

Арно ПИХЛАК, Элло МАРЕМЯЭ,  
Эндель ЛИППМАА, Зане ПЕЛЕКИС,  
Людвиг ПЕЛЕКИС, Имант ТАУРЕ

## К ВОПРОСУ О МИГРАЦИИ МЕТАЛЛОВ И НАКОПЛЕНИИ ИХ РАСТЕНИЯМИ В ЭСТОНСКОЙ ССР

### 2. ЭЛЕМЕНТЫ ПЕРВОЙ ГРУППЫ ПЕРИОДИЧЕСКОЙ СИСТЕМЫ

#### Результаты исследования

Рассматривая состав почв и сравнивая их как между собой, так и со средними кларковыми содержаниями (Пихлак и др., 1985, табл. 1), мы видим, что в наших пробах (табл. 1) содержание натрия всюду гораздо ниже кларкового, особенно в пробах неудобряемой почвы из Олустревере, а содержание калия выше. Особенно резко отличаются пробы почвы из карьера Маарду, где, как и можно было ожидать, резко повышено содержание калия, относительно как других проб, так и кларкового содержания. Это является следствием скопления в почве отвалов диктионемовых сланцев и глауконита, богатых калием. Обращает на себя внимание почти равное количество рубидия во всех пробах почв. Создается впечатление, что в почвах карьера по какой-то пока неизвестной причине рубидия очень мало и он здесь не обязательно сопутствует калию. В то же время прослеживается четкая связь между содержанием цезия и калия. Весьма наглядно это показывают соотношения содержания элементов в пробах, приведенных в табл. 2. Здесь соотношение Cs/K очень сходное для всех проб почвы, а Rb/K существенно ниже в почве из карьера, чем в пробах из других мест. Резко повышенное отношение Na/K в удобряемой почве, видимо, является следствием привноса натрия с удобрениями.

Содержание меди, серебра и золота в пробах почвы того же порядка, что и кларковые, и соответствует нормальному (Пихлак и др., 1985, табл. 1, 4). В золе растений содержание калия, золота, рубидия, меди и цезия, как и их соотношения, существенно меняются.

Соотношение

$$D_{\text{Э}_1/\text{Э}_2} = \frac{(\text{Э}_1/\text{Э}_2)_{\text{раст}}}{(\text{Э}_1/\text{Э}_2)_{\text{почва}}}$$

называется коэффициентом дискриминации элемента  $\text{Э}_1$  по отношению к элементу  $\text{Э}_2$  и показывает, во сколько раз больше или меньше это отношение в растении, чем в почве. Коэффициенты дискриминации элементов могут быть рассчитаны и для органов растений, например, в табл. 2, 3 (хвоя по отношению к веткам, зерна — к соломе и т. д.). Полученные коэффициенты дискриминации показывают (табл. 2, 3), что по сравнению с относительным содержанием калия содержание других элементов с переходом от почвы к растительному материалу существенно уменьшается. Это, очевидно, результат селективного захвата растениями калия. Весьма интересно, что картина резко изменяется, если

Содержание щелочных элементов и элементов подгруппы меди в пробах золы почв и растений

Наименование	Обозначение	Зольность Ас, %	Содержание в золе, %						Подгруппа меди			
			Na	ΣК	<sup>40</sup> K	ΣRb	<sup>87</sup> Rb	Cs	Cu	Ag	Au	
<b>Рекультивированные отвалы фосфоритового рудника в Маарду</b>												
Почва	C <sub>0</sub>	94,7	0,27	6,21	0,75·10 <sup>-3</sup>	10,5·10 <sup>-3</sup>	2,85·10 <sup>-3</sup>	54·10 <sup>-5</sup>	—	—	—	0,84·10 <sup>-6</sup>
Ветки сосны ( <i>Pinus silvestris</i> )	C <sub>1</sub>	4,36	0,25	22,02	2,64·10 <sup>-3</sup>	9,17·10 <sup>-3</sup>	2,49·10 <sup>-3</sup>	19·10 <sup>-5</sup>	—	—	—	19,0·10 <sup>-6</sup>
Хвоя сосны А ( <i>Pinus silvestris</i> )	C <sub>2</sub>	4,51	0,31	3,99	0,48·10 <sup>-3</sup>	13,3·10 <sup>-3</sup>	3,62·10 <sup>-3</sup>	20,4·10 <sup>-5</sup>	—	—	—	11,1·10 <sup>-6</sup>
Хвоя сосны ( <i>Pinus silvestris</i> ) (средняя)	C <sub>2</sub>	4,03	0,33	11,55	1,37·10 <sup>-3</sup>	18,29·10 <sup>-3</sup>	4,97·10 <sup>-3</sup>	15,72·10 <sup>-5</sup>	—	—	—	149,0·10 <sup>-6</sup>
Трава (злаки)	C <sub>1</sub>	12,9	0,06	12,56	1,51·10 <sup>-3</sup>	16,28·10 <sup>-3</sup>	4,43·10 <sup>-3</sup>	30,0·10 <sup>-5</sup>	—	—	—	46,5·10 <sup>-6</sup>
Мох ( <i>Ceratodon purpureus</i> )	C <sub>1</sub>	17,5	0,14	7,60	0,91·10 <sup>-3</sup>	7,99·10 <sup>-3</sup>	2,17·10 <sup>-3</sup>	30,0·10 <sup>-5</sup>	—	—	—	15,0·10 <sup>-6</sup>
<b>Район жилого массива Мустамяэ в Таллине</b>												
Ветки сосны ( <i>Pinus silvestris</i> )	C <sub>1</sub>	2,88	0,90	19,44	2,33·10 <sup>-3</sup>	10,24·10 <sup>-3</sup>	2,83·10 <sup>-3</sup>	24·10 <sup>-5</sup>	—	—	—	55,6·10 <sup>-6</sup>
Хвоя сосны ( <i>Pinus silvestris</i> )	C <sub>2</sub>	3,87	0,90	19,90	2,39·10 <sup>-3</sup>	7,75·10 <sup>-3</sup>	2,11·10 <sup>-3</sup>	14·10 <sup>-5</sup>	—	—	—	28,4·10 <sup>-6</sup>
<b>Опытные поля, удобряемые в течение 16 лет, в Олустре</b>												
Почва (средняя)	C <sub>0</sub>	96,74	0,16	2,02	0,24·10 <sup>-3</sup>	10,35·10 <sup>-3</sup>	2,81·10 <sup>-3</sup>	18,6·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	1,3·10 <sup>-5</sup>	—	0,37·10 <sup>-6</sup>
Сено	C <sub>1</sub>	7,22	0,07	22,44	2,69·10 <sup>-3</sup>	20,78·10 <sup>-3</sup>	5,65·10 <sup>-3</sup>	5,4·10 <sup>-5</sup>	4·10 <sup>-3</sup>	2,0·10 <sup>-5</sup>	—	8,3·10 <sup>-6</sup>
Солома ячменя	C <sub>1</sub>	7,73	0,36	28,85	3,46·10 <sup>-3</sup>	25,87·10 <sup>-3</sup>	7,03·10 <sup>-3</sup>	6,6·10 <sup>-5</sup>	3·10 <sup>-3</sup>	0,6·10 <sup>-5</sup>	—	27,1·10 <sup>-6</sup>
Зерно ячменя	C <sub>2</sub>	3,39	0,24	22,12	2,66·10 <sup>-3</sup>	23,60·10 <sup>-3</sup>	6,41·10 <sup>-3</sup>	6,5·10 <sup>-5</sup>	1,5·10 <sup>-3</sup>	1,5·10 <sup>-5</sup>	—	2,95·10 <sup>-6</sup>
Солома озимой пшеницы	C <sub>1</sub>	6,55	0,12	12,67	1,52·10 <sup>-3</sup>	27,48·10 <sup>-3</sup>	7,47·10 <sup>-3</sup>	6,6·10 <sup>-5</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>	—	26,0·10 <sup>-6</sup>
Зерно озимой пшеницы	C <sub>2</sub>	2,65	0,11	15,09	1,81·10 <sup>-3</sup>	60,38·10 <sup>-3</sup>	16,42·10 <sup>-3</sup>	11,3·10 <sup>-5</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,5·10 <sup>-5</sup>	—	41,5·10 <sup>-6</sup>
Картофель	C <sub>1</sub>	4,72	0,04	43,86	5,26·10 <sup>-3</sup>	29,66·10 <sup>-3</sup>	8,06·10 <sup>-3</sup>	5,3·10 <sup>-5</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	2,0·10 <sup>-5</sup>	—	10,6·10 <sup>-6</sup>
<b>Опытные поля, удобряемые в течение 16 лет, в Олустре</b>												
Почва (средняя)	C <sub>0</sub>	96,34	0,46	2,38	0,29·10 <sup>-3</sup>	11,45·10 <sup>-3</sup>	3,11·10 <sup>-3</sup>	20,8·10 <sup>-5</sup>	1,5·10 <sup>-3</sup>	1,5·10 <sup>-5</sup>	—	0,63·10 <sup>-6</sup>
Сено	C <sub>1</sub>	7,51	0,01	28,90	3,47·10 <sup>-3</sup>	9,32·10 <sup>-3</sup>	2,53·10 <sup>-3</sup>	9,3·10 <sup>-5</sup>	3,0·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>	—	4,0·10 <sup>-6</sup>
Солома ячменя	C <sub>1</sub>	6,48	0,57	29,01	3,48·10 <sup>-3</sup>	16,98·10 <sup>-3</sup>	4,62·10 <sup>-3</sup>	7,3·10 <sup>-5</sup>	2,0·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>	—	21,6·10 <sup>-6</sup>
Зерно ячменя	C <sub>2</sub>	3,40	0,17	22,45	2,69·10 <sup>-3</sup>	14,58·10 <sup>-3</sup>	3,96·10 <sup>-3</sup>	3,2·10 <sup>-5</sup>	1,0·10 <sup>-2</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>	—	5,8·10 <sup>-6</sup>
Солома озимой пшеницы	C <sub>1</sub>	4,77	0,21	22,01	2,64·10 <sup>-3</sup>	4,19·10 <sup>-3</sup>	0,72·10 <sup>-3</sup>	13,2·10 <sup>-5</sup>	2,5·10 <sup>-3</sup>	1,5·10 <sup>-5</sup>	—	39,8·10 <sup>-6</sup>
Зерно озимой пшеницы	C <sub>2</sub>	2,55	0,12	24,31	2,92·10 <sup>-3</sup>	23,53·10 <sup>-3</sup>	6,4·10 <sup>-3</sup>	4,3·10 <sup>-5</sup>	6,0·10 <sup>-3</sup>	1,0·10 <sup>-5</sup>	—	31,4·10 <sup>-6</sup>
Картофель	C <sub>1</sub>	5,45	0,09	46,97	5,64·10 <sup>-3</sup>	27,52·10 <sup>-3</sup>	7,48·10 <sup>-3</sup>	7,7·10 <sup>-5</sup>	6,0·10 <sup>-3</sup>	0,6·10 <sup>-5</sup>	—	5,5·10 <sup>-6</sup>

