

УДК 631.41

UDC 631.41

АККУМУЛЯЦИЯ МЕДИ И ЦИНКА В ЧЕРНОЗЕМЕ ОБЫКНОВЕННОМ В ФОРМЕ РАЗЛИЧНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ПРИ ТЕХНОГЕННОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ

THE ACCUMULATION OF COPPER AND ZINC COMPOUNDS IN BLACK LEACHED SOIL UNDER TECHNOGENIC POLLUTION

Бауэр Татьяна Владимировна
аспирант

Bauer Tatiana Vladimirovna
postgraduate student

Минкина Татьяна Михайловна
д.б.н., профессор

Minkina Tatiana Mikhailovna
Cand.Biol.Sci., professor

Манджиева Саглар Сергеевна
к.б.н., с.н.с.

Mandzhieva Saglara Sergeevna
Cand.Biol.Sci, senior researcher

Сушкова Светлана Николаевна
к.б.н., с.н.с.

Sushkova Svetlana Nikolaevna
Cand.Biol.Sci., senior researcher

Чаплыгин Виктор Анатольевич
аспирант
Южный федеральный университет, Ростов-на-Дону, Россия

Chaplygin Viktor Anatolievich
postgraduate student
Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

В ходе модельного эксперимента выявлено влияние экзогенной формы поступления металлов на их трансформацию в почве. Установлены различия в количестве извлекаемых подвижных соединений металлов в почве в зависимости от формы внесения различных соединений Cu и Zn. Установлено, что наименьшая подвижность Cu и Zn наблюдается при внесении оксидов тяжелых металлов. Методом последовательного фракционирования установлено, что Cu накапливается преимущественно во фракции, связанной с органическим веществом, Zn – в остаточной фракции и во фракции, связанной с Fe-Mn оксидами

The influence of exogenous form of heavy metals intake on their transformation in the soil is determined during the model experiment. Distinctions in quantity of extracted mobile compounds of heavy metals in the soil depending on a form of addition various connections of Cu and Zn are established. The smallest mobility of Cu and Zn at addition of heavy metal oxides is observed. It is established that Cu accumulates mainly in the fraction connected with organic matter, Zn accumulates in residual fraction and in the fraction connected with ferric oxide and manganese oxide by consecutive fractionation technique

Ключевые слова: МЕДЬ, ЦИНК, ЧЕРНОЗЕМ ОБЫКНОВЕННЫЙ, ТРАНСФОРМАЦИЯ, СОПУТСТВУЮЩИЙ АНИОН, ФРАКЦИОНИРОВАНИЕ

Keywords: COPPER, ZINC, CHERNOZEM ORDINARY, TRANSFORMATION, ACCOMPANYING ANION, FRACTIONATION

Введение

Среди многих загрязнителей, оказывающих неблагоприятное воздействие на агроэкосистемы, тяжелые металлы (ТМ) занимают особое место. Поступая в почву при техногенном загрязнении, металлы аккумулируются в ее верхних горизонтах в различных химических формах. Нахождение ТМ в тех или иных формах обуславливает их подвижность, миграционную способность и токсичность [15]. Как правило, ТМ находятся в почве в форме легкорастворимых и труднорастворимых

соединений. Легкорастворимые соединения при поступлении в почву сразу начинают активно взаимодействовать с почвенными компонентами. Труднорастворимые соединения в процессе трансформации неизбежно подвергаются растворению [3].

Целью данной работы является выявление закономерностей процессов трансформации экзогенных соединений Zn и Cu в черноземе обыкновенном.

Объекты и методы исследований

Для проведения исследований отбирался верхний 0-20 см слой почвы целинного участка, представленный черноземом обыкновенным тяжелосуглинистым на лессовидных суглинках. Исследуемая почва характеризуется следующими физическими и химическими свойствами: $C_{\text{орг.}}$ – 6,3%, pH – 7,2; ЕКО – 371 мМ·кг⁻¹; обменные катионы (мМ·кг⁻¹): Ca²⁺ – 310, Mg²⁺ – 45, Na⁺ – 1, K_{обм.} – 228; CaCO₃ – 0,1%; P₂O₅_{подв.} – 1,6 мг/100 г; содержание физической глины – 48,1%, ила – 28,6%.

