

ДЕГРАДАЦИЯ, ВОССТАНОВЛЕНИЕ И ОХРАНА ПОЧВ

УДК 631.41:631.453

ЗАГРЯЗНЕНИЕ ПОЧВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И МЕТАЛЛОИДАМИ И ИХ ЭКОЛОГИЧЕСКАЯ ОПАСНОСТЬ (АНАЛИТИЧЕСКИЙ ОБЗОР)

© 2013 г. Ю. Н. Водяницкий

Факультет почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова, 119234, Москва, Ленинские горы, 1

e-mail: yu.vodyan@mail.ru

Поступила в редакцию 17.01.2011 г.

Согласно современным экотоксикологическим данным опасные тяжелые металлы/металлоиды в почве образуют ряд: $\text{Se} > \text{Ti} > \text{Sb} > \text{Cd} > \text{V} > \text{Hg} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{As} > \text{Ba}$. Этот ряд отличается от известного ряда опасности тяжелых элементов, в котором опасность Pb и Zn преувеличена, а опасность V, Sb, Ba недооценена. В список опасных элементов в почве также должен быть включен Ti. В настоящее время упор сделан на исследования тяжелых металлов/металлоидов не в городских, а в сельскохозяйственных почвах, с которых поступает загрязненная продукция, отравляющая животных и человека. Основными источниками загрязнения почв опасными тяжелыми элементами являются: аэральные выпадения из стационарных источников и средств передвижения; гидрогенное загрязнение от поступления промышленных сточных вод в водоемы; осадки сточных вод; органические и минеральные удобрения и средства защиты растений; отвалы золы, шлака, руд, шламов. Кроме влияния на растения и на почвенно-грунтовые воды, тяжелые металлы/металлоиды негативно влияют и на саму почву. Очень восприимчивы к воздействию тяжелых элементов почвенные микроорганизмы.

Ключевые слова: тяжелые элементы, аэральные выпадения, гидрогенное загрязнение, сточные воды, отвалы.

DOI: 10.7868/S0032180X13050171

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в рамках проблемы “Тяжелые металлы в почвах” сформулированы следующие основные задачи: 1) изучить поступление металлов в почвы сельскохозяйственного назначения; 2) изучить биологическую доступность металлов в составе ила сточных вод, используемого как источник питания растений, в первую очередь фосфором; 3) изучить химические аспекты поведения металлов в почвах — закрепление, перераспределение, высвобождение [65]. Таким образом, налицо ориентация на исследование и контроль сельскохозяйственных, а не городских почв. Это объяснимо, так как именно из сельскохозяйственных почв поступает загрязненная продукция, отравляющая животных и человека. Не удивительно также, что в тех странах, где дифференцированно нормируют содержание тяжелых металлов/металлоидов в зависимости от использования земель, ПДК для пахотных почв гораздо строже, чем для городских почв на офисных и рекреационных участках.

Перед исследователем неизбежно встает вопрос об изучении наиболее опасных поллютантов. Всего существует 57 тяжелых металлов/ме-

таллоидов [12, 13], степень опасности которых сильно варьирует и ответа на этот вопрос нет.

Цель работы: обновить список наиболее опасных тяжелых металлов/металлоидов в почве, выявить главные источники их поступления, охарактеризовать влияние поллютантов на почвы, в особенности сельскохозяйственного назначения.

Определение степени опасности тяжелых металлов и металлоидов в почвах. В Программе глобального мониторинга, принятой в ООН в 1973 г., фигурировали всего три тяжелых металла: Pb, Cd и Hg (цит. по [23]). Позже в докладе исполнительного директора Программы ООН по окружающей среде (ЮНЕП) к наиболее опасным были добавлены семь тяжелых металлов: Cu, Sn, V, Cr, Mo, Co, Ni и три металлоида: Sb, As и Se [55].

Данные рекомендации до сих пор служат основой для мониторинга тяжелых элементов в почве [18]. Министерство природных ресурсов и экологии РФ контролирует валовое содержание в почвах девяти тяжелых металлов [19]. Для одних металлов установлены ПДК (V, Mn, Pb), для других — ОДК (Cd, Cu, Ni, Zn), для третьих, у которых нормативов нет, степень загрязнения почвы оценива-

ется по эмпирическому критерию — превышению четырех фоновых значений. Иногда отсутствие нормативов на тяжелые металлы в почвах рассматривают как указание на их пассивность, и Ba и Sr относят к малотоксичным металлам, а Ga, Sc, Ag — к условно токсичным [48].

Отметим важный недостаток ПДК/ОДК: для оценки загрязнения почв используют фиксированные значения концентраций тяжелых металлов и металлоидов (цит. по [10]), не разделяя их природные и техногенные доли. Это приводит к завышению опасности загрязнения на территории положительной геохимической аномалии и к занижению опасности на площади отрицательной природной аномалии. Как видно, фиксированные значения нормативов не учитывают природно-климатические и геохимические особенности регионов [9, 44]. Эти особенности могут быть очень контрастными. Фоновое содержание As варьирует от 0.1 мг/кг в подзолах Кольского п-ова до 100–150 мг/кг в черноземах Алтая [42]. Высокое содержание тяжелого элемента в почве (выше ПДК/ОДК), еще не означает ее загрязненность. Наконец, нормативы не учитывают такой важный фактор, как возраст загрязнения, хотя часто со временем подвижность и, следовательно, опасность поллютанта уменьшается [26].

Предпосылки к более правильному подходу были созданы еще в 1987 г., когда Минздрав СССР утвердил СанПиН 42-128-4433-87 для нескольких тяжелых металлов, используя “гибкие” ПДК и применяя уравнение: $\text{ПДК} = \text{фон} + \text{ПДД}$, где второе слагаемое позднее получило обозначение ПДД — предельно допустимая добавка тяжелого металла как поллютанта (цит. по [58]). Величина ПДД характеризует степень опасности данного тяжелого металла. Этот принцип выражения ПДК, основанный на различении переменной природной и техногенной допустимой долей металлов/металлоидов, позволяет определить локальное значение ПДК и устранить недостатки нормативов, связанные с применением фиксированных чисел.

