВ</i> | известь |
| Cd | | | |
| 2003 | 12 | 0.68/0.05 | 0.06/– |
| 2016 | 8 | 0.46–0.50/– | 0.27–0.37/– |
| Cr | | | |
| 2003 | 12 | 0.53/0.05 | 0.30/0.05 |
| 2016 | 8 | 0.36–0.40/– | 0.30–0.49/– |
| Zn | | | |
| 2003 | 12 | 0.91/0.001 | 0.017/– |
| 2016 | 8 | 0.56–0.63/≥0.10 | 0.21–0.26/≥0.10 |
| Ni | | | |
| 2003 | 12 | 0.91/0.0005 | 0.045/– |
| 2016 | 8 | 0.67–0.72/≥0.05 | 0.16–0.18/≥0.10 |
| Cu | | | |
| 2016 | 8 | 0.62–0.68/≥0.10 | 0.18–0.22/– |
| 2017 | 4 | 0.98/0.01 | 0.012/0.10 |
| 2018 | 4 | 0.81/– | 0.14/– |
| Pb | | | |
| 2016 | 8 | 0.40/– | 0.30–0.50/– |

объяснить дополнительным внесением мелиорантов), а в варианте 9 изменения содержания большинства элементов были незначительными, но Mn стало меньше (что непонятно), а As и Se – заметно больше (что аналогично варианту 8 и говорит в пользу наличия этих элементов в *ОСВ* и/или в доломитовой муке).

Рассмотрим результаты дисперсионного анализа (ДА) для отдельных лет и элементов (табл. 5–8). Для валовых содержаний Cd, Cr, Zn, Ni, Cu, Pb, Se доля влияния доз *ОСВ* всегда была больше или значительно больше доли влияния доз известкования. Для Mn, As и Co отмечена обратная закономерность, причем влияние обоих факторов опыта для этих элементов (кроме Co) было незначимым. Динамику эффектов мелиорантов на валовое содержание ТМ во времени оценить затруднительно, т.к. имеются данные не более, чем для 4 лет, да и то вразбивку. Последнее обстоятельство относится и к формам тяжелых металлов в почве.

Рассмотрим влияние факторов опыта на содержание ТМ в почве с точки зрения регрессионного анализа (РА) (табл. 9–12).

Таблица 8. Дисперсионный анализ (подпахотный слой (20–40 см), содержание ТМ, 2003 г., число учетных вариантов 12)

| Доля влияния фактора/уровень значимости | | | |
|---|---------|-------------------|-----------|
| <i>ОСВ</i> | известь | <i>ОСВ</i> | известь |
| валовое содержание | | растворимое в ААБ | |
| Cd | | | |
| 0.84/0.01 | 0.007/– | 0.71/0.05 | 0.02/– |
| Cr | | | |
| 0.72/0.05 | 0.03/– | 0.68/0.025 | 0.17/0.10 |
| Zn | | | |
| 0.86/0.0025 | 0.06/– | 0.73/0.05 | 0.035/– |
| Ni | | | |
| 0.95/0.0005 | 0.012/– | 0.73/0.025 | 0.053/– |

Валовое содержание Cd во все годы опыта росло с увеличением доз *ОСВ*, причем наблюдаемые в уравнениях нелинейности свидетельствуют о замедлении роста содержания валового Cd с увеличением доз *ОСВ* до некоторых максимумов, расчетные величины которых выходят за рамки реальных доз *ОСВ*. Таким образом, прогнозируемые по уравнениям снижения валовых содержаний при дальнейшем увеличении доз *ОСВ* являются гипотетическими.

В 2016 и 2017 г. проявилось значимое влияние доз известкования, причем в 2016 г. оно проходило через максимум при дозах от 8 до 2 т/га, а в 2017 г. содержание валового Cd только возрастало с ростом доз известки. Сопоставляя последнее с экспериментальными данными, можно сделать вывод, что Cd в небольших количествах поступал в почву с известью, но это было не очень заметно, пока проходило его много большее поступление с *ОСВ*. В то же время появление максимума в содержании Cd в 2016 г. в зависимости от дозы известки могло быть связано с обобщением неполного набора вариантов опыта. В подпахотном слое в 2003 г. проявилось только влияние доз *ОСВ*, что одновременно означает проникновение Cd в этот слой.

Для содержания валового Cr закономерность была очень похожей для Cd, но влияние доз известкования в пахотном слое проявлялось уже 3 года из 4-х.

Для содержания валовой Cu в пахотном слое закономерность была та же, что и для Cd.