Примечание. Li в пробах не был определен; прочерк означает, что элемент в пробе не определен; Cu и Ag определены методом полуклического спектрального, остальные элементы — методом нейтронно-активационного анализа. Содержание <sup>40</sup>K и <sup>87</sup>Rb определено расчетным методом по их равновесному содержанию в сумме изотопов ΣК и ΣRb.

Место отбора пробы	Материал	Обозначение	Соотношение содержаний элементов						
			Na/K 10 <sup>-3</sup>	Rb/K 10 <sup>-4</sup>	Cs/K 10 <sup>-5</sup>	Cs/Rb 10 <sup>-3</sup>	Rb/Na 10 <sup>-2</sup>	Cs/Na 10 <sup>-4</sup>	<sup>87</sup> Rb/ <sup>40</sup> K
Отвалы фосфоритового карьера Маарду	Почва	C <sub>0</sub>	43,5	16,9	8,7	51,4	3,9	20,0	3,8
	Ветки сосны А ( <i>Pinus silvestris</i> )	C <sub>1</sub>	11,4	4,2	0,9	20,7	3,6	7,5	0,9
	Хвоя сосны А ( <i>Pinus silvestris</i> )	C <sub>2</sub>	77,7	33,3	5,1	15,3	4,3	6,6	7,5
	Хвоя сосны (средняя) ( <i>Pinus silvestris</i> )	C <sub>2</sub>	28,6	15,8	1,4	8,6	5,5	4,8	3,6
	Трава (злаки) Мох ( <i>Ceratodon purpureus</i> )	C <sub>1</sub>	4,9	13,0	2,4	18,4	26,3	48,4	3,6
		C <sub>1</sub>	18,8	10,5	3,9	37,6	5,6	21,0	2,9
Таллин, Мустамяэ	Ветки сосны ( <i>Pinus silvestris</i> )	C <sub>1</sub>	4,8	5,4	1,2	23,0	1,2	2,7	1,2
	Хвоя сосны ( <i>Pinus silvestris</i> )	C <sub>2</sub>	4,5	3,9	0,7	18,1	0,9	1,5	0,9
Поле в Олуствере, неудобряемое в течение 16 лет	Почва (средняя)	C <sub>0</sub>	81,7	51,2	9,2	18,0	6,3	11,3	11,7
	Сено	C <sub>1</sub>	3,1	9,3	0,2	2,6	30,0	7,8	2,1
	Солома ячменя	C <sub>1</sub>	12,6	9,0	0,2	2,6	7,1	1,8	2,0
	Солома озимой пшеницы	C <sub>1</sub>	9,6	21,7	0,5	2,4	22,5	5,4	4,9
	Зерно ячменя	C <sub>2</sub>	10,7	10,7	0,3	2,8	10,0	2,8	2,4
	Зерно озимой пшеницы	C <sub>2</sub>	7,5	40,0	0,7	1,9	53,3	10,0	9,1
	Картофель	C <sub>1</sub>	1,0	6,8	0,1	1,8	70,0	12,5	1,5
Поле в Олуствере, удобряемое в течение 16 лет	Почва (средняя)	C <sub>0</sub>	192,9	48,0	8,7	18,2	2,5	4,5	10,7
	Сено	C <sub>1</sub>	1,4	3,2	0,3	10,0	23,4	23,3	0,7
	Солома ячменя	C <sub>1</sub>	19,7	5,9	0,2	4,3	3,0	1,3	1,3
	Солома озимой пшеницы	C <sub>1</sub>	9,5	1,9	0,6	31,5	2,0	6,3	0,3
	Зерно ячменя	C <sub>2</sub>	7,8	5,6	0,1	2,2	8,3	1,8	1,5
	Зерно озимой пшеницы	C <sub>2</sub>	4,8	9,7	0,2	1,8	20,0	3,7	2,2
	Картофель	C <sub>1</sub>	2,0	5,9	0,2	2,8	30,0	8,4	1,3
По данным литературы	Почва (средняя)		463,2	44,1	37,0	83,3	1,0	7,9	—
	Наземные растения		666,7	14,3	1,4	10,0	0,5	—	—

