

АНО ВПО «ОМСКИЙ ЭКОНОМИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ»

А.Н. Королёв, М.С. Панин

ФОРМЫ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА
В ТЕМНО-КАШТАНОВОЙ ПОЧВЕ
ПРИ МОНО- И ПОЛИЭЛЕМЕНТНОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ
ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Монография

ОМСК
ОмЭИ
2010

УДК 631.421.2

ББК 28.080.3

К68

*Печатается по решению ученого совета
АНО ВПО «Омский экономический институт».
Протокол № 7 от 25.06.2010 г.*

Ответственный редактор – Е.А. Карпова, д-р биол. наук, профессор кафедры агрохимии МГУ им. М.В. Ломоносова

Рецензенты:

*Г.В. Мотузова, д-р биол. наук, профессор кафедры химии почв
МГУ им. М.В. Ломоносова;*

*А.И. Сысо, д-р биол. наук, зам. директора по науке
Института почвоведения и агрохимии СО РАН*

Королев, А.Н.

К68 **Формы соединений марганца в темно-каштановой почве при моно- и полиэлементном загрязнении тяжелыми металлами : монография / А.Н. Королев, М.С. Панин ; Ом. эк. ин-т. – Омск : Изд-во АНО ВПО ОмЭИ, 2010. – 192 с. : ил.**

ISBN 978-5-94502-250-8

Монография посвящена изучению содержания форм соединений марганца в темно-каштановой среднесуглинистой почве сухо-степной зоны Казахстана в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения тяжелыми металлами (Pb, Zn, Cu, Cd, Cr) и трансформации его соединений в системе «почва - проростки пшеницы».

Монография имеет научную и практическую ценность для студентов, аспирантов, научных сотрудников вузов и специалистов, работающих в области экологии, агроэкологии, почвоведения, а также будет полезна для агрохимслужб.

УДК 631.421.2

ББК 28.080.3

ISBN 978-5-94502-250-8

© Королев А.Н.,

Панин М.С., 2010

© АНО ВПО «Омский экономический институт, 2010

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ, УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ, СИМВОЛОВ, ЕДИНИЦ И ТЕРМИНОВ

ЕКО	–	емкость катионного обмена
K_n	–	коэффициент накопления
K_T	–	коэффициент токсичности
КБН	–	коэффициент биологического накопления
МДУ	–	максимально допустимый уровень
МЭ	–	микроэлементы
ОДК	–	ориентировочно допустимая концентрация
ОВП	–	окислительно-восстановительный потенциал
ОСВ	–	осадки сточных вод
ПДК	–	предельно допустимая концентрация
ПММ		почвенная минеральная матрица
ППВ		полная почвенная влагоемкость
d	–	показатель биодоступности
ТМ	–	тяжелые металлы
ТМЭ	–	техногенные микроэлементы
ВФ	–	фактор биологической доступности
ЭМП	–	элементы минерального питания

ВВЕДЕНИЕ

Марганец не только необходим для нормальной жизни растений, но и причастен к созданию условий их почвенного питания, что до сих пор делает его объектом исследований по агрохимии, экологии, почвоведению и биогеохимии. Элемент характеризуется высоким значением окислительно-восстановительного потенциала, в результате чего он играет специфическую роль в поддержании в клетках растений необходимых окислительно-восстановительных условий. Он входит в состав многих ферментов, хлорофилла, активизирует их образование. Марганец принимает активное участие в процессах фотосинтеза, дыхания, в азотном, ауксиновом и нуклеиновом обменах. Активность марганца в различных физиологических и биохимических процессах определяется не только его количеством в растении, но и его соотношением с другими химическими элементами, в том числе тяжелыми металлами (ТМ). В диапазоне действующих концентраций, т.е. диапазоне между максимальными концентрациями, еще не вызывающими снижения урожая и минимальными концентрациями, приводящими к гибели растений, комплексы техногенных микроэлементов (ТМЭ) воздействуют, как правило, иначе, чем отдельные элементы. В настоящее время не накоплено достаточных данных о взаимном влиянии различных химических элементов при их совместном попадании в почву. Расположение крупных промышленных комплексов в мегаполисах, особенно там, где сосредоточены предприятия горно-металлургической, горнодобывающей, горно-перерабатывающей, энергетической, химической и других отраслей промышленности, деятельность которых сопровождается выбрасыванием огромного количества различных загрязнителей, в том числе и тяжелых металлов, с газообразными, жидкими и твердыми отходами, неизбежно наносит экологический ущерб.

В этой связи знания о содержании марганца в фоновых почвах, его транслокации в системе «почва – растение» в условиях моно- и полиэлементного загрязнения химическими элементами, о конкурентных взаимоотношениях с рядом химических элемен-

тов группы ТМ за реакционные центры, участвующие в формировании форм соединений исследуемого элемента, весьма важны и актуальны. Эти исследования позволяют оценить природную эколого-геохимическую ситуацию регионов по марганцу в условиях применения ЭМП и загрязнения почв ТМ.

Проведенные исследования посвящены изучению содержания форм соединений марганца в темно-каштановой среднесуглинистой почве сухо-степной зоны Казахстана в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения тяжелыми металлами (Pb, Zn, Cu, Cd, Cr) и трансформации его соединений в системе «почва – проростки пшеницы».

В ходе исследований были:

1) оценены валовое содержание, концентрации форм соединений марганца в фоновой темно-каштановой среднесуглинистой почве сухостепной зоны Восточного Казахстана;

2) изучено валовое содержание и концентрации форм соединений марганца в условиях моноэлементного загрязнения фоновой почвы;

3) исследовано влияние различных доз Mn на фоне неодинакового содержания элементов минерального питания (NPK) на содержание форм соединений данного МЭ в исследуемой почве, pH почвенного раствора и на его поведение в системе «почва – проростки пшеницы»;

4) изучено влияние различных концентраций ТМ (Pb, Zn, Cu, Cd, Cr) на содержание форм соединений марганца в почве, pH почвенного раствора, его трансформацию в системе «почва – проростки пшеницы» и влияние на биопродуктивность проростков пшеницы в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения исследуемой почвы;

5) исследованы закономерности конкурентных отношений между ТМ (Pb, Zn, Cu, Cd, Cr) и марганцем с реакционными центрами почвы, участвующими в формировании различных форм соединений исследуемого МЭ;

6) исследованы процессы синергизма и антагонизма между ТМ (Pb, Zn, Cu, Cd, Cr) и марганцем.

Полученные результаты являются ценными как с теоретической, так и с практической точки зрения, т.к. содержат сведения о

содержании, накоплении и распределении марганца в почве, а также его трансформации в системе «почва-растение» в условиях моно- и полиэлементного загрязнения химическими элементами группы ТМ. Установленные ориентировочные концентрации растворимых форм соединений марганца, приводящие к фитотоксическому воздействию и избыточному накоплению металла сельскохозяйственными культурами, могут быть использованы при диагностировании загрязнения сельскохозяйственных угодий, нормировании содержания этого металла в почве и для объективной оценки качества растениеводческой продукции, произведенной на территории, подвергшейся антропогенному воздействию.

Глава 1

ХИМИЧЕСКАЯ ПРИРОДА МАРГАНЦА И ЕГО ЭКОЛОГО-БИОГЕОХИМИЧЕСКОЕ ЗНАЧЕНИЕ

Одна из важнейших биохимических функций марганца – участие в окислительно-восстановительных реакциях в связи с его способностью легко менять степень окисления, обратимо переходить из Mn^{2+} в Mn^{7+} . Роль Mn в растительных и животных организмах, нарушения, возникающие при недостатке или избытке элемента, подробно рассмотрены в работах В.Б. Ильина, А.И. Сысо [68], Б.Д. Кальницкого [71], М.Я. Школьника [163].

Среднее содержание Mn в растениях равно $10^{-1}\%$; его кларк – $10^{-1}\%$; КБП колеблется от 0,1 до 100.

В растениях Mn участвует в дыхательном процессе, азотном обмене, биосинтезе белка, образовании хлорофилла, синтезе нуклеиновых кислот и передаче наследственной информации. Mn является одним из элементов, которые способствуют избирательному поглощению ионов из питательных растворов, устойчивости растений к неблагоприятным факторам среды [16, 28, 40].

В животных организмах Mn выполняет многие из тех функций, которые присущи растениям (в дыхательном процессе, азотном обмене, биосинтезе белка, синтезе нуклеиновых кислот и передаче наследственной информации), а также ряд специфических. Он необходим для нормальной секреции инсулина, воспроизводства, формирования скелета, работы центральной нервной системы [2, 81, 141].

Марганец, как и другие металлы переходной группы (Fe, Zn, Cu), активизирует ферменты или входит в состав ферментов системы переноса электронов. По данным Диксона и Уэбба [63, 68, 70], он является составной частью более 10 ферментов, которые катализируют различные метаболические процессы.

В опытах на животных, растительных организмах и тканях установлено, что Mn и Fe взаимосвязаны в метаболических процессах, а соотношение Fe/Mn имеет важное физиологическое значение. В настоящее время не известно соотношение между Mn и Fe, которое можно было бы считать единым и оптимальным для всех растений. Оно не одинаково для различных видов и изменя-

ется в зависимости от экологических условий. Однако установлено, что наличие определенного соотношения между этими двумя элементами является обязательным условием правильного развития растений. Для нормального развития растений это соотношение должно быть в пределах 1,5–2,5. Его сдвиг может вызвать сбой в нуклеиновом обмене, индуцированный дефицит Fe.

Нарушение в поступлении Mn в живые организмы, обусловленное его недостатком, избытком или дисбалансом с другими элементами, негативно сказывается на их росте и развитии.

В растениях симптомы марганцевой недостаточности наступают при концентрации 20–30 мг/кг сухого вещества. Они проявляются в первую очередь у молодых листьев в виде межжилкового хлороза (пятна вытянутой формы). При дефиците Mn снижается устойчивость растений к неблагоприятным факторам внешней среды (в частности, к низкой температуре), отмечается ослабление роста и потеря тургора клетками. Наиболее чувствительны к дефициту Mn овес, горох, сахарная свекла, фруктовые и ягодные культуры.

Дефицит Mn – обычное явление для некоторых сельскохозяйственных культур, растущих на бедных этим элементом легких почвах, а также на почвах с нейтральной и щелочной реакцией среды и повышенным содержанием карбонатов.

Избыток Mn также опасен для растений. Нарушения наступают при его концентрации в сухой фитомассе свыше 200–500 мг/кг и проявляются в виде бурых пятен на листьях. Кроме того, избыток Mn нарушает нормальное соотношение Fe/Mn, вызывает депрессию в нуклеиновом обмене. Токсичное действие Mn на растения обычно наблюдается на богатых им почвах с кислой реакцией среды (при pH 5,5 и ниже). Избыток Mn возможен и при высоком значении pH на плохо дренируемых (плохо аэрируемых) почвах – солонцах, луговых и болотных.

Взаимодействие между Mn и железом проявляется не только в растениях и животных организмах, но и в почвах, особенно в тех, где часто изменяются окислительно-восстановительные условия и, следовательно, меняется степень окисления и Mn, и Fe. Mn в почве находится в двух-, трех- и четырехвалентном состояниях. Однако, проходя цикл биологического круговорота, Mn ис-

пытывает превращения от двухвалентной формы до четырехвалентной. Перейдя в двухвалентную форму, он вновь поглощается растениями [60].

У животных дефицит Mn может возникнуть, когда его содержание в корме становится меньше 20, избыток – при концентрации более 1000 мг/кг сухого вещества.

Количество микроэлемента в рационе питания человека должно составлять не менее 2–3 и не более 10 мг/сут, в кормах животных – 1000 мг/кг сухого вещества [68, 71, 164, 183].

Поступление Mn в пищевую цепь в большинстве стран мира регламентируется санитарно-гигиеническими нормативами.

Антропогенное воздействие на почвы может усиливать как дефицит, так и избыток микроэлемента в звеньях пищевой цепи.

Mn принимает участие в процессах почвообразования: синтезе гумуса, глинообразовании, оглеении, образовании иллювиальных горизонтов, гидрогенной аккумуляции конкреций. При этих процессах Mn поглощается. Mn принимает участие в оподзоливании и осолодении, выносится из почвы. Оксид MnO_2 в почве имеет отрицательный заряд, поэтому поглощает катионы, в результате чего осаждается в виде геля совместно с Fe и Al. Почвенные горизонты, обогащенные железом, особенно иллювиальные, содержат и повышенное количество Mn [60].

Марганец, как и другие ТМЭ, поступающие на поверхность почвы в результате техногенного воздействия, может накапливаться в почвенной толще, особенно в верхних гумусовых горизонтах и медленно удаляться при выщелачивании, потреблении растениями, эрозии и дефляции. При этом почва – экологический узел связей в биосфере, основной, большей частью единственный источник ТМ для растений. Благодаря способности растительных организмов поглощать и усваивать из почвы различные химические элементы, в том числе и марганец, последние по существующим пищевым цепям поступают в систему «растения – животные – человек». Избыток или недостаток марганца в почве через растения отражается на остальных звеньях системы. Совершенно естественно, что определение количества и подвижности элемента в почве конкретной географической зоны и региона имеет немаловажное экологическое значение [117].

1.1. Формы соединений марганца в почвах

Формы природных соединений химических элементов, в том числе и Mn, в почвах и поступающие техногенные определяют тип их педохимического поведения, что выражается в распределении металла-катиона между фазами в системе «почва – раствор» и в изменении этого распределения при изменении свойств системы.

Содержание и формы нахождения Mn в почвах определяются различными факторами: а) составом почвообразующих пород; б) масштабами и химическим составом техногенных эмиссий; в) содержанием и формами нахождения элемента в глобальных природных и техногенных потоках; г) условиями миграции и трансформации первичных соединений элемента в почвах, включая соединения техногенной природы (факторами почвообразования); д) свойствами почв [14, 43, 44, 53, 78].

Под воздействием различных почвенных процессов наследуемые от почвообразующих пород Mn распределяется по компонентам почвы. Он входит в состав кристаллической решетки минералов, адсорбируется на поверхности почвенной биоты, соединяется с оксидами и гидроксидами железа, находится в растворенном состоянии в почвенном растворе, т. е. образует различные формы соединений элементов в почве.

Особенности нахождения Mn в почвах обусловлены, прежде всего, характером почвообразовательного процесса и появлением компонентов, присущих только почвам: специфическому и неспецифическому органическому веществу, а также некоторым минеральным и органоминеральным соединениям ТМ в почвах [76, 109, 146].

Почва – основной источник Mn не только для растений и микроорганизмов, но и для животных, поскольку минеральный состав кормов определяется почвенными условиями. В почвах мы имеем весьма разнообразные соединения Mn, что определяет в первую очередь химические свойства этого элемента. При этом Mn в соединениях может проявлять степень окисления +II, +III, +IV. Динамика подвижных форм Mn в почвах зависит от окислительно-восстановительных процессов, происходящих в почвах.

Растениям доступны лишь соли Mn^{+II} . Окисляясь до форм со степенью окисления +IV, Mn становится недоступным растениям. Однако и Mn^{+IV} в результате восстановления может в почве вновь переходить в соединения Mn^{+II} .

В почве могут встречаться несколько соединений Mn.

1. Соли и неорганические соединения марганца. Существуют следующие водорастворимые соли: $Mn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$; $MnSO_4 \cdot (NH_4)_2 \cdot 6H_2O$; $MnSO_4 \cdot nH_2O$; $MnCl_2$; $MnCl_2 \cdot 4H_2O$. Катион Mn^{+II} в почвенном растворе находится во взаимодействии с анионами Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , с которыми он образует растворимые соли. Присутствие в растворе водорастворимых форм Mn зависит от растворимости гидроксида марганца – $Mn(OH)_2$. В анаэробных условиях эта растворимость значительно выше, чем при доступе кислорода воздуха. В условиях кислой реакции среды она также резко возрастает.

Находящаяся в почвенном растворе угольная кислота образует с ионами Mn углекислый Mn ($MnCO_3$), который очень слабо растворим в воде, насыщенной CO_2 , и при подкислении реакции среды. Однако на кислых почвах нерастворимых форм углекислого Mn образоваться не может. Растворимость карбоната Mn с увеличением концентрации CO_2 в растворе возрастает, так как при этом образует бикарбонат Mn, являющийся более растворимой солью. В виде бикарбоната Mn может передвигаться по почвенному профилю, особенно в карбонатном горизонте почв.

Характерно поведение фосфорнокислых соединений Mn. Двухвалентный Mn образует с ортофосфорной кислотой, также как и кальций, одно-, двух- и трехзамещенные соли: $Mn(H_2PO_4)_2 \cdot 2H_2O$ – растворимая в воде соль; $MnHPO_4 \cdot 3H_2O$ – слаборастворимая соль; $Mn_3(PO_4)_2$ – труднорастворимая соль. Образование этих солей в почве зависит от реакции среды и времени взаимодействия с фосфатами. На очень кислых почвах при высоких концентрациях водородных ионов образуются более растворимые однозамещенные фосфаты. На нейтральных и слабощелочных почвах образуются, как правило, труднорастворимые трехзамещенные фосфаты Mn. В этих случаях Mn может служить фактором перевода фосфорной кислоты суперфосфата в менее растворимые формы. Фосфат Mn в почвах осаждается при

pH выше 5,76, особенно в условиях, когда преобладают восстановительные процессы. В тоже время на кислых почвах, где иногда проявляется токсическое действие избыточных концентраций Mn, фосфорная кислота, связывая ионы Mn, уменьшает эту токсичность. В процессе окисления двухвалентного Mn до трехвалентных форм в почве могут образоваться также трехзамещенные фосфаты марганца – $MnPO_4 \cdot H_2O$, которые не растворимы в воде и могут растворяться лишь в кислотах. Растворимость фосфата марганца ($MnPO_4$) равна $2.1 \cdot 10^{-5}$ и близка к растворимости гидратов окиси Mn [140]. Пирофосфат Mn ($Mn_2P_2O_7$) также не растворим в воде. В почвах могут встречаться силикаты, содержащие Mn, как, например, браунит ($3MnO_3 \cdot MnSiO_3$), родонит ($MnSiO_3$) и некоторые другие. В сероземах 30–50% валового Mn представлено его силикатами.

2. Органические кислоты и органические соединения марганца. Органические кислоты – молочная, муравьиная, уксусная – образуют с Mn водорастворимые соли: $Mn(C_3H_5O_3)_2 \cdot 3H_2O$ – молочнокислый Mn; $Mn(HCO_2)_2 \cdot 2H_2O$ – муравьинокислый Mn; $Mn(C_2H_3O_2)_2 \cdot 4H_2O$ – уксуснокислый Mn. Следовательно, кислоты, которые могут образоваться в почве в результате микробиологических процессов, не способны связывать почвенный Mn в виде нерастворимых соединений. Щавелевая кислота образует с Mn весьма слаборастворимую соль – щавелевокислый Mn (MnC_2O_4), но в почве нет соответствующих условий для накопления оксалатов Mn.