Для содержания валового Zn более четко, чем для предыдущих элементов, были выражены максимумы влияния доз *ОСВ* и известки внутри изу-

Таблица 9. Результаты РА валового содержания ТМ в пахотном слое почвы (0–20 см)

| Год | Уравнение регрессии |
|------|--|
| 2003 | $Cd = 1.0 + 0.055OCB - 0.20 \times 10^{-4}OCB^2; R^2 = 0.97/0.0005$ |
| 2011 | $Cd = 1.4 + 0.0043OCB; R^2 = 0.90/-$ |
| 2016 | $Cd = 1.6 + 0.0054OCB + 0.52ИЗВ - 0.028ИЗВ^2 - 0.28 \times 10^{-3}OCB ИЗВ; R^2 = 0.99/0.005$ |
| 2017 | $Cd = 0.42 + 0.0099OCB - 0.25 \times 10^{-5}OCB^2 + 0.064ИЗВ^2; R^2 = 0.93/0.0025$ |
| 2003 | $Cr = 49.5 + 2.6OCB - 0.0011OCB^2 + 0.6ИЗВ^2; R^2 = 0.99/0.0005$ |
| 2011 | $Cr = 53 + 0.12OCB; R^2 = 0.87/-$ |
| 2016 | $Cr = 61 + 0.069OCB - 0.3 \times 10^{-4}OCB^2 + 6.5ИЗВ - 1.1ИЗВ^2 + 0.0039OCB ИЗВ; R^2 = 0.993/0.025$ |
| 2017 | $Cr = 8.8 + 0.14OCB - 0.35 \times 10^{-4}OCB^2 + 10ИЗВ; R^2 = 0.89/0.01$ |
| 2011 | $Cu = 37 + 0.09OCB; R^2 = 0.93/0.10$ |
| 2016 | $Cu = 48 + 0.074OCB - 0.23 \times 10^{-4}OCB^2 + 4.2ИЗВ - 0.79ИЗВ^2 + 0.0034OCB ИЗВ; R^2 = 0.999/0.005$ |
| 2017 | $Cu = 17 + 0.11OCB - 0.29 \times 10^{-4}OCB^2 + 0.45ИЗВ^2; R^2 = 0.91/0.005$ |
| 2003 | $Zn = 0.61 + 1.5OCB - 0.69 \times 10^{-3}OCB^2; R^2 = 0.95/0.0005$ |
| 2011 | $Zn = 53 + 0.0053OCB; R^2 = 0.94/0.10$ |
| 2016 | $Zn = 108 + 0.074OCB - 0.31 \times 10^{-4}OCB^2 + 7.6ИЗВ - 1.1ИЗВ^2 + 0.0043OCB ИЗВ; R^2 = 0.996/0.025$ |
| 2017 | $Zn = 68 + 0.15OCB + 11ИЗВ; R^2 = 0.91/0.0025$ |
| 2011 | $Pb = 10.6 + 0.011OCB; R^2 = 0.95/0.10$ |
| 2016 | $Pb = 11.8 + 0.007OCB - 0.17 \times 10^{-5}OCB^2 + 0.15ИЗВ; R^2 = 0.98/0.0025$ |
| 2017 | $Pb = 7.5 + 0.0077OCB + 0.93ИЗВ; R^2 = 0.75/0.05$ |
| 2003 | $Ni = -24 + 0.37OCB - 0.00015OCB^2 + 0.3ИЗВ^2; R^2 = 0.99/0.0005$ |
| 2011 | $Ni = 13.7 + 0.03OCB; R^2 = 0.91/-$ |
| 2016 | $Ni = 3.6 + 0.011OCB + 0.42 \times 10^{-5}OCB^2 + 0.051ИЗВ^2 - 0.8 \times 10^{-3}OCB ИЗВ; R^2 = 0.9985/0.0005$ |
| 2017 | $Ni = 1.8 + 0.025OCB - 0.63 \times 10^{-5}OCB^2 + 2.3ИЗВ; R^2 = 0.91/0.005$ |
| 2017 | $Mn = 303 + 0.12OCB + 3.6ИЗВ^2; R^2 = 0.56/-$ |
| 2017 | $As = 37 - 0.33ИЗВ^2; R^2 = 0.39/-$ |
| 2017 | $Co = 2.0 + 0.67 \times 10^{-3}OCB + 0.3ИЗВ; R^2 = 0.69/0.10$ |
| 2017 | $Se = 6.8 - 0.011OCB + 0.62 \times 10^{-5}OCB^2; R^2 = 0.45/-$ |

ченного диапазона доз, а влияние доз извести распространилось и на подпахотный слой почвы.

Содержание валового Pb также возрастало с ростом доз OCB и извести.