рассмотреть коэффициенты дискриминации элементов в хвое или зерне по отношению к веткам или соломе соответственно. Здесь во многих случаях значительно интенсивнее, чем калий, аккумулируются другие элементы. Сравнивая коэффициенты дискриминации элементов, можно заметить, что для растений с неудобряемых полей они часто выше, чем для растений с удобряемых. Это говорит о наличии избирательности накопления натрия, рубидия, цезия растениями и о существовании барьеров, предупреждающих поступление избыточного количества элементов в организм растения при их высоких содержаниях в почве. Рассмотрев коэффициенты дискриминации соотношений  $D_{Ag/Cu}$  и  $D_{Au/Cu}$  в соломе, сене и картофеле по отношению к почве, увидим, что  $D_{Ag/Cu}$  в большинстве случаев существенно меньше единицы, а  $D_{Au/Cu}$  достигает весьма высоких значений. Это свидетельствует о значительно меньшем накоплении растениями из почвы серебра, чем золота. Коэффициенты дискриминации соотношения  $D_{Ag/Cu}$  в зерне по отношению к соломе больше, а соотношения  $D_{Au/Cu}$  — меньше, чем те же коэффициенты для соломы

## щелочных элементов

Коэффициент дискриминации соотношения содержания элементов в растении по отношению к почве							Коэффициент дискриминации соотношения содержания элементов в хвое и зерне по отношению к содержанию в ветвях и соломе						
$D_{Na/K}$	$D_{Rb/K}$	$D_{Cs/K}$	$D_{Cs/Rb}$	$D_{Rb/Na}$	$D_{Cs/Na}$	$D^{87Rb/40K}$	$D_{Na/K}$	$D_{Rb/K}$	$D_{Cs/K}$	$D_{Cs/Rb}$	$D_{Rb/Na}$	$D_{Cs/Na}$	$D^{87Rb/40K}$
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,26	0,25	0,10	0,40	0,94	0,38	0,24	—	—	—	—	—	—	—
1,79	1,97	0,59	0,30	1,1	0,33	1,97	6,74	7,93	5,67	0,74	1,18	0,88	8,33
0,66	0,99	0,16	0,17	1,41	0,24	0,95	2,51	3,76	1,56	0,42	1,53	0,64	4,00
0,11	0,77	0,27	0,36	6,75	2,42	0,95	—	—	—	—	—	—	—
0,43	0,62	0,45	0,73	1,44	1,05	0,76	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	0,95	0,72	0,58	0,78	0,74	0,56	0,75
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,04	0,18	0,03	0,14	4,78	0,69	0,18	—	—	—	—	—	—	—
0,15	0,18	0,02	0,14	1,14	0,16	0,17	—	—	—	—	—	—	—
0,12	0,42	0,06	0,13	3,59	0,38	0,42	—	—	—	—	—	—	—
0,13	0,21	0,03	0,15	1,59	0,25	0,20	0,85	1,18	1,32	1,08	1,40	1,56	1,20
0,95	0,78	0,08	0,10	8,50	0,88	0,78	0,78	1,84	1,42	0,78	2,37	1,86	1,86
0,01	0,13	0,01	0,10	11,15	1,11	0,13	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
0,01	0,07	0,04	0,55	9,38	5,20	0,06	—	—	—	—	—	—	—
0,10	0,12	0,03	0,24	1,19	0,29	0,12	—	—	—	—	—	—	—
0,05	0,04	0,07	1,73	0,00	1,40	0,03	—	—	—	—	—	—	—
0,04	0,14	0,02	0,12	3,35	0,40	0,14	0,40	1,10	0,50	0,51	2,80	1,38	1,15
0,02	0,20	0,02	0,10	8,04	0,92	0,21	0,51	5,10	0,33	0,06	10,01	0,59	7,33
0,01	0,12	0,02	0,15	12,06	1,87	0,12	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
1,44	0,32	0,04	0,12	0,53	—	—	—	—	—	—	—	—	—

к почве. Значит, по отношению к меди в зерне серебра накапливается несколько больше, а золота несколько меньше, чем в соломе.

По коэффициентам дискриминации  $D^{87Rb/40K}$  видно, что по отношению к  $^{40}K$  в соломе  $^{87}Rb$  накапливается меньше, а в зерне больше (табл. 2). Активности проб почвы и растений были нами рассчитаны по равновесному содержанию  $^{40}K$  и  $^{87}Rb$  в природной смеси изотопов (табл. 4). Активности проб почв по  $^{40}K$  оказались в два с лишним раза выше соответствующей средней активности песчанников и глин (Пихлак и др., 1985, табл. 5).

Из приведенных данных видно, что, несмотря на существенно более высокую активность почвы, чем на опытных полях в Олуствере, активность сена (злаков) из Маардуского карьера сколь-нибудь значительно не отличается от активности пробы сена, отобранной на неудобряемых полях в Олуствере. Активность почвы на удобряемых опытных полях оказалась несколько выше, чем на неудобряемых. На первых суммарная активность сена, соломы озимой пшеницы и картофеля выше, а соломы

Место отбора пробы	Материал	Обозначение	Соотношение элементов						
			Cu/K 10 <sup>-3</sup>	Ag/Cu 10 <sup>-3</sup>	Au/Cu 10 <sup>-3</sup>	Au/Na 10 <sup>-5</sup>	Ag/Rb 10 <sup>-4</sup>	Au/Cs 10 <sup>-2</sup>	Au/Ag 10 <sup>-1</sup>
Отвалы фосфоритового карьера Маарду	Почва	C <sub>0</sub>	—	—	—	0,31	—	0,2	—
	Ветки сосны А ( <i>Pinus silvestris</i> )	C <sub>1</sub>	—	—	—	7,5	—	10,0	—
	Хвоя сосны А ( <i>Pinus silvestris</i> )	C <sub>2</sub>	—	—	—	3,6	—	5,4	—
	Хвоя сосны (средняя) ( <i>Pinus silvestris</i> )	C <sub>2</sub>	—	—	—	45,2	—	9,5	—
	Трава (злаки)	C <sub>1</sub>	—	—	—	75,0	—	15,5	—
	Мох ( <i>Ceratodon purpureus</i> )	C <sub>1</sub>	—	—	—	10,5	—	5,0	—
	Таллин, Мустамяэ	Ветки сосны ( <i>Pinus silvestris</i> )	C <sub>1</sub>	—	—	—	—	—	23,2
Хвоя сосны ( <i>Pinus silvestris</i> )		C <sub>2</sub>	—	—	—	—	—	20,3	—
Поле в Олуствере, неудобряемое в течение 16 лет	Почва (средняя)	C <sub>0</sub>	1,5	4,3	0,1	0,22	12,6	0,2	0,3
	Сено	C <sub>1</sub>	0,2	5,0	2,1	12,0	9,6	15,4	4,2
	Солома ячменя	C <sub>1</sub>	0,1	2,0	9,1	7,5	2,3	41,2	45,3
	Солома озимой пшеницы	C <sub>1</sub>	0,8	1,0	2,6	21,3	3,6	39,3	26,0
	Зерно ячменя	C <sub>2</sub>	0,7	1,0	0,2	1,25	6,4	4,5	2,0
	Зерно озимой пшеницы	C <sub>2</sub>	0,7	1,5	4,2	36,7	2,5	36,7	27,7
Поле в Олуствере, удобряемое в течение 16 лет	Почва (средняя)	C <sub>0</sub>	0,6	10,0	0,4	0,14	14,5	0,3	0,4
	Сено	C <sub>1</sub>	0,1	3,3	1,3	10,0	10,5	4,3	4,0
	Солома ячменя	C <sub>1</sub>	0,1	5,0	10,8	3,8	5,9	29,6	21,6
	Солома озимой пшеницы	C <sub>1</sub>	0,1	6,0	15,9	18,95	35,8	30,2	26,6
	Зерно ячменя	C <sub>2</sub>	0,4	1,0	0,6	3,4	6,9	18,2	5,8
	Зерно озимой пшеницы	C <sub>2</sub>	0,2	1,7	5,2	26,2	4,2	73,0	31,4
По данным литературы	Почва (средняя)		1,5	5,5	—	—	16,7	—	—
	Наземные растения		6,7	5,0	5,0	5,0	10,0	73,3	10,0