Почвенные микроорганизмы окисляют Mn при pH выше 5,5. В анаэробных условиях бактерии используют MnO_2 как источник кислорода. Гумус в условиях реакции восстанавливает MnO_2 . В почвенном гумусе Mn находится в форме органических соединений, входящих в состав как растительных остатков и органических удобрений, так и в виде комплексных соединений. Однако хелатами Mn связывается очень слабо. В гуминовых кислотах подзолистых почв, по П.В. Маданову [95], содержится в два раза больше Mn, чем в гуминовых кислотах чернозема. Но вообще, лишь небольшие количества Mn связаны с гумусом.

В то же время почвенные перегнойные кислоты могут поглощать ион Mn в обменных формах, когда ион водорода гуми-

новой и фульвокислот обменивается на ионы двухвалентного Mn. Эти реакции возможны только на кислых почвах, имеющих достаточное количество подвижного Mn и свободных или не связанных с кальцием перегнойных кислот.

3. Оксиды и гидроксиды марганца. Mn, как известно, может давать довольно большое количество оксидов и гидроксидов различной валентности (табл. 1). Известно, что гидроксиды двухвалентного Mn являются неустойчивыми соединениями и не накапливаются в почве. В процессе окисления они переходят в другие, более окисленные соединения. В почве всегда встречаются комплексы гидроксидов Mn. Соотношения между соединениями Mn с различной степенью окисления зависят от реакции среды и окислительно-восстановительного потенциала почвы. Это соотношение неустойчиво и изменяется в зависимости от влажности, воздухопроницаемости и микробиологических процессов в почве.

Таблица 1

Оксиды и гидроксиды марганца (по И.П. Сердобольскому [140])

Соединение	Химическая формула	Растворимость в воде	Нахождение в почве
<i>Оксиды</i>			
Оксид марганца (II)	MnO	Нерастворим	Неустойчив, способен окисляться
Оксид марганца (II, III)	Mn ₃ O ₄	Нерастворим	В почве дает устойчивые соединения и конкреции
Оксид марганца (III)	Mn ₂ O ₃	Нерастворим	Переходная форма окисления марганца в почве
Оксид марганца (IV)	MnO ₂	Нерастворим	В почвах дает устойчивые соединения
Оксид марганца (VI)	MnO ₃	Растворим	В почвах не встречается
Оксид марганца (VII)	Mn ₂ O ₇	Хорошо растворим	В почвах не встречается
<i>Гидроксиды</i>			
Гидроксид марганца (II)	Mn(OH) ₂	Слаборастворим, растворим в солях аммония	В почвах неустойчив, подвергается окислению
Гидрат оксида марганца (III)	Mn ₂ O ₃ · H ₂ O	Нерастворим	В почвах неустойчив, подвергается окислению

Растворимость гидроксидов Mn определяется, по И.П. Сердобольскому [140], прежде всего, двумя факторами: концентрацией водородных ионов (рН) и окислительно-восстановительным потенциалом (ОВП) почвы. Изменение ОВП в почвах протекает довольно быстро, буквально в течение нескольких часов, и определяет сезонную динамику Mn в почвах. При стоянии почвы под водой или сильном насыщении влагой окислительный потенциал снижается; при этом увеличивается содержание водорастворимого и обменного Mn. Добавление к почве восстановителей, например гидрохинона, увеличивает содержание в ней обменного Mn.

Растения для питания используют прежде всего водорастворимый и обменный Mn в виде ионов Mn^{2+} . Оксиды и гидроксиды Mn высших степеней окисления, прежде чем стать доступными растениям, должны быть восстановлены до форм Mn^{+II} и переведены в форму обменных катионов или водорастворимых солей. Эти оксиды и гидроксиды восстанавливаются с неодинаковой степенью. Поэтому важно различать легковосстанавливаемые и трудновосстанавливаемые формы почвенного Mn. Легче всего переходят в форму обменных оснований свежесаждаемые гидроксиды. Обменный Mn переходит в почвенный раствор при действии на почву нейтральных солей. Однако на почвах, имеющих повышенную обменную кислотность, подкисление раствора нейтральной соли вызывает переход в раствор дополнительных количеств Mn за счет его гидроксидов.

Легковосстанавливаемые формы почвенного Mn определяются путем восстановления почвенного Mn гидрохиноном. Чаще всего некоторые авторы используют вытяжки, содержащие 0,2% гидрохинона.

Таким образом, активные формы Mn складываются из трех групп соединений марганца в почве – водорастворимого, обменного, легковосстанавливаемого.

В почве постоянно происходят изменения рН, изменяются деятельность почвенной микрофлоры, а также влажность и воздухопроницаемость. Все это изменяет ОВП и определяет динамику подвижных форм Mn в почве и доступность его растениям.

В настоящее время, несмотря на накопление большого количества данных, отсутствуют не только общепринятые методы

разделения почвенных химических элементов на фракции, но и нет единого мнения относительно того, как следует называть результаты этого разделения [90]. В научной литературе можно встретить такие термины, как «соединения химических элементов», «фракции химических элементов», «формы соединений химических элементов», «формы нахождения химических элементов», без указания на то, чем один термин отличается от остальных. Для того, чтобы иметь возможность обсуждать проблемы изучения форм нахождения химических элементов в почве, необходимо провести определение понятий.

В научной литературе последних лет чаще всего используют такое понятие, как «формы соединений химических элементов в почвах» [57]. Его широко применяют в геохимии в основном для характеристики месторождений металлических руд [90].

В почвоведении и агрохимии применение понятия «формы соединений» вполне уместно, когда речь идет о химических элементах, присутствующих в почве в макроколичествах и способных образовывать легко идентифицируемые собственные фазы (С, Р, Fe, Si, Al). Однако при использовании традиционных методов выделения из почвы ионов химических элементов, образующих группы МЭ и ТМ, следует признать его не вполне удачным. Нахождение данных групп химических элементов в почвах коренным образом отличается от нахождения их в природных месторождениях. Хотя почвы и наследуют содержание элементов от почвообразующих пород, дальнейшая их судьба существенно меняется. Происходит перераспределение химических элементов между теми почвенными компонентами, которые обладают большим сходством к катионами металлов. При загрязнении почвы к унаследованным химическим элементам добавляются элементы техногенного происхождения, которые также вовлекаются в процесс перераспределения вещества. При этом часто нельзя точно определить, какой вид химической связи обеспечивает взаимодействие ионов МЭ и ТМ с почвенными компонентами.

Как показывают исследования, в почве существует набор реакционных центров, способных поглощать ионы МЭ и ТМ с образованием связей разной прочности [86, 73].

Широко используемые в практике почвоведения термины «водорастворимые формы соединений химических элементов», «подвижные формы соединений химических элементов», другие «формы соединений химических элементов» часто не отражают химической природы и форм связи химических элементов с почвенными компонентами. Слово «форма» в термине «формы соединений» как раз подчеркивает тот факт, что речь идет не об индивидуальных химических соединениях, а о некоем их множестве, которое отличается от других множеств по каким-либо признакам.

В качестве синонимов к термину «форма соединений» часто употребляются следующие: «фракция химического элемента» и «формы нахождения химических элементов». Формой соединений, формой нахождения или фракцией МЭ или ТМ в почве называется совокупность атомов или ионов химических элементов, переведенных из твердой фазы в раствор при помощи определенного экстрагента [90]. Они обладают близкой степенью подвижности в почве, зависящей от применяемого экстрагента, и/или связаны в почве с определенным типом реакционных центров. Данное определение можно использовать при обсуждении результатов изучения содержания химических веществ практически во всех, применяемых на сегодняшний день, вытяжках из почв.

Катионы Mn и других МЭ и ТМ, образующиеся при растворении оксидов, реагируют с ионами почвенного раствора, которые находятся в контакте с твердой фазой почв и атмосферой. Состав почвенного раствора сложен и включает большой набор ионов и молекул, влияющих на растворимость химических элементов.

Перечень соединений, в состав которых входят химические элементы в почвах, был предметом внимания В.И. Вернадского [25], А.П. Виноградова [26], R.L. Mitchell [186], Н.Г. Зырина [54–57], Д.В. Ладонина [84, 85, 88–90], Г.В. Мотузовой [100–103, 106], М.С. Панина [113–115, 117] и других.

Обобщение теоретического и экспериментального анализа соединений химических элементов почвы позволяет выделить следующие группы: а) прочносвязанные соединения в составе твердых фаз почвы; б) подвижные соединения в составе твердых

фаз почвы; в) соединения в составе почвенного раствора; г) в составе почвенного воздуха; д) в составе живого вещества. Каждая из названных групп содержит большой набор химических веществ. Прочносвязанные соединения представлены химическими веществами первичных минералов исходных пород, вторичных минералов силикатной и несиликатной природы, труднорастворимыми солями, органическими и органоминеральными веществами. К подвижным соединениям твердых фаз почвы относятся способные к обмену ионы ППК, рыхлосвязанные соединения, представленные легко- и среднерастворимыми солями и комплексами. В почвенном растворе химические элементы присутствуют в форме свободных ионов и продуктов их взаимодействия с водой, молекулами и ионами других химических элементов раствора [101].

Прочносвязанные соединения МЭ в почве. На долю прочносвязанных соединений приходится основная часть общего содержания МЭ в почвах (до 90% и более).

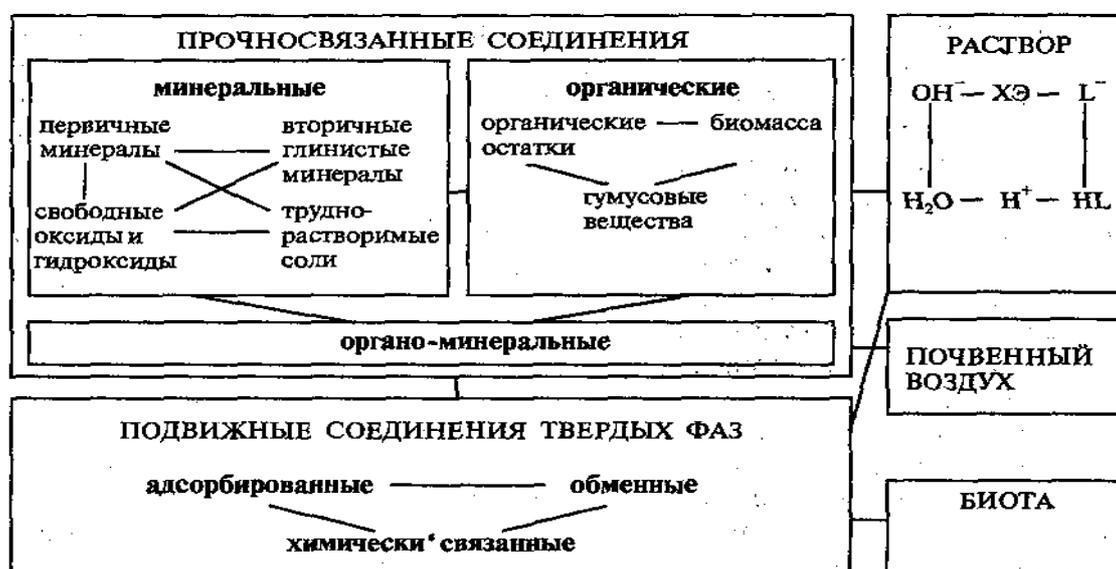


Рис. 1. Элементарная система соединений химических элементов почвы (по Г.В. Мотузовой [101, 102])

К ним относятся МЭ в составе первичных минералов исходных пород и вторичных минералов силикатной (глинистые минералы) и несиликатной (оксиды и гидроксиды металлов, соли) природы. МЭ, прочно связанные в составе органического веще-

ства и продуктов их трансформации (в том числе гумусовых веществ), оказывают меньшее влияние на уровень общего содержания МЭ в почве из-за относительно невысокой доли и значительно меньшей устойчивости по сравнению с минеральными носителями МЭ [101] (рис. 1).

Первичные минералы. Химические элементы, входящие в состав первичных минералов, являются наиболее консервативными, хотя и неустойчивыми в условиях почвообразования соединениями. По мнению Д.М. Шоу [164], Г.В. Мотузовой [101], в первичных минералах ТМ находятся в трех формах: 1) изоморфные примеси (большая часть ТМ); 2) ионы, защемленные в дефектах структуры или адсорбированные на поверхности минералов; 3) входящие в состав акцессорных минералов.

Возможность изоморфного замещения структурных катионов катионами марганца и других химических элементов и прочность их закрепления в этих позициях определяется физико-химическими свойствами последних: радиусом, строением внешних электронных оболочек, величиной заряда, потенциалом ионизации, электроотрицательностью и др. [84, 93, 152, 165]. В частности, в структуре первичных минералов возможны следующие изоморфные замещения с участием марганца [154, 164]:

- Шпинели: Mg-Fe-Mn-Zn-Ni-Co; Al-Fe-Mn; Cr-Ti-V;
- Оливин: Mg-Fe-Mn-Zn-Ni-Cr;
- Гранат: Ca-Mg-Fe-Mn; Al-Fe-Mn;
- Эпидот: Al-Fe-Mn; Cr-Ti-V;
- Турмалин: Mg-Fe-Mn-Zn-Ni-Cr; Al-Fe-Mn; Cr-Ti-V;
- Гиперстены: Mg-Fe-Mn-Zn-Ni-Cr;
- Амфиболы: Al-Mg-Mn;
- Роговые обманки: Ca-Mg-Fe-Mn;
- Магнетит: Ti-Mn-Cr-Co-Al-Zn-Mo-Cu-Ga.

Оксиды и гидроксиды железа. Среди минеральных почвенных компонентов, оказывающих влияние на подвижность большинства химических элементов, в том числе и Mn, в почвах, наибольшую роль играют тонкодисперсные глинистые, а также железистые минералы. Известно, что поглощение химических элементов железистыми минералами зависит не только от вида минерала, но и степени его окристаллизованности, гидратиро-

ванности и характера изоморфных замещений. Кроме того, различные морфологические формы железистых минералов тоже могут по-разному влиять на процесс закрепления почвой различных ионов. Ионы Mn могут диффундировать через железистые пленки на поверхности минералов и вступать во взаимодействия с частицами глинистых минералов. Кроме того, железистые пленки могут не покрывать почвенные частицы полностью, что делает для ионов металлов доступными реакционные центры на поверхности глинистых минералов. Различные элементы из группы МЭ и ТМ обладают разной селективностью к несиликатным соединениям железа. При этом, реакционные центры глинистых и железистых минералов обладают различным сродством к ТМ. Так, Cu и Cd прочнее удерживаются железистыми минералами, но глинистые минералы поглощают этих элементов больше. На поглощение Zn железистые минералы оказывают незначительное влияние. Pb проявляет большое сродство к железистым минералам; после их удаления сорбционная емкость гранулометрических фракций по отношению к данному ТМ уменьшается в 6–10 раз [28, 91].

Глинистые минералы. Мощным накопителем МЭ, в том числе и Mn, в почве являются глинистые минералы. Фиксация МЭ глинистыми силикатами отмечалась давно [101]. Нередко находили, что количество катионов некоторых химических элементов, удерживаемых глинистыми минералами, превышает емкость поглощения, определенную по кальцию, барию или натрию. Часть металлов фиксируется в обменной форме, особенно в сильно кислой среде, часть закрепляется необратимо, что связано с проникновением катионов МЭ внутрь решетки монтмориллонита и иллита и замещением ими алюминия, с образованием комплексных ионов металлов и последующим безобменным поглощением их внутри или на поверхности глинистых структур. Почвенные глинистые минералы сорбируют МЭ в 3–4 раза больше, чем чистые глинистые минералы из-за присутствия органо-минеральных пленок на поверхности минералов. Однако в отношении Mn имеются данные об отсутствии накопления элемента в илистых фракциях. При этом допускается возможность изоморфного вхождения Mn в октаэдрические и тетраэдрические пози-

ции, но отмечается, что кристаллическая решетка минералов в этом случае неустойчива. Скорее всего, Mn удерживается в процессе осаждения оксидов или гидроксидов на поверхности тонкодисперсных частиц. При этом возможно нахождение элемента в составе микроконкреций [91, 101, 153].

Органические вещества почв. Органические вещества почв, органические остатки, промежуточные и конечные продукты их трансформации, новообразованные органические и органо-минеральные соединения тоже способны относительно прочно удерживать Mn. Механизмы возможной связи любых химических элементов с органическими веществами описаны Л.Н. Александровой [5]. В зависимости от того, осуществляется ли связь химических элементов с органическим веществом путем обмена, комплексообразования или адсорбции, выделяется соответственно три типа органо-минеральных соединений в почве: гетерополярные соли, комплексно-гетерополярные соли, адсорбционные комплексы. В состоянии прочной связи находятся адсорбционные органо-минеральные комплексы на поверхности твердых частиц. Их образуют гуминовые кислоты, гуматы, фульваты и комплексные соли в процессе адсорбции и хемосорбции. Адсорбция осуществляется за счет электрокинетических и электростатических сил, хемосорбция – за счет образования новых соединений в результате химической реакции между компонентами [84]. Но содержание этих соединений в почвах невелико. При этом распределение соединений Mn имеет характерные особенности. Почти повсеместно отмечается накопление Mn в верхних горизонтах различных почв. Но, как правило, оно связано не с органическим веществом, а с минеральными соединениями элемента. Участие растительного покрова в накоплении элемента сводится к тому, что корни растений переносят Mn в верхнюю часть почвенного покрова. При гумификации органических остатков элемент, не связанный с ним прочно, быстро освобождается и фиксируется в форме диоксида, пополняя запасы минеральных соединений Mn в верхних горизонтах [22, 101, 110, 119].

Соединения МЭ почвенного раствора. Почвенный раствор представляет собой жидкую часть почвы, неоднородную по своему составу. Виды пленочной, адсорбированной, поровой, ка-

пиллярной, гравитационной влаги различаются по природе физических сил взаимодействия их с почвенными компонентами. К собственно почвенному раствору условно относятся поровые и капиллярные воды. В почвенном растворе наряду с истинно растворимой фракцией (условно относятся частицы, размер которых $<0,001$ мкм) присутствуют коллоиды (размер частиц $0,1-0,001$ мкм) и взвесь (размер частиц $>0,45$ мкм). В коллоидной форме находятся соединения легко гидролизующихся химических элементов, прежде всего относящихся к d-семейству (Fe, Cu, Zn, Ni, Co, V, Cr, Mn), образующих коллоидные формы трудно-растворимых осадков гидроксидов металлов и основных солей, а также соединения с низкомолекулярными и высокомолекулярными органическими веществами, в том числе с гуминовыми и фульвокислотами. В коллоидной форме могут также находиться полимеризованные формы ряда химических элементов. Истинно растворимая фракция почвенного раствора также имеет сложный состав. Состав почвенного раствора формируется под влиянием биотических и абиотических процессов разного уровня и чутко отражает множество реакций, которые могут происходить одновременно между водным раствором и смесью минеральных и органических твердых частиц. Важнейшими при этом являются процессы взаимодействия вещества с водой и продуктами ее ионизации. Соединения химических элементов в истинно растворимой фракции почвенного раствора представлены свободными ионами, аквакомплексами, гидроксокомплексами, комплексами с анионами минеральных и органических кислот [101].