Содержание валового Ni возрастало с ростом доз OCB (в том числе в подпахотном слое) и доз извести, кроме 2016 г., когда влияние извести проходило через минимум, что вероятно было связано (как и для Cd) с обобщением неполного набора вариантов опыта.

Изменение валовых содержаний Mn и As в пахотном слое было незначимым, а содержание Co слабозначимо возрастало с увеличением доз OCB и извести.

Для кислоторастворимых форм ТМ наблюдали рост их содержания с увеличением доз OCB, а влияние извести было слабым и отрицательным, кроме Mn (табл. 11). Так как эта форма составляла в данном опыте значительную долю от валового содержания, то и влияние доз мелиорантов было аналогичным с влиянием на валовые содержания. Более подробное сопоставление оказалось в этом случае невозможным, т.к. не совпадали годы изучения этих 2-х форм ТМ.

Для форм ТМ, извлекаемых ацетатным буфером (табл. 12), информации значительно больше, и она может быть сопоставлена с валовыми содержаниями. Благодаря этому удалось получить 2 типа уравнений регрессии: А) только от факто-

Таблица 10. Результаты РА валового содержания ТМ в подпахотном слое почвы (20–40 см)

| Год | Уравнение регрессии |
|------|--|
| 2003 | $Cd = -4.8 + 0.042OCB - 0.20 \times 10^{-4}OCB^2;$ $R^2 = 0.83/0.025$ |
| 2003 | $Cr = -138 + 1.7OCB - 0.65 \times 10^{-3}OCB^2;$ $R^2 = 0.71/0.10$ |
| 2003 | $Zn = 63 + 0.31OCB - 0.15 \times 10^{-3}OCB^2 + 0.39ИЗв^2;$ $R^2 = 0.89/0.01$ |
| 2003 | $Ni = -5.1 + 0.14OCB - 0.73 \times 10^{-4}OCB^2;$ $R^2 = 0.90/0.0025$ |

Таблица 11. Результаты РА содержания кислоторастворимых форм ТМ в пахотном слое почвы (0–20 см)

| Год | Уравнение регрессии |
|----------------------|--|
| 1 М HNO ₃ | |
| 2014 | $Cd = 1.6 + 0.0038OCB; R^2 = 0.84/0.01$ |
| 2014 | $Cu = 9.8 + 0.04OCB; R^2 = 0.90/0.001$ |
| 2014 | $Zn = 57 + 0.11OCB - 0.22 \times 10^{-4}OCB^2 -$ $- 11ИЗв + 0.82ИЗв^2; R^2 = 0.98/0.0005$ |
| 2014 | $Pb = 3.4 + 0.01OCB - 0.35 \times 10^{-5}OCB^2 -$ $- 0.19ИЗв; R^2 = 0.94/0.001$ |
| 2014 | $Ni = 4.8 + 0.012OCB; R^2 = 0.84/0.01$ |
| 2014 | $Mn = 98 + 0.1OCB - 0.29 \times 10^{-4}OCB^2 +$ $+ 14ИЗв - 0.89ИЗв^2; R^2 = 0.97/0.0005$ |
| 1 М HCl | |
| 2017 | $Cu = 56 + 0.061OCB - 2.25ИЗв; R^2 = 0.998/0.10$ |
| 2018 | $Cu = 78 + 0.0425OCB - 5.3ИЗв; R^2 = 0.97/-$ |

ров опыта, Б) от факторов опыта плюс валовое содержание соответствующего элемента в данном году. Несмотря на высокую корреляцию валовых содержаний с дозами мелиорантов (табл. 7–10), в уравнениях типа Б почти всегда совместно присутствовали и дозы мелиорантов и валовые содержания. В то же время это совместное присутствие (в отличие от уравнений типа А не позволило анализировать данные уравнения обычными математическими методами для определения положений максимумов и минимумов. Подобные ситуации встречаются и в других экспериментальных выборках [11]. Для уравнений типа А в большинстве случаев эта форма ТМ возрастала с увеличением доз мелиорантов, но для Cu и Ni закономерность была неоднозначной по годам.

Для количественного анализа сходства и различия вариантов опыта по совокупности лет ока-

зались пригодными только данные содержаний кислоторастворимой и подвижной (ААБ) меди. Для остальных элементов удалось оценить только различия вариантов (по сопряженному *t*-критерию). Найденные средние разности (между вариантами с меньшим и большим номером) для валовых содержаний 6-ти элементов показаны в табл. 13. При этом только для Pb и Cu имелись значимые средние разности (т.е. отличные от нуля), в остальных случаях полученные результаты отражают лишь возможные тенденции. Незначимость средних разностей, как известно, может быть обусловлена как большим разбросом отдельных разностей (для конкретных лет), так и малым числом лет (3–4), подходящих для сравнения опытных данных анализируемого опыта.