ячменя и зерна озимой пшеницы ниже, чем на вторых. На активности зерна ячменя удобрение не сказывалось. Следует отметить, что доля активности, приходящаяся на <sup>87</sup>Rb, в растениях с удобряемых полей больше (табл. 4). Из рис. 1 следует, что в почве при наблюдаемых нами концентрациях с увеличением содержания калия увеличивается также содержание натрия, рубидия и цезия, но меди становится меньше. В золе растений наблюдаются как прямая, так и обратная зависимости этих элементов от скопления калия. В соломе и зерне ячменя, а также в картофеле содержание калия, натрия, рубидия и цезия изменялось незначительно. Поэтому направление зависимости здесь четко не проявилось. Зависимость натурального логарифма содержания золота от меди и натрия в большинстве случаев оказалась прямой.

Коэффициентом биологической концентрации элемента  $A_x$  называется отношение его содержания в золе растения ( $C_1$ ) к содержанию в почве ( $C_0$ ), т. е.  $A_x = C_1/C_0$  (Перельман, 1961).

## подгруппы меди в пробах

Коэффициент дискриминации соотношения содержаний элементов в растении по отношению к почве							Коэффициент дискриминации соотношения содержания элементов в хвое и зерне по отношению к содержанию в ветвях и соломе						
$D_{Cu/K}$	$D_{Ag/Cu}$	$D_{Au/Cu}$	$D_{Au/Na}$	$D_{Ag/Rb}$	$D_{Au/Cs}$	$D_{Au/Ag}$	$D_{Cu/K}$	$D_{Ag/Cu}$	$D_{Au/Cu}$	$D_{Au/Na}$	$D_{Ag/Rb}$	$D_{Au/Cs}$	$D_{Au/Ag}$
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	24,2	—	50,0	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	11,61	—	27,0	—	—	—	0,48	—	—	0,54	—
—	—	—	145,81	—	47,5	—	—	—	6,03	—	—	0,95	—
—	—	—	241,94	—	77,5	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	33,87	—	25,0	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—
—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	—	0,88	—
0,13	1,16	21,0	54,5	0,76	81,0	14,0	—	—	—	—	—	—	—
0,07	0,47	91,0	39,1	0,18	216,7	15,1	—	—	—	—	—	—	—
0,53	0,23	26,0	96,8	0,29	206,4	8,7	—	—	—	—	—	—	—
0,51	0,23	2,0	5,7	0,51	23,9	0,7	7,0	0,5	0,02	0,17	2,78	0,11	0,04
0,51	0,35	42,0	166,8	0,20	193,4	9,2	0,88	1,50	1,62	1,72	0,69	0,93	1,07
0,13	0,47	11,0	113,6	0,53	105,2	1,8	—	—	—	—	—	—	—
0,17	0,33	3,25	71,43	0,74	14,3	10,0	—	—	—	—	—	—	—
0,17	0,50	27,00	27,1	0,41	98,7	54,0	—	—	—	—	—	—	—
0,17	0,60	39,75	135,4	2,47	100,6	66,5	—	—	—	—	—	—	—
0,67	0,10	1,50	24,3	0,48	60,7	14,5	4,0	0,20	0,06	0,89	1,17	0,62	0,27
0,33	0,17	13,0	187,1	0,29	243,2	78,5	1,94	0,28	0,36	1,38	0,12	2,42	1,18
0,17	0,10	2,25	43,6	0,15	23,8	23,0	—	—	—	—	—	—	—
4,47	0,91	5,56	294,1	0,6	61,1	—	—	—	—	—	—	—	—

Из табл. 5 и рис. 2 видно, что наиболее энергично накапливаемыми в растениях элементами были золото и калий. По интенсивности накопления в убывающем порядке за ними следовали медь, рубидий, серебро, натрий и цезий. У большинства проанализированных нами образцов растений коэффициент  $A_x$  для серебра, натрия и цезия оказался ниже единицы. Следовательно, эти элементы накапливались в растениях меньше, чем в почвах. Цезия накапливалось меньше всего.

На рис. 3 показана сложная зависимость  $A_x$  от величины ионных радиусов для элементов первой группы периодической системы. Выделены три группы элементов, отличающиеся между собой по величине и характеру изменения  $A_x$  при увеличении ионного радиуса: I — литий и натрий, величина  $A_x$  которых прямо пропорциональна ионному радиусу элемента; II — калий, рубидий и цезий, величина  $A_x$  которых обратно пропорциональна величине ионного радиуса и резко падает от калия к цезию; III — элементы подгруппы меди, имеющие высокие значе-

Расчетные активности проб почв и растений за счет содержания в них естественных радиоактивных изотопов  $^{40}\text{K}$  и  $^{87}\text{Rb}$ 

Материал	Активность (Бк на 1 кг сухого материала)														
	Отвалы карьера Маарду					Неудобряемое в течение 16 лет опытное поле					Удобряемое в течение 16 лет опытное поле				
	$^{40}\text{K}$	$^{87}\text{Rb}$	$\Sigma$	$^{87}\text{Rb}/^{40}\text{K}$		$^{40}\text{K}$	$^{87}\text{Rb}$	$\Sigma$	$^{87}\text{Rb}/^{40}\text{K}$		$^{40}\text{K}$	$^{87}\text{Rb}$	$\Sigma$		
Почва	1777	82	1859	$4,6 \cdot 10^{-3}$		581	83	664	$14,3 \cdot 10^{-2}$		699	91	790	$13 \cdot 10^{-2}$	
Хвоя сосны ( <i>Pinus silvestris</i> )	138	6	144	$4,3 \cdot 10^{-2}$		—	—	—	—		—	—	—	—	
	231*	2	233	$0,9 \cdot 10^{-2}$		—	—	—	—		—	—	—	—	
Ветви сосны ( <i>Pinus silvestris</i> )	288	3	291	$1 \cdot 10^{-2}$		—	—	—	—		—	—	—	—	
	168*	1	169	$0,6 \cdot 10^{-2}$		—	—	—	—		—	—	—	—	
Трава (злаки)	487	17	507	$3,5 \cdot 10^{-2}$		—	—	—	—		—	—	—	—	
Мох ( <i>Ceratodon purpureus</i> )	398	12	410	$3,0 \cdot 10^{-2}$		—	—	—	—		—	—	—	—	
Сено	—	—	—	—		486	12	498	$2,5 \cdot 10^{-2}$		652	6	658	$0,9 \cdot 10^{-2}$	
Солома ячменя	—	—	—	—		669	16	685	$2,4 \cdot 10^{-2}$		564	9	573	$1,6 \cdot 10^{-2}$	
Ячмень (зерно)	—	—	—	—		226	7	233	$3,1 \cdot 10^{-2}$		229	4	233	$1,8 \cdot 10^{-2}$	
Солома озимой пшеницы	—	—	—	—		249	15	264	$6,0 \cdot 10^{-2}$		315	1	316	$0,3 \cdot 10^{-2}$	
Зерно озимой пшеницы	—	—	—	—		290	13	303	$4,5 \cdot 10^{-2}$		186	5	191	$2,7 \cdot 10^{-2}$	
Картофель	—	—	—	—		349	12	361	$3,4 \cdot 10^{-2}$		769	12	781	$1,6 \cdot 10^{-2}$	
Средняя для растений	327,8	9,5	337	$2,9 \cdot 10^{-2}$		377,5	12,5	390	$3,3 \cdot 10^{-2}$		452,5	6,2	458,7	$1,4 \cdot 10^{-2}$	
	199,5*	1,5	201	$0,8 \cdot 10^{-2}$		—	—	—	—		—	—	—	—	

\* В знаменателе приведены данные для хвои и ветвей сосны из Мустамяэ.