Подвижные соединения Mn в составе твердых фаз почвы. В почвенных исследованиях важное экологическое значение имеют подвижные и менее подвижные соединения поллютантов, которые в случае изменения почвенных условий, главным образом, кислотно-щелочной обстановки, могут стать более мобильными и, как следствие, более доступными для поглощения корнями. Совокупность менее подвижных соединений обычно рассматривается как «ближний резерв» в подпитке ионного потока из почвы в растение. Уникальное значение подвижных форм соединений химических элементов почвы, в том числе и Mn, состоит в том, что они обеспечивают выполнение почвой ее экологических функций. С

этой группой соединений связан малый биологический круговорот и в значительной мере большой геологический круговорот химических элементов. Образование и перераспределение в почвенном профиле подвижных соединений типоморфных элементов составляет основное содержание элементарных почвообразовательных процессов, миграция их в почвенном профиле обеспечивает дифференциацию и природное разнообразие почв. Биогенные элементы в составе подвижных форм обеспечивают питание растений, и тем самым плодородие почв. В загрязненных почвах значительная часть поллютантов оказывается в составе подвижных соединений. Они же обуславливают способность загрязненных почв влиять на сопредельные среды [72, 74].

Подвижные соединения химических элементов – важнейшая группа химических веществ в почве. Подвижные химические вещества обуславливают возможность выполнения почвой ее основных экологических функций и как естественно-исторического тела, и как источника плодородия и защиты от загрязнения природных сред. Часто подвижными называют соединения, переходящие из почв в состав водных, солевых, слабокислотных и слабощелочных вытяжек. Подвижные соединения химических элементов в почвах формируются процессами на границах раздела фаз. Главными термодинамическими показателями подвижности в почве химических элементов являются интенсивный и экстенсивный. Интенсивным показателем подвижности служит концентрация или активность химических элементов в почвенных растворах или близких к ним по составу вытяжках из почв, а также величина изменения энергии Гиббса. Этот показатель характеризует реальную подвижность химических элементов. Ко второй группе относятся потенциально подвижные соединения, входящие в состав твердых фаз почвы и находящиеся в равновесии с химическими элементами почвенного раствора. Запас подвижных соединений в почве характеризует экстенсивный показатель подвижности химических элементов.

Экспериментальные методы изучения форм нахождения химических элементов в почвах чаще всего основаны на селективной экстракции катионов элементов, связанных либо с определенными компонентами почв, либо существенно различаю-

щихся по прочности связи с почвенными частицами. Следует отметить, что формы нахождения МЭ, ТМ в почвах, идентифицируемые с помощью методов последовательных селективных экстракций, весьма условны, поскольку отсутствуют идеально селективные экстрагенты. Кроме того, по мере продвижения по любой схеме последовательных селективных экстракций накапливается систематическая ошибка, обусловленная влиянием предшествующих экстракций на состояние металла в почве [52, 97, 111, 117, 126, 132].

Для выделения различных форм соединений химических элементов из почвы, в том числе и Mn, используются различные методы, главным образом вытяжки с помощью различных экстрагентов (табл. 2).

Таблица 2

**Извлечение форм соединений химических элементов из почв
(по Г.Я. Ринькис, Д.В. Ладонину [10, 57, 132, 185, 188, 191, 197])**

Извлекаемые формы	Экстрагенты, ход определения	Автор
1	2	3
Водорастворимые	Вода	Антипов-Каратаев (1947) Larsen, Warren, Langston (1958) Nelson (1959) Rauterberg, Ossenberg-Neuhaus, Wiegboldt (1960) Ковальский, Мурсалиев, Грибовская (1966)
Необменные (прочнотфиксированные)	0,1 н. H ₂ SO ₄ , 1,0 н. HCl, 0,1 н. HCl, 1 н. HNO ₃ , 2,5% CH ₃ COOH	Tucker, Kurtz (1955) Bear (1955) Henriksen, Mehta (1961) Bönig, Heigener (1956)
Легковосстанавливаемые	1 н. MgSO ₄ + 0,2% гидрохинона	Schachtschabel (1959)
Сульфитнорастворимые	1 н. MgSO ₄ + 0,2% Na ₂ SO ₃	Schachtschabel (1959)
Обменные и легкорастворимые	Ацетатно-аммонийные растворы с pH ≤ 7,0	Lyman, Dean (1942) Baron (1955) Bear (1955) Woodruff, McIntosh (1960) Oommen, Iswaran (1962)

Продолжение табл. 2

1	2	3
Обменные и легкорастворимые	<p>Ацетатно-аммонийные растворы с $pH \leq 7,0$</p> <p>0,5 М $CaCl_2$ 1 М $MgCl_2$, $pH 7$ 1 М NH_4NO_3 0,05 М $Ca(NO_3)_2$ 1 М CH_3COONa</p>	<p>Аринушкина (1962) Le Riechie (1963) Грибовская (1966) Crimme (1967) Тарановский, Сочилина (1969) Титова (1970) Мотузова (1973) Zeien, Brümmer (1989) McLaren, Crawford (1973) Tessier, Campbell, Bisson (1979) Salim, Miller Howard (1996) Zeien, Brümmer (1989) Ладонин (1995) Salim, Miller Howard (1996)</p>
Водорастворимые и обменные	<p>Солевые нейтральные растворы; 0,02 М ЭДТА</p>	<p>Thorn, Iaws, Wallace (1942) Иванова (1956) Henriksen (1956) Schachtschabel (1959) Oommen, Iswaran (1962) Gärtel (1962)</p>
Углесоли	<p>Разбавленные (0,05 – 0,5 н.) до 1 н. сильные и слабые (уксусная) кислоты до полного разрушения карбонатов, но без избытка кислоты (равновесный раствор с $pH 3,5-4,0$)</p>	<p>Пейве, Айзупиете (1949) Tucker, Kurtz (1955) Bear (1955) Bönig, Heigener (1956) Bucher (1957) Косинська (1958) Hoff, Mederski (1958) Schachtschabel (1959) Nelson, Boawn, Viets (1959) Nelson (1959) Barrows, Dosdoff (1960) Henriksen, Mehta (1961) Майборода (1961) Бельский, Кулаковская, Розина (1961) Янишевский (1961) Oommen, Iswaran (1962) Okruszko, Wilcox, Warren (1962) Ковальский, Мурсалиев, Грибовская (1966) Вишневский, Гутыря (1967)</p>

Окончание табл. 2

1	2	3
Соединения с органическим веществом	0,1 н. раствор NaOH, 0,05 М раствор ЭДТА рН6,2 0,5 н. NaOH + 0.1 М ЭДТА; 0,2 М оксалат аммония, рН3 1 н. HCl после обработки 30% H ₂ O ₂	Neelkantan, Mehta (1961) Тюрин (1951) Плотникова (1971) Khan (1971) Crimme (1967) Титова (1970)
Соединения с органическим веществом	1 н. H ₂ SO ₄ после обработки 30% H ₂ O ₂ 1 М K ₄ P ₂ O ₇ , рН11 H ₂ O ₂ + HNO ₃ , рН2, затем 3,2 М CH ₃ COONH ₄ 0,025 М NH ₄ -EDTA, рН 4,6 0,1 М EDTA	Мотузова (1973) McLaren, Crawford (1973) Ладонин (1995) Salim, Miller Howard (1996) Tessier, Campbell, Bisson (1979) Zeien, Brümmer (1989) Ладонин (1995)
Оксиды, органо-минеральные соединения в составе оксидов железа	Дитионит-лимоннокислая, щавелевокислая вытяжки: Реактив Тамма при облучении ультрафиолетом 0,4 М оксалат аммония, рН3,6 в присутствии Zn 1 н. CH ₃ COOH 6 часов при 100°С реактив Мера-Джексона 0,4 М NH ₂ OH-HCl в 5% CH ₃ COONH ₄ 0,2М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , рН3,25 в темноте 0,1 М аскорбиновая кислота + 0,2 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ , кипячение 0,1 М NH ₂ OH-HCl + + 4,37 М CH ₃ COOH	Le Riechie (1963) Мотузова (1973) McLaren, Crawford (1973) Ладонин (1995) Crimme (1967) Тарановский, Сочилина (1969) Титова (1970) Tessier, Campbell, Bisson (1979) Zeien, Brümmer (1989) Zeien, Brümmer (1989) Salim, Miller Howard (1996)

Для характеристики легкодоступных форм Mn и других элементов из группы МЭ и ТМ чаще всего исследуют почвенные образцы на наличие в них кислоторастворимых форм (извлекаемых 1,0 н. раствором HCl), обменных форм (извлекаемых ацетатно-аммонийным буфером с рН 4,8) и водорастворимых форм.

Кислоторастворимая форма, извлекаемая 1,0 н. раствором HCl («ближний резерв»), включает ионы Mn, связанные с различными почвенными частицами (глинистыми минералами, гуминовыми соединениями, оксидами железа, алюминия, марганца, первичными минералами), характеризующимися различной миграционной способностью [90].

Обменная форма, извлекаемая ацетатно-аммонийным буфером с рН 4,8, соответствует очень широкому набору соединений Mn в почвах и складывается из ионов, переходящих в водную вытяжку, обменных, бывших в составе труднорастворимых соединений и собственно специфически сорбированных [90].

Водорастворимая форма включает три основные группы соединений Mn: 1) собственно легкорастворимые 2) труднорастворимые соединения, растворяющиеся в воде в соответствии со своими произведениями растворимости; 3) растворимые в воде комплексные соединения с различными органическими и неорганическими лигандами [90].

Для определения содержания количеств Mn, связанных с оксидами и гидроксидами железа, используется вытяжка Тамма (буферный раствор 0,14 М $\text{H}_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и 0,2 М $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ с рН 3,3).

1.2. Факторы, влияющие на миграцию форм соединений марганца в почвах

Поступающие в почву из природных и антропогенных источников первичные соединения химических элементов, в том числе и Mn, являются термодинамически неустойчивыми, поскольку почвенные условия существенно отличаются от условий их формирования. В результате все эти соединения с той или иной скоростью трансформируются в более устойчивые формы.

Процессы, вызывающие трансформацию первичных соединений различных химических элементов, в том числе и Mn в почвах, носят универсальный характер и реализуются во всех типах почв с определенным своеобразием, обусловленным конкретными условиями существования той или иной почвы [131].

Важнейшим этапом трансформации соединений Mn в почвах является переход металла из твердой фазы в жидкую. В силу термодинамической неустойчивости первичных соединений эта стадия трансформации в большинстве случаев является необратимой. Далее свободный металл в почвенном растворе вступает в обратимые взаимодействия с неорганическими и органическими компонентами почвенного раствора за счет процессов гидролиза, гидратации и ассоциации (комплексобразования). Свободные и образовавшиеся ассоциированные формы Mn взаимодействуют с другими эффективными фазами почв, включая микроорганизмы, мезофауну и корневые системы растений, вступая, таким образом, в биогеохимический круговорот (рис. 2).



Рис. 2. Схема трансформации соединений ТМ в почве [131]

Процессы, определяющие взаимодействие различных химических элементов, в том числе Mn, с эффективными фазами почв,

довольно хорошо изучены [13, 23, 24, 30, 33, 42, 46, 47, 49, 59, 76, 96, 128]. В почвах эти процессы сильно осложнены гетерогенным составом поверхности частиц почвенного поглощающего комплекса (ППК) и полиионностью протекающих процессов. Значительно хуже изучены механизмы поступления различных химических элементов, в том числе и Mn, в живые организмы и в частности в корневую систему растений.

Аккумуляция Mn в глинных минералах в форме изоморфных и механических примесей весьма велика. В частности, в октаэдрических слоях трехслойных минералов группы гидрослюдов (вермикулит, гидробиотит) ионы Al^{3+} могут быть замещены Mn^{2+} , Cr^{3+} , V^{3+} ; в четырехслойных минералах (группа хлорита) – Mn^{2+} , Cr^{3+} ; в бруситовом слое Mg^{2+} часто замещается Ni^{2+} , Fe^{2+} и Mn^{2+} . Изоморфное замещение более характерно для минералов 2:1 типа, чем для 1:1 [131].

Важным механизмом иммобилизации Mn глинными минералами является ионообменная адсорбция на поверхности. Это связано, прежде всего, с их высокой дисперсностью и обменной емкостью. Особенно значительны эти показатели для трехслойных и смешаннослойных минералов, которые обладают лабильной кристаллической решеткой.

Специфическое органическое вещество почв (гуминовые и фульвокислоты) и гумус в целом имеют довольно большую обменную емкость. Однако их вклад в иммобилизацию Mn за счет процессов ионообменной адсорбции весьма значителен лишь в условиях нейтральной реакции среды почвенного раствора. М.Д. Степановой [145, 146] установлено, что при pH, близкой к нейтральной, наиболее прочно Mn закрепляется фульвокислотами (50% от массы поступающего количества из вне). Гуминовые же кислоты связывают прочно около 30% Mn, содержащегося в осадке. По мнению И.П. Сердобольского и М.Г. Синягиной [140], при значениях pH от 6,1 до 7,8 исключается образование растворимых комплексов с органическими кислотами.

Одним из механизмов устойчивости почвенной системы на внешнее химическое воздействие, выражающееся в выпадении кислых осадков, загрязнении ТМ, пестицидами, нефтепродуктами, внесении или потере питательных элементов является ее бу-

ферность. Буферность почвенного раствора к металлам и неметаллам рассматривается как результат последовательно протекающих почвенно-химических процессов на границе раздела фаз. Снижение рН раствора при поглощении металлов вызывает снижение отрицательного заряда органических соединений за счет ослабления ионизации карбоксильных групп, за счет падения протонизации глинистых минералов. При перезарядке коллоидных частиц $\text{Fe}(\text{OH})_3$ и $\text{Al}(\text{OH})_3$, органических коллоидов амфолитной природы повышается их положительный заряд. В результате снижается ЕКО, уменьшаются показатели максимальной сорбции металлов и прочности связи их с почвой, снижается коэффициент селективности твердой фазы в отношении металла. В насыщенных основаниями почвах поглощение металлов вызывает усиление конкуренции катионов раствора за обменные позиции в ППК, что ведет к снижению поглощения металла. Один из возможных механизмов буферности почвенного раствора в отношении металлов приведен на рис. 3. Однако емкость катионного обмена (ЕКО) почвы не является аддитивной величиной, складывающейся из величин ЕКО отдельных компонентов [121, 122].

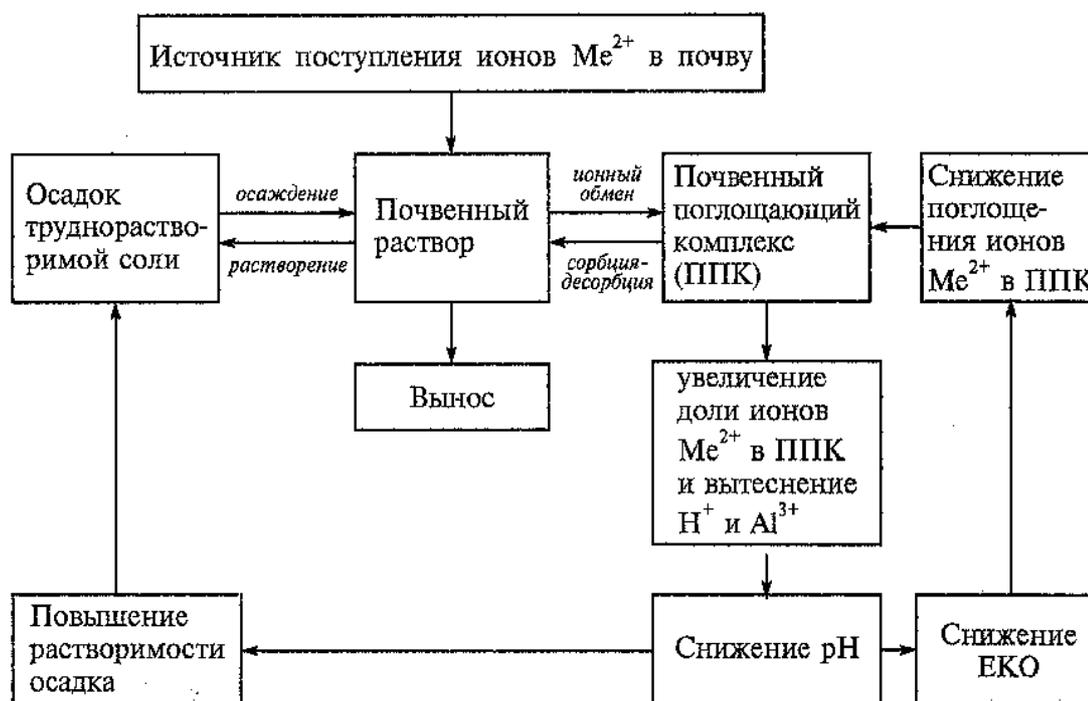


Рис. 3. Схема буферности почвенного раствора по отношению к ионам металлов (по Г.В. Мотузовой [101])

Экспериментальный материал свидетельствует о том, что в рамках определенных условий почвенная система соединений МЭ обладает способностью поддерживать их концентрацию в почвенном растворе. Эта способность обеспечена взаимодействием элементов раствора с подвижными соединениями в составе твердых фаз почвы.

Буферные свойства почвы обусловлены постоянно действующими потоками вещества, которые формируются обратимыми процессами ионного обмена, сорбции – десорбции, осаждения – растворения. Между соединениями в растворе и в составе подвижных соединений твердых фаз существует динамическое равновесие. Обнаруживается многофакторная зависимость буферной способности почв от внешних и внутренних условий в системе (рис. 3) [101].

1.3. Компартиментация и конкурентные взаимоотношения между ионами марганца и других химических элементов с активными центрами почвы

Важной составляющей почвообразовательного процесса является процесс компартиментации, формирование компартиментов, частей почвенной массы, обладающих разными свойствами, позволяющих им избирательно привлекать к себе разные вещества.

Матричная теория организации почвы основывается на том, что поверхность почвенных минералов и особенно почвенных коллоидов представляет собой почвенную минеральную матрицу, с которой связаны все почвенные процессы.

Органо-минеральная матрица – минеральная геологическая матрица с органической и гумусовой матрицей – классифицируется на два вида: одна образована гумусовыми молекулами, а другая – коллоидами органического вещества. По мнению Л.О. Карпачевского и Т.А. Зубкова [73], свойства этих матриц различны; они образуют разные крупные компартименты в почве, на которых происходят разные реакции. Самые мелкие компартименты связаны с активными центрами [53], или кластерами [123], из которых состоит почвенная матрица. Активные центры – это наиболее ак-

тивные элементы поверхности почвенных структур: атомы, ионы, молекулы, функциональные группы. Они имеют разную силу поглощения (удержания) веществ и разное сродство к веществам, находящимся в почвенном растворе. Кластеры – это группы близко расположенных, тесно связанных друг с другом атомов, молекул, ионов, иногда ультрадисперсных частиц, выполняющие одинаковые функции. По сути, кластеры – это группы активных центров с близкими свойствами.

Разнокачественность компартиментов обусловлена разной природой активных центров почвенной матрицы. На поверхности минералов, как правило, имеются разнообразные активные центры. Большинство почвенных алюмосиликатов, включая глинистые минералы, имеют на поверхности преимущественно кислотные центры, которые характеризуют минерал как твердую кислоту (глины, содержащие каолинит, монтмориллонит; цеолиты, оксиды и соли многих поливалентных катионов). Основными свойствами (основные центры) обладают твердые оксиды и гидроксиды щелочных и щелочноземельных элементов, а также их карбонаты. Смешанные оксиды, часть алюмосиликатов, магний- и кальций-силикаты обладают как кислотными, так и основными свойствами.