Наиболее полно представлены средние разности с контрольным вариантом. На их примере можно проследить, где происходило возрастание средней разности с ростом доз мелиорантов, а где – остановка роста. Подробнее об этом сказано ниже. Для валовых Pb и Cu средние разности хоть и были значимыми, но их маловато для выявления закономерностей.

Представим теперь средние разности валовых содержаний между контролем и остальными вариантами в зависимости от градаций факторов опыта (табл. 14). Напомним, что для Cd, Cr, Zn, Ni эти средние разности незначимы, для Cu – значимы, а для Pb – в основном значимы. Это отличает ежегодные регрессионные зависимости от факторов опыта, которые почти все значимы (табл. 9–10). Другими словами, в данном случае многолетнее рассмотрение не сводится к сумме однолетних. Как отмечено выше, в этом случае могли играть роль и недостаточная сопоставимость аналитических методов и лабораторий, использованных в разные годы, а также малое число сопоставимых лет (3–4 года). Тем не менее, в большинстве случаев найдено, что рост доз OCB вел к повышению содержания ТМ в почве, а рост доз извести влиял не столь однозначно.

Рассмотрение кислоторастворимых и подвижных (ААБ) форм ТМ в многолетнем плане оказалось возможным только для меди (табл. 15). В этом случае удалось оценить и уровни сходства вариантов (в диапазоне от 0 до 100) и соответствующие средние разности. Интересно отметить, что для кислоторастворимой формы Cu (как и для валового содержания) имеется достаточно много значимых средних разностей между вариантами, а для подвижной формы их не было, т.е. последняя форма была менее чувствительна к действию факторов опыта. Возможно, в этом случае имелись большие аналитические ошибки, что требу-

Таблица 12. Результаты РА содержания ТМ, растворимых в ААБ, в пахотном (0–20 см) и подпахотном (20–40 см) слоях почвы