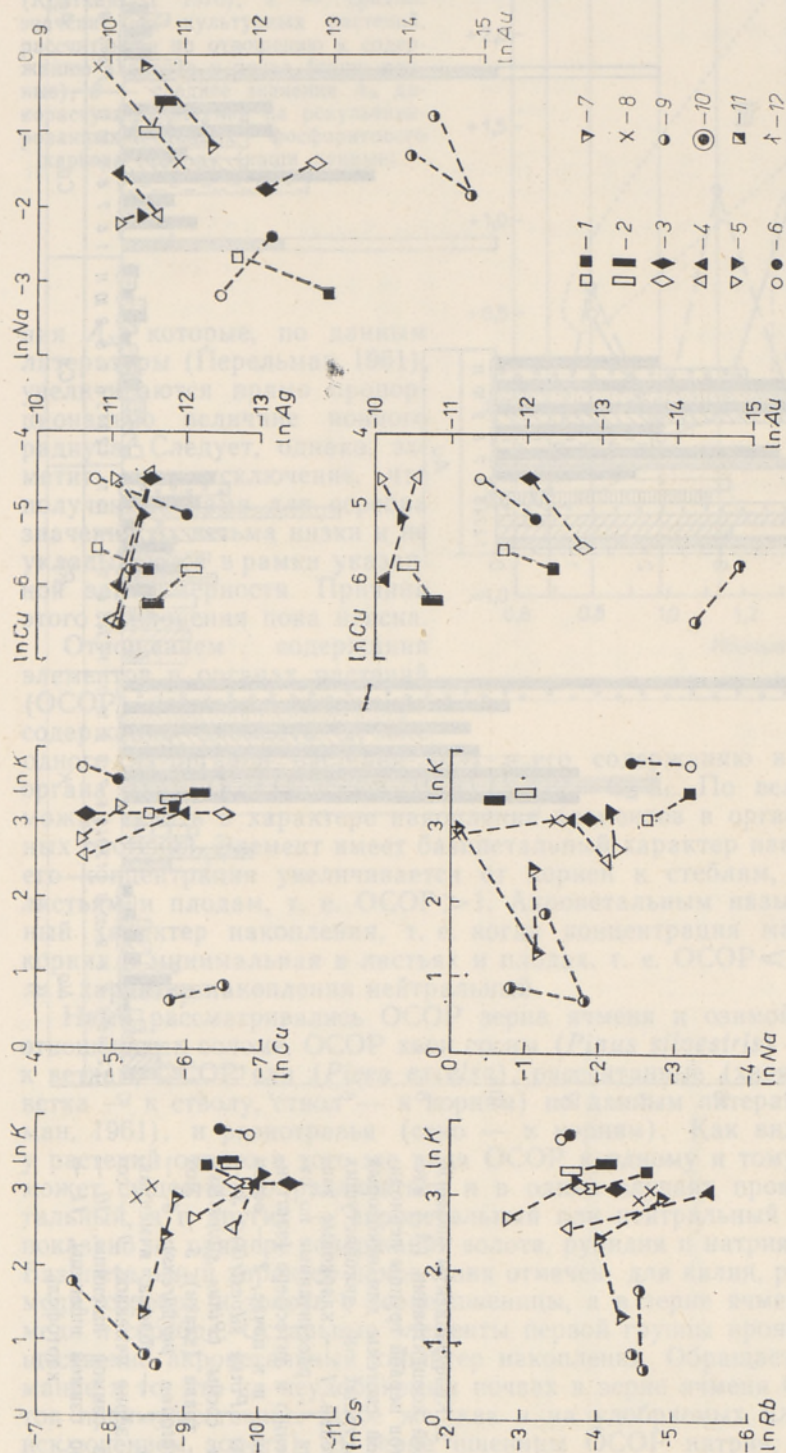


Рис. 1. Изменение содержания элементов первой группы периодической системы в растениях в зависимости от их содержания в почве. Обозначения для рис. 1 и 5: 1 — сено, 2 — солома ячменная, 3 — зерно ячменное, 4 — солома озимой пшеницы, 5 — зерно озимой пшеницы, 6 — картофель, 7 — ветки сосны, 8 — хвоя сосны, 9 — почва, 10 — мох (*Ceratodon purpureus*), 11 — трава (злаки), 12 — ель (*Picea excelsa*) (Перельман, 1961).  
 Зачерненные условные знаки и участки на диаграммах — растения удобряемых полей, незачерненные — растения неудоляемых полей и дикорастущие.