Для изучения трансформации поглощенных почвой катионов Zn (II) и Cu (II) использовали незагрязненные пробы почв, а также пробы почв, загрязненные различными соединениями данных металлов в лабораторных условиях. В качестве загрязняющих компонентов были использованы оксиды, ацетаты, сульфаты, хлориды, нитраты и фосфаты Zn и Cu.

Почву массой 1 кг, пропущенную через сито с диаметром ячеек 1 мм, перемешивали с металлами в виде сухих солей в дозе 300 мг/кг и вносили в сосуды. В качестве дренажа использовали керамзит. Затем производили полив почвы до наименьшей полевой влагоемкости и поддерживали влажность на этом уровне в течение всего эксперимента. Соли вносились отдельно. Повторность эксперимента трехкратная. Закладка опыта была произведена с мая по июль 2010 года. Отбор почвенных образцов для анализа производили через один год.

Изучение подвижных форм ТМ в почве проводилось по схеме Соловьева [13]. Экстрагентами служили 1 н. ацетатно-аммонийный буфер (ААБ) с рН 4.8, извлекающий обменные формы металла; 1% ЭДТА в ААБ с рН 4.8, извлекающий обменные и комплексные формы. По разнице между содержанием ТМ в вытяжке смешанного реагента и ААБ определялось количество комплексных соединений; 1н НСl – кислоторастворимые формы соединений. По разнице между содержанием Zn и Cu в вытяжке НСl и ААБ определялось количество специфически сорбированных соединений [9]. Содержание металла в вытяжках определяли методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС).

Суммарное содержание обменных, комплексных и специфически сорбированных соединений образует группу непрочно связанных (НС) соединений металла.

Для выявления роли различных компонентов почвы в связывании металлов был использован метод последовательных селективных экстракций Тессьера [16], в котором фракционирование ведется по схеме, представленной в таблице 1. Определение ТМ в экстрактах проводили методом ААС.

Таблица 1 - Схема последовательных селективных экстракций [16]

Последовательность экстракций	Название фракции	Экстрагент, условия экстракций
1	Обменная	1М MgCl ₂ , рН 7,0
2	Связанная с карбонатами	1М NaCH ₃ COO, рН 5,0 (с CH ₃ COOH)
3	Связанная с (гидр)оксидами Fe, Al, Mn	0,04М NH ₂ OH·НСl в 25%-ой CH ₃ COOH (t=96±3°C)
4	Связанная с органическим веществом	HNO ₃ +H ₂ O ₂ (t=85±2°C)
5	Остаточная	HF+НСlO ₄ , затем HNO ₃ конц.

Результаты и их обсуждение

В незагрязненном черноземе распределение Zn и Cu по формам соединений подчиняется следующей закономерности (мг/кг): специфически сорбированные > комплексные > обменные. Содержание наиболее подвижных обменных форм исследуемых элементов очень низкое – меньше 1 мг/кг (таблица 2, 3), что можно объяснить присутствием в почве карбонатов, их высокодисперсной мицелярной формой и слабощелочной реакцией среды [1, 8]. Непрочно связанные соединения Zn и Cu в основном представлены специфически сорбированными формами.

Таблица 2 - Содержание непрочно связанных соединений Zn в черноземе обыкновенном при внесении металла в дозе 300 мг/кг в форме различных соединений

Непрочно связанные соединения, мг/кг			
Обменные соединения	Комплексные соединения	Специфически сорбированные соединения	Суммарное количество
без внесения			
0,3±0,01	1,4±0,1	10,9±1,2	12,6±1,4
ZnO			
83,8±7,7	19,1±2,6	111,2±10,5	214,1±18,0
Zn(CH ₃ COOH) ₂			
34,5±3,9	51,8±4,7	146,5±15,2	232,8±20,0
ZnSO ₄			
105,5±9,1	16,7±1,3	120,7±9,9	242,9±19,2
Zn(NO ₃) ₂			
96,8±8,2	27,3±2,1	163,3±14,8	287,4±23,1
ZnCl ₂			
102,0±8,7	47,0±5,1	209,5±11,9	358,5±32,4
Zn ₃ (PO ₄) ₂			
101,8±9,0	63,5±7,6	192,8±18,0	358,1±22,9

При искусственном загрязнении почвы исследуемыми металлами в дозе 300 мг/кг отмечается изменение содержания Zn и Cu в экстрагируемых формах, которое в значительной мере зависит от химических свойств самих металлов. Распределение Zn в группе непрочно

связанных соединений следующее: специфически сорбированные > обменные > комплексные. Незначительное содержание цинка в комплексных формах объясняется его бóльшим сродством к карбонатам и полуторными окислами, чем к органическому веществу [10, 11].