| Год | Уравнение регрессии |
|------------------|---|
| Пахотный слой | |
| 2003 | А) $Cd = -1.4 + 0.015OCB - 0.64 \times 10^{-5}OCB^2 + 0.275ИЗВ; R^2 = 0.73/0.10$ |
| 2003 | Б) $Cd = -4.6 + 0.66 \times 10^{-5}OCB^2 + 0.8Cd_{вал} - 0.02Cd_{вал}^2 + 0.014ИЗВ Cd_{вал}; R^2 = 0.83/0.05$ |
| 2016 | А) $Cd = 0.77 + 0.0038OCB - 0.11 \times 10^{-5}OCB^2 + 0.082ИЗВ - 0.89 \times 10^{-4}OCB ИЗВ; R^2 = 0.992/0.005$ |
| 2016 | Б) $Cd = 0.66 + 0.002OCB - 0.11 \times 10^{-5}OCB^2 + 0.17ИЗВ - 0.015ИЗВ^2 + 0.022Cd_{вал}^2 + 0.0076ИЗВ Cd_{вал}; R^2 = 0.9998/0.05$ |
| 2003 | А) $Cr = -0.56 + 0.0051OCB - 0.31 \times 10^{-5}OCB^2 + 0.15ИЗВ; R^2 = 0.79/0.05$ |
| 2003 | Б) $Cr = 0.68 - 0.0021OCB - 0.094ИЗВ + 0.0014Cr_{вал} + 0.22 \times 10^{-3}ИЗВ Cr_{вал}; R^2 = 0.91/0.01$ |
| 2016 | А) $Cr = 0.25 + 0.595 \times 10^{-3}OCB - 0.18 \times 10^{-6}OCB^2 + 0.073ИЗВ - 0.0045ИЗВ^2 - 0.18 \times 10^{-4}OCB ИЗВ; R^2 = 0.99/0.05$ |
| 2016 | Б) $Cr = 0.38 + 0.001OCB - 0.35 \times 10^{-6}OCB^2 + 0.1ИЗВ - 0.01ИЗВ^2 - 0.35 \times 10^{-4}Cr_{вал}^2; R^2 = 0.992/0.05$ |
| 2016 | А) $Cu = 0.97 + 0.0012OCB + 0.18ИЗВ - 0.021ИЗВ^2 + 0.57 \times 10^{-4}OCB ИЗВ; R^2 = 0.98/0.01$ |
| 2016 | Б) $Cu = 1.0 + 0.0018OCB - 0.38 \times 10^{-6}OCB^2 - 0.0095ИЗВ^2 + 0.0011ИЗВ Cu_{вал}; R^2 = 0.990/0.01$ |
| 2017 | А) $Cu = 5.5 + 0.0069OCB - 0.16ИЗВ; R^2 = 0.9998/0.025$ |
| 2017 | Б) $Cu = 3.7 + 0.84 \times 10^{-3}Cu_{вал}^2 - 0.0062ИЗВ Cu_{вал}; R^2 = 0.94/-$ |
| 2018 | А) $Cu = 17 + 0.013OCB - 1.2ИЗВ; R^2 = 0.96/-$ |
| 2003 | А) $Zn = -22 + 0.33OCB - 0.14 \times 10^{-3}OCB^2; R^2 = 0.90/0.0025$ |
| 2003 | Б) $Zn = 32 - 22ИЗВ + 1.8ИЗВ^2 + 0.24Zn_{вал}; R^2 = 0.98/0.0005$ |
| 2016 | А) $Zn = 3.7 + 0.0055OCB - 0.19 \times 10^{-5}OCB^2 + 0.51ИЗВ - 0.068ИЗВ^2 + 0.28 \times 10^{-3}OCB ИЗВ; R^2 = 0.992/0.05$ |
| 2016 | Б) $Zn = 0.65 + 0.17 \times 10^{-6}OCB^2 + 0.086ИЗВ + 0.26 \times 10^{-3}Zn_{вал}^2; R^2 = 0.997/0.0005$ |
| 2003 | А) $Ni = -2.2 + 0.02OCB - 1.85ИЗВ + 0.21ИЗВ^2; R^2 = 0.96/0.0005$ |
| 2003 | Б) $Ni = -0.91 - 0.073OCB + 0.59 \times 10^{-4}OCB^2 - 3.5ИЗВ + 0.23ИЗВ^2 + 0.55Ni_{вал} - 0.002Ni_{вал}^2 + 0.012ИЗВ Ni_{вал}; R^2 = 0.992/0.0025$ |
| 2016 | А) $Ni = 0.4 + 0.0011OCB + 0.48 \times 10^{-6}OCB^2 + 0.005ИЗВ^2 - 0.72 \times 10^{-4}OCB ИЗВ; R^2 = 0.999/0.0005$ |
| 2016 | Б) $Ni = 0.01 - 0.0014ИЗВ^2 + 0.105Ni_{вал} + 0.0016ИЗВ Ni_{вал}; R^2 = 0.9999/0.0005$ |
| 2016 | А) $Pb = 1.16 + 0.0011OCB - 0.24 \times 10^{-6}OCB^2 + 0.48ИЗВ - 0.041ИЗВ^2 + 0.83 \times 10^{-5}OCB ИЗВ; R^2 = 0.9999/0.0005$ |
| 2016 | Б) $Pb = 1.1 + 0.0011OCB - 0.23 \times 10^{-6}OCB^2 + 0.45ИЗВ - 0.042ИЗВ^2 + 0.26 \times 10^{-3}Pb_{вал}^2 + 0.0017ИЗВ Pb_{вал}; R^2 = 1.0/0.0025$ |
| Подпахотный слой | |
| 2003 | А) $Cd = -1.1 + 0.0099OCB - 0.41 \times 10^{-5}OCB^2; R^2 = 0.70/0.10$ |
| 2003 | Б) $Cd = 0.30 + 0.01Cd_{вал}^2 + 0.014ИЗВ Cd_{вал}; R^2 = 0.95/0.0005$ |
| 2003 | А) $Cr = -0.43 + 0.0035OCB - 0.16 \times 10^{-5}OCB^2 + 0.0094ИЗВ^2; R^2 = 0.85/0.025$ |
| 2003 | Б) $Cr = -0.33 + 0.0016OCB + 0.19ИЗВ - 0.02ИЗВ^2 - 0.17 \times 10^{-5}Cr_{вал}^2 + 0.33 \times 10^{-3}ИЗВ Cr_{вал}; R^2 = 0.98/0.0005$ |
| 2003 | А) $Zn = 2.0 + 0.033OCB; R^2 = 0.71/0.05$ |
| 2003 | Б) $Zn = -39 + 0.97 \times 10^{-5}OCB^2 + 0.43ИЗВ^2 + 0.39Zn_{вал} - 0.03ИЗВ Zn_{вал}; R^2 = 0.81/0.10$ |
| 2003 | А) $Ni = 0.31 + 0.0042OCB; R^2 = 0.70/0.05$ |
| 2003 | Б) $Ni = -5.5 + 0.19 \times 10^{-5}OCB^2 + 0.41Ni_{вал} - 0.0047Ni_{вал}^2; R^2 = 0.87/0.025$ |