Гибкий подход к нормированию получил позже развитие в Нидерландах [63, 78]. В этой стране новые значения ПДД получены в результате многочисленных и разнообразных экотоксикологических исследований: проведена большая работа по установлению значений ПДД для 17 тяжелых металлов и металлоидов. Исследовали влияние водных вытяжек из почв, загрязненных данными элементами, на разные типы организмов (не менее четырех): растений, а также бактерий и других микроорганизмов, то есть учитывали токсическое влияние на почвенную биоту, а не прямое влияние тяжелых металлов/металлоидов на здоровье человека при вдыхании пыли и потреблении питьевой воды. После этого была проведена

“гармонизация” полученных величин ПДД [63]. Полученные значения ПДД металлов/металлоидов в почве образуют ряд: $\text{Se} > \text{Tl} > \text{Sb} > \text{Cd} > \text{V} > \text{Hg} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{As} > \text{Ba} > \text{Zn} > \text{Co} > \text{Sn} > \text{Ce} > \text{Pb} > \text{Mo}$. Этот ряд отражают степень опасности химических элементов в почвах по отношению к биоте. К сожалению, приведенный в таблице набор из 17 элементов недостаточно широк, учитывая, что всего имеется 57 тяжелых элементов. Явно ощущается отсутствие ПДД урана, техногенная доля которого после II Мировой войны стремительно возросла, а сомнений в его токсичности нет [14]. Таким образом, чрезвычайно полезные исследования ПДД должны быть распространены на другие тяжелые металлы/металлоиды в почвах.

Нидерландские значения ПДД приведены для почвы, содержащей 25% илистых частиц (<2 мкм) и 10% гумуса. Условность величин ПДД очевидна: не учитывается разнообразие минералогических и химических форм поллюантов, с разной прочностью закрепляющихся в почвах с разным минералогическим составом. Хотя в зависимости от техногеохимических условий, значения ПДД каждого их тяжелых металлов/металлоидов будут варьировать, найденные соотношения между ними в основном сохраняются и их можно использовать в качестве меры опасности элементов. Элементы с низким ПДД являются опасными, а с высокими — нет.

Величины нидерландских ПДД металлов/металлоидов варьируют очень широко: от 0.11 мг/кг для Se — максимально токсичного тяжелого элемента — до 253 мг/кг для Mo (минимально токсичный элемент). Широкое варьирование отражает различие в степени опасности элементов в почве.

Прежде всего, отметим существенное различие в значениях ПДД металлов, данных в СанПиН 42-128-4433-87 и в значениях ПДД, предложенных позднее нидерландскими экологами. Для одних металлов эти значения (в мг/кг) увеличились: для Pb 55 вместо 20, для As 4.5 вместо 2, а для других уменьшились: для Cu 3.5 вместо 35, для Ni 2.6 вместо 35. Таким образом, согласно новым данным в почвах Pb считается менее опасным металлом, а Cu и Ni, наоборот, — более опасными, чем прежде.

Степень опасности тяжелых металлов/металлоидов определяется тем, что элементы опасные для человека при прямом контакте, становятся менее опасными в почвах. В особенности это касается свинца и цинка. Свинец в почве сильно инактивируется и теряет токсичность [26]. Со временем металлы постепенно удаляются из почвы за счет потребления растениями, выщелачивания, эрозии. Установлено, что у свинца рекордно высокий период полужизни из почв: от 740 до

5900 лет, по сравнению с более опасными кадмием (13–110 лет) и медью (310–1500 лет) [29]. Самоочищение супесчаной дерново-подзолистой почвы характеризуется различиями в сохранности разных металлов: за 12 лет достоверно снизилось содержание Cd, Cu, Ni, но не Pb [51]. Это связано во многом с быстрым снижением подвижности внесенного в почву свинца. В другом опыте в каштановой почве токсическая доза свинца достигает 200 мг/кг [24]. Устойчивость в почвах свинца повлекла за собой резкое увеличение его ПДК в западных странах. Значения ПДК свинца в городских почвах в Англии составляют 300, в Канаде 500 и 1000, в США – 2000 мг/кг [8].

Небольшая опасность цинка тоже не должна удивлять. Цинк является важным микроэлементом, необходимым для растений. Он активно участвует во многих биохимических процессах. Техногенный Zn в почвах в значительной степени закрепляется с помощью (гидр)оксидов железа, фосфатов, входит в состав филлосиликатов [12, 68, 69]. Характерно, что в отличие от Cd, Co, Ni, Th, достоверно усиливающих эмиссию CO₂ в загрязненной почве, влияние Pb и Zn было не значимым [46].

Напротив, опасность других металлов/металлоидов в России недооценена. Например, это относится к ванадию. Его следует отнести к группе высоко опасных элементов. То же относится к Sb и Tl, опасность которых вызывает беспокойство почвоведов [74, 75, 85]. Опасность Ba в почвах недооценена, сейчас его следует отнести к группе умеренно опасных элементов.

Содержание многих опасных металлов/металлоидов (Se, Tl, Sb, Th, U, Ba) в почвах России систематически не изучают. Слабый интерес к этим элементам не говорит об отсутствии проблем с ними. Наоборот, из единичных публикаций следует, что ситуация с малоизученными, опасными тяжелыми элементами в почвах может быть весьма неблагоприятной. Приведем два примера. В городских почвах Томска фоновое содержание опасных металлов бария и урана превышено в 5 раз, а очень опасным металлоидом – сурьмой – в 6 раз [27]. В почвах Москвы установлено 3-кратное превышение фонового содержания ванадием и 5-кратное – сурьмой. В почвах г. Дубна – 4-кратное превышение фона торием и цезием и 3-кратное танталом [57]. Содержание этих опасных элементов в пахотных почвах почти не известно. Таким образом, внимание почвоведов-экологов следует сконцентрировать на изучении не любых тяжелых металлов, а наиболее опасных.

Источник и загрязнения почв опасным и тяжелым металлами/металлоидами. Перечислим основные источники загрязнения почв опасными тяжелыми элементами: 1 – аэральные выпадения из ста-

ционарных источников и средств передвижения; 2 – гидрогенное загрязнение от поступления промышленных сточных вод в водоемы; 3 – осадки сточных вод; 4 – органические и минеральные удобрения и средства защиты растений; 5 – отвалы золы, шлака, руд, шламов и т.п.