Состав минералов, изоморфные замещения в них, протекающие в результате изменяющихся окислительно-восстановительных и кислотно-основных условий, определяют свойства их поверхности. При этом активные центры почвенной минеральной матрицы (ПММ) участвуют в формировании кислотно-основного состояния почвенных растворов путем взаимодействия с окружающими веществами: почвенными растворами, микроорганизмами, ферментами, а также другими почвенными матрицами. Активные центры ПММ разделяют всю твердую массу почвы на активные и неактивные зоны. Это означает, что существуют активные центры (компартименты), где катионы удерживаются достаточно прочно.

Активные центры могут быть поверхностными или входить в состав ПММ. Они обладают разной энергией взаимодействия и часто проявляют избирательность к отдельным веществам (ионам). Компартименты точечных размеров (активные центры, кла-

стеры) разделяют всю почвенную матрицу на различные по активности участки. Их принадлежность к жесткой минеральной основе создает условия для ориентированного расположения других частиц и веществ в окружающем пространстве. Ориентация молекул, ионов, растворенных веществ, микроорганизмов и ферментов происходит вокруг компартментов, включая и взаимодействия компартментов друг с другом.

Как показывают исследования различных авторов, в крупных городах и в районах с развитыми промышленностью и транспортом происходит загрязнение почв и других компонентов экосистем сразу неким набором химических элементов, в том числе и ТМ, что при исследовании загрязнения почв в большинстве случаев не принимается во внимание [86, 87, 112, 124]. Вместе с тем, необходимость изучения взаимного влияния ионов Mn и ТМ в почве очевидна по ряду причин. С одной стороны, элементы, относящиеся к группе ТМ, могут сильно отличаться друг от друга по химическим свойствам, определяющим их поведение в почве. С другой стороны, возможно сходство в поведении как между катионами разных ТМ, так и между катионами ТМ и Mn. В условиях полиэлементного загрязнения его потенциальный вред будет определять не только уровни концентраций, но и набор химических элементов, и соотношение между ними.

Поведение Mn в почве определяется ее составом и свойствами. С точки зрения влияния на подвижность и доступность для растений и микроорганизмов Mn почву можно представить как сложный комплекс компонентов, способных осуществлять с ионами Mn, находящимися в почвенном растворе, обратимые и необратимые взаимодействия.

Основными почвенными компонентами, влияющими на подвижность Mn в почве, являются почвенное органическое вещество, тонкодисперсные алюмосиликаты, а также оксиды/гидроксиды Fe, Mn, Al. Однако свойства почвы не равны простой сумме ее компонентов. Принцип аддитивности могут нарушать, например, пленки гидроксидов железа или гумуса на поверхности частиц глинистых минералов [86].

Ион Mn, находящийся в почвенном растворе, в зависимости от конкретных условий может закрепиться на поверхности раз-

ных почвенных компонентов, что будет определять его дальнейшее поведение в почве. Реакционные центры почвенных компонентов могут быть в разной степени селективными по отношению к катионам Mn и различных ТМ.

При полиэлементном загрязнении возможна ситуация, когда ионы различных металлов будут стремиться взаимодействовать с одними и теми же почвенными реакционными центрами. При этом неизбежно снижение поглощения почвой ионов того элемента, который обладает меньшим сродством к этим реакционным центрам [86].

В условиях полиэлементного загрязнения почв ТМ в почве существуют два вида конкурентных взаимоотношений: 1) между различными химическими элементами из группы ТМ, стремящимися взаимодействовать с одними и теми же реакционными центрами почвенных компонентов; 2) между различными типами реакционных центров, стремящихся взаимодействовать с одними и теми же ионами ТМ (рис. 4). Накладываясь друг на друга, эти типы отношений в целом создают сложную картину поведения ионов различных химических элементов в почве и во многом мешают проведению всевозможных расчетов, так как их количественные закономерности до сих пор подробно не исследованы.

Поглощение ТМ почвой не всегда сопровождается эквивалентным вытеснением в раствор ионов других элементов. При этом количество поглощенных ионов ТМ всегда оказывается ниже суммы ионов, перешедших в раствор. Это свидетельствует о том, что помимо ионообменных механизмов поглощения ТМ, имеют место и другие процессы, такие как комплексообразование и закрепление ионов ТМ в межпакетных промежутках глинистых минералов. Одновременное присутствие в почвенном растворе нескольких ТМ существенно меняет параметры поглощения почвой всех элементов. В системах с катионами только одного ТМ идет процесс их взаимодействия со всеми типами реакционных центров, присутствующих в данной почве. В таких случаях тот факт, что разные реакционные центры имеют разное сродство к катионам ТМ, не имеет большого значения, так как катионов других ТМ в растворе нет.

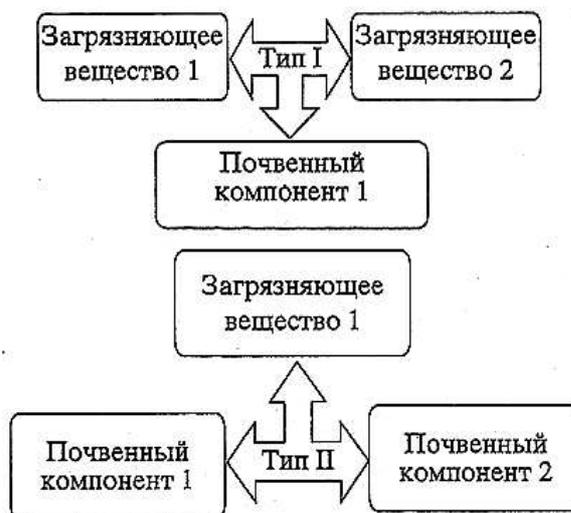


Рис. 4. Типы конкурентных отношений

при полиэлементном загрязнении почв ТМ (по Д.В. Ладонину [86]):
тип I – конкуренция между разными загрязняющими веществами за взаимодействие с реакционными центрами одного и того же почвенного компонента;
тип II – конкуренция между разными почвенными компонентами с одним и тем же загрязняющим веществом

В случаях присутствия в системе сразу катионов нескольких ТМ происходит их перераспределение между различными реакционными центрами. Ионы каждого из присутствующих в почвенном растворе ТМ под влиянием конкуренции со стороны других ионов взаимодействуют, в конечном итоге, с теми реакционными центрами, к которым они имеют наибольшее сродство. Те реакционные центры, к которым ионы данного ТМ имеют меньшее сродство, оказываются занятыми ионами других ТМ. Таким образом, каждого элемента в отдельности почва будет поглощать меньше, но удерживать их в поглощенном состоянии будет сильнее. При этом динамика поглощения ионов ТМ имеет свои особенности и зависит от типа почвы. Имеются данные, что дерново-подзолистая почва по сравнению с черноземом выщелоченным в условиях полиэлементного загрязнения (Pb, Cd, Zn, Cu) поглощает меньшее количество катионов Cd, Zn, Cu и Pb и слабее удерживает их в поглощенном состоянии. В процессе взаимодействия с почвой катионов ТМ, содержащихся в растворе в эквивалентных количествах, их количество, поглощенное почвой, меняется во времени [86, 87].

1.4. Формы соединений марганца в растениях и его физиологическая роль

В настоящее время всеми признано, что Mn – металл особого значения в активировании реакций цикла ди- и трикарбоновых кислот [27, 156].

Большая доля Mn в этом процессе падает на реакции дегидрогенизации и декарбоксилирования. Отдельные звенья цепи реакций, включающие фосфорилирование шестичленных сахаров и их последующее расщепление до пировиноградной кислоты, также требуют участия марганца.

Показано значение Mn для деятельности фермента, осуществляющего окисление яблочной кислоты до щавелевоуксусной – малатдегидрогеназы. Нуждаются в присутствии Mn также ферменты, катализирующие выделение молекулы углекислоты из щавелевоуксусной кислоты с образованием пировиноградной кислоты (декарбоксилаза щавелевоуксусной кислоты). Этот энзим тесно связан в своей деятельности у высших растений с малатдегидрогеназой. Существует вероятность, что оба действия, т. е. процессы дегидрогенизации яблочной и декарбоксилирование щавелевоуксусной кислот, осуществляются с участием одного фермента, активируемого Mn. Этот фермент не идентичен широко распространенному в высших растениях маликоэнзиму, также активируемому Mn.

Марганец является металлом – активатором декарбоксилазы щавелевоянтарной кислоты с образованием α -кетоглутаровой кислоты. Активность этого фермента, по данным ряда авторов, резко падает в отсутствие Mn. Так, экстракты из листьев томатов без Mn имеют активность в 2 раза меньше, чем из нормальных растений.

Велика потребность в марганце дегидрогеназы изолимонной кислоты, участвующей в превращении изолимонной кислоты в щавелевоянтарную. У марганецнедостаточных растений томатов часто можно наблюдать резкое падение активности фермента.

В числе других ферментов, имеющих отношение к дыханию и зависящих в своем действии от Mn, следует назвать декарбоксилазу пировиноградной кислоты, катализирующей реакции об-

разования ацетальдегида при анаэробном дыхании или ферментации. Этот фермент найден также у сои.

Весьма эффективен Mn в процессах, осуществляемых энзимами конденсации. Показано участие этого элемента в реакции превращения щавелевоуксусной кислоты в лимонную, изолимонной – в щавелево-янтарную и α -кетоглутаровой – в янтарную.

Среди энзимов гликолитической фазы дыхания, для которых показана потребность в Mn, могут быть названы: гексокиназа, осуществляющая фосфорилирование глюкозы до глюкозо-6-фосфата; фосфоглюкомутаза, катализирующая превращение глюкозо-1-фосфата из крахмала в глюкозо-6-фосфат и, наконец, энолаза, при участии которой происходит отщепление воды от фосфоглицериновой кислоты с образованием фосфоенолпировиноградной. Во всех перечисленных случаях не исключена замена Mn в белковой части фермента на другой металл. Иногда такая замена может сопровождаться заметным снижением каталитической активности и скорости активируемой реакции, в других существенно не отразится на ходе процесса. Предпочтительное использование того или иного элемента в качестве активатора может во многом определяться видом растения.

Исследователи, занимающиеся изучением физиологической роли Mn, признают прямую взаимосвязь между наличием элемента и окислительно-восстановительными процессами растительной клетки. Mn, как полагают, находится в связи почти со всеми основными процессами и функциями организма. Установлено значение Mn для процессов дыхания, фотосинтеза, обмена азота, железа, синтеза хлорофилла и, наконец, роста и обмена ауксинов [40, 41, 82, 83, 135, 155, 167, 173, 181, 192]. Недостаток Mn сопровождается заметными изменениями активности ряда ферментных систем. В отсутствие Mn мало активны такие ферменты, как цитохромоксидаза, медьсодержащие оксидазы. Как правило, в условиях недостатка Mn заметно активируются оксидазы (пероксидазы). Активность пероксидазы также возрастает при наличии в питательной среде избытка элемента. Вопросу природы действия на метаболизм растений в связи с деятельностью пероксидазы посвящено большое количество исследований [163].

Окисление Mn в клетке должно сопровождаться последующим восстановлением растительными метаболитами возникающих соединений по мере их образования. Можно ожидать, что при избытке Mn скорость окисления должна превосходить скорость восстановления и окисленный продукт будет накапливаться. При избытке Mn в среде растения гороха концентрируют соединения Mn высшей степени окисления, вследствие чего ткани растения приобретают коричневую окраску [163]. По мнению исследователей, изменение степени окисления Mn может иметь место в клетке. Установлено, что скопление в тканях растения Mn высокой степени окисления в ряде случаев имеет определенное физиологическое значение [163]. Было показано, что высокой концентрацией Mn, как правило, отличаются растения таннидоносы, относящиеся к группе манганофилов. В алкалоидоносах, которые содержат много Mn, также имеет место интенсивный биосинтез таннидов, образующих солеобразные соединения с алкалоидами. Изменения содержания Mn в пределах вида и рода соответствуют изменению содержания таннидов. Недостаток Mn вызывает снижение биосинтеза таннидов и общее ухудшение жизнедеятельности растений, его транспирации и накопления сухого вещества.

Участие Mn в окислительных процессах растений в сочетании с пероксидазной системой – не единственное, хотя и очень важное место приложения его действия. Этим не ограничиваются возможности Mn в его влиянии на скорость и управление окислительно-восстановительных процессов и, вместе с тем, на общий обмен растений.

1.5. Факторы, влияющие на поступление марганца в растения: синергизм и антагонизм

Взаимоотношения в системе почва – растение с позиций поступления химических элементов в растительный организм представляют собой сложную проблему и являются дискуссионными [7, 8, 12, 61, 62, 64, 66, 67, 116, 129, 148–151, 157, 160, 161, 168, 176, 177, 193–195].

В природных условиях в почвах часто встречается резкий недостаток или избыток одного или даже нескольких элементов. Поэтому в различных целях (оптимизации минерального питания растений, мониторинга загрязнения почв, прогнозирования эколого-геохимической обстановки на определенной территории и т. п.) необходимо знать взаимозависимость МЭ и ТМ в процессе поглощения их растениями при более значительных отклонениях от оптимальной концентрации в почве. Избыток того или иного элемента в природных условиях произрастания растений встречается довольно часто. При этом поглощение растениями других элементов питания, находящихся в достаточном количестве, подавляется, т. е. создается их относительный недостаток. Такое явление называется антагонизмом. И наоборот, состояние, при котором избыток одного элемента в почве и чрезмерное поступление его в растение способствует накоплению в растении какого-либо другого элемента – синергизмом.

Явления антагонизма и синергизма между различными парами элементов описаны многими исследователями. Кроме того, Г.Я. Ринькисом [132] в разные годы проведены исследования на установление закономерностей взаимодействия различных химических элементов в условиях песчаных культур на различных сельскохозяйственных объектах (салат, гречиха, бобовые и злаковые культуры). В частности установлено, что при небольших отклонениях от оптимума в растениях с увеличением концентрации какого-либо элемента в субстрате содержание других в органах растений (в частности зерновых: ячменя, овса) возрастает до достижения оптимального уровня концентрации изменяемого элемента, а затем уменьшается, т. е. отмечается эффект смены синергизма антагонизмом. Смена синергических отношений антагонистическими во всех органах растений при избытке Mn в субстрате отмечалась в отношении следующих элементов:

- у овса – N, K, Mg, Fe, Co, B;
- ячменя – N, Fe, Co;
- кормовых бобов – N, K, Ca, Mg, Cu, Co, B;
- люпина – P, Ca, Cu, Co, B;
- салата и гречихи – N, Ca, Co, Mo, B.

Кроме того, было установлено, что и большинство из исследуемых элементов со своей стороны вступали в подобные отношения с Mn. Так, смена синергических отношений антагонистическими в отношении к Mn отмечалась при избытке в субстрате таких элементов, как K, P, Mg, Co, Mo (у салата и гречихи), N, K, P (у люпина), Cu, Zn, Co, Mo (у кормовых бобов), Zn, Co, Mo (у овса). Однако установленные взаимодействия наблюдались в условиях опытов только к концентрациям элементов, обеспечивающих потребности растений, т. е. близкими к оптимуму. При больших отклонениях одного элемента, а также при отклонении концентрации нескольких элементов одновременно результаты взаимодействия могут быть совершенно иными.

В настоящее время отсутствует достаточное количество сведений антагонистических и синергических взаимодействий между Mn и другими химическими элементами в реальных почвенных системах. Антагонистические отношения между Al и Mn у разных культур зафиксированы Г. Уатсоном [132], между P и Mn у персиков – Delmas, Bati, Remy [172], между K и Mn у ячменя – Welte, Werner [196], между Ca и Mn у яблони, льна и различных культур – Fucik, Titus [174], М.В. Каталымов [75], Sutton, Hallsworth [190]; синергические отношения между Mn и P у горчицы – Dekock, Inkson [171], между Mn и Ca у кукурузы – Г.Я. Жизневская [50].

Кроме того, некоторые авторы отмечают, что изменение концентрации одного из элементов не оказывает влияния на поглощение другого элемента. Однако при оценке этого явления необходимо учесть, что на процесс поглощения растением отдельных элементов в почвенных условиях влияет весь комплекс почвенно-климатических условий. Дж. Рокел и Дж. Линдж [187] установили, что увеличение содержания марганца в питательном растворе вызывает повышение поглощения железа, но лишь до определенного уровня, а затем наблюдается обратная зависимость. Изменение характера взаимодействия элементов подтверждает общую закономерность зависимости взаимоотношений химических элементов при поступлении их в растения от концентрации в субстрате. Так, по Е.И. Ратнеру [132], при неуравновешенном повышении концентрации МЭ их положительное действие может смениться на отрицательное. К.П. Магницкий [132]

указывает, что взаимодействие некоторых ионов может носить любой характер в зависимости от их абсолютных количеств, соотношений и условий роста растений.

В работах В.В. Степанка [150, 151] показано, что соединение нескольких техногенных микроэлементов (ТМЭ) в комплекс приводит к усилению токсического действия элементов и что общие закономерности поступления ТМЭ в растения из смесей их химических соединений соответствует таковым для отдельных элементов. При этом определяющим является действие наиболее токсичного элемента. При внесении в почву Zn, Pb и Cd в различных сочетаниях наиболее токсичное действие на растения *Holcus lanatus* оказывал Cd как в комбинации с Pb и Zn, так и отдельно от них. Избыточное содержание Zn в почве способствует снижению поступления в растения P, Ca, Mn и возрастанию поступления Zn, B, Cu. Избыточное содержание Cu в почве приводит к снижению поступления в растения Fe, Mn, Mo, повышению поступления Cu.

1.6. Источники поступления марганца и тяжелых металлов в окружающую среду

Поставщиками Mn и других химических элементов в атмосферу могут быть как антропогенные, так и природные источники. При этом основными природными источниками выбросов химических элементов в атмосферу являются: 1) ветровая эрозия почв и горных пород; 2) вулканическая деятельность; 3) лесные пожары; 4) испарения с поверхностей морей и океанов; 5) биологические процессы; 6) космическая пыль [29, 45, 48, 120]. Основными антропогенными источниками выбросов химических элементов в атмосферу являются: 1) цветная металлургия; 2) первичное и вторичное производство чугуна и стали; 3) химическая промышленность; 4) сжигание органического топлива; 5) автотранспорт; 6) горнодобывающая промышленность [1, 9, 98, 118, 158].

Для большинства химических элементов, поступающих в атмосферу, антропогенный вклад превышает 60%, а для таких ТМ, как Pb, Cd, Ni, V, As, Sb, Se, достигает 90–99% от общего ко-

личества. Если оценивать антропогенный поток ТМ в атмосферу относительно запасов этих элементов в литосфере, то первым окажется Cd, а затем в порядке убывания $Pb > As, > Zn > Ni > Co > Se$ (табл. 3) [131].

Пылевые выбросы промышленных предприятий – один из основных способов поставки в окружающую среду химических элементов и их соединений. Формирование техногенных геохимических аномалий в атмосферном воздухе, в снеговом покрове и в почвах в значительной мере обусловлено именно поступлением в среду обитания промышленной пыли [17, 18, 166].