Таблица 13. Средние разности валовых содержаний ТМ в пахотном слое почвы для группы годов исследования

| | | Кадмий валовой | | | | | | | | | | | |
|----------|-------|-------------------|-------------------|-------|------------------|------|------|------|------|------|------|------|--|
| | | Варианты | | | | | | | | | | | |
| | | 1(К**) | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 11 | 12 | 13 | |
| Варианты | 1 (К) | X | -38 | -4.6 | -13 | -15 | -6.8 | -13 | -14 | -7.8 | -14 | -20 | |
| | 2 | -140 | X | | -8.8 | | | | | -4.0 | -9.7 | -16 | |
| | 3 | -210 | | X | | -11 | | | | | | | |
| | 4 | -430 | -290 | | X | | | | | +4.8 | -0.8 | -7.2 | |
| | 5 | -450 | | -240 | | X | | | | | | | |
| | 7 | -280 | | | | | X | | | | | | |
| | 8 | -490 | | | | | | X | | | | | |
| | 9 | -490 | | | | | | | X | | | | |
| | 11 | -310 | -170 | | +120 | | | | | X | -5.7 | -12 | |
| | 12 | -460 | -320 | | -34 | | | | | -150 | X | -6.3 | |
| | 13 | -600 | -460 | | -170 | | | | | -290 | -140 | X | |
| | | | Хром валовой | | | | | | | | | | |
| | | | Цинк валовой | | | | | | | | | | |
| | | варианты | | | | | | | | | | | |
| | | 1(К) | 2 | 3 | 4 | 5 | 7 | 8 | 9 | 11 | 12 | 13 | |
| Варианты | 1 (К) | X | -74 | -75 | -300 | -270 | -130 | -330 | -320 | -130 | -260 | -380 | |
| | 2 | -12 | X | | -220 | | | | | -60 | -180 | -310 | |
| | 3 | -17 | | X | | -200 | | | | | | | |
| | 4 | -52 | -40 | | X | | | | | +160 | +44 | -80 | |
| | 5 | -69 | | -51 | | X | | | | | | | |
| | 7 | -27 | | | | | X | | | | | | |
| | 8 | -62 | | | | | | X | | | | | |
| | 9 | -72 | | | | | | | X | | | | |
| | 11 | -33 | -21 | | +19 | | | | | X | -120 | -250 | |
| | 12 | -64 | -52 | | -12 | | | | | -31 | X | -120 | |
| | 13 | -90 | -78 | | -39 | | | | | -57 | -26 | X | |
| | | | Никель валовой | | | | | | | | | | |
| | | | Свинец валовой | | | | | | | | | | |
| | | Варианты | | | | | | | | | | | |
| | | 1 | 3 | 5 | 9 | 13 | | | | | | | |
| Варианты | 1 | X | -3.1 ⁺ | -12* | -14 ⁺ | -3.4 | | | | | | | |
| | 3 | -28 ⁺ | X | -9.1* | | | | | | | | | |
| | 5 | -110 ⁺ | -79* | X | | | | | | | | | |
| | 9 | -110 ⁺ | | | X | | | | | | | | |
| | 13 | | | | | X | | | | | | | |
| | | Медь валовая | | | | | | | | | | | |

Примечания. 1. Треугольник выше диагонали X – средние разности вариантов для одного элемента, треугольник ниже диагонали X – для другого элемента. Пропуск – отсутствие возможности расчета средней разности. 2. Индекс ⁺ означает значимость средней разности, индекс * – слабую значимость (0.10).

**К – контроль.

Таблица 14. Зависимость средней разности многолетних динамик (между контролем и другими вариантами) валовых содержаний ТМ в пахотном слое почвы от градаций факторов опыта

| Cd | | | | | |
|-------------------|---|------|-------------------|------|-------------------|
| Градации ОСВ | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Градации известны | 1 | -3.8 | -4.6 | -13 | -15 |
| | 2 | | -6.8 | -13 | |
| | 3 | | -7.8 | -14 | -20 |
| Cr | | | | | |
| Градации ОСВ | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Градации известны | 1 | -140 | -210 | -430 | -450 |
| | 2 | | -280 | -490 | |
| | 3 | | -310 | -460 | -600 |
| Cu | | | | | |
| Градации ОСВ | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Градации известны | 1 | | -28 ⁺ | | -110 ⁺ |
| | 2 | | | | -110 ⁺ |
| | 3 | | | | |
| Ni | | | | | |
| Градации ОСВ | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Градации известны | 1 | -12 | -17 | -52 | -69 |
| | 2 | | -27 | -62 | |
| | 3 | | -33 | -64 | -90 |
| Zn | | | | | |
| Градации ОСВ | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Градации известны | 1 | -74 | -75 | -300 | -270 |
| | 2 | | -130 | -330 | -320 |
| | 3 | | -130 | -260 | -380 |
| Pb | | | | | |
| Градации ОСВ | | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Градации известны | 1 | | -3.1 ⁺ | | -12 [*] |
| | 2 | | | | -14 ⁺ |
| | 3 | | | | -3.4 |

Примечание. Индексом ⁺ обозначены значимые средние разности, индексом * – слабозначимые (0.10), остальные разности незначимы. В пропущенных местах расчет средних разностей был невозможен. То же в табл. 15.