Таблица 3 - Содержание непрочно связанных соединений Cu в черноземе обыкновенном при внесении металла в дозе 300 мг/кг в форме различных соединений

Непрочно связанные соединения, мг/кг			
Обменные соединения	Комплексные соединения	Специфически сорбированные соединения	Суммарное количество
без внесения			
0,3±0,01	0,5±0,1	2,2±0,3	3,0±0,6
CuO			
9,7±1,2	58,8±5,3	101,2±9,9	169,7±12,3
Cu(CH ₃ COOH) ₂			
13,3±1,4	63,9±5,9	107,6±11,7	184,8±11,8
Cu ₃ (PO ₄) ₂			
31,3±2,7	76,3±8,1	141,0±11,2	248,6±12,3
CuSO ₄			
32,5±3,4	100,5±10,2	146,5±11,3	279,5±12,9
CuCl ₂			
61,3±4,1	109,2±10,6	145,7±10,3	316,2±11,5
Cu(NO ₃) ₂			
68,3±6,2	112,9±8,6	146,7±11,0	327,9±16,7

Распределение Cu по формам соединений, как в незагрязненной, так и в загрязненной почве одинаковое: специфически сорбированные > комплексные > обменные. В исследуемой почве возрастает подвижность металла преимущественно за счет его комплексообразования с органическим веществом. Согласно данным фракционного состава соединений меди в почве в поглощении элемента важную роль играет органическое вещество [3, 6, 8, 11, 14].

Установлена разница в количестве извлекаемых Zn и Cu при внесении различных соединений металлов в почву, что можно объяснить

различной растворимостью их соединений [10]. Например, при внесении Zn в форме труднорастворимого оксида после года инкубации содержание всех его подвижных соединений в почве в 5-7 раз ниже, чем при внесении его в форме более легко растворимых солей; меди - в 1-3,5 раза соответственно. Оксид Cu по Лурье [5] имеет наименьшее по сравнению с оксидом Zn произведение растворимости, а значит, наименее растворим.

Если рассматривать влияние анионов на экстракцию поглощенных катионов ТМ из почвы, то можно отметить, что количество непрочно связанных соединений цинка закономерно снижается в ряду: $\text{PO}_4^{2-} \approx \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{O}^-$; меди - $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{O}^-$.

Одним из способов изучения форм металлов в почвах является их последовательная экстракция, которая показывает распределение металлов по их связи с основными почвенными компонентами, носителями ТМ. Определение форм ТМ, выделенных с помощью последовательного экстрагирования, дает более полную информацию по сравнению с однократными селективными вытяжками, поскольку экстрагирование ведется вплоть до извлечения самых консервативных фракций металлов, содержащихся в кристаллических решетках минералов [6]. Данные последовательного экстрагирования металлов показывают направление процессов трансформации экзогенного металла в почве и механизмы их осуществления.

Для изучения связи металлов с различными почвенными компонентами был проведен фракционный анализ соединений Zn и Cu в черноземе обыкновенном при их искусственном загрязнении ацетатами металлов в дозе 300 мг/кг. Соли уксусной кислоты для моделирования загрязнения почвы были выбраны в связи с их хорошей растворимостью, способностью к быстрому и полному взаимодействию с почвенной массой.

Использование метода последовательного фракционирования для исходной незагрязненной почвы показало, что Cu распределялась по формам соединений следующим образом (таблица 4): остаточная фракция > связанная с органическим веществом > связанная с оксидами Fe и Mn > связанная с карбонатами > обменная. Для Zn характерна иная закономерность: остаточная фракция > связанная с оксидами Fe и Mn > связанная с органическим веществом > связанная с карбонатами > обменная.

Таблица 4 - Фракционное распределение Zn и Cu в черноземе обыкновенном, мг/кг

Доза внесения, мг/кг	Обменная фракция	Фракция, связанная с карбонатами	Фракция, связанная с Fe-Mn оксидами	Фракция, связанная с органическим веществом	Остаточная фракция	Общее содержание
Zn						
контроль	0,6±0,2	1,8±0,3	14,2±2,1	11,5±3,5	56,9±6,0	85,0
300	15,2±1,9	24,6±2,2	144,5±10,2	30,7±2,6	153,0±12,8	368,0
Cu						
контроль	0,4±0,1	1,2±0,3	10,0±2,2	16,1±4,3	17,3±2,4	45,0
300	6,5±1,1	27,8±3,2	116,4±10,4	110,1±9,9	80,2±8,6	341,0

Главной особенностью фракционного состава соединений Zn и Cu в исходной почве является преобладание остаточной фракции (для Zn 67% от общего содержания; для Cu – 38% соответственно) над всеми остальными (таблица 5).