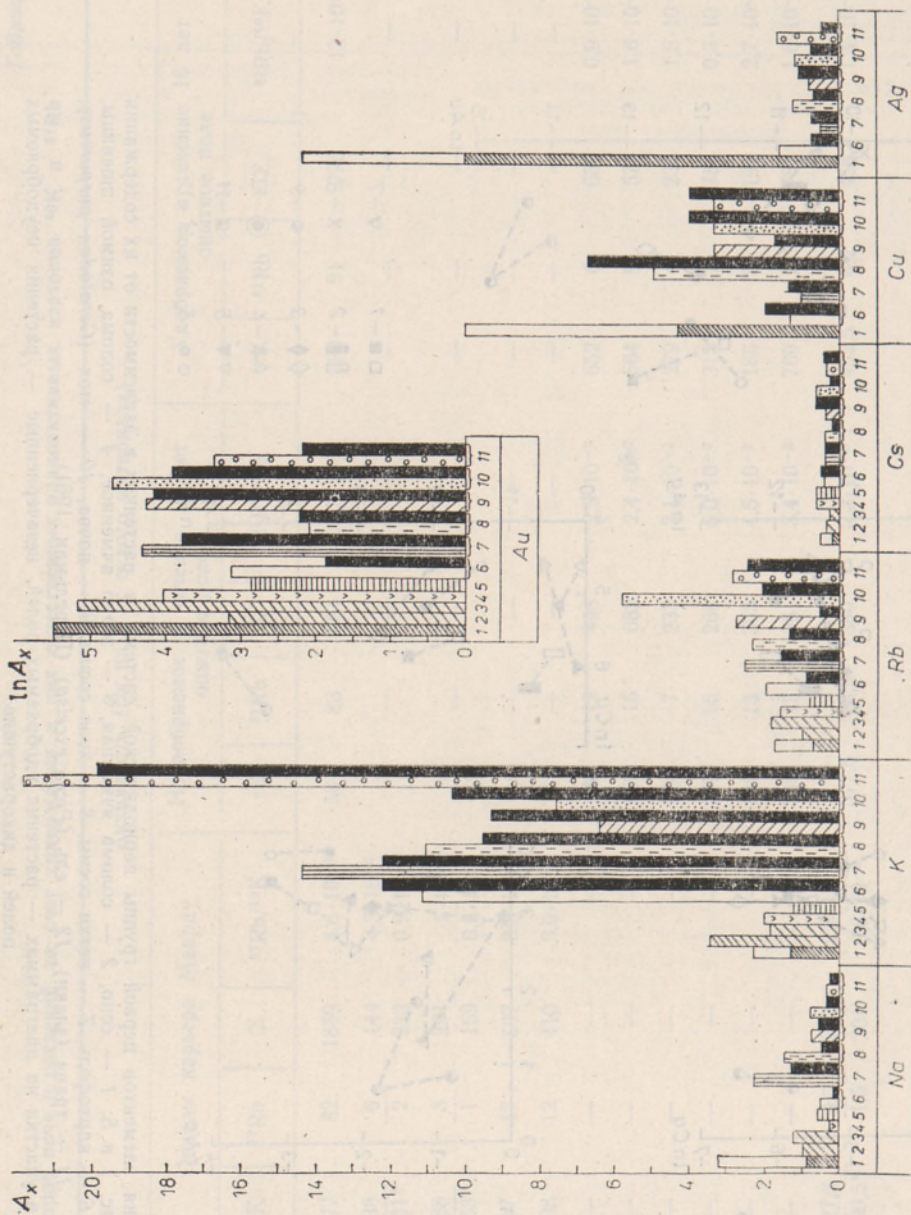


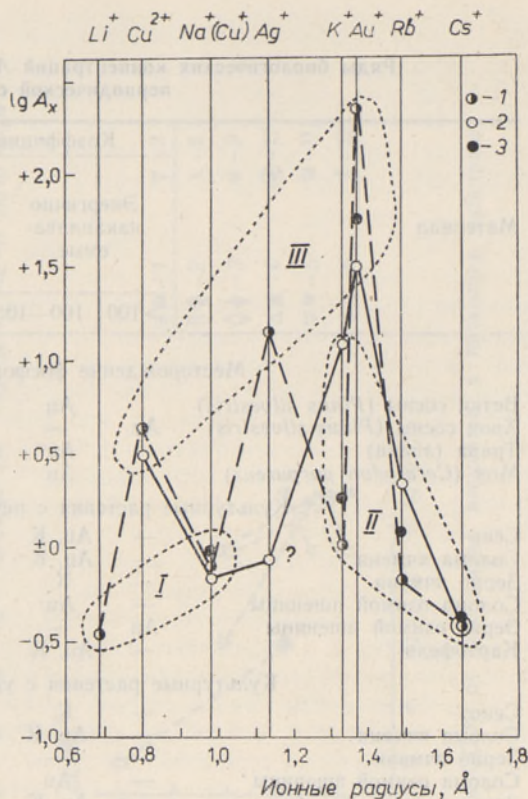
Рис. 2. Коэффициенты биологической концентрации ( $A_x$ ) элементов первой группы периодической системы для некоторых культурных и дикорастущих растений. 1 — кларковые значения  $A_x$ , рассчитанные по отношению к литосфере (защитно хвойно) и к почве, 2 — ветви сосны (*Pinus silvestris*), 3 — хвоя сосны (*Pinus silvestris*), 4 — трава (злак), 5 — мох (*Ceratodon purpureus*), 6 — сено, 7 — солома ячменная, 8 — зерно ячменное, 9 — солома озимой пшеницы, 10 — зерно озимой пшеницы, 11 — картофель.

Рис. 3. Зависимость коэффициента биологической концентрации от величины ионного радиуса элемента. 1 —  $A_x$ , рассчитанные относительно содержания элемента в литосфере (Краткий..., 1970), 2 — среднее значение  $A_x$  культурных растений, рассчитанное по отношению к содержанию элемента в почве (наши данные), 3 — среднее значение  $A_x$  дикорастущих растений на рекультивированных отвалах фосфоритового карьера Маарду (наши данные).

ния  $A_x$ , которые, по данным литературы (Перельман, 1961), увеличиваются прямо пропорционально величине ионного радиуса. Следует, однако, заметить как исключение, что полученные нами для серебра значения  $A_x$  весьма низки и не укладываются в рамки указанной закономерности. Причина этого отклонения пока неясна.

Отношением содержания элементов в органах растений (ОСОР) называют отношения содержания элемента в золе одного из органов растения ( $C_2$ ) к его содержанию в золе другого органа ( $C_1$ ) (Ковалевский, 1974):  $ОСОР = C_2/C_1$ . По величине ОСОР можно судить о характере накопления элементов в организме различных растений. Элемент имеет базипетальный характер накопления, если его концентрация увеличивается от корней к стеблям, от стеблей к листьям и плодам, т. е.  $ОСОР > 1$ . Акропетальным называется обратный характер накопления, т. е. когда концентрация максимальная в корнях и минимальная в листьях и плодах, т. е.  $ОСОР < 1$ . При  $ОСОР \approx 1$  характер накопления нейтральный.

Нами рассматривались ОСОР зерна ячменя и озимой пшеницы по отношению к соломе, ОСОР хвои сосны (*Pinus silvestris*) по отношению к веткам, ОСОР ели (*Picea excelsa*), рассчитанные (хвоя — к веткам, ветка — к стволу, ствол — к корням) по данным литературы (Перельман, 1961), и разнотравья (сено — к корням). Как видно по рис. 4, у растений одного и того же вида ОСОР к одному и тому же элементу может существенно различаться и в одних случаях проявлять базипетальный, а в других — акропетальный или нейтральный характер, как показано на примере содержания золота, рублидия и натрия в хвое сосны. Базипетальный характер накопления отмечен для калия, рублидия, цезия, меди, серебра и золота в зерне пшеницы, а в зерне ячменя только для меди и серебра. Остальные элементы первой группы проявляли преимущественно акропетальный характер накопления. Обращает на себя внимание и то, что на неудобряемых почвах в зерне ячменя ОСОР элементов преимущественно такое же, как и на удобряемых или больше (за исключением золота). В зерне пшеницы ОСОР натрия, калия, цезия, серебра и золота выше на неудобряемых почвах и ниже на удобряемых, а ОСОР рублидия и меди — наоборот. Как видно по рис. 5, в большин-



Ряды биологических концентраций  $A_x$  элементов первой группы периодической системы

Материал	Коэффициент биологической концентрации $A_x$				
	Энергично накапливаемые		Сильнонакапливаемые	Слабонакапливаемые и среднезахватываемые	Слабозахватываемые
	>100	100—10	10—1	1—0,1	0,1—0,01

Месторождение фосфоритов Маарду

Ветки сосны ( <i>Pinus silvestris</i> )		Au	K	Na, Rb, Cs	—
Хвоя сосны ( <i>Pinus silvestris</i> )	Au	—	K, Rb, Na	Cs	—
Трава (злаки)	—	Au	K, Rb	Cs, Na	—
Мох ( <i>Ceratodon purpureus</i> )		Au	K, Rb	Cs, Na	—

Культурные растения с неудобряемых полей

Сено	—	Au, K	Rb, Ag, Cu	Na, Cs	—
Солома ячменя	—	Au, K	Rb, Na, Cu	Ag, Cs	—
Зерно ячменя	—	K	Au, Cu, Rb, Na	Ag, Cs	—
Солома озимой пшеницы	—	Au	K, Cu, Rb	Ag, Na, Cs	—
Зерно озимой пшеницы	Au	—	K, Rb, Cu, Ag	Na, Cs	—
Картофель	—	Au, K	Cu, Rb, Ag	Cs, Na	—