Таблица 15. Медь кислоторастворимая и подвижная в пахотном слое почвы. Уровни сходства между вариантами (верхние правые треугольники), средние разности между вариантами (нижние левые треугольники) и зависимость средних разностей контроля с вариантами от градаций факторов опыта по многолетним данным

| | | Cu кислоторастворимая | | | | |
|-------------------|----|-----------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|
| | | Варианты | | | | |
| | | 1 | 2 | 5 | 10 | 13 |
| Варианты | 1 | X | 62 | 16 | 95 | 26 |
| | 2 | -26 | X | 26 | 72 | 46 |
| | 5 | - | -62 ⁺ | X | 19 | 70 |
| | 10 | -8.6 | +18 | +79 ⁺ | X | 32 |
| | 13 | -66 [*] | -40 [*] | +22 ⁺ | -57 ⁺ | X |
| | | Cu (ААБ рН 4.8) | | | | |
| | | Варианты | | | | |
| | | 1 | 2 | 5 | 13 | |
| Варианты | 1 | X | 62 | 19 | 21 | |
| | 2 | -5.6 | X | 35 | 41 | |
| | 5 | -13 | -7.8 | X | 96 | |
| | 13 | -12 | -6.4 | +1.4 | X | |
| | | | | | | |
| | | Cu кислоторастворимая | | | | |
| | | Градации ОСВ | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| Градации известны | 1 | -26 | | | | -88 [*] |
| | 2 | | | | | |
| | 3 | -8.6 | | | | -66 [*] |
| | | Cu (ААБ рН 4.8) | | | | |
| | | Градации ОСВ | | | | |
| | | 1 | 2 | 3 | 4 | |
| Градации известны | 1 | -5.6 | | | | -13 |
| | 2 | | | | | |
| | 3 | | | | | -12 |

ет дополнительных исследований. В целом для этих показателей были более сходными между собой варианты с одинаковыми или близкими дозами ОСВ.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, несмотря на длительность проведения полевого опыта с внесением ОСВ и доломитовой муки в качестве мелиорантов в пахотный слой дерново-подзолистой глееватой супесчаной почвы, отбор образцов для многолетнего сравнения вариантов опыта по содержанию тяжелых металлов (ТМ) в почве оказался недостаточным, несистемным. Поэтому сравнения удалось

провести лишь на основе 3–4 лет. Этого явно недостаточно, учитывая невысокую сопоставимость аналитических лабораторий и точность самих анализов. В результате, если в отдельные годы получены четкие значимые зависимости содержания ТМ в почве от доз мелиорантов, то в многолетнем плане в основном можно говорить лишь о тенденциях.

С точки зрения загрязнения пахотного слоя почвы найдено, что валовое содержание Cd, Zn, As больше ОДК для всех вариантов опыта (включая контроль); то же для Cu для всех вариантов, кроме контроля, и для Ni при максимальных дозах внесения ОСВ. Загрязнение почвы в контроле было обусловлено латеральным переносом.