Таблица 3

**Сопоставление природных и техногенных потоков
(по Г.В. Мотузовой [102])**

Элемент	Эмиссия, 10^8 т/год		Фактор мобилизации (EF)
	природная	техногенная	
Ag	0,6	50	83
As	28	780	28
Cd	2,9	55	19
Cr	580	940	1,6
Cu	190	2600	13
Hg	0,4	110	440
Mn	6100	3200	0,5
Co	70	50	0,7
Mo	11	510	45
Ni	280	980	3,5
Pb	40	4000	100
Sb	9,8	380	39
Sn	52	430	8,3
V	650	2100	3,2
Zn	360	8400	23

Примечание. Фактор мобилизации (фактор техногенного обогащения) – отношение техногенного потока химического элемента к природному.

Загрязнение атмосферы имеет специфические особенности: атмосфера – основная среда, через которую загрязняющие вещества поступают от источника загрязнения в экосистему, воду и почву; в пределах атмосферы загрязняющие вещества распределяются в разных направлениях; изменение состава воздуха быстрее, чем других сред, свидетельствует о загрязнении окружаю-

щей среды; загрязняющие вещества в составе атмосферы обеспечивают основную форму их трансграничного переноса. Химические вещества в атмосфере находятся в форме твердых частиц различного состава и размера, парогазовой форме, в составе водорастворимых веществ (табл. 4).

Таблица 4

**Формы нахождения загрязняющих веществ в аэрозолях
(по Г.В. Мотузовой [102])**

Фазовое состояние	Размеры частиц	Элементы
Твердые частицы: крупнодисперсные субмикронные	0,05-2,00 мкм и более < 0,05 мкм	Fe, Mn, Zn, Cr, Cu Cd, Pb, Sb, As, Hg
Водорастворимые	Истинный раствор	S, N, C
Пар, газы	Молекулы	S, N, C

Поведение марганца и других химических элементов в атмосфере зависит от физико-химического состояния этих элементов при поступлении в атмосферу, а также их дальнейших превращений в воздухе. Наиболее важными характеристиками являются:

1) размеры металлсодержащих частиц, поскольку именно этот параметр определяет время жизни металла в атмосфере. Крупные частицы не способны переноситься на значительные расстояния, а мельчайшие аэрозоли субмикронных размеров или газообразные соединения ТМ перемещаются на значительные расстояния, загрязняя не только промышленные, но и фоновые районы;

2) степень растворимости ТМ, присутствующих в атмосфере. При выпадении на подстилающую поверхность ТМ, находящиеся в подвижных, легкорастворимых формах, активно мигрируют в почвах и быстро усваиваются организмами, включаясь в биогеохимические циклы;

3) химические формы существования ТМ в атмосфере. Этот фактор определяет способность растворимости ТМ в атмосферных осадках и, таким образом, токсичность ТМ. Кроме того, химические превращения в атмосфере могут приводить к образованию более токсичных веществ, чем первоначально выбрасываемые, а также влиять на их сток из атмосферы.

Размер частиц пыли рассматривается в качестве важнейшего параметра, который в существенной мере определяет их поведение в атмосфере. Обобщение литературных данных, выполненное Н.Ф. Глазовским [35], показывает, что в составе присутствующих в атмосферном воздухе твердых частиц заметно преобладают (по массе) частицы размером 10–100 мкм (около 60%), доля частиц размером менее 2,5 мкм составляет в среднем около 10%, частиц размером 100–1000 мкм – несколько меньше, частиц менее 1 мкм – не больше 5% от общей массы атмосферной взвеси. Существенная масса аэрозольного вещества может быть связана с частицами размером 0,1–1 мкм, а по данным В.В. Никонова, 0,1–0,5 мкм. Определенная доля ТМ как в урбанизированных, так и в фоновых районах, существует в парообразном состоянии. По значению роли парообразной фракции элементы можно расположить в следующий ряд:



Первоначально значительная часть химических элементов поступает в атмосферу в виде мельчайших частиц (0,015–0,05 мкм). При контакте с воздухом эти частицы быстро увеличиваются в размерах, и в пределах короткого времени большая их часть коагулирует до величины 0,5 мкм, после чего рост постепенно прекращается [131].

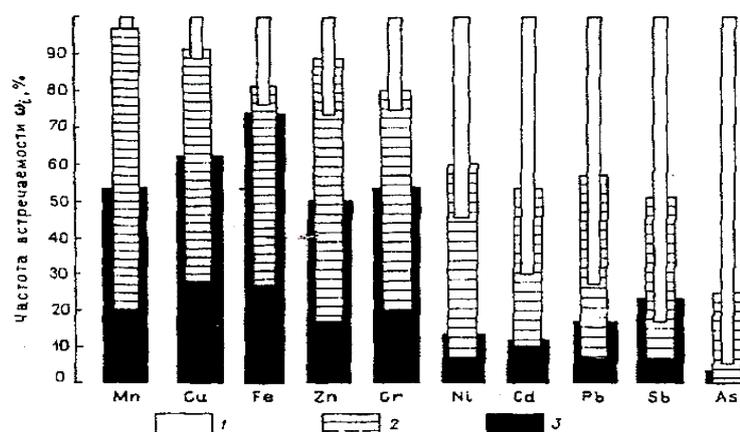


Рис. 5. Распределение химических элементов по размерам атмосферных частиц (по Ю.В. Саету [138]): 1 – менее 0,05 мкм, 2 – 0,05–2 мкм, 3 – более 2 мкм

Не исключено, что химические реакции (образование оксидов, солей и т. д.) и конденсация водяного пара, происходящие на поверхности частиц, могут способствовать их росту. В результате этих процессов труднолетучие соединения (Fe, Co, Cr) оказываются в составе грубодисперсного аэрозоля, в то время как соединения As, Sb, Cu, Zn, Hg рассеиваются в парообразном расстоянии (рис. 5).

Частицы, средний диаметр которых 10–20 мкм, обычно остаются в атмосфере 1–2 дня, но в тропосфере они способны находиться до 5 дней и за это время могут под действием ветра переместиться на 300–500 км. В целом ТМ наиболее активно конденсируются на мелких частицах, антропогенные выбросы, как правило, полидисперсны, и механические уносы, состоящие из более крупных частиц (> 5 мкм), могут также содержать значительные количества ТМ (особенно в случае металлургических производств при высоких концентрациях ТМ в исходном сырье) [131, 166].

Химические элементы, связанные с атмосферной пылью, по-разному распределяются в гранулометрическом спектре несущих частиц и могут быть закреплены в них в разнообразных формах (рис. 6) [36, 189].

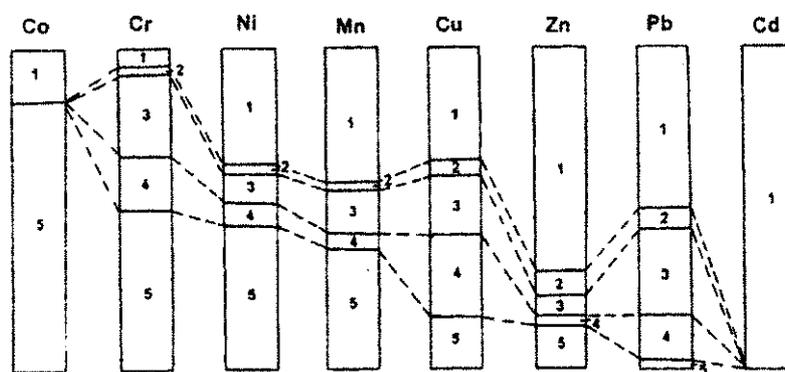


Рис. 6. Формы нахождения металлов в твердых атмосферных частицах (W. Salomons [189]):

формы: 1 – обменная, 2 – адсорбированные на поверхности оксидов и карбонатов, 3 – связанные с оксидами железа и марганца, 4 – связанные с органическим веществом, 5 – остаток

По мере удаления от источника доля водорастворимой фракции химических элементов в атмосфере и атмосферных вы-

падениях увеличивается, что связано главным образом с увеличением дисперсности атмосферного аэрозоля, а главное – химическими реакциями, протекающими в атмосфере, в результате которых образуются растворимые формы химических элементов. В атмосфере многие химические элементы вступают в различные химические реакции, оказывающие существенное влияние на судьбу не только ТМ, но и других загрязнителей.

Одной из наиболее важных функций ТМ в атмосфере является их каталитическая способность. Результаты исследований свидетельствуют, что даже при низких значениях рН, когда в некаталитических условиях реакция окисления SO_2 практически не протекает, присутствие некоторых переходных металлов в атмосфере и, в частности Fe, Mn, Cu (в виде микроколичеств на поверхности мельчайших субмикронных частиц $< 0,03$ мкм), приводит к возрастанию скорости реакции на несколько порядков. Скорость каталитического окисления SO_2 заметно возрастает при солнечном освещении [131]. Известно, что на поверхности многих аэрозольных частиц содержатся минеральные кислоты (H_2SO_4 , HCl). Адсорбируясь на таких частицах, ТМ вступают во взаимодействие с кислотами, образуя хорошо растворимые соли. По мере увеличения кислотности и окислительного потенциала атмосферы скорость такого рода реакций возрастает, увеличивая подвижность химических элементов и, в конечном счете, усиливая их токсичное действие на окружающую среду.

При выпадении на почву пыли и аэрозолей твердых частиц, содержащиеся в них марганец и другие химические элементы могут: 1) сорбироваться частицами почвы; 2) осаждаться в виде нерастворимых соединений; 3) транспортироваться в насыщенном почвенном растворе в более глубокие почвенные горизонты; 4) десорбироваться и эмиттироваться в атмосферу; 5) подвергаться воздействию фауны почвы или микробов, приводящему к распаду химических соединений металлов; 6) поглощаться корнями растений [15, 105].

О размерах техногенной нагрузки могут свидетельствовать такие показатели, как: 1) средние модули техногенной нагрузки ($M_{ТНср}$); 2) время удвоения содержания элемента в верхних слоях почвы 0–10 см ($T_{2МАпах}$); 3) модуль техногенного давления ($M_{ТД}$) –

показывает ежегодное поступление массы вещества на единицу площади земной поверхности; 4) средний модуль педотехногенной концентрации вещества ($M_{ПТКср}$) – показывает отношение массы вещества, поступившего на поверхность почвы из техногенного источника, к исходному содержанию его в верхнем почвенном слое 0–10 см. Кроме того, $M_{ПТКср}$ показывает, какую долю от средних запасов в почвах составляет его ежегодное техногенное поступление, отражает не только повышение содержания техногенного элемента, но и изменение его по сравнению с природным (табл. 5) [34, 104].

Таблица 5

Средние глобальные модули техногенного давления ($M_{ТД}$) и педотехногенной концентрации ($M_{ПТКср}$) элементов (по М.А. Глазовской [34])

Элемент	Среднее глобальное поступление, тыс. т/год	$M_{ТД}$, мг/м ² год	Среднее содержание в почве, мг/кг	Среднее содержание в слое почвы 0–10 см, мг/м ²	$M_{ПТКср}$ (10^{-4})	$T_{2МАпах}$
Cd	23	0,15	0,5	650	2,3	4333
Cr	892	6,22	200	26000	2,3	4180
Cu	1091	6,33	20	2600	24,3	411
Hg	8	0,06	0,01	1,3	44,6	22
Mn	1692	11,6	850	110500	1	9528
Mo	104	0,6	2	260	23	426
Ni	347	2,26	40	5200	4,3	2301
Pb	960	5,59	10	1300	43	233
V	55	0,3	100	13000	2,3	43333
Zn	1323	9,52	50	6500	14,6	683
Se	54	0,27	0,06	7,8	346	29
As	84	0,58	5	650	8,9	1638

Постепенное накопление различных химических элементов в почве может происходить и с возрастанием уровня химизации сельского хозяйства.

Актуальной проблемой для многих стран стала проблема утилизации осадка городских сточных вод (ОСВ). С одной стороны, ОСВ являются ценным источником органических удобрений, богатых всеми элементами минерального питания, особенно

такими дефицитными, как азот и фосфор. Однако с другой стороны, во многих случаях ОСВ содержат столь значительные количества ТМ, что делает его применение в сельском хозяйстве проблематичным [64, 118, 124, 170].

Твердые металлы, поступающие из различных источников, попадают в конечном итоге на поверхность почвы, химические и физические свойства которой могут существенно влиять на их судьбу, либо усиливая их токсичность, либо переводя их в малоактивную форму, безопасную для сельскохозяйственных растений и почвенной биоты. Степень и направленность воздействия ТМ определяется не только концентрацией металлов в почвах, но и их химическими формами в жидкой фазе и характером взаимодействия с поглощающим комплексом почв.

Глава 2

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

В качестве объекта исследования были использованы образцы пахотного горизонта темно-каштановой обычной среднесуглинистой почвы сухостепной зоны Восточно-Казахстанской области Республики Казахстан.

Мощность гумусового горизонта равна 40–60 см, содержание гумуса 3–4%. По механическому составу преобладают средне- и легкосуглинистые разновидности. Общая площадь темно-каштановых почв 1644,4 тыс. га. Все они находятся в постоянном интенсивном сельскохозяйственном обороте [142].

Показатель гидротермического коэффициента темно-каштановых почв по Г.Т. Селянину 0,5–0,7. Основными почвообразующими (материнскими) породами в пределах распространения данного типа почв являются лессовидные суглинки и глины. Грунтовые воды залегают на глубине 6–10 м от поверхности и не влияют на ход почвообразовательного процесса. Карбонатные выделения наблюдаются на глубине 30–60 см, а водорастворимые соли, главным образом гипс, находятся ниже 1,5–2 м. Поэтому эти почвы по своим физико-химическим свойствам относятся к

I.1 группе пахотно-пригодных земель хорошего качества, нуждающихся в обычной зональной агротехнике [80, 142].

Исследование проводилось в трех сериях опытов, в которых изучалось:

1) влияние различных доз Mn на состояние проростков сельскохозяйственных растений (пшеница яровая) и содержание форм его соединений в почве в условиях моноэлементного загрязнения почвы Mn;

2) влияние различных доз Mn на содержание форм его соединений в почве, транслокацию в проростки яровой пшеницы и на изменение pH почвенного раствора на фоне возрастающих доз элементов минерального питания (ЭМП);

3) влияние моно- и полиэлементного загрязнения почвы ТМ (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr) на валовое содержание, состав форм соединений Mn в ней, транслокацию исследуемого МЭ в системе «почва – проростки яровой пшеницы», а также уровень pH почвенного раствора.

Все исследования проводились в условиях вегетационных опытов по методике З.И. Журбицкого [51] на примере яровой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) сорта Саратовская 29.

Образцы почв отбирались на участках, не подверженных техногенному воздействию в соответствии с ГОСТами [37–39].

Моноэлементное загрязнение почвы Mn осуществлялось легкорастворимой солью – $MnCl_2 \cdot 4H_2O$, которую вносили в растворенном в дистиллированной воде виде в концентрациях 50, 100, 200, 300, 400, 600, 1000, 1300, 1600, 2000, 4000, 8000, 10000, 13300 мг/кг воздушно-сухой почвы в пересчете на металл.

При исследовании влияния различных доз Mn на фоне возрастающих доз ЭМП в почву вносили соль Mn ($MnCl_2 \cdot 4H_2O$) в дозах 100, 200, 300, 400 и 800 мг/кг воздушно-сухой почвы в пересчете на металл. Одновременно вносили удобрения NH_4NO_3 , NaH_2PO_4 , KCl из расчета 0,15 г N, 0,1 г P_2O_5 и 0,1 г K_2O на 1 кг почвы (агрофон). С целью изучения действия различных доз N, P, K на pH почвенного раствора, поступление и трансформацию форм соединений Mn в отдельные образцы почвы вносили NH_4NO_3 в дозах 0,3; 0,45; 0,6 г/кг в пересчете на N; NaH_2PO_4 в дозах 0,2; 0,3; 0,4 г/кг в пересчете на P_2O_5 ; KCl в дозах 0,2; 0,3;

0,4 г/кг в пересчете на K_2O . Препараты Mn и удобрения тщательно перемешивали с почвой перед наполнением сосудов.

Моно- и полиэлементное загрязнение почвы ТМ осуществлялось легкорастворимыми солями нитратов, сульфатов и ацетатов Cu ($CuSO_4 \cdot 5H_2O$), Zn ($ZnSO_4 \cdot 7H_2O$), Pb ($Pb(NO_3)_2$), Cd ($Cd(CH_3COO)_2 \cdot 2H_2O$) и Cr ($CrCl_3 \cdot 6H_2O$), которые вносились в растворенном в дистиллированной воде виде. Дозы металлов соответствовали 1, 3 и 5 ПДК [107,180]: Cu – 100, 300, 500 мг/кг воздушно-сухой почвы, Zn – 300, 900, 1500 мг/кг, Pb – 32, 96, 160 мг/кг, Cd – 3, 6, 15 мг/кг, Cr – 100, 300, 500 мг/кг в пересчете на металл. Такая схема опыта имитировала возможное влияние выбросов реального свинцово-цинкового комбината на протяжении приблизительно 3, 10 и 30 лет работы на почву активного сельскохозяйственного оборота и интенсивной агрохимической обработки. Марганец в почву вносили в виде соли $MnCl_2 \cdot 4H_2O$ в дозах 100, 200 и 300 мг/кг воздушно-сухой почвы в пересчете на металл.

Контролем во всех трех сериях опытов служили растения, выращенные на почве без внесения солей металлов. Растения выращивали в пластмассовых сосудах, вмещающих 5 кг почвы. Почву предварительно просеивали через сито с диаметром отверстий 2 мм, тщательно перемешивали, обрабатывали препаратами Mn, ЭМП и ТМ в соответствии с перечисленными выше условиями и оставляли на 7 дней при комнатной температуре и влажности 60% ППВ для равномерного распределения элементов по всему объему почвы. Посев семян производили после замачивания их в течение 24 ч в дистиллированной воде. В каждом сосуде после появления всходов оставляли по 20 растений. Влажность почв поддерживали ежедневным поливом дистиллированной водой из расчета 60% полной влагоемкости. Вегетационный опыт прекращали на 28-й день. Повторность опытов – четырехкратная.

Измерение pH водной суспензии почвенных образцов выполнялось сразу после прекращения вегетационного опыта потенциометрически в суспензиях при соотношении почва : вода (1 : 2,5) на pH-метре «Анион-4101» с использованием стеклянного электрода ЭСЛ-15-11. Показания прибора считывались спустя 3 мин после начала измерений.

Определение физико-химических свойств почвы проводили в соответствии с общепринятыми методами [4, 11, 19, 130, 134, 139]: гумус – по Тюрину, гранулометрический состав – по методу Н.А. Качинского, содержание подвижного P_2O_5 и обменного K_2O – по Кирсанову, емкость катионного обмена – методом Бобко-Аскинази в модификации Грабарова и Уваровой.

Химическое разложение почвы для проведения анализа на валовое содержание Mn осуществляли по методу Г.Я. Ринькиса [134].