Аэральным выбросам в России уделяется основное внимание. Мощная медно-никелевая аномалия образовалась вблизи г. Норильск под влиянием выбросов комбината “Норникель” [17]. Безжизненная зона (за счет As, Cu, Ba и других опасных элементов) образовалась около г. Ревда, где давно действует Среднеуральский медеплавильный завод [17].

Аэральное загрязненные почвы распространены не только в России, но и в Европейском Союзе, США, Канаде, Австралии, а в последние годы и в Китае. Вблизи одного из сталелитейных заводов Китая в почвах содержание Cu в почвах возросло в 3.6 раз, Pb – в 3.6 раз, As – в 16 раз [73].

В настоящее время в России очистка воздушных выбросов от стационарных источников достигла заметных успехов. Это связано как с заменой устаревшей пирометаллургической технологии, так и с установкой современных фильтров. Так, за последние годы резко уменьшилось количество аэральных выбросов Среднеуральского медеплавильного завода. Если в 1980 г. завод выбрасывал 205 тыс. т, то в 1989 г. – 141 тыс. т, в 1995 г. – 96 тыс. т, а в 2004 – только 25 тыс. т [31]. За 26 лет аэральные выбросы от Курского аккумуляторного завода сократились настолько, что количество техногенного Ni уменьшилось в 23 раза, Cd – в 180 раз [32]. За счет реконструкции сократились аэральные выбросы комбината “Североникель” [45]. Таким образом, за исключением некоторых объектов, загрязняющих до сих пор почву воздушным путем, площади вокруг многих из них были загрязнены в прошлые годы работы. Это касается России и в еще большей мере стран ЕС, США, Канады, но в азиатских промышленных странах аэральные выбросы по-прежнему остаются значительными. Это в полной мере относится к Китаю [80] и Казахстану [5, 48]. В восточном Казахстане в зоне влияния Усть-Каменогорского и Иртышского промышленных комплексов сильно загрязнена сельскохозяйственная продукция. В таких культурах, как морковь, баклажаны, свекла, картофель содержание Cd, Cu, Zn в 5–10 раз превышает ПДК [48].

Гидрогенное загрязнение. Борьба с этим видом загрязнения дается труднее. Так, в 2007 г. в Иркутской обл. 95% аэральных поллютантов задерживали на фильтрах, тогда как в поверхностные воды сброшено свыше 1 млрд. м³ сточных вод, из них 78% были очищены не полностью [19]. Среди этих гидрогенных поллютантов преобладали опасные соединения Cu и Hg. Такое соотношение

в степени очистки воздушных и водных отходов характерно и для других регионов России, хотя в последние годы затраты на очистку сточных вод вдвое превышают затраты на очистку воздуха [60]. В отличие от аэрального, гидрогенное загрязнение почв и осадков — современное и наиболее активное. Во многом это касается пойменных почв сельскохозяйственного назначения.

В ряде работ установлено, что гидрогенное загрязнение аллювиальных почв неочищенными стоками может быть очень интенсивным [11, 16]. Загрязненные осадки и аллювиальные почвы, как известно, становятся источником длительного загрязнения воды даже после того, как сброс в реки неочищенных сточных вод прекращается.

Неочищенные сточные воды, используемые для орошения в засушливых странах, сильно загрязняют почву [62]. Это загрязнение приобрело большие размеры в ходе индустриализации Китая; тяжелые металлы (особенно Cd и Hg) загрязнили почвы во многих провинциях востока страны [83]. Более 10 тыс. га пахотных земель загрязнены Cd, на котором выращивается до 50 тыс. т загрязненного риса. За 20 лет с 1960 по 1980 гг. с площади земель загрязненных Hg (более 32 тыс. га) произведено ~195 тыс. т загрязненного риса ежегодно [81]. Кроме того, из-за снижения урожайности на этих площадях ежегодно недополучается более 12 млн т зерна.

В Китае особенно ухудшилось качество почв из-за бесконтрольности полива сточными рудничными водами [81]. В пахотной почве, орошаемой такой водой, драматически выросло содержание ряда опасных тяжелых металлов — Cu с — 31 до 133 мг/кг, Cd с — 0.37 до 12.1 мг/кг [79–81]. Особенно опасная обстановка сложилась близ г. Шеньян, где 2500 га пахотных земель орошаются сточными водами. За счет этого содержание Cd в почве возросло с 0.2 до 1.0–4.1, Hg — с 0.05 до 1.4–1.7 мг/кг [80]. В результате с пищей люди потребляют ежедневно 558 мг Cd, против 17.6 мг Cd в других, чистых районах страны [80]. Содержание Cd в мясе свиней, из-за потребления ими загрязненной пищи, больше контроля в 8–460 раз [84].

Актуальна эта проблема и для сельскохозяйственных аллювиальных почв европейской части России [41], сброс неполно очищенных промышленных и коммунальных сточных вод, поступление дренажного стока с сельскохозяйственных угодий привело к загрязнению рек, водоемов и орошаемых земель. Увеличение содержания Ni и As в пахотном горизонте орошаемых полей в Саратовской обл. объясняется грязной водой вблизи городов с развитой промышленностью [53]. Загрязнение воды отражается на составе речного ила. Очень сильно загрязнены илы на дне р. Пахра ниже г. Подольска — крупного промышленного центра Подмосковья: в илах содержание Hg и Cd

достигает 3.7–3.9 мг/кг [6]. Загрязнение затронуло и очень крупные реки. Воды Оби распространяют загрязнение на пойменные почвы [43].