Культурные растения с удобряемых полей

Сено	—	K	Au, Cu, Rb	Ag, Cs	Na
Солома ячменя	—	Au, K	Rb, Cu, Na	Ag, Cs	—
Зерно ячменя	—	—	K, Au, Cu, Rb	Ag, Na, Cs	—
Солома озимой пшеницы	—	Au	K, Cu, Ag	Cs, Na, Rb	—
Зерно озимой пшеницы	—	Au, K	Cu, Rb	Ag, Na, Cs	—
Картофель	—	K	Au, Cu, Rb	Ag, Cs, Na	—

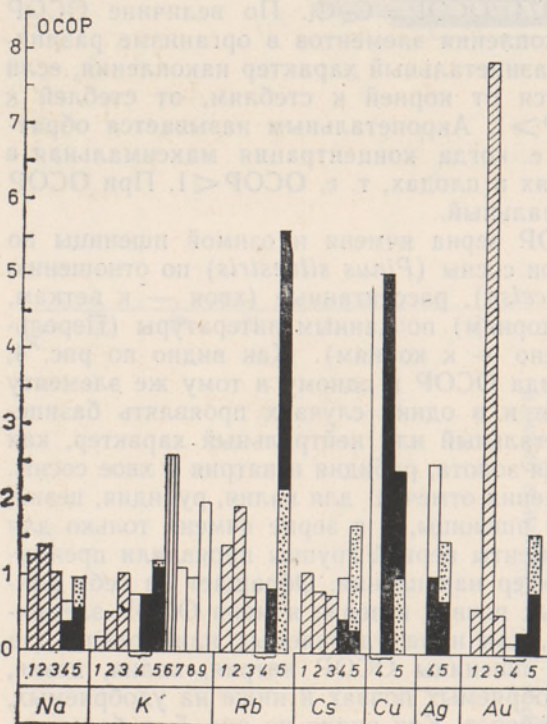


Рис. 4. Относительное содержание элементов первой группы периодической системы в органах растений (ОСОР): 1 — в хвое сосны А (*Pinus silvestris*) по отношению к ветвям (карьер Маарду); 2 — то же для проб с рекультивированных отвалов карьера Маарду (в среднем), 3 — то же для проб из Мустамяэ (в среднем), 4 — в ячменном зерне по отношению к соломе, 5 — в зерне озимой пшеницы, 6 — в наземных частях растений (разнотравье) по отношению к корням (Перельман, 1961), 7 — в хвое ели по отношению к ветвям (Перельман, 1961), 8 — в ветвях ели по отношению к стволу (Перельман, 1961), 9 — в стволе ели по отношению к корням (Перельман, 1961).

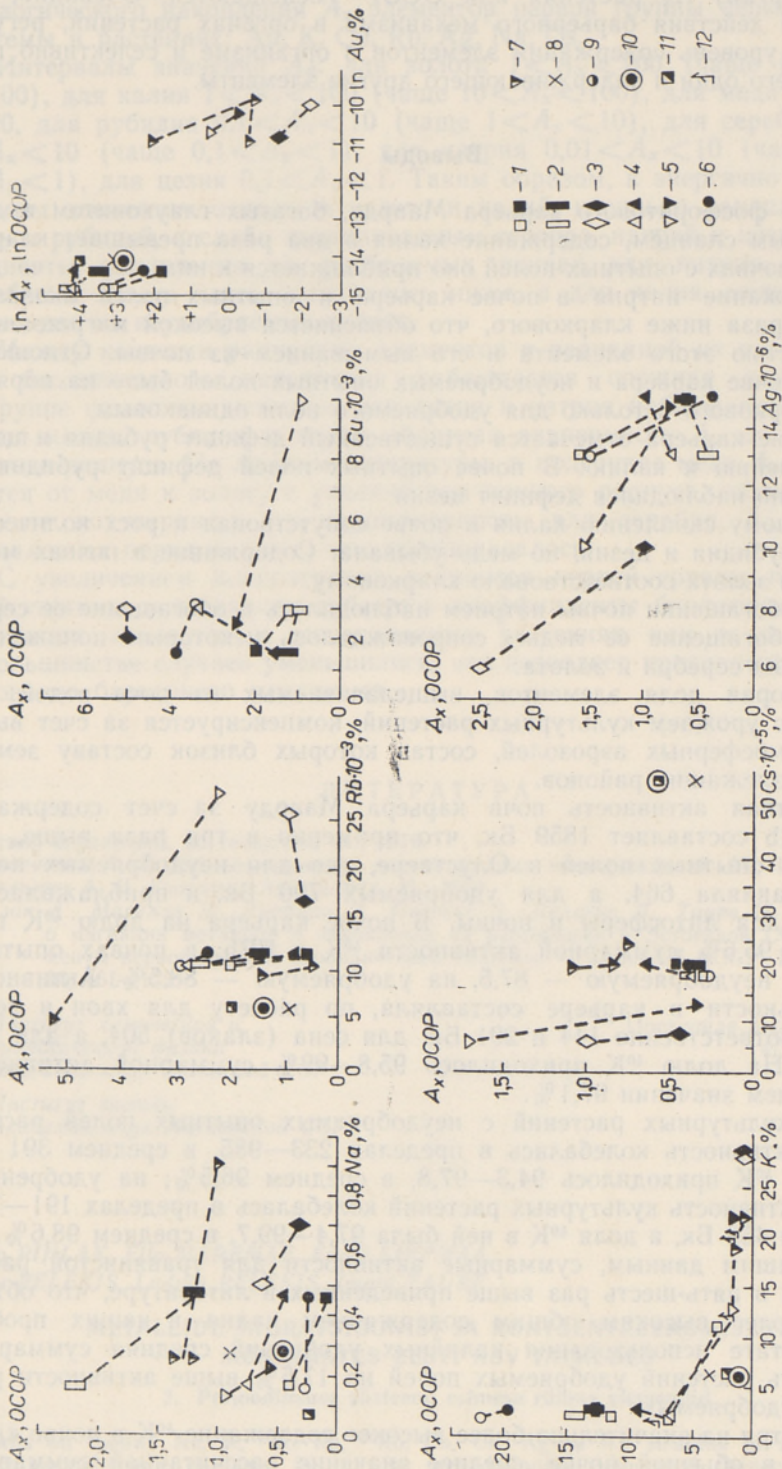


Рис. 5. Зависимость коэффициента биологической концентрации  $A_x$  и  $OCOP$  от содержания элементов в питающем субстрате.

стве случаев с увеличением концентрации какого-либо элемента в питающем субстрате (в почве или в органе растений, из которого вырастает другой орган)  $A_x$  растения или ОСОР уменьшаются. Очевидно, это следствие действия барьерного механизма в органах растений, регулирующего уровень содержания элементов в организме и селективно пропускающего одни и задерживающего другие элементы.

### Выводы

В почвах фосфоритового карьера Маарду, богатых глауконитом и диктионемовым сланцем, содержание калия в два раза превышает кларковые, а в почвах с опытных полей оно приближается к ним.

Содержание натрия в почве карьера и опытных полей оказалось в 1,5—3 раза ниже кларкового, что объясняется высокой миграционной способностью этого элемента и его вымыванием из почвы. Отношение  $Na/K$  в почве карьера и удобряемых опытных полей было на порядок ниже кларкового и только для удобряемого поля одинаковым.

В почве карьера отмечается существенный дефицит рубидия и цезия по отношению к калию. В почве опытных полей дефицит рубидия не отмечен, но наблюдался дефицит цезия.

Большому скоплению калия в почве сопутствовал и рост количества натрия, рубидия и цезия, но медь убывала. Содержание в почвах меди, серебра и золота соответствовало кларковому.

При обогащении почвы натрием наблюдалось и обогащение ее серебром, а обогащение ее медью сопровождалось некоторым понижением содержания серебра и золота.