Большая доля от валовых содержаний Cd и Cu извлекалась однонормальными кислотами. Содержание подвижной меди (ААБ рН 4.8) (по сравнению с кислоторастворимой) слабо реагировало на внесение мелиорантов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Фрид А.С. Рекомендации к анализу данных многолетних полевых опытов (проект) / *Агрохимия*. 2022. № 3. С. 81–93. <https://doi.org/10.31857/S0002188122030048>
2. Реестр аттестатов длительных опытов с удобрениями и другими агрохимическими средствами Российской Федерации. Изд. 2-е. М.: ВНИИА, 2005. С. 130–131.
3. Касатиков В.А., Шабардина Н.П. Влияние систематического применения осадков городских сточных вод на агроэкологические и физические свойства дерново-подзолистой супесчаной почвы // “75 лет Геосети опытов с удобрениями” Мат-лы Всерос. совещ. научн. учреждений-участников геосети опытов с удобрениями. М.: ВНИИА, 2016. С. 108–113.
4. Касатиков В.А., Шабардина Н.П., Раскатов В.А. Последствие систематического применения осадка городских сточных вод по фонам известкования на агробиологические и экологические свойства дерново-подзолистой почвы // *Плодородие*. 2017. № 1. С. 43–46.
5. Касатиков В.А., Шабардина Н.П. Влияние систематического применения осадка городских сточных вод, известкования на агроэкологические свойства почвы, урожайность зерновых культур и их макроэлементный состав в длительном опыте // *Почвовед. и агрохим.* 2018, № 1(60). С. 155–161.
6. Касатиков В.А., Анисимова Т.Ю., Шабардина Н.П. К вопросу о мелиоративном влиянии систематического применения осадка городских сточных вод на агроэкологические свойства слабокультуренной дерново-подзолистой почвы // *Мелиорация*. 2018. № 3(85). С. 78–84.
7. Касатиков В.А., Шабардина Н.П. Действие систематического применения осадка городских сточных вод на агроэкологические свойства почвы, урожайность культур в длительном опыте // “Итоги выполнения программы фундаментальных научных исследований государственных академий на 2013–2020 гг.” Мат-лы Всерос. коорд. совещ. научн. учреждений-участников географич. сети опытов с удобрениями / Под ред. В.Г. Сычева. М.: ВНИИА, 2018. С. 107–116.
8. Касатиков В.А., Шабардина Н.П., Раскатов В.А. Агроэкологическая оценка применения осадка городских сточных вод в длительном полевом опыте // *Плодородие*. 2018. № 5. С. 46–49. <https://doi.org/10.25680/S19948603.2018.104.14>
9. Касатиков В.А., Шабардина Н.П. Влияние торфо-гуминового удобрения на фоне последствия мелиоративных доз осадка сточных вод на агроэкологические показатели агроценоза и продуктивность культур звена севооборота // “Биологический круговорот питательных веществ при использовании удобрений и биоресурсов в системах земледелия различной интенсификации”. Суздаль–Иваново, 2021. С. 179–184.
10. Фрид А.С. Международный анализ почвенных и растительных образцов. Межлабораторная метрологическая характеристика // *Агрохимия*. 2006. № 7. С. 49–62.
11. Фрид А.С. Международный анализ почвенных образцов. Связи между показателями химического состава почв // *Агрохимия*. 2006. № 12. С. 54–60.

Effect of Long-Term Use of Sewage Sludge and Lime on the Gross Content and Concentration of Mobile Forms of Heavy Metals in Sandy Loam Sod-Podzolic Soil

A. S. Frid^{a,#}, V. A. Kasatnikov^b, T. I. Borisochkina^c, K. A. Kolchanova^c, and N. S. Nikitina^c

^aAll-Russian Research Institute of Phytopathology
ul. Institute, vlad. 5, Moscow region, r.p. Bolshye Vyazemy 143050, Russia

^bAll-Russian Research Institute of Organic Fertilizers – branch of the Upper Volga FASC
ul. Pryanishnikova 2, Vladimir region, Sudogodsky district, d. Vyatkinno 601390, Russia

^cFederal Research Center “V.V. Dokuchaev Soil Institute”
Pyzhevsky p. 7, bld. 2, Moscow 119017, Russia

[#]E-mail: asfrid@mail.ru

The long-term dynamics of the gross content and concentration of mobile forms of heavy metals (ТМ) in the soil of a microfield experiment laid in 1984 on sod-podzolic gleevate sandy loam soil on moraine loam (Vladimir region) is considered. Various large doses of municipal sewage sludge (*MSS*) and lime (dolomite flour) were introduced as meliorants. Despite the duration of the field experiment, sampling to compare the variants of the experiment on the content of ТМ in the soil turned out to be insufficiently systematic. Therefore, comparisons were made only on the basis of 3–4 years, and with insufficient comparability of analytical data. As a result, if in some years a significant dependence of the ТМ content in the soil on the doses of meliorants was obtained, then in the long-term plan, basically we can only talk about trends. From the point of view of contamination of the arable soil layer, it was found that the gross content of Cd, Zn, As was greater than the standard of approximate permissible concentration (APC) in all variants of the experiment (including control); the same is shown for Cu in all variants except control, and for Ni at maximum doses of *MSS*. Soil contamination in the control appears to be associated with lateral transport. Most of the total Cd and Cu content was extracted with mononormal acids. The content of mobile copper (AAB pH 4.8) (compared with acid-soluble) reacted poorly to the introduction of ameliorants.

Key words: long-term field experience, urban sewage sludge, liming, heavy metals, dynamics of heavy metals in soil, sod-podzolic sandy loam soil