Формы Mn извлекали наиболее распространенными и общепринятыми экстрагентами: водорастворимые – бидистиллированной водой; обменные – ацетатно-аммонийным буфером с pH 4,8; кислоторастворимые – 1 н. раствором HCl («ближний резерв»); сульфитнорастворимые – 1 н. раствором $MgSO_4 + 0,2\% Na_2SO_3$ по методу Шахтшабеля; легковосстанавливаемые – 1 н. раствором $MgSO_4 + 0,2\%$ гидрохинона по методу Шахтшабеля; связанные с органическим веществом – 0,1 н. раствором NaOH; связанные с оксидами и гидроксидами железа – оксалатным буферным раствором с pH 3,2 по методу Тамма. Кроме того, в первой серии опытов для извлечения форм соединений марганца помимо широко употребляемых экстрагентов были применены экстрагенты, упоминаемые различными авторами (табл. 4).

Концентрацию Mn в вытяжках определяли персульфатным методом с окончанием на фотоэлектроколориметре КФК-3 по Ринькису [132].

Определение концентрации металлов в органах растений определяли методом атомной абсорбции на спектрофотометре фирмы Perkin Elmer, модель 403 с электротермическим анализатором HG A-74 с дейтериевым корректором фона [144].

Статистическая обработка полученных в ходе исследования данных проводилась по Г.Ф. Лакину [92] и Н.А. Плохинскому [125] с использованием пакета программ Excel. Экологическая оценка полученных результатов осуществлена с использованием основных эколого-биогеохимических параметров (фактор биологической доступности – BF, коэффициент накопления – Kn) [66, 180].

Таблица 4

Формы экстрагентов, использованные в серии опытов

Формы соединений	Экстрагент	Соотношение почва : раствор	Время (мин) контакта экстрагента с почвой
Водорастворимые	H ₂ O	1 : 10	60
Сульфитнорастворимые	1 н. раствор MgSO ₄ + 0,2% Na ₂ SO ₃	1 : 10	60
Связанные с оксидами и гидроксидами железа	Оксалатный буферный раствор с pH 3,2 по методу Тамма	1 : 10	60
	0,2 М р-р (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	1 : 10	60
	0,4 М р-р (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	1 : 10	60
Связанные с органическим веществом	0,1 н. раствор NaOH	1 : 10	60
Кислоторастворимые	0,1 н. раствор HCl	1 : 10	60
	1 н. раствор HCl	1 : 10	60
	2,5% р-р CH ₃ COOH	1 : 10	60
	0,1 н. раствор H ₂ SO ₄	1 : 10	60
Легковосстанавливаемые	1 н. раствор MgSO ₄ + 0,2% гидрохинона	1 : 10	60
Обменные	Ацетатно-аммонийный буфер с pH 4,8	1 : 10	60
	1 н. раствор MgSO ₄ · 7H ₂ O	1 : 10	60
	Оксалатный буферный раствор Грига с pH 3,3	1 : 10	60
	Комплексный буфер с pH 5,6-6,0 (CH ₃ COONa + гипосульфит)	1 : 10	60

Фактор биологической доступности рассчитывали как отношение концентраций подвижных форм соединений ТМ к общему содержанию ТМ в почве.

Коэффициент накопления (K_н), служащий критерием оценки количеств металла, перешедших из почвы в растение, рассчитывали по формуле [65]:

$$K_n = C_p / C_{подв}$$

где C_p – содержание элемента в растении, $C_{подв}$ – содержание подвижной формы металла в почве.

Коэффициент токсичности (K_T) рассчитывали по формуле [6]:

$$K_T = (P_k - P_o) \cdot C_k / C_o \cdot P_k,$$

где P_k – воздушно-сухая масса растений в контрольном варианте опыта, P_o – воздушно-сухая масса растений, выращенных на почве с внесенным загрязнением, C_k – содержание металла в растениях в контрольном варианте опыта, C_o – содержание металла в растениях, выращенных на почве с внесенным загрязнением.

Для оценки распределения элемента между живым веществом и абиотической средой рассчитывали коэффициент биологического поглощения (КБП) [120]:

$$КБП = C_p / C_{вал}$$

где C_p – содержание элемента в золе растения, C_n – валовое содержание элемента в почве в месте произрастания растения.

Информацию, показывающую зависимость содержания металла в проростках от содержания подвижных форм элемента в почвах (в вегетационных опытах) получали при помощи уравнений регрессии [125]:

$$Y = a + bx,$$

где Y – содержание металла в растении, x – содержание подвижной формы металла в почве.

Таким образом, выбранный объект исследования, являясь фоновым, позволил смоделировать в условиях вегетационного опыта различные экологические ситуации для типа почв, широко распространенного в сухостепной зоне, и получить богатый практический материал для выявления путей миграции, аккумуляции и трансформации марганца в почве и системе «почва – растение» в условиях поэлементного загрязнения ТМ.

Глава 3

ФОРМЫ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА В ТЕМНО-КАШТАНОВОЙ СРЕДНЕСУГЛИНИСТОЙ ПОЧВЕ В УСЛОВИЯХ МОНО- И ПОЛИЭЛЕМЕНТНОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ МАРГАНЦЕМ И ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

3.1. Формы соединений марганца в почве в условиях моноэлементного загрязнения марганцем

Как показали результаты исследований, темно-каштановая нормальная среднесуглинистая почва сухостепной зоны Бородулихинского района Восточно-Казахстанской области имеет следующие агрохимические показатели (табл. 5):

Таблица 5

Химические свойства и механический состав
темно-каштановой среднесуглинистой нормальной почвы

Почва	Горизонт	Глубина, см	Гумус, %	СО ₂ карбонатов, %	рН водн.	Сумма обменных катионов, мг/экв на 100 г	Илистая фракция, %	Физическая глина, %
Темно-каштановая нормальная среднесуглинистая на лессовидном суглинке Бородулихинского района ВКО РК	Апах	0-10	3,2	0,8	7,1	24,4	22,0	44,1
	Апах	10-25	3,1	0,8	7,1	25,1	21,3	53,4
	В1	25-40	2,4	3,2	7,2	25,1	28,1	59,7
	В2	40-60	1,6	6,1	7,6	27,8	33,5	65,6
	В3	60-80	0,9	7,6	7,7	33,9	35,9	65,5
	С	80-100		5,3	7,9	43,9	38,3	64,8
	С	100-120		4,8	8,2	48,2	39,4	67,4
	С	120-150		4,6		53,9	40,1	

Содержание подвижного Р₂О₅ – 7,42 и обменного К₂О – 24,8 мг/100 г почвы. Содержание форм соединений Mn в исследуемой почве (мг/кг): валовое – 650,0; водорастворимых – 6,9; связанных с органическим веществом – 2,8; сульфитнорастворимых – 10,1; легковосстанавливаемых – 102; связанных с оксидами

и гидроксидами железа – 12,2–47,2 (в зависимости от экстрагента); обменных – 4,7– 160; кислоторастворимых – 18,6– 44,3 (прил. 1).

Степень негативного воздействия высоких концентраций химических элементов на растения определяется не столько валовым их количеством, сколько содержанием мобильных соединений, присутствующих в почве. Формы же соединений и процессы их трансформации в большей мере обусловлены свойствами почв: родом и концентрацией анионов, способных образовывать с катионами металлов разные по растворимости соединения, и сорбционными процессами на поверхности твердой фазы почвы, а также свойствами самих металлов. При прогнозировании накопления химических элементов, в том числе и Mn, в сельскохозяйственных культурах важной характеристикой служит направление трансформации попадающих в почву соединений элемента, изменение степени его доступности для корневой системы. Почва проявляет свои буферные свойства, переводя водорастворимые соединения в труднорастворимые формы, а труднорастворимые – в более мобильные, т. е. прослеживается конвергенция внесенных соединений элемента, их превращений в соединения, свойственные самой почве конкретного состава и свойств. Однако буферная способность почвы не беспредельна, и с возрастанием экзогенных концентраций металлов постепенно увеличивается и количество тех соединений, в которых они поступают в почву. Выделение форм соединений элементов и количественное их определение представляет собой трудную задачу. Это выделение носит условный характер, но позволяет судить о групповом составе соединений металлов в почве.

Внесение различных доз Mn в условиях вегетационного опыта способствовало значительному возрастанию всех форм соединений данного элемента в почве. Так, концентрация водорастворимых форм Mn при дозе данного элемента 13300 мг/кг возросла в 15,9 раза, обменных форм – в 13,9–142,5 раза (в зависимости от экстрагента), кислоторастворимых – в 33,9–81,7 раза, связанных с полуторными оксидами и гидроксидами железа – в 51,6–150 раз, сульфитнорастворимых форм – в 142 раза, связанных с органическим веществом – в 43,9 раза, легковосстанавливаемых форм – в 26,8 раза в сравнении с контролем (прил. 2, 3).

Однако исследованиями установлено, что доля форм соединений марганца от его валового количества в зависимости от внешних доз данного элемента различна.

Таблица 6

Доля форм соединений марганца от его валового количества при моноэлементном загрязнении темно-каштановой почвы, %

Дозы Mn в почве, мг/кг	Валовое содержание*	Характер распределения форм соединений марганца**
Почва до опыта	$650 \pm 12,7$ 641-659 (19,6)	1 (15,7) > 2 (7,26) > 3 (6,45) > 4 (1,97) > 5 (1,55) > 6 (1,06) > 7 (0,43)
НPK – фон	$653 \pm 8,49$ 647-659 (12,9)	1 (16,8) > 3 (7,18) > 2 (7,14) > 4 (1,98) > 5 (1,93) > 6 (1,15) > 7 (0,4)
НPK + 50	$695 \pm 22,6$ 679-711 (32,6)	1 (19,0) > 2 (8,49) > 3 (7,03) > 5 (2,12) > 4 (1,96) > 6 (1,14) > 7 (0,43)
НPK + 100	$738 \pm 24,1$ 721-755 (16,7)	1 (23,6) > 2 (8,43) > 3 (7,86) > 5 (2,01) > 4 (1,88) > 6 (1,1) > 7 (0,51)
НPK + 200	$845 \pm 14,1$ 835-855 (20,5)	1 (23,4) > 2 (8,39) > 3 (6,98) > 5 (3,15) > 4 (1,78) > 6 (0,98) > 7 (0,46)
НPK + 300	$965 \pm 19,8$ 951-979 (10,7)	1 (25,1) > 2 (8,03) > 3 (7,32) > 5 (4,51) > 4 (1,79) > 6 (0,88) > 7 (0,75)
НPK + 400	$1055 \pm 11,3$ 1047-1063 (16,0)	1 (26,8) > 5 (10,4) > 3 (8,32) > 2 (7,55) > 4 (1,83) > 6 (0,83) > 7 (0,81)
НPK + 600	$1235 \pm 19,8$ 1221-1249 (18,9)	1 (24,1) > 5 (12,6) > 3 (9,8) > 2 (8,58) > 4 (2,38) > 6 (0,74) > 7 (0,71)
НPK + 1000	$1638 \pm 31,1$ 1616-1660 (8,7)	1 (19,7) > 5 (11,4) > 3 (10,1) > 2 (6,59) > 4 (4,27) > 6 (0,57) > 7 (0,54)
НPK + 1300	$1961 \pm 16,9$ 1949-1973 (4,4)	2 (33,7) \geq 1 (33,2) > 3 (25,0) > 4 (21,4) > 5 (19,5) > 7 (1,46) \geq 6 (1,42)
НPK + 1600	$2272 \pm 9,89$ 2265-2279 (17,1)	2 (30,7) = 1 (30,7) > 3 (27,1) > 5 (22,6) > 4 (19,1) > 7 (1,7) \geq 6 (1,65)
НPK + 2000	$2647 \pm 45,3$ 2615-2679 (3,4)	4 (34,3) > 2 (28,5) \geq 1 (28,1) > 5 (26,1) \geq 3 (26,0) > 7 (1,78) > 6 (1,49)
НPK + 4000	$4632 \pm 15,6$ 4621-4643 (13,1)	3 (28,3) > 5 (25,0) > 1 (22,7) > 2 (21,9) > 4 (19,8) > 7 (1,27) > 6 (1,06)
НPK + 8000	$8672 \pm 11,3$ 8664-8680 (10,6)	5 (18,1) > 1 (17,7) \geq 2 (17,4) \geq 3 (17,0) = 4 (17,0) > 7 (0,82) > 6 (0,79)
НPK+10000	$10625 \pm 11,3$ 10617-10633 (18,2)	5 (20,8) > 1 (18,6) > 2 (16,0) \geq 3 (15,9) > 4 (14,9) > 7 (0,99) > 6 (0,89)
НPK+13300	$13972 \pm 25,5$ 13954-13890 (16,4)	1 (19,6) > 5 (17,2) = 2 (17,2) > 3 (13,3) > 4 (12,1) > 7 (0,88) > 6 (0,72)

*Над чертой – среднее арифметическое и его ошибка; под чертой – пределы колебаний, в скобках – коэффициент вариации, %; ** – формы соединений: 1 – легковосстанавливаемые; 2 – связанные с полуторными оксидами; 3 – кислоторастворимые; 4 – обменные; 5 – сульфитнорастворимые; 6 – водорастворимые; 7 – связанные с органическим веществом; в скобках % от валового количества.

Так, согласно проведенным исследованиям, в исходной почве марганца в большей степени содержится в виде легковосстанавливаемых форм (15,7%). Однако внесение в почву дополнительных концентраций Mn в виде легкорастворимой соли приводило как к уменьшению доли элемента в виде одних форм, так и к увеличению в виде других (табл. 6).

Увеличение дозы внесения марганца в значительной степени приводило к увеличению доли сульфитнорастворимых, обменных форм и форм соединений элемента, связанных с оксидами и гидроксидами железа. Содержание же водорастворимых форм марганца и форм, связанных с органическим веществом почвы, не зависело от дозы внесения МЭ и практически всегда оставалось минимальным: форм, связанных с органическим веществом – от 0,4% (min) до 1,78% (max), водорастворимых форм – от 0,57% (min) до 1,65% (max).

3.2. Формы соединений марганца в темно-каштановой среднесуглинистой почве в условиях обогащения почвы элементами минерального питания

Многие исследования показывают, что применение минеральных удобрений, извести и других мелиорантов, а также сельскохозяйственная обработка (распахивание, культивация и др.) интенсифицируют процессы выветривания и трансформации минералов [48, 98, 101, 105, 152]. Эти изменения могут в большой степени влиять на подвижность и биодоступность различных МЭ, в том числе и марганца. В результате интенсификации внутрипочвенного выветривания возможны количественные изменения в содержании доступных для растений форм соединений тех или иных элементов, не исключая и марганца. При этом наиболее существенным фактором интенсификации данного процесса является непосредственное химическое взаимодействие удобрений и мелиорантов с почвой, происходящее в результате реакций гидролиза, обмена, осаждения – растворения. Вторичным фактором является взаимодействие растений и микроорганизмов (метабо-

лизм), сопровождающийся выделением в почву различных химических веществ [74].

Как показали лабораторные вегетационные опыты, применение элементов минерального питания на темно-каштановой среднесуглинистой почве как в моно-, так и полиэлементном вариантах (комплексно), оказывало влияние на содержание всех форм соединений Mn в почве.

При нарастании дозы вносимого в почву Mn при постоянной дозе любого из элементов-биофилов (N, P, K) происходило увеличение содержания всех форм Mn, однако неравномерно. При фосфотизации почвы содержание **водорастворимых форм Mn** значительно снижалось, т. е. способность почвы связывать Mn увеличивалась под влиянием фосфатов. Степень связывания (иммобилизации) марганца находилась в прямой зависимости от содержания фосфора в почве (табл. 7).

Таблица 7

Влияние доз марганца и элементов минерального питания на содержание водорастворимой формы марганца в темно-каштановой среднесуглинистой почве (средние и стандартные отклонения)

Дозы NPK, г/кг	Фон	Дозы Mn, мг/кг				
		100	200	300	400	800
Фон	3,38 ± 0,2	4,75 ± 0,2	5,5 ± 0,3	5,75 ± 0,3	8,9 ± 0,3	11,2 ± 0,6
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK-фон)	3,75 ± 0,2	5,13 ± 0,3	5,88 ± 0,3	6,0 ± 0,4	9,7 ± 0,5	18,7 ± 1,0
N _{0,3} PK	3,25 ± 0,3	3,38 ± 0,2	5,5 ± 0,2	7,0 ± 0,3	7,8 ± 0,4	19,9 ± 1,1
N _{0,45} PK	3,88 ± 0,2	4,63 ± 0,2	6,0 ± 0,4	7,25 ± 0,4	7,3 ± 0,4	22,3 ± 1,1
N _{0,6} PK	4,5 ± 0,2	4,75 ± 0,3	6,0 ± 0,4	8,5 ± 0,5	8,5 ± 0,7	24,1 ± 1,4
P _{0,2} KN	2,88 ± 0,2	4,25 ± 0,3	5,0 ± 0,3	6,13 ± 0,5	7,8 ± 0,8	18,5 ± 1,1
P _{0,3} KN	2,13 ± 0,2	4,25 ± 0,4	4,85 ± 0,3	6,5 ± 0,4	7,3 ± 0,7	17,4 ± 1,1
P _{0,4} KN	2,38 ± 0,3	3,5 ± 0,2	4,5 ± 0,3	5,75 ± 0,3	8,5 ± 0,7	15,3 ± 0,8
K _{0,2} NP	3,88 ± 0,2	5,13 ± 0,3	5,63 ± 0,4	5,88 ± 0,4	8,3 ± 0,6	17,8 ± 1,0
K _{0,3} NP	4,5 ± 0,3	5,75 ± 0,3	6,0 ± 0,3	6,63 ± 0,3	8,9 ± 0,7	18,1 ± 0,9
K _{0,4} NP	4,75 ± 0,2	5,83 ± 0,4	6,13 ± 0,5	6,88 ± 0,3	9,4 ± 0,8	18,7 ± 0,9

Внесение в почву фосфорных удобрений в дозах от 0,2; 0,3 и 0,4 г/кг почвы (в пересчете на P₂O₅) на фоновых образцах почвы приводило к уменьшению содержания водорастворимых форм марганца на 14,8; 37,0 и 29,6% соответственно. В вариантах опытов с одновременным обогащением почвы как фосфором, так и марганцем, аналогичные закономерности сохранялись. Содержа-

ние водорастворимых форм марганца значительно увеличивалось при одновременном внесении в почву как исследуемого МЭ, так и калия и особенно азота в форме хорошо растворимых солей. Уже в фоновых образцах почвы при ее обогащении калием в дозах 0,2; 0,3 и 0,4 г/кг содержание водорастворимых форм марганца увеличивалось на 14,8; 33,1 и 40,5% соответственно. В этих же условиях при обогащении почвы азотом в дозах 0,45 и 0,6 г/кг содержание водорастворимых форм исследуемого МЭ увеличивалось на 14,8 и 33,1%. Аналогичные закономерности сохранялись и в вариантах опытов одновременного внесения в почву как пары элементов К–Mn, так и пары N–Mn.