Фракционное распределение ТМ в незагрязненных почвах является результатом почвообразовательных процессов и химических свойств элементов, определяющих их сродство к различным почвенным компонентам [3]. Наблюдаемое в большинстве случаев преобладание остаточной фракции над остальными, при одновременно низком содержании первых двух, наименее прочно связанных с почвой фракций

ТМ, подтверждает отсутствие в исходных почвах существенного количества ТМ техногенного происхождения.

Таблица 5 - Относительное содержание форм Zn и Cu в черноземе обыкновенном, % от общего

Доза внесения, мг/кг	Обменная фракция	Фракция, связанная с карбонатами	Фракция, связанная с Fe-Mn оксидами	Фракция, связанная с органическим веществом	Остаточная фракция
Zn					
контроль	1	2	17	13	67
300	4	7	39	8	42
Cu					
контроль	1	3	22	36	38
300	2	8	34	32	24

Анализируя распределение Zn и Cu по фракциям после загрязнения, можно сделать вывод, что характер распределения металла между фракциями меняется (табл. 4).

При искусственном загрязнении почвы ацетатами ТМ в дозе 300 мг/кг отмечается увеличение обменной фракции Zn в 25 раз; Cu – в 16 раз. При этом относительное содержание металлов в данной фракции увеличивается незначительно - на 3 и 1%, соответственно (табл. 5). Фракция Zn, связанная с карбонатами, увеличивается с возрастанием внесенной дозы металла в 14; меди – в 23 раза.

Доминирующую роль в накоплении металлов играют оксиды Fe-Mn. При этом относительное содержание Cu возрастает на 12%. Количество Zn во фракции, связанной с оксидами и гидроксидами Fe-Mn является самым большим после остаточной фракции (табл. 4). Относительное содержание металла в данной фракции возрастает на 22%. Это связано с тем, что Zn имеет достаточно большое сродство к реакционным центрам минеральных почвенных компонентов [4]. Н.Г. Зыриным и др. [2] было установлено, что в нейтральных и слабощелочных почвах Zn в больших количествах прочно

удерживается оксидами Fe, а также находится в виде осадка гидроокиси Zn.

Доля органической фракции при внесении Cu в дозе 300 мг/кг снижается на 4%. По абсолютному значению содержание фракции увеличивается в 7 раз. Количество Zn в данной фракции возрастает в меньшей степени - в 2,7 раза. В связи с этим, процентное содержание Zn снижается на 5%. Zn обладает низкой способностью образовывать стабильные комплексы типа хелатов [7]. В действительности роль органического вещества в иммобилизации Zn может быть более высокой, в связи с тем, что он преимущественно образуют неустойчивые внешнесферные или внутрисферные комплексные соединения, которые могут переходить в другие формы соединений [11, 12].

При поступлении металлов в дозах 300 мг/кг наблюдается снижение доли наиболее прочно закрепленной остаточной фракции в общем количестве металла, извлеченного из почвы (на 14% для Cu и на 25% для Zn). Данное обстоятельство свидетельствует о слабом проникновении металла при антропогенном загрязнении в структуру наиболее устойчивых компонентов почв. Эта особенность распределения ТМ по фракциям их соединений может служить диагностическим критерием при определении характера загрязнения почвы (естественного или антропогенного) и уровня загрязнения [8].

Выводы

1. Сопутствующие анионы оказывают существенное влияние на трансформацию ТМ в черноземе обыкновенном. Общая закономерность распределения Zn и Cu по формам соединений в почве на контроле и при загрязнении Cu выглядит следующим образом: специфически сорбированные > комплексные > обменные. При загрязнении почвы Zn

изменяется исходное соотношение подвижных форм металла: специфически сорбированные > обменные > комплексные.