Из-за неполной очистки промышленных стоков в г. Пермь, аллювиальные почвы сильно загрязнены. Содержание Cr в аллювиальной почве в пойме р. Егошиха составляет 400–500 мг/кг, а в пойме р. Данилиха — достигает 600–1400 мг/кг, в то время как в почве поймы более чистой р. Ива содержится ~200 мг Cr/кг, а в дерново-подзолистых почвах в 30 км к северо-западу от г. Пермь — в среднем 80 мг Cr/кг [15]. Тяжелые металлы/металлоиды сильно накапливаются в Fe–Mn ортштейнах и Fe-ропенштейнах. В ропенштейнах содержание Ni достигает 440, Cu 230, Cr 600, As 43 мг/кг; в ортштейнах содержание Ba достигает 2800 мг/кг [15]. Эти конкреции нельзя рассматривать как надежные депозитарии поллютантов — при смене редокс-режима конкреции растворяются. Гидрогенным путем аллювиальные почвы загрязняются тяжелыми элементами локально, но само загрязнение может достигать высокого уровня.

В результате мощного гидрогенного загрязнения почв кислыми дренажными водами из рудников р. Рудная на юге Дальнего Востока на большой площади образовались хемоземы, загрязненные сульфидами Pb, Zn, Cd, Cu, Fe с новой морфологией. Почвоведы прогнозируют их сохранение (без активной ремедиации) в течение десятков и сотен лет [2].

Осадки сточных вод. В городскую канализацию поступает огромное количество переработанного органического вещества, которое собирают на очистных сооружениях в виде осадка сточных вод (ОСВ). Объем этих городских отходов растет по мере развития урбанизации, их складирование и хранение представляет все обостряющуюся проблему. Наиболее перспективно использование ОСВ для удобрения сельскохозяйственных и лесных почв как источник органического вещества, азота и фосфора. В России таким образом утилизируется 4–6% осадков, тогда как в ЕС и США — в среднем 40% [34, 59]. Ежегодно на московских станциях образуется 120 тыс. т осадка. Он представляет собой сброженную в термофильных условиях (53°C) и обезвоженную до 70% влажности органо-минеральную массу, содержащую 69% органического вещества, 3–6% N и 1–3% P [34]. В силу загрязненности ОСВ тяжелыми металлами, осадки компостируют с грунтом и применяют в дозах, не допускающих превышение ПДК металлами в удобряемых почвах. Эти почвогрунты целесообразно использовать для покрытия полигонов твердых бытовых отходов, техногенных пустошей, в питомниках для выращивания деревьев [38, 61].

При внесении ОСВ в почву необходим экологический контроль, в том числе контроль за содержанием опасных тяжелых металлов, состав которых индивидуален и зависит от доли промышленных стоков. Так, в Москве содержание тяжелых металлов значительно меньше в ОСВ района Южного Бутово, чем в ОСВ района Курьяново, где велика доля промышленных сточных вод [49]. В малых городах с неразвитой промышленностью накапливаются ОСВ с низким содержанием тяжелых металлов, эти осадки вносятся в почву без дополнительной обработки [30].

Высоко содержание хрома в ОСВ некоторых городов. В Новосибирске именно Cr лимитирует дозу его внесения в почву, за ним идут Cu, Cd [59]. В промышленных центрах России почвы сильнее всего загрязнены в промзонах, где расположены отвалы, включая осадки промышленные ОСВ. В Нижнем Новгороде содержание кадмия в ОСВ достигает 1.3 при фоне 0.33, меди — 120–310 при фоне 4 мг/кг [20].

При бесконтрольном длительном внесении осадков сточных вод в одном из пригородов в Китае содержание в почвах Cu возросло в 3–4 раза; Cr, Ni, As — в 2 раза, Cd — в 10 раз, Hg — в 125 раз [81].

В течение XX века почвы на площади 1200 га обильно орошались сточными водами Парижа [67]. Сейчас почва до плужной подошвы (до 60 см) загрязнена тяжелыми металлами, в основном Zn — 150–3100, Pb — 80–670 и Cu — 50–390 мг/кг. В конце 90-х годов было установлено недопустимо высокое содержание металлов в растениях и власти запретили продажу сельскохозяйственной продукции.

Органические и минеральные удобрения и пестициды. Сельскохозяйственные почвы загрязняются тяжелыми металлами/металлоидами от специфических источников. Это органические и минеральные удобрения, мелиоранты, пестициды [79]. Серьезным источником загрязнения служат фосфориты. В них может быть высоким содержание Cd. За счет внесения фосфатов почвы Китая получили 37 т Cd [80]. В пахотных почвах Австралии ~80% кадмия поступило от P-удобрений [82]. Внесение больших доз минеральных удобрений 120 кг/га привело в одном из хозяйств Тюменской обл. к превышению ПДК кадмия в 12 раз на 2% площади [54].

Почвы сильно загрязняются после использования As- и Hg-пестицидов. В Молдавии в почве, долгие годы обрабатываемой As-пестицидами, содержание мышьяка доходит до 400–2000 мг/кг. Такие почвы, где применяли мышьяковые препараты против филлоксеры, даже через 80 лет служат причиной отравления местных жителей [28].

Источником тяжелых металлов (в особенности меди) может быть навоз [70].

Отвалы золы, шлака, руд, шламов служат причиной загрязнения почв и повенно-грунтовых вод. Содержание тяжелых металлов/металлоидов здесь может быть очень высоким. Так, Cr поступает в почву и воды из рудных отвалов, феррохромового шлака, металлического лома. В осадках очистных сооружений гальванических производств содержание Cr может достигать 150000 [49], Ni — до 6000, Cu — 11000 и Cd — до 1600 мг/кг [1]. Почвы вблизи таких отвалов сильно загрязнены. Ni, Cu, Hg, As, V, Cr, Se попадают в почву из золоотвалов [28].

Высоко содержание тяжелых металлов в металлургических шлаках. Содержание Cu в шлаке старых отвалов Среднеуральского медеплавильного завода в г. Ревда достигает 3000–10000 мг/кг [28]. В прошлом шлаками засыпали низкие места в малых городах, формируя таким образом техноземы. В техноземах г. Чусовой содержится 1000 мг Ba/кг и 2000 мг Cr/кг [16]. В московском техноземе содержание Cr достигает 570, Ni — 70, As — 18 мг/кг, Cd — 20 мг/кг [40].