Некоторая доля элементов, выщелачиваемых из почв водой или изъятых с урожаем культурных растений, компенсируется за счет выпадения атмосферных аэрозолей, состав которых близок составу земной коры близлежащих районов.

Расчетная активность почв карьера Маарду за счет содержания  $^{40}K$  и  $^{87}Rb$  составляет 1859 Бк, что примерно в три раза выше, чем для почв опытных полей в Олуствере, где для удобряемых полей она составляла 664, а для удобряемых 790 Бк, и приближалась к обычной для литосферы и почвы. В почве карьера на долю  $^{40}K$  приходилось 95,6% суммарной активности  $^{40}K$  и  $^{87}Rb$ ; в почвах опытных полей на удобряемую — 87,5, на удобряемую — 88,5%. Активность растительности в карьере составляла, по расчету для хвои и веток сосны, соответственно 144 и 291 Бк, для сена (злаков) 504, а для мха 410 Бк. На долю  $^{40}K$  приходилось 95,8—99% суммарной активности при среднем значении 97,1%.

Для культурных растений с удобряемых опытных полей рассчитанная активность колебалась в пределах 233—985, в среднем 391 Бк. На долю  $^{40}K$  приходилось 94,3—97,8, в среднем 96,5%; на удобренных почвах активность культурных растений колебалась в пределах 191—769, в среднем 459 Бк, а доля  $^{40}K$  в ней была 97,4—99,7, в среднем 98,6%.

По нашим данным, суммарные активности для травянистой растительности в пять-шесть раз выше приведенных в литературе, что объясняется более высоким общим содержанием калия в наших пробах. В результате использования калийных удобрений средняя суммарная активность растений удобряемых полей на 17,6% выше активности растений удобряемых.

Несмотря на значительно более высокое содержание  $^{40}K$  в почве карьера, чем в обычной почве, среднее значение рассчитанной суммарной активности для обследованных диких растений оказалось даже несколько ниже, чем для культурных растений на удобряемых полях. Расчетная активность проб хвои сосны (*Pinus silvestris*) из карьера Маарду ока-

залась ниже, а ее веток выше, чем активность проб, отобранных в Мустамяэ (Таллин).

Получен следующий ряд (в убывающем порядке) коэффициентов биологического накопления  $A_x$  элементов первой группы периодической системы в растениях: Au, K, Cu, Rb, Ag, Na, Cs.

Интервалы значений  $A_x$ : для золота  $1 < A_x < 200$  (чаще  $10 < A_x < 100$ ), для калия  $1 < A_x < 100$  (чаще  $10 < A_x < 100$ ), для меди  $1 < A_x < 20$ , для рублидия  $0,1 < A_x < 10$  (чаще  $1 < A_x < 10$ ), для серебра  $0,1 < A_x < 10$  (чаще  $0,1 < A_x < 1$ ), для натрия  $0,01 < A_x < 10$  (чаще  $0,1 < A_x < 1$ ), для цезия  $0,1 < A_x < 1$ . Таким образом, к энергично накапливаемым элементам относятся золото и калий, к сильно накапливаемым медь и рублидий, к слабо накапливаемым серебро, натрий и цезий. Коэффициенты накопления на удобряемых почвах для натрия, рублидия, серебра и золота чаще оказывались ниже, а для калия, меди и цезия выше, чем на неудодряемых почвах.

Между ионными радиусами элементов и величиной их коэффициентов биологического накопления наблюдается сложная зависимость. В группе щелочных металлов для лития и натрия наблюдается прямая, а для калия, рублидия и цезия обратная зависимость  $A_x$  от величины ионного радиуса. По данным литературы, в подгруппе меди  $A_x$  увеличивается от меди к золоту с увеличением ионного радиуса, наши же данные не подтвердили эту закономерность для серебра,  $A_x$  которого оказался на порядок ниже, чем предполагалось.

С увеличением концентрации элементов первой группы периодической системы в питающем субстрате коэффициенты биологической концентрации элементов в исследованных растениях или в их органах в большинстве случаев уменьшились, что позволяет предположить существование барьерного механизма.

## ЛИТЕРАТУРА

- Краткий справочник по геохимии. М., 1970.  
Ковалевский А. А. Биогеохимические поиски рудных месторождений. М., 1974.  
Перельман А. И. Геохимия ландшафта. М., 1961.  
Пихлак А., Маремяэ Э., Липпмаа Э., Пелекис З., Пелекис Л., Тауре И. К вопросу о миграции металлов и накоплении их растениями в Эстонской ССР. 1. Элементы первой группы периодической системы. — Изв. АН ЭССР. Биол., 1985, 34, 161—172.

Институт химической и  
биологической физики  
Академии наук Эстонской ССР

Поступила в редакцию  
4/VII 1984

Институт физики  
Академии наук Латвийской ССР

Arno PIHLAK, Illo MAREMÄE, Endel LIPPMAA,  
Zane PELEKIS, Ludvig PELEKIS, Imant TAURE

## METALLIDE MIGRATSIOONIST JA KONTSENTRERUMISEST MÕNINGATES EESTI NSV TAIMEDES

### 2. Perioodilisuse süsteemi esimese rühma elemendid

Artiklis on toodud Na, K,  $^{40}\text{K}$ , Rb,  $^{87}\text{Rb}$ , Cs, Cu, Ag ja Au sisaldus ja nende kontsentratsioonide suhe pinnases, kultuur- ja metsataimedes, nimetatud elementide bioloogilise kontsentrerumise näitajate ( $A_x$ ) read heinas, odras, nisus, kartulis, männi *Pinus silvestris* okstes ja okastes, kõrrelistes ning samblas *Ceratodon purpureus*. On käsitletud elementide  $A_x$ -i sõltuvust elemendi iooni raadiusest ja radioaktiivsete isotoopide

$^{40}\text{K}$  ja  $^{87}\text{Rb}$  sisaldust pinnases ja taimedes ning nendest tingitud aktiivsuse astet. Selgub, et väetatud pinnasel kasvanud taimede aktiivsus on 1,17 korda kõrgem väetamata pinnasel kasvanute omast ning esimese rühma elemendi sisalduse suurenedes toivas substraadis  $A_x$  ja elemendi suhteline sisaldus taime organites vähenevad. On pööratud tähelepanu kulla erakordselt kõrgele  $A_x$ -le taimedes.

Arno PIHLAK, Ello MAREMÄE, Endel LIPPMAA,  
Zane PELEKIS, Ludvig PELEKIS, Imant TAURE

## METAL MIGRATION AND CONCENTRATION IN SOME PLANTS IN THE ESTONIAN SSR

### 2. Elements of the first group of the periodic table

In the second part of the article Na, K,  $^{40}\text{K}$ , Rb,  $^{87}\text{Rb}$ , Cs, Cu, Ag, and Au content and ratio of concentration in the soils, cultivated and wild plants are presented; their rows of biological concentration characteristics ( $A_x$ ) in hay, barley, wheat, potatoes, pine (*Pinus silvestris*) branches and needles, graminaceous plants, and moss (*Ceratodon purpureus*) are also presented.

The article deals with the  $A_x$  dependence on the ion radius of the elements, with the radioactive isotopes  $^{40}\text{K}$  and  $^{87}\text{Rb}$  content in the soils and plants, and the degree of activity caused by them. It is shown that the activity of the plants grown in fertilized soils is 1.17 times higher than that of the plants grown in non-fertilized soils. By increasing a first group element content in the feeding substrate, the  $A_x$  and the relative content of the element in the plant organs decrease. Attention is drawn to the unusually high  $A_x$  of gold in plants.