В условиях вегетационного опыта было установлено, что больше накапливались **обменные формы Mn**, извлекаемые уксусно-аммонийной вытяжкой по Крупскому с рН 4,8 (в 30,1 раз – при дозе вносимого азота 0,6 г/кг, в 45,3 раза – при дозе вносимого фосфора 0,3 г/кг, в 30,9 раза – при дозе вносимого калия 0,2 г/кг) и в меньшей степени накапливались формы Mn, связанные с органическим веществом (в 2,04 раза – при дозе вносимого азота 0,3 г/кг; в 2,08 раза – при дозе вносимого фосфора 0,3 г/кг) и кислоторастворимые формы (в 2,3 раза – при дозе вносимого калия 0,2 г/кг). Кроме того, даже в пределах одной формы наблюдались существенные различия. Так, из обменных форм больше всего накапливалось форм, извлекаемых уксусно-аммонийной вытяжкой по Крупскому с рН 4,8 и в меньшей мере форм, извлекаемых оксалатно-буферным раствором Григга с рН 3,3 (табл. 8).

Обменные формы при постоянной дозе Mn на фоне увеличивающейся концентрации N в динамике изменялись незначительно (наблюдалось увеличение в 1,08 раза минимально (при дозе Mn 100 мг/кг) до 1,19 раза максимально (при дозе Mn 300 мг/кг)). При одновременном же увеличении дозы и N и Mn накопление обменной формы Mn увеличивалось значительно (в 15,9 раза при дозе N 0,3 г/кг и в 30,1 раза при дозе N 0,6 г/кг). Таким образом, на почве со значительным содержанием Mn (или постоянно обогащаемой Mn) при увеличении азотного питания содержание обменной формы элемента будет увеличиваться, что соответствен-

но будет повышать токсичность такой почвы для произрастающих на ней растений.

Таблица 8

Влияние доз марганца и элементов минерального питания на содержание обменных форм марганца, извлекаемых различными экстрагентами, в темно-каштановой среднесуглинистой почве (средние и стандартные отклонения)

Дозы NPK, г/ кг	Фон	Дозы Mn, мг/кг				
		100	200	300	400	800
<i>Экстрагент 1 – уксусно-аммонийная вытяжка по Крупскому, рН 4,8</i>						
Фон	5,13 ± 0,2	6,13 ± 0,6	6,5 ± 0,3	27,4 ± 1,7	80,5 ± 4,2	129 ± 6,7
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK-фон)	5,0 ± 0,3	6,25 ± 0,4	10,5 ± 1,0	27,9 ± 1,8	92,3 ± 4,7	135 ± 6,9
N _{0,3} PK	9,4 ± 0,7	9,9 ± 0,7	10,5 ± 0,9	35,5 ± 1,8	112 ± 5,3	150 ± 7,5
N _{0,45} PK	5,4 ± 0,4	7,4 ± 0,4	8,1 ± 0,4	33,9 ± 1,8	105 ± 5,7	142 ± 7,9
N _{0,6} PK	4,6 ± 0,2	6,6 ± 0,3	7,5 ± 0,3	32,6 ± 1,5	90,5 ± 5,2	139 ± 7,1
P _{0,2} KN	6,0 ± 0,4	7,9 ± 0,4	17,4 ± 0,9	34,1 ± 1,7	94,7 ± 5,1	149 ± 7,2
P _{0,3} KN	3,4 ± 0,2	6,1 ± 0,3	13,8 ± 0,7	40,0 ± 1,8	100 ± 5,1	154 ± 7,7
P _{0,4} KN	6,1 ± 0,3	13,5 ± 1,1	20,8 ± 1,4	41,4 ± 1,3	105 ± 5,7	162 ± 7,9
K _{0,2} NP	2,8 ± 0,2	5,5 ± 0,4	7,88 ± 0,4	13,8 ± 0,9	50,5 ± 2,2	85,0 ± 3,7
K _{0,3} NP	5,9 ± 0,2	8,75 ± 0,5	12,6 ± 0,7	22,0 ± 1,1	61,0 ± 3,7	100 ± 5,5
K _{0,4} NP	6,1 ± 0,3	6,5 ± 0,3	12,6 ± 0,7	26,1 ± 1,4	78,7 ± 3,3	125 ± 6,1
<i>Экстрагент 2 – оксалатно-буферный раствор □рига, рН 3,3</i>						
Фон	106 ± 5,8	118 ± 5,1	121 ± 6,2	123 ± 6,3	151 ± 7,5	172 ± 7,5
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK-фон)	107 ± 5,6	120 ± 5,8	122 ± 6,5	123 ± 6,7	149 ± 7,7	174 ± 7,1
N _{0,3} PK	106 ± 5,3	118 ± 4,5	120 ± 6,6	122 ± 6,9	150 ± 7,8	172 ± 7,7
N _{0,45} PK	104 ± 6,1	118 ± 4,7	121 ± 6,7	123 ± 6,6	142 ± 7,8	177 ± 7,4
N _{0,6} PK	104 ± 6,5	118 ± 5,6	120 ± 6,3	122 ± 6,1	140 ± 7,1	177 ± 7,1
P _{0,2} KN	108 ± 5,7	116 ± 5,7	122 ± 6,6	123 ± 6,7	173 ± 8,5	185 ± 7,5
P _{0,3} KN	107 ± 5,3	117 ± 5,6	121 ± 6,5	122 ± 6,5	152 ± 7,7	161 ± 6,8
P _{0,4} KN	105 ± 5,1	117 ± 5,3	121 ± 6,1	123 ± 6,1	143 ± 6,7	159 ± 6,7
<i>Экстрагент 3 – 0,05 М раствор Трилона Б</i>						
Фон	91,0 ± 4,4	150 ± 6,5	183 ± 8,4	226 ± 6,4	267 ± 7,1	290 ± 12,3
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK-фон)	117 ± 5,6	179 ± 6,3	219 ± 9,1	288 ± 5,8	295 ± 8,1	299 ± 12,1
N _{0,3} PK	123 ± 5,5	141 ± 7,7	182 ± 8,6	220 ± 5,4	272 ± 5,8	282 ± 11,8
N _{0,45} PK	94,5 ± 4,1	159 ± 6,8	195 ± 8,7	271 ± 7,1	284 ± 7,7	299 ± 12,6
N _{0,6} PK	122 ± 5,3	143 ± 6,1	168 ± 6,8	216 ± 7,1	273 ± 7,1	282 ± 12,1
P _{0,2} KN	114 ± 5,1	191 ± 6,4	241 ± 11,4	284 ± 6,9	300 ± 7,7	311 ± 13,8
P _{0,3} KN	109 ± 4,1	144 ± 7,7	196 ± 8,1	259 ± 10,7	290 ± 12,1	312 ± 12,3
P _{0,4} KN	124 ± 3,6	155 ± 7,7	200 ± 9,4	265 ± 11,8	297 ± 12,1	316 ± 12,2
K _{0,2} NP	105 ± 3,7	150 ± 6,8	184 ± 8,7	211 ± 10,4	247 ± 10,2	273 ± 10,8
K _{0,3} NP	104 ± 4,7	137 ± 4,3	169 ± 7,1	194 ± 9,7	232 ± 9,4	261 ± 10,1
K _{0,4} NP	96,8 ± 3,4	126 ± 5,8	168 ± 7,7	192 ± 9,1	222 ± 9,7	258 ± 9,7

В случае применения фосфорных и калийных удобрений накопление обменных форм носило иной характер. При постоянной дозе Mn на фоне увеличивающейся концентрации фосфора обменные формы, извлекаемые уксусно-аммонийной вытяжкой по Крупскому с рН 4,8, накапливались в значительных количествах (увеличение в 1,3 раза минимально при дозе Mn 400 мг/кг до 3,2 раза максимально при дозе Mn 200 мг/кг). При одновременном же возрастании дозы и P и Mn накопление обменных форм Mn носило хоть и нарастающий, но волнообразный характер: в 27,0 раза при дозе P 0,1 г/кг, в 24,8 раза при дозе 0,2 г/кг, в 45,3 раза при дозе 0,3 г/кг и в 26,6 раза при дозе 0,4 г/кг). Аналогичная зависимость прослеживалась и в случае применения калийных удобрений.

Легковосстанавливаемые формы Mn, извлекаемые реагентом Шахтшабеля, при увеличении дозы любого элемента-биофила, вносимого в почву, имели тенденцию к постоянному снижению (табл. 9).

Таблица 9

Влияние доз марганца и элементов минерального питания на содержание легковосстанавливаемых форм марганца в темно-каштановой среднесуглинистой почве (средние и стандартные отклонения)

Дозы NPK, г/кг	Фон	Дозы Mn, мг/кг				
		100	200	300	400	800
Фон	102 ± 5,2	139 ± 6,1	183 ± 8,9	213 ± 10,4	264 ± 12,8	298 ± 10,6
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK-фон)	103 ± 5,1	163 ± 7,2	196 ± 8,7	255 ± 11,3	279 ± 13,3	284 ± 10,7
N _{0,3} PK	106 ± 5,7	140 ± 7,7	192 ± 8,1	225 ± 11,4	267 ± 12,9	278 ± 10,7
N _{0,45} PK	108 ± 5,6	150 ± 7,8	199 ± 9,4	227 ± 11,1	271 ± 13,1	280 ± 11,3
N _{0,6} PK	110 ± 6,3	153 ± 7,5	200 ± 10,1	233 ± 11,4	275 ± 12,7	283 ± 11,1
P _{0,2} KN	96,0 ± 5,1	132 ± 6,8	186 ± 9,1	214 ± 10,1	251 ± 12,3	273 ± 11,8
P _{0,3} KN	95,0 ± 5,1	125 ± 6,7	174 ± 8,0	211 ± 10,7	246 ± 12,7	267 ± 11,9
P _{0,4} KN	89,5 ± 5,4	124 ± 7,3	149 ± 7,7	210 ± 10,1	232 ± 11,4	251 ± 10,5
K _{0,2} NP	99,0 ± 5,7	135 ± 7,7	191 ± 9,4	212 ± 10,3	259 ± 12,3	289 ± 12,1
K _{0,3} NP	99,5 ± 6,2	140 ± 8,1	180 ± 9,7	206 ± 10,1	244 ± 12,7	261 ± 11,3
K _{0,4} NP	94,0 ± 6,4	136 ± 6,1	183 ± 9,2	202 ± 10,1	225 ± 10,6	238 ± 10,3

Так, при одновременном внесении Mn на фоне возрастающих концентраций N накопление легковосстанавливаемых форм первого уменьшалось. При этом, если в образцах опыта без до-

полнительного внесения в почву доз N в динамике происходило увеличение в 2,94 раза (т.е. в условиях нарастающего обогащения почвы Mn в дозах от 100 до 800 мг/кг), то в образцах с N_{0,15} в динамике наблюдалось увеличение в 2,77 раза; в образцах с N_{0,3} – увеличение в 2,64 раза; в образцах с N_{0,45} – увеличение всего в 2,61 раза, а в образцах с N_{0,6} – увеличение всего лишь в 2,59 раза в сравнении с образцами почвы, не получавшими азотного обогащения. Аналогичная зависимость прослеживалась и в образцах с использованием нарастающих концентраций P и K.

Сульфитнорастворимые формы Mn, извлекаемые реагентом Шахтшабеля, при увеличении дозы любого элемента-биофила, вносимого в почву, имели тенденцию к накоплению (табл. 10). Особенно возрастанию данных форм Mn способствовало увеличение концентрации фосфора в почве. При постоянной концентрации Mn, вносимого в почву в дозе 200 мг/кг, увеличение концентрации вносимого P до 0,4 мг/кг приводило к возрастанию сульфитнорастворимых форм Mn в 3,31 раза (в сравнении с образцом опыта: фон + Mn 200 мг/кг). А при концентрации Mn вносимого в почву в дозе 300 мг/кг – в 3,68 раза (в сравнении с образцом опыта: фон + Mn 300 мг/кг).

Таблица 10

Влияние доз марганца и элементов минерального питания на содержание сульфитнорастворимых форм марганца в темно-каштановой среднесуглинистой почве (средние и стандартные отклонения)

Дозы NPK, г/кг	Фон	Дозы Mn, мг/кг				
		100	200	300	400	800
Фон	10,1 ± 0,6	14,8 ± 0,9	17,1 ± 1,1	25,1 ± 1,1	108 ± 3,6	149 ± 6,8
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK-фон)	13,5 ± 0,7	17,4 ± 1,1	26,6 ± 1,3	43,5 ± 2,0	110 ± 2,9	155 ± 5,8
N _{0,3} PK	13,5 ± 0,8	18,3 ± 1,3	28,9 ± 1,2	42,0 ± 1,3	109 ± 3,1	152 ± 4,5
N _{0,45} PK	13,8 ± 0,9	17,9 ± 1,1	28,9 ± 1,4	47,0 ± 1,9	107 ± 4,1	152 ± 5,3
N _{0,6} PK	12,1 ± 0,7	18,9 ± 0,9	25,5 ± 1,3	41,9 ± 1,8	106 ± 3,7	152 ± 4,9
P _{0,2} KN	14,8 ± 1,0	16,8 ± 0,9	26,5 ± 1,3	44,1 ± 1,8	116 ± 5,1	167 ± 5,5
P _{0,3} KN	14,9 ± 0,9	18,1 ± 1,1	38,8 ± 1,8	52,4 ± 2,4	117 ± 3,6	168 ± 7,1
P _{0,4} KN	14,5 ± 0,8	24,1 ± 1,2	56,6 ± 2,4	92,4 ± 5,1	135 ± 5,8	186 ± 6,1
K _{0,2} NP	12,0 ± 0,6	18,9 ± 1,1	25,8 ± 1,1	36,0 ± 1,8	103 ± 4,1	150 ± 7,7
K _{0,3} NP	12,5 ± 0,8	16,8 ± 1,1	22,1 ± 1,7	39,9 ± 1,3	109 ± 4,7	151 ± 4,9
K _{0,4} NP	13,3 ± 0,7	18,3 ± 1,7	23,0 ± 1,1	49,8 ± 2,4	118 ± 6,1	172 ± 6,4

Формы Mn, связанные с органическим веществом почвы, при увеличении концентрации элементов минерального питания накапливались неравномерно (табл. 11).

Таблица 11

Влияние доз марганца и элементов минерального питания на содержание форм соединений марганца, связанных с органическим веществом, в темно-каштановой среднесуглинистой почве (средние и стандартные отклонения)

Дозы NPK, г/кг	Фон	Доза Mn, мг/кг				
		100	200	300	400	800
Фон	4,5 ± 0,3	4,75 ± 0,3	5,0 ± 0,6	5,5 ± 0,5	6,9 ± 0,5	9,4 ± 0,8
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK-фон)	4,25 ± 0,3	4,5 ± 0,4	4,5 ± 0,3	4,75 ± 0,3	5,2 ± 0,6	7,7 ± 0,7
N _{0,3} PK	5,0 ± 0,4	5,25 ± 0,4	5,5 ± 0,6	5,75 ± 0,3	7,3 ± 0,7	10,2 ± 1,2
N _{0,45} PK	4,75 ± 0,3	5,0 ± 0,3	5,25 ± 0,5	5,5 ± 0,6	7,1 ± 0,6	10,0 ± 1,7
N _{0,6} PK	4,25 ± 0,5	4,75 ± 0,2	5,0 ± 0,6	5,25 ± 0,4	6,9 ± 0,7	9,5 ± 1,1
P _{0,2} KN	4,25 ± 0,2	4,25 ± 0,2	4,5 ± 0,3	4,75 ± 0,3	6,1 ± 0,7	10,3 ± 1,4
P _{0,3} KN	3,75 ± 0,2	4,25 ± 0,2	4,5 ± 0,3	4,75 ± 0,3	5,7 ± 0,4	7,8 ± 0,6
P _{0,4} KN	3,25 ± 0,3	4,0 ± 0,5	4,5 ± 0,2	4,75 ± 0,3	6,0 ± 0,5	8,9 ± 0,9
K _{0,2} NP	4,0 ± 0,2	4,25 ± 0,3	4,75 ± 0,3	5,25 ± 0,4	7,2 ± 0,7	10,3 ± 1,2
K _{0,3} NP	4,5 ± 0,3	4,75 ± 0,3	5,25 ± 0,4	5,75 ± 0,6	8,1 ± 0,7	12,1 ± 1,0
K _{0,4} NP	5,25 ± 0,4	5,75 ± 0,6	6,0 ± 0,7	6,25 ± 0,5	8,5 ± 0,6	12,3 ± 0,9

Применение возрастающих доз азотных удобрений на фоне постоянной концентрации Mn не оказывало существенного влияния на накопление форм данного МЭ, связанных с органическим веществом. Однако при увеличении концентрации вносимого Mn на фоне увеличивающейся концентрации N, данная форма Mn увеличивалась. Применение возрастающих доз фосфорных удобрений на фоне постоянной концентрации Mn, наоборот, значительно снижало накопление форм Mn, связанных с органическим веществом (в 0,7–0,9 раза). При увеличении концентрации вносимого Mn на фоне увеличивающейся концентрации P данная форма Mn также уменьшалась. Применение возрастающих доз калийных удобрений на фоне постоянной концентрации Mn, напротив, оказывало существенное влияние на накопление форм, связанных с органическим веществом. Так, увеличение данной формы при дозе вносимого Mn 100 мг/кг происходило в 1,21 раза, а при дозе Mn 800 мг/кг – в 1,31 раза. Аналогичная закономерность наблюдалась и при одновременном увеличении как дозы вносимого Mn, так и дозы вносимого калийного удобрения (от 2,58 раза при дозе K_{0,2} до 2,69 раза при дозе K_{0,3}). Таким образом, увеличивающиеся концен-

трации N и K на фоне возрастающих концентраций Mn приводили к возрастанию форм Mn, связанных с органическим веществом почвы, а увеличивающиеся концентрации P на фоне возрастающих концентраций Mn – к уменьшению содержания данных форм.

Неодинаково влияли элементы минерального питания на **формы соединений Mn, связанные с оксидами и гидроксидами железа**, извлекаемые различными экстрагентами: 0,2 М раствором $(NH_4)_2C_2O_4$ (рН 6,3) и реактивом Тамма (щавелевокислый буфер с рН 3,2–3,3) (табл. 12).