Очень серьезная проблема возникла из-за попадания Cr, Cu, Ni из отвалов золы ТЭЦ металлургических шлаков в водохранилище, служащее источником питьевого водоснабжения г. Ижевск [56]. В акватории водохранилища, прилегающего к золошлакоотвалу, очень сильно загрязнены донные отложения. Концентрация Cu, Ni, Cr в десятки раз превышает фоновые значения. В пределах шлакоотвала имеются участки с сильнощелочной реакцией pH 10.8–11.7 со значительным содержанием подвижной формы CrO_4^{2-} . Планирование восстановления хрома за счет устройства торфяного барьера до устойчивой и малотоксичной формы Cr(III), образующий малорастворимый гидроксид, показало вероятность нежелательного побочного эффекта: выщелачивания гуминовых кислот [56].

Ртуть содержится в местах захоронения отходов золоторудных и ртутных рудников, металлургических и химических производств [64, 66, 71, 76, 77].

Основной источник техногенного As — отвалы рудников олова и других цветных металлов, особенно золота, они содержат до 900 мг As/кг [28, 72]. В отвалах урановых рудников As присутствует в форме (арсено)пирита.

Большую опасность представляют хвостохранилища фабрик по обогащению золотосодержащих руд [3]. Содержание Tl в них достигает 1.1–1.5, Sb — 15–17, As — 55–96 мг/кг. Применяемое на обогатительных фабриках цианирование способствует высокой подвижности этих опасных поллютантов и распространению их на значительное расстояние.

Острая экологическая ситуация сложилась на Алтае, где сконцентрированы богатые полиметаллические месторождения. Добыча руды здесь

ведется с XVIII в. В заброшенных выработках и отвалах накопилось огромное количество тяжелых металлов. За годы работы Алтайского горно-обогатительного комбината вблизи г. Горняк образовались два больших хвостохранилища общей площадью 1 км² и объемом 11 млн. м³. Одно из них — хвостохранилище Змеиногорской фабрики по обогащению золота в надпойменной террасе р. Корболиха — в половодье размывается и отходы поступают в водохранилище. Между тем эти отходы очень опасны: в подножии отвала хвостов содержание Hg достигает 1.7 мг/кг (при фоне 0.05 мг/кг), Cd — 8.9 (при фоне 0.2), Cu — 400 (при фоне 26 мг/кг) [7]. Представляют опасность отвалы некондиционных руд на месте выработанного Акташского месторождения ртути на Алтае. Вблизи отвалов в почве содержится в среднем 65 мг Hg/кг (на фоне 0.42 мг Hg/кг) и 152 мг Сг/кг (на фоне 36 мг Сг/кг). В донных отложениях фоновое содержание ртути превышено в 10 тыс. раз [4].

Влияние опасных тяжелых металлов/металлоидов на плодородие почв. Помимо известного влияния тяжелых металлов/металлоидов на растения и на почвенно-грунтовые воды, они негативно влияют и на саму почву. При обычном сложном характере загрязнении, влияние тяжелых элементов может усиливаться за счет других поллютантов, например, сульфатов при подкислении почв, когда деструктивное влияние на гумус тяжелых металлов усиливается.

Влияние тяжелых элементов на почву прежде всего проявляется в изменении ее биологической активности. Наибольшей чувствительностью к этим токсикантам отличаются микроскопические грибы, бактерии аммонификаторы и азотобактеры, ферменты, контролирующие каталазную, инвертазную и целлюлозолитическую активность [25, 35]. Наиболее общая характеристика биологической активности почвы — почвенное дыхание [46].

При невысоком загрязнении, когда почва еще сохраняет растительность, тяжелые металлы (в первую очередь Сг), стимулируя микробиологическую активность, усиливают дыхание почвы и выделение СО₂. В результате черноземы теряют гумус [22]. Кроме того, при загрязнении хромом резко подавляется каталазная активность чернозема. Оксиды кобальта и хрома снижают способность почв к разложению целлюлозы. За счет уменьшения выделения энергии при ухудшении почвенного дыхания тормозятся важные биохимические процессы [25]. В загрязненных ртутью городских почвах Павлодара (Казахстан) уменьшилась активность дегидрогеназы, инвертазы и аскорбатоксидазы.

В модельном опыте с внесением ртути в черноземе резко подавляется активность целлюлазы [39]. При внесении хрома заметно сокращается

выделение СО₂, ингибируются почвенные ферменты. На фоне уменьшения численности бактерий, усваивающих азот минеральных соединений, увеличивается количество микроскопических грибов. Торможение минерализации органического вещества прекращает обновление в черноземе гумуса [39].

В слабозагрязненных почвах г. Обнинск эмиссия углекислого газа возрастает, а азотфиксация и дегидрогеназная активность уменьшается по сравнению с контролем [46]. Угнетение ферментов азотного и углеродного циклов отрицательно сказывается на плодородии почвы и содержании гумуса.

При ранжировании тяжелых металлов по степени опасности в черноземе получено, что сильно биологическая активность снизилась при внесении оксидов хрома и селена, а слабо — при внесении марганца, цинка, молибдена [35].

Замедление разложения целлюлозы тормозит поступление органических компонентов для воспроизводства гумуса. Это было заметно даже на значительном расстоянии от Среднеуральского медеплавильного завода [52].

Между гумусом и тяжелыми металлами образуется сложное взаимное влияние. При небольшом загрязнении гумусовые кислоты способны инактивировать тяжелые металлы, закрепляя их; при этом стабилизируется органическое вещество и уменьшается его подвижность [33]. Но с усилением загрязнения почвы начинается обратное влияние: изменяется состав гумуса, а затем его содержание уменьшается. При этом разные металлы влияют на содержание гумуса по-разному. В черноземе содержание гумуса уменьшается при содержании Ni > 40 мг/кг; Сг начинает влиять на содержание гумуса свыше 100 мг/кг. В то же время влияние Zn в изученном количестве (до 65 мг/кг) отрицательно на гумус не повлияло [21].

При очень высоком загрязнении, когда растительности нет, а территория представляет собой “индустриальную пустошь” микробиологическая ситуация меняется. Под влиянием аномально высокого содержания Cu (и, вероятно, Ni) количество микробной массы уменьшается, почвенное дыхание ослабевает [47]. Подавлена популяция микроскопических грибов на участке сильного загрязнения рядом с комбинатом “Североникель”, где погиб верхний оторфованный горизонт [36].