2. Форма внесенного металла влияет на его подвижность в почве. Наименьшая подвижность Cu и Zn наблюдается при внесении оксидов ТМ. Влияние лигандов на содержание непрочно связанных форм ТМ в почве убывает в ряду: $\text{PO}_4^{2-} \approx \text{Cl}^- > \text{NO}_3^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{O}^-$ для Zn и $\text{NO}_3^- > \text{Cl}^- > \text{SO}_4^{2-} > \text{PO}_4^{2-} > \text{CH}_3\text{COO}^- > \text{O}^-$ для Cu.

3. На основе модельного опыта методом последовательного фракционирования установлено, что в фоновых почвах основная доля металлов сосредоточена в кристаллических решетках первичных и вторичных минералов. При загрязнении ТМ накапливаются преимущественно в следующих фракциях: Cu – во фракции, связанной с органическим веществом, также активное участие в накоплении металла принимают оксиды Fe и Mn; Zn – в остаточной фракции и во фракции, связанной с Fe-Mn оксидами.

Работа проводилась при финансовой поддержке гранта Южного федерального университета № 213.01-24/2013-92.

Список литературы

1. Агафонов Е.В. Тяжелые металлы в черноземах Ростовской области // Тяжелые металлы и радионуклиды в агроэкосистемах: Сб. науч. статей. Новочеркасск, 1994. - С. 22–26.
2. Зырин Н.Г., Мотузова Г.В., Симонов В.Д., Обухов А.И. Микроэлементы (бор, марганец, медь, цинк) в почвах Западной Грузии // Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах. - М.: Изд-во МГУ, 1979. - С.3-159.
3. Ладонин Д.В., Карпухин М.М. Фракционный состав соединений никеля, меди, цинка и свинца в почвах загрязненных оксидами и растворимыми солями металлов // Почвоведение. 2011. № 8. С. 953-965.
4. Ладонин Д.В., Пляскина О.В. Изучение механизмов поглощения Cu (II), Zn (II) и Pb (II) дерново-подзолистой почвой // Почвоведение. – 2004. - № 5. – С. 537 – 545.
5. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М: Химия, 1971. 456 с.
6. Манджиева С.С. Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона как показатель их экологического состояния. Автореф. дис... канд. биол. наук. – Ростов-на-Дону, 2009. - 24 с.

7. Минеев В.Г., Макарова А.И., Тришина Т.А. Тяжелые металлы и окружающая среда в условиях современной интенсивной химизации. Сообщение 1. Кадмий // Агрохимия. – 1981. - № 5. – С. 146-155.

8. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Манджиева С.С., Назаренко О.Г., Бурачевская М. Ю., Антоненко Е. М. Фракционно-групповой состав соединений Mn, Cr, Ni И Cd В почвах техногенных ландшафтов (район Новочеркасской ГРЭС) // Почвоведение. 2013. № 4. Р. 414-425.

9. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Крыщенко В.С., Манджиева С.С. Трансформация соединений тяжелых металлов в почвах степной зоны // Почвоведение. – 2008. - № 5.

10. Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Бауэр Т.В., Головатый С.Е., Лукашенко Н.К., Манджиева С.С. Влияние сопутствующего аниона на процессы адсорбции и трансформации цинка в черноземе обыкновенном // Плодородие. 2013. № 2 (71). С. 42-44.

11. Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Самохин А.П., Крыщенко В.С., Гапонова Ю. И., Микаилсой Ф.Д. Влияние сопутствующего аниона на поглощение цинка, меди и свинца почвой // Почвоведение. 2009. № 5. С. 560- 566.

12. Переломов Л.В., Пинский Д.Л. Формы Mn, Pb и Zn в серых лесных почвах среднерусской возвышенности // Почвоведение. - 2003. - № 6. - С. 682-691.

13. Практикум по агрохимии / Под ред. В.Г. Минеева. - М.: Изд-во МГУ, 1989. - 304 с.

14. Самохин А.П., Минкина Т.М., Крыщенко В.С., Назаренко О.Г. Определение тяжелых металлов в почвах // Известия ВУЗов. Северо-Кавказский регион. Естественные науки. - 2002. - № 3. - С. 82-86.

15. Chang Chien S.W., Liao J.H., Wang M.C., Madhava R. Effect of Cl^- and SO_4^{2-} and fulvate anions on Cd^{2+} free ion concentrations in soil and associated solutions // The Proceeding of 14-th International Conference on Heavy Metals in Environment "ICHMET". 2008. P. 86-88.

16. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Analytical chemistry. – 1979. - V. 51, № 7. - P. 844-850.