В загрязненных почвах образуются устойчивые фосфаты тяжелых металлов. Это имеет положительную сторону, так как тяжелые металлы надежно закрепляются. Но есть и отрицательная сторона процесса — уменьшение количества подвижного фосфора [37].

ВЫВОДЫ

1. В соответствии с современными экотоксикологическими данными по степени опасности тяжелые металлы/металлоиды в почве образуют ряд: $\text{Se} > \text{Tl} > \text{Sb} > \text{Cd} > \text{Hg} > \text{Ni} > \text{Cu} > \text{Cr} > \text{As} > \text{Ba}$. В список опасных элементов в почве должен быть включен Tl.

В настоящее время в мире делается упор на исследование тяжелых металлов/металлоидов в сельскохозяйственных, а не в городских почвах. Это объяснимо, так как именно с сельскохозяйственных почв поступает загрязненная продукция, отравляющая животных и человека. В тех странах, где дифференцированно нормируют содержание тяжелых металлов/металлоидов в зависимости от использования земель, для пахотных почв назначают более низкие значения ПДК, чем для городских почв.

2. Слабая изученность ряда элементов с низкими кларками объясняется трудностью диагностики. Наибольшее число опасных тяжелых металлов/металлоидов идентифицируют с применением дорогого метода атомной эмиссионной спектроскопии. Широкий ряд тяжелых элементов определяют также дорогим методом нейтронной активации. Простой и дешевый метод рентгенофлуоресцентного анализа пригоден для изучения не всех опасных тяжелых элементов.

3. Основными источниками загрязнения почв опасными тяжелыми элементами являются: аэральные выпадения из стационарных источников и средств передвижения; гидрогенное загрязнение от поступления промышленных сточных вод в водоемы; осадки сточных вод; органические и минеральные удобрения и средства защиты растений; отвалы золы, шлака, руд, шламов.

4. Тяжелые металлы/металлоиды не только негативно влияют на растения и на почвенно-грунтовые воды, но и на саму почву. Особенно восприимчивы к воздействию тяжелых элементов почвенные микроорганизмы. Возможны также ухудшение фосфатного режима и потеря гумуса.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алтухова Е.Ю. Оценка предельно допустимой техногенной нагрузки на почву, загрязненную тяжелыми металлами, путем учета фитомассы растений. Автореф. дис. ... канд. биол. н. М., 2010. 24 с.
2. Аржанова В.С., Елпатьевская В.П., Елпатьевский П.В. Трансформация почв под влиянием горнопромышленного типа техногенеза: методические аспекты и результаты // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2004. Т. I. С. 11–16.
3. Артамонова С.Ю. Мерзлотные почвы Алданского золоторудного района (Якутия) // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2004. С. 167–169.
4. Архипов И.А., Сакладов А.С., Робертус Ю.В., Пузанов А.В. Воздействие техногенных выбросов горно-добывающего производства и эколого-геохимические особенности распределения ртути в почвах высокогорного пояса (на примере Акташского горнометаллургического предприятия) // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2004. Т. I. С. 54–57.
5. Аханов Ж.У., Томина Т.К. Проблемы техногенного загрязнения почв Казахстана // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2004. С. 169–172.
6. Ахтямова Г.Г., Янин Е.П. Особенности химического состава руслового аллювия малых рек городских ландшафтов // Геохимия биосферы. М.—Смоленск, 2006. С. 49–50.
7. Бабошкина С.В., Горбачев И.В., Пузанов А.В. Загрязнение тяжелыми металлами почв и растений ландшафтов северо-западного Алтая, подверженных техногенной нагрузке // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2004. Т. I. С. 57–61.
8. Башкин В.Н., Курбатова А.С. Биогеохимические и геоэкологические подходы для оценки комплексного экологического воздействия // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2004. С. 174–176.
9. Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д. Оценка содержания тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных угодий Республики Коми // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2004. С. 176–178.
10. Большаков В.А., Белобров В.П., Шишов Л.Л. Словник. Термины, их краткое определение, справочные материалы по почвенной экологии, географии и классификации почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2004. 138 с.
11. Варава О.А. Почвы речных долин городских территорий. Автореф. дис. ... канд. биол. н. М., 2010. 26 с.
12. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 2009. 182 с.
13. Водяницкий Ю.Н. Функциональные различия тяжелых и сверхтяжелых металлы и металлоидов в почвах // Бюл. Почвенного ин-та им. В.В. Докучаева. 2009. Вып. 64. С. 50–56.
14. Водяницкий Ю.Н. Химические аспекты поведения урана в почвах // Почвоведение. 2011. № 8. С. 940–952.
15. Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Власов М.Н. Гидрогенное загрязнение тяжелыми металлами аллювиальных почв г. Пермь // Почвоведение. 2008. № 11. С. 1399–1408.
16. Водяницкий Ю.Н., Васильев А.А., Савичев А.Т., Чащин А.Н. Влияние техногенных и природных факторов на содержание тяжелых металлов в почвах среднего Предуралья (г. Чусовой и окрестности) // Почвоведение. 2010. № 9. С. 1089–1099.
17. Водяницкий Ю.Н., Плеханова И.О., Прокопович Е.В., Савичев А.Т. Загрязнение почв тяжелыми металлами, фосфором и серой предприятиями цветной металлургии (Среднеуральский медеплавильный завод и Норильский горно-металлургический комбинат) // Почвоведение. 2011. № 2. С. 250–249.
18. ГОСТ 17.4.1.92-83. Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения. М., 1983. 12 с.

19. Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей среды Российской Федерации в 2007 году. М.: Минприроды РФ, 2008. 503 с.
20. *Дабахов М.В.* Загрязнение тяжелыми металлами почв урбанизированных ландшафтов и промышленных зон // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 2. С. 38–42.
21. *Давыдов И.В.* Загрязнение тяжелыми металлами черноземов обыкновенных и южных в условиях различного землепользования. Изменение их состава и свойств // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 2. С. 335–338.
22. *Девятова Т.А., Стороженко Н.В., Шербаков А.П.* Функционально-экологическое состояние почв г. Воронежа // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2004. С. 203–206.
23. *Добровольский В.В.* География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 271 с.
24. *Доржанова В.О., Убугунов В.Л.* Оценка фитотоксичности свинца в каштановой почве // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2010. С. 208–212.
25. *Евреинова А.В., Попович А.А., Колесников С.И.* Использование показателей биологической активности для мониторинга и диагностики загрязнения почв тяжелыми металлами II класса опасности // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2004. С. 207–208.
26. *Елькина Г.Я.* Подходы к нормированию содержания тяжелых металлов в подзолистых почвах // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 2. С. 55–59.
27. *Жорняк Л.В.* Эколого-геохимическая оценка территории г. Томска по данным изучения почв. Автореф. дис. ... канд. г.-м. н. Томск., 2009. 22 с.
28. *Иванов В.В.* Экологическая геохимия элементов. Т. 1–6. М.: Недра – Экология, 1994–1997.
29. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989.
30. *Каверина Н.В.* Организация почвенного экологического мониторинга земель сельскохозяйственного назначения при использовании иловых осадков биологических очистных сооружений // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 2. С. 68–70.
31. *Кайгородова С.Ю., Смирнов Ю.Г.* Длительность существования техногенной геохимической аномалии в зоне влияния медеплавильного завода на Среднем Урале // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 1. С. 92–96.
32. *Кайданова О.В., Борисочкина Т.И.* Изменение содержания тяжелых металлов и молибдена в природно-антропогенных ландшафтах Курской области // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 2. С. 196–200.
33. *Караванова Е.И., Шапиро А.Д.* Влияние водорастворимых органических веществ на поглощение меди и цинка в подзолистой почве // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2010. С. 215–218.
34. *Козлов М.Н., Данилович Д.А., Николаев Ю.А., Ванюшина А.Я., Щеголькова Н.М.* Перспективы почвенной утилизации органического вещества и биогенных элементов, выделяемых на московских очистных сооружениях // Фундаментальные достижения в почвоведении, экологии, сельском хозяйстве на пути инновации. М., 2008. С. 45–46.
35. *Колесников С.И.* Ранжирование химических элементов по степени их экологической опасности // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2010. С. 362–365.
36. *Корнейкова М.В., Евдокимова Г.А.* Градиент комплексов микроскопических грибов в загрязненных тяжелыми металлами почвах // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2010. С. 227–231.
37. *Крамарев С.М., Крамарева Ю.С., Красненков Д.С., Яковищина Т.Ф.* Детоксикация тяжелых металлов в техногенно загрязненных почвах северной степи Украины // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 2. С. 294–298.
38. *Кураев В.Н., Потанов А.С., Таран В.С.* Использование осадков сточных вод в качестве удобрений при лесовосстановлении // Фундаментальные достижения в почвоведении, экологии, сельском хозяйстве на пути инновации. М., 2008. С. 46–48.
39. *Курманбаев А.А., Файзулина Э.Р., Айткельдинова С.А.* Влияние антропогенных загрязнений на биологическую активность почв Казахстана // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 2. С. 97–101.
40. *Ладонин Д.В., Кебадзе Н.Д.* Сравнение различных способов разложения почв для определения содержания тяжелых металлов методом ИСП-МС // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 2. С. 203–208.
41. *Мажайский Ю.А., Кошелева Н.Е., Дорохина О.Е.* Баланс тяжелых металлов в агроэкосистемах Мещерской низменности при использовании загрязненных поливных вод // Агрохимия. 2008. № 12. С. 45–55.
42. *Матвеев Ю.М., Авдонькин А.А.* Подходы к нормированию уровня воздействия (нагрузки) мышьяка на почвенный покров Российской Федерации // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 2. С. 118–122.
43. *Нечаева Е.Г.* Воздействие нефтедобывающей отрасли на почвенный покров Среднего Приобья // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 1. С. 171–174.
44. *Околелова А.А., Шишкунов В.М., Надточий И.В.* Об оценке загрязнения почв Волгограда тяжелыми металлами // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 2. С. 137–140.
45. *Опекунова М.Г., Елсукова Е.Ю.* Миграция и аккумуляция никеля и меди в почвах в зоне воздействия комбината «Североникель» // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 1. С. 182–186.
46. *Павлова Н.Н., Егорова Е.И.* Некоторые показатели биологической активности почвенных микроорганизмов как индикаторы антропогенного загрязнения почв тяжелыми металлами и радионуклидами // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 2. С. 146–148.