References

1. Agafonov Ye.V. Tyazhelyye metally v chernozemakh Rostovskoy oblasti // Tyazhelyye metally i radionuklidy v agroekosistemakh: Sb. nauch. statey. Novocherkassk, 1994. - S. 22–26.

2. Zyrin N.G., Motuzova G.V., Simonov V.D., Obukhov A.I. Mikroelementy (bor, marganets, med, tsink) v pochvakh Zapadnoy Gruzii // Soderzhaniye i formy soyedineniy mikroelementov v pochvakh. - М.: Izd-vo MGU, 1979. - S.3-159.

3. Ladonin D.V., Karpukhin M.M. Fraktsionnyy sostav soyedineniy nikelya, medi, tsinka i svintsya v pochvakh zagryaznennykh oksidami i rastvorimymi solyami metallov // Pochvovedeniye. 2011. № 8. S. 953-965.

4. Ladonin D.V., Plyaskina O.V. Izucheniye mekhanizmov pogloshcheniya Cu (II), Zn (II) i Pb (II) dernovo-podzolistoy pochvoy // Pochvovedeniye. – 2004. - № 5. – S. 537 – 545.

5. Lurye Yu.Yu. Spravochnik po analiticheskoy khimii. М: Khimiya, 1971. 456 s.

6. Mandzhiyeva S.S. Soyedineniya tyazhelykh metallov v pochvakh Nizhnego Dona kak pokazatel ikh ekologicheskogo sostoyaniya. Avtoref. dis... kand. biol. nauk. – Rostov-na-Donu, 2009. - 24 s.

7. Mineyev V.G., Makarova A.I., Trishina T.A. Tyazhelye metally i okruzhayushchaya sreda v usloviyakh sovremennoy intensivnoy khimizatsii. Soobshcheniye 1. Kadmiy // Agrokhimiya. – 1981. - № 5. – S. 146-155.

8. Minkina T.M., Motuzova G.V., Mandzhiyeva S.S., Nazarenko O.G., Burachevskaya M. Yu., Antonenko Ye. M. Fraktsionno-grupповoy sostav soyedineniy Mn, Cr, Ni i Cd v pochvakh tekhnogennykh landshaftov (rayon Novoчеркасской GRES) // Pochvovedeniye. 2013. № 4. P. 414-425.

9. Minkina T.M., Motuzova G.V., Nazarenko O.G., Kryshchenko V.S., Mandzhiyeva S.S. Transformatsiya soyedineniy tyazhelykh metallov v pochvakh stepnoy zony // Pochvovedeniye. – 2008. - № 5.

10. Minkina T.M., Pinskiy D.L., Bauer T.V., Golovaty S.E., Lukashenko N.K., Mandzhiyeva S.S. Vliyaniye sopotstvuyushchego aniona na protsessy adsorbtsii i transformatsii tsinka v chernozeme obyknovennom // Plodorodiye. 2013. № 2 (71). S. 42-44.

11. Minkina T.M., Pinskiy D.L., Samokhin A.P., Kryshchenko V.S., Gaponova Yu. I., Mikailsoy F.D. Vliyaniye sopotstvuyushchego aniona na pogloshcheniye tsinka, medi i svintsa pochvoy // Pochvovedeniye. 2009. № 5. S. 560- 566.

12. Perelomov L.V., Pinskiy D.L. Formy Mn, Pb i Zn v serykh lesnykh pochvakh srednerusskoy vozvyshennosti // Pochvovedeniye. - 2003. - № 6. - S. 682-691.

13. Praktikum po agrokhimii / Pod red. V.G. Mineyeva. - M.: Izd-vo MGU, 1989. - 304 s.

14. Samokhin A.P., Minkina T.M., Kryshchenko V.S., Nazarenko O.G. Opredeleniye tyazhelykh metallov v pochvakh // Izvestiya VUZov. Severo-Kavkazskiy region. Yestestvennyye nauki. - 2002. - № 3. - S. 82-86.

15. Chang Chien S.W., Liao J.H., Wang M.C., Madhava R. Effect of Cl^- and SO_4^{2-} and fulvate anions on Cd^{2+} free ion concentrations in soil and associated solutions // The Proceeding of 14-th International Conference on Heavy Metals in Environment “ICHMET”. 2008. P. 86-88.

16. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Analytical chemistry. – 1979. - V. 51, № 7. - P. 844-850.