47. Пампура Т.В., Благодатская Е.В., Мякина Т.Н. Активность меди и состояние микробного сообщества в почве в районе Мончегорского медно-никелевого комбината (Кольский полуостров) // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. 1. С. 408–411.
48. Панин М.С. Техногенное воздействие на содержание тяжелых металлов в растительной сельскохозяйственной продукции // Геохимия биосферы. М.—Смоленск, 2006. С. 279–281.
49. Пахненко Е.П., Гунина Е.А., Николаев Ю.А. Агро-экологическая оценка осадков сточных вод южного Бутово для использования в агрикультуре // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2010. С. 411–414.
50. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрей-2000, 1999. 762 с.
51. Плеханова И.О. Самоочищение супесчаных дерново-подзолистых почв при полиэлементном загрязнении в результате применения осадков сточных вод // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. I. С. 198–202.
52. Прокопович Е.В., Мещеряков П.В., Коркина И.Н. Биоценоотические связи и особенности почвообразования в лесных экосистемах импактной зоны Среднеуральского медеплавильного завода // Природная и антропогенная динамика наземных экосистем. Иркутск, 2005. С. 261–265.
53. Пронько Н.А., Корсак В.В., Корнеева Т.В. Использование геоинформационных технологий для мониторинга загрязнения орошаемых почв сухостепного Заволжья // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. II. С. 156–160.
54. Скипин Л.Н., Ваймер А.А., Квашина Ю.А. Возможности накопления тяжелых металлов в почвах северного Зауралья // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. I. С. 225–228.
55. Состояние окружающей среды. Программа ООН по окружающей среде. М.: ВИНТИ, 1980. 162 с.
56. Стурман В.И., Габдуллин В.М. Проблема защиты Ижевского водохранилища от воздействия шлако- и золоотвалов // Геохимия биосферы. М.—Смоленск, 2006. С. 348–350.
57. Судницин И.И., Куренина И.И., Фронтасьева М.В., Павлов С.С. Химический состав почв г. Москва и г. Дубна // Агрохимия. 2009. № 7. С. 66–70.
58. Хомяков Д.М. К вопросу об оценке уровня загрязнения и состояния городских почв // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2010. С. 53–57.
59. Чемерис М.С., Кусакина Н.Ф. Почвенная эффективность утилизации осадков сточных вод совместно с эффективными микроорганизмами // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2007. Т. I. С. 264–267.
60. Шоба С.Н., Макаров О.А., Кулачкова С.А. Инновации в экологии, почвоведении с сельском хозяйстве. М.: МАКС-Пресс, 2010. 120 с.
61. Щеголькова Н.М., Ванюшина А.А. Формирование искусственных почвогрунтов в городской среде: новые подходы к решению экологических проблем мегаполисов // Современные проблемы загрязнения почв. М., 2010. С. 180–182.
62. Al-Nakshabandi G.A., Saqqar M.M., Shatanawi M.R., Fayyad M., Al-Horani H. Some environmental problems associated with the use of treated wastewater for irrigation in Jordan // Aricult. Water Manag. 1997. V. 34. P. 81–94.
63. Crommentuijn T., Polder M.D., van de Plassche E.J. Maximum permissible concentrations and negligible concentrations for metals, taking background concentrations into account // RIVM Report 601501001. Bilthoven, Netherlands. 1997. 260 p.
64. Gray J.E., Theodorakos P.M., Bailey E.A., Tirner R.R. Distribution, speciation, and transport of mercury in stream sediment, stream water, and fish collected near abandoned mercury mines in southwestern Alaska, USA // Sci. Total. Environ. 2000. V. 260. P. 21–33.
65. Hooda P.S. A special issue on heavy metals in soils: editorial foreword // Adv. Environ. Res. 2003. V. 8. P. 1–3.
66. Kim C.S., Brown G.F., Rytuba J.J. Characterization and speciation mercury-bearing mine wastes using X-ray absorption spectroscopy // Sci. Total Environ. 2000. V. 261. P. 157–168.
67. Kirpichtchikova T.A., Manceau A., Spadini L., Panfili F., Marcus M.A., Jacquet T. Speciation and solubility of heavy metals in contaminated soil using X-ray microfluorescence, EXAFS spectroscopy, chemical extraction, and thermodynamic modeling // Geochim. Cosmochim. Acta. 2006. V. 70. P. 2163–2190.
68. Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. Quantative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques // Applications of Synchrotron Radiation in Low-Temperature Geochemistry and Enviromental Science. Reviews in Mineralogy and Geochemistry. Washington, DC. 2002. V. 49. P. 341–428.
69. Manceau A., Marcus M.A., Tamura N., Prous O., Geoffrey N., Lanson B. Natural speciation of Zn at the micrometer scale in a clay soil using X-ray fluorescence, absorption, and diffraction // Geocim. Cosmochim. Acta. 2004. V. 68. P. 2467–2483.
70. McGrath S.P. Risk assessment of metals // Proc. Soil-Rem 2000. Int. Conf Soil Remediation. Hangzhou, China. 2000. P. 1–7.
71. Munthe J., Lyven B., Parkman H., Lee Y-H., Iverfeldt A., Haraldsson C., Verta M.P. Mobility and methylation of mercury in forest soils development of in-situ stable isotope tracer technique and initial results // Water, Air, Soil Pollut. 2001. P. 385–393.
72. Paktung D., Foster A., Laflamme G. Speciation and characterization of arsenic in Ketz River mine tailings using X-ray adsorptoin spectroscopy // Environ. Sci. Technol. 2003. V. 37. P. 2067–2074.
73. Pan R. Uptake and transplantation of airborne metals in crops // Agro-Env. Protec. 1984. V. 3. P. 8–10.
74. Pavlickova J., Zbiral J., Smatanova M., Habarta P., Houserova P., Kuban V. Uptake of thallium from artificially contaminated soils by kale (*Brassica oleracea* L. var. *acephala*) // Plant Soil Environ., 2006. V. 52. P. 544–549.
75. Pavlickova J., Zbiral J., Smatanova M., Habarta P., Houserova P., Kuban V. Uptake of thallium from artificially and naturally contaminated soils into rape (*Bras-*

- sica napus* L.) // J. Agr. Food Chem. 2005. V. 53. P. 2867–2871.
76. Rytuba J. Mercury mine drainage and processes that control environmental impact // Sci. Total Environ. 2000. V. 260. P. 57–71.
77. Sladek C., Gustin M.S. Avaluation of sequential and selective extaction methods for determination of mercury speciation and mobility in mine waste // Appl. Geochem. 2003. V. 18. P. 567–576.
78. Van de Plassche E.J., De Bruijn J.H.M. Towards integrated environmental quality objectives for surface water, sediments and soil for nine metals. RIVM Report 679101005. Bilthoven, Netherlands. 1992. 130 p.
79. Wang Q. Integrated amendment and ecological restoration of polluted soils by heavy metals // Proc. Strategy Soil Environ. Protect. New Century of China. 1998. Beijing. P. 26–29.
80. Wang Q., Dong Y., Cui Y., Liu X. Instances of soil and crop heavy metals contamination in China // Soil Sediment Contam., 2001. V. 10. P. 497–510.
81. Wang Q., Li J. Fertilizer proper use and sustainable development of soil environment in China // Advances Environ. Sci., 1999. V. 7. P. 116–124.
82. Williams C.H., David D.J. The effect of superphosphate on cadmium content of soils and plant // Austr. J. Soil Res. 1973. V. 11. P. 43–56.
83. Xu R., Jiang D., Qian W. Studies on pollution accident of phosphate fertilizers and limitation of trichloroacetaldehyde and trichloroacetic acid in them // J. Env. Sci. 1988. V. 9. P. 1–43.
84. Zhou X. Polluted status of Cd in Zhangshi irrigation area and solutions // Agro-Env. Protec. 1987. V. 6. P. 17–19.
85. Zitco V. Toxicity and pollution potential of thallium // Sci. Total Environ. 1975. V. 4. P. 185–192.