Таблица 12

Влияние доз марганца и элементов минерального питания на содержание форм марганца, связанных с оксидами и гидроксидами железа (извлекаемых различными экстрагентами) в темно-каштановой среднесуглинистой почве (средние и стандартные отклонения)

Дозы NPK, г/ кг	Фон	Дозы Mn, мг/кг				
		100	200	300	400	800
<i>Экстрагент 1 – 0,2 М раствор $(NH_4)_2C_2O_4$</i>						
Фон	6,63 ± 0,4	10,1 ± 0,7	15,5 ± 0,7	19,0 ± 0,9	50,8 ± 2,4	103 ± 5,6
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK-фон)	9,13 ± 0,6	16,3 ± 0,9	21,4 ± 1,7	37,4 ± 1,7	61,3 ± 3,4	113 ± 5,3
N _{0,3} PK	10,6 ± 0,8	15,0 ± 0,7	29,6 ± 1,1	41,6 ± 2,3	66,5 ± 3,5	156 ± 7,3
N _{0,45} PK	11,2 ± 0,8	16,7 ± 0,7	35,4 ± 1,8	42,2 ± 2,4	68,2 ± 3,3	158 ± 7,5
N _{0,6} PK	12,0 ± 0,7	20,8 ± 1,4	38,8 ± 1,3	47,0 ± 2,1	75,0 ± 4,3	160 ± 7,9
P _{0,2} KN	10,9 ± 0,6	14,5 ± 0,9	22,6 ± 1,0	39,4 ± 1,8	64,5 ± 3,4	149 ± 7,7
P _{0,3} KN	10,8 ± 0,7	15,1 ± 0,7	30,1 ± 1,4	47,4 ± 2,6	69,4 ± 3,8	151 ± 7,5
P _{0,4} KN	9,5 ± 0,5	17,5 ± 0,8	45,1 ± 1,9	76,0 ± 4,2	78,7 ± 3,7	161 ± 7,5
K _{0,2} NP	10,6 ± 0,9	17,9 ± 0,9	18,8 ± 1,5	35,4 ± 1,8	61,0 ± 3,4	137 ± 6,8
K _{0,3} NP	10,7 ± 0,7	17,9 ± 0,6	19,9 ± 1,7	38,7 ± 1,7	62,5 ± 3,2	141 ± 7,8
K _{0,4} NP	10,9 ± 0,9	16,3 ± 0,8	24,1 ± 1,4	40,0 ± 1,3	64,0 ± 3,2	155 ± 7,1
<i>Экстрагент 2 – раствор Тамма, рН 3,2–3,3</i>						
Фон	144 ± 7,3	204 ± 9,1	237 ± 10,4	284 ± 12,9	299 ± 14,1	315 ± 12,2
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK-фон)	150 ± 7,5	216 ± 9,7	246 ± 10,8	299 ± 11,1	316 ± 12,6	324 ± 12,1
N _{0,3} PK	143 ± 7,3	205 ± 9,1	245 ± 10,1	279 ± 10,3	289 ± 11,1	298 ± 12,1
N _{0,45} PK	129 ± 6,7	202 ± 9,4	237 ± 9,4	268 ± 9,8	281 ± 11,3	291 ± 11,9
N _{0,6} PK	113 ± 5,1	190 ± 9,1	229 ± 9,3	264 ± 9,3	275 ± 10,8	284 ± 11,1
P _{0,2} KN	148 ± 7,9	204 ± 9,1	249 ± 10,7	281 ± 10,1	297 ± 11,1	317 ± 12,6
P _{0,3} KN	145 ± 7,7	199 ± 9,4	238 ± 10,1	277 ± 9,3	302 ± 12,1	318 ± 12,8
P _{0,4} KN	140 ± 6,8	198 ± 9,7	227 ± 9,4	271 ± 9,8	295 ± 11,6	320 ± 12,1
K _{0,2} NP	136 ± 6,6	181 ± 9,7	235 ± 10,4	251 ± 9,2	275 ± 10,3	285 ± 9,1
K _{0,3} NP	140 ± 4,5	188 ± 9,1	239 ± 10,8	253 ± 9,7	270 ± 9,8	279 ± 10,1
K _{0,4} NP	135 ± 7,7	186 ± 9,7	228 ± 10,3	251 ± 9,6	266 ± 6,1	273 ± 6,3

Данные растворы отличаются очень широким разрывом значений рН, и поэтому извлекались резко отличающиеся концентрации Мп во всех случаях. Так, применение возрастающих доз азотных, калийных и фосфорных удобрений на фоне постоянных концентраций Мп приводило к увеличению форм данного МЭ, связанных с оксидами и гидроксидами, извлекаемых 0,2 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (рН 6,3). Во всех случаях отмечалось интенсивное накопление данной формы. При применении в качестве экстрагента реактива Тамма данной формы Мп извлекалось меньше, особенно в случаях с применением азотных и калийных удобрений. При анализе данных комплексного применения возрастающих концентраций макроэлементов (N, P, K) на фоне возрастающих концентраций Мп прослеживалась специфическая зависимость: при увеличении нагрузки N происходило динамичное снижение форм, извлекаемых экстрагентом с рН 6,3 (от в 14,7 раза при $N_{0,3}$ до в 13,4 раза при $N_{0,6}$), но при этом же наблюдалось динамичное увеличение этих же форм, извлекаемых реактивом Тамма (от в 2,08 раза при $N_{0,3}$ до в 2,53 раза при $N_{0,6}$). При увеличении нагрузки K происходило динамичное накопление форм извлекаемых экстрагентом с рН 6,3 (от в 12,9 раза при $K_{0,2}$ до в 14,2 раза при $K_{0,4}$), но при этом отмечалось уменьшение этих же форм, извлекаемых реактивом Тамма (от в 2,1 раза при $K_{0,2}$ до в 2,03 раза при $K_{0,4}$).

Содержание **кислоторастворимых форм Мп**, извлекаемых из почвы 1н. раствором соляной кислоты, с увеличением концентрации вносимого N увеличивалось в среднем 1,2–1,4 раза (табл. 13). Однако при увеличении рН почвенного раствора (уменьшении кислотности почвы) содержание данной формы Мп уменьшалось. Это особенно хорошо прослеживалось в опытах с увеличением нагрузки за счет параллельно вносимых разнообразных концентраций Мп. Так, при одновременном внесении Мп в дозе 100 мг/кг на фоне различных концентраций N (от 0,15 до 0,6 г/кг) концентрация формы Мп, извлекаемой 1н. раствором соляной кислоты, увеличивалась в 1,42 раза (при этом рН почвенного раствора изменялся от 7,11 до 6,57). А при одновременном внесении Мп в дозе 800 мг/кг на фоне таких же различных концентраций N концентрация данной формы Мп увеличивалась все-

го в 1,19 раза (при этом рН почвенного раствора изменялся от 6,49 до 5,85).

В случае применения фосфорных и калийных удобрений накопление кислоторастворимых форм носило иной характер. Так, увеличивающиеся концентрации как фосфора, так и калия, на фоне постоянной дозы Мп во всех вариантах опытов не оказывали влияние на содержание кислоторастворимых форм марганца, извлекаемых 1 н. раствором НСl. И лишь на фоновых образцах почвы в случае применения фосфорных и калийных удобрений в постоянно возрастающих дозах содержание кислоторастворимых форм марганца уменьшалось.

Таблица 13

Влияние доз марганца и элементов минерального питания на содержание кислоторастворимых форм Мп (экстрагент – 1 н. р-р НСl) в темно-каштановой среднесуглинистой почве (средние и стандартные отклонения)

Дозы NPK, г/кг	Фон	Дозы Мп, мг/кг				
		100	200	300	400	800
Фон	69,0 ± 3,3	79,5 ± 5,4	104 ± 5,3	115 ± 4,7	137 ± 7,1	175 ± 8,7
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK-фон)	68,5 ± 3,7	98,3 ± 4,4	113 ± 4,7	117 ± 5,4	142 ± 7,2	182 ± 8,4
N _{0,3} PK	80,3 ± 2,2	101 ± 3,7	115 ± 4,4	120 ± 4,3	145 ± 4,4	191 ± 9,3
N _{0,45} PK	84,4 ± 3,4	105 ± 4,1	119 ± 4,7	122 ± 3,7	150 ± 6,2	198 ± 9,4
N _{0,6} PK	90,3 ± 4,7	113 ± 4,7	118 ± 5,2	122 ± 4,7	151 ± 6,2	209 ± 9,1
P _{0,2} KN	63,8 ± 2,4	91,4 ± 3,8	115 ± 3,7	119 ± 5,1	142 ± 7,3	183 ± 8,2
P _{0,3} KN	66,6 ± 2,7	84,9 ± 4,2	113 ± 4,8	117 ± 5,5	143 ± 7,7	185 ± 8,7
P _{0,4} KN	56,8 ± 2,4	92,1 ± 4,1	111 ± 5,1	121 ± 4,4	145 ± 6,8	185 ± 8,2
K _{0,2} NP	80,4 ± 4,5	99,8 ± 3,9	118 ± 3,6	119 ± 4,7	147 ± 6,1	185 ± 8,3
K _{0,3} NP	76,1 ± 2,3	103 ± 3,7	111 ± 4,3	121 ± 5,2	148 ± 5,3	185 ± 8,1
K _{0,4} NP	70,0 ± 4,6	95,9 ± 4,2	111 ± 3,8	119 ± 5,5	145 ± 6,2	172 ± 8,4

Таким образом, в условиях вегетационного опыта было установлено, что внесение различных доз ЭМП оказывает неодинаковое влияние на содержание форм соединений Мп в почве. В условиях постоянного обогащения почвы Мп при одновременном увеличении азотного питания содержание обменных форм данного МЭ увеличивалось. Легковосстанавливаемые формы Мп при увеличении дозы любого элемента–биофила, вносимого в почву, имели тенденцию к постоянному снижению. Сульфитнорастворимые формы Мп при увеличении дозы любого элемента–био-

фила, вносимого в почву, имели тенденцию к накоплению. Возрастанию данных форм Mn особенно способствовали повышенные концентрации P. Формы марганца, связанные с органическим веществом почвы, при увеличении концентрации ЭМП накапливались неравномерно. При этом повышенные концентрации N и K на фоне возрастающих концентраций Mn приводили к росту содержания форм Mn, связанных с органическим веществом почвы. Возрастающие дозы азотных, калийных и фосфорных удобрений на фоне постоянных концентраций Mn приводили к интенсивному накоплению форм данного МЭ, связанных с оксидами и гидроксидами и извлекаемых 0,2 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (рН 6,3). Содержание кислоторастворимых форм Mn, извлекаемых из почвы 1 н. раствором НС,1 с увеличением концентрации вносимого N возрастало.

3.3. Формы соединений марганца в темно-каштановой среднесуглинистой почве в условиях би- и полиэлементного загрязнения марганцем и тяжелыми металлами

Подвижность и биодоступность химических элементов (МЭ, ТМ), в том числе и марганца, является ключевым фактором, определяющим качество и безопасность растений [64, 70].

Почвы обладают способностью селективно (избирательно) поглощать катионы одного рода в ущерб катионам другого рода. Селективность зависит как от свойств катионов, так и от химических особенностей компонентов ППК: структуры минерального состава, степени его нарушенности и т. д.

ППК – это совокупность минеральных, органических и органоминеральных компонентов твердой части почвы, обладающих ионообменной способностью. Поступающие в почву катионы вступают в ионообменные процессы с активными центрами ионного обмена ППК. Центры ионного обмена локализуются на поверхности минеральных частиц как компенсаторы отрицательного заряда, возникающего за счет несовершенства структурной решетки минералов, разорванных связей на сколах кристаллов,

изоморфных замещений или адсорбции некоторых анионов на поверхности твердых частиц. Но не все твердые фазы почвы способны проявлять катионообменную способность. Практически не обладают обменной способностью такие минералы, как кварц; очень слабо проявляется это свойство во фракциях механических элементов крупнее 0,002–0,005 мм [31, 74, 108].

Центры ионного обмена органического вещества компенсируют отрицательные заряды органической части ППК, которые обусловлены присутствием в их составе ионогенных функциональных групп, в том числе карбоксильных и фенольных. Селективность поглощения катионов активными центрами органического вещества почвы обусловлена прочностью их связи с функциональными группами и зависит от расположения последних в молекуле [32].

Как показали лабораторные вегетационные опыты, в условиях загрязнения темно-каштановой среднесуглинистой почвы солями Mn и ТМ, как в би- так и полиэлементном вариантах (комплексно), наблюдались два вида конкурентных взаимоотношений ионов: 1) между различными химическими элементами, стремящимися взаимодействовать с одними и теми же реакционными центрами почвенных компонентов; 2) между различными типами реакционных центров, стремящихся взаимодействовать с одними и теми же ионами. Накладываясь друг на друга, эти типы отношений в целом создают сложную картину поведения ионов Mn в почве. Одновременное присутствие в почве ионов нескольких химических элементов вследствие конкурентных взаимоотношений между ними приводит к перераспределению их между различными почвенными реакционными центрами. В результате такого перераспределения почвенная система приобретает такое состояние, при котором ионы каждого элемента оказываются связанными с теми почвенными реакционными центрами, к которым они имеют наибольшее сродство.

3.3.1. Конкурентные взаимоотношения ионов марганца и тяжелых металлов с органическим веществом темно-каштановой среднесуглинистой почвы

Судьба химических элементов в почве (их перемещение, осаждение, поглощение корнями растений и т. п.) часто зависит от того, насколько стабильны соединения, которые элементы образуют с органическим веществом. Данные многих ученых свидетельствуют, что наряду с растворимыми комплексами при взаимодействии гумусовых веществ с МЭ и ТМ в определенном диапазоне рН и соотношений между органическим веществом и элементом, образуются труднорастворимые или нерастворимые осадки, что может повлиять на доступность элементов для растений [5, 22, 47, 84, 109, 110, 132, 182].

Таблица 14

Влияние доз тяжелых металлов на фоне различных концентраций марганца на содержание форм его соединений, связанных с органическим веществом, в темно-каштановой среднесуглинистой почве

ТМ, доза		Фон	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Фон		3,98	5,73	8,5	17,3
Cu	1 ПДК	19,5	20,9	20,7	25,0
	3 ПДК	14,3	16,8	15,6	18,5
	5 ПДК	6,48	10,6	7,93	8,65
Zn	1 ПДК	3,93	5,63	6,55	14,7
	3 ПДК	4,53	6,67	7,69	16,6
	5 ПДК	5,43	8,23	9,4	19,5
Cr	1 ПДК	33,2	22,7	26,4	30,1
	3 ПДК	32,7	23,4	29,5	33,1
	5 ПДК	31,9	24,5	34,1	37,4
Pb	1 ПДК	2,36	3,45	6,83	8,23
	3 ПДК	4,93	5,94	8,14	10,1
	5 ПДК	8,78	9,18	10,1	12,6
Cd	1 ПДК	11,3	16,4	27,7	31,8
	3 ПДК	14,8	18,4	28,3	37,6
	5 ПДК	17,6	21,3	29,2	46,3
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr	1 ПДК	5,63	7,95	9,63	11,9
	3 ПДК	6,68	8,2	11,4	13,4
	5 ПДК	7,4	11,1	11,4	15,1

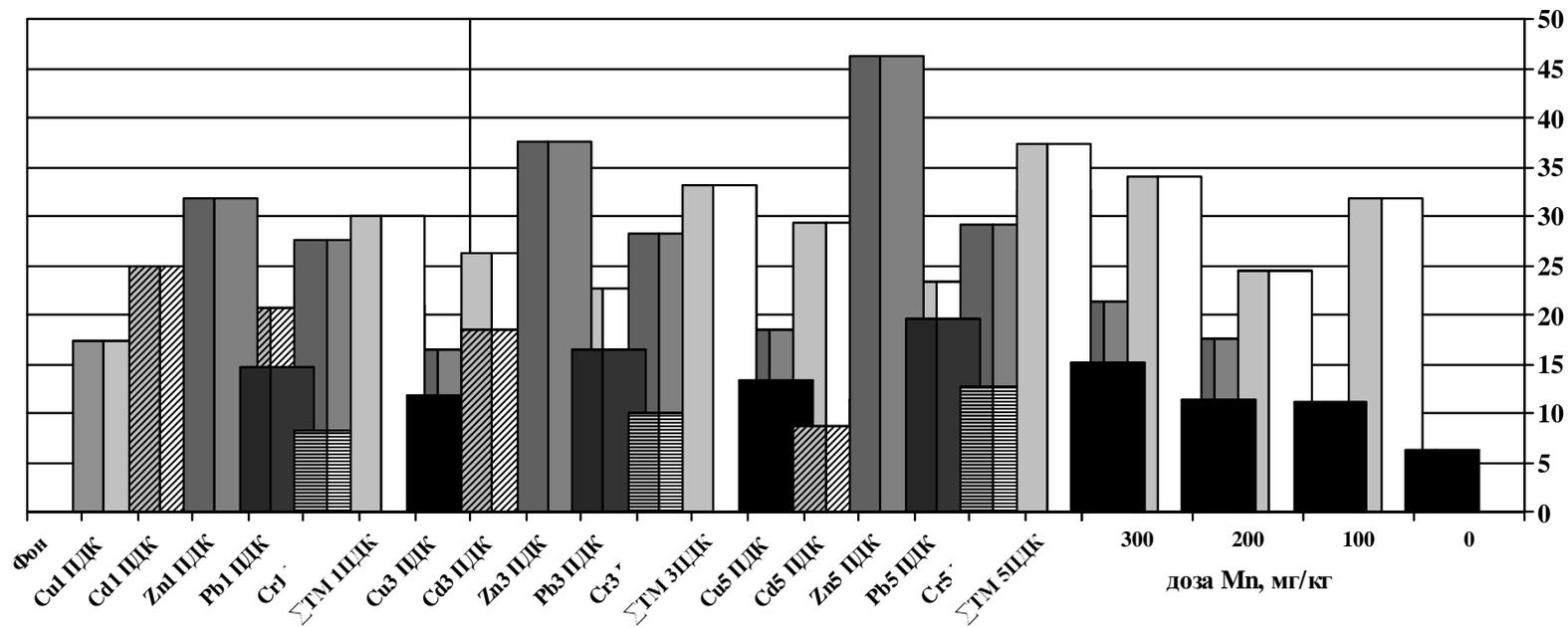


Рис. 7. Содержание форм Mn, связанных с органическим веществом, при загрязнении почвы солями ТМ: (по оси ОХ – доза Mn, мг/кг в почве; по оси ОУ – концентрация Mn, мг/кг)

Формы Mn, связанные с органическим веществом почвы, в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения темно-каштановой среднесуглинистой почвы ТМ, накапливались неравномерно (табл. 14, рис. 7).

Наибольшее сродство с реакционными центрами органического вещества почвы в условиях моноэлементного загрязнения почвы ТМ, а следовательно, и наибольшая конкуренция в сравнении с Mn, наблюдалось к ионам Pb и Zn. Как показали результаты вегетационного опыта, при загрязнении почвы солями Pb (в условиях моноэлементного загрязнения в количестве 1 ПДК) количество связанного с органическим веществом Mn уменьшалось на 40,7% в сравнении с фоном. Однако при увеличении «свинцовой» нагрузки на почву путем внесения концентраций Pb в количестве 3 и 5 ПДК происходило перераспределение данной пары Pb–Mn между различными почвенными реакционными центрами, и доля связанного с органическим веществом Mn в сравнении с фоном увеличивалась в 1,24–2,2 раза соответственно.

Наименьшим сродством с реакционными центрами органического вещества почвы обладали ионы Cr. Уже в условиях моноэлементного загрязнения исследуемой почвы в количестве 1 ПДК Cr количество связанного с органическим веществом Mn в сравнении с фоном увеличивалось в 8,34 раза. При дальнейшем увеличении «хромовой» нагрузки (3 и 5 ПДК) количество связанного с органическим веществом Mn в сравнении с фоном увеличивалось в 8,22 и 8,02 раза соответственно. В условиях моноэлементного загрязнения почвы солями Cd и Cu в условиях 1 ПДК Cd и Cu количество связанного с органическим веществом Mn в сравнении с фоном также увеличивалось соответственно в 2,84 и 4,9 раза. Однако при увеличении нагрузки на почву солей Cu в количестве 3 и 5 ПДК Cu происходило перераспределение Cu и Mn между различными почвенными реакционными центрами. При этом доля связанного с органическим веществом Mn в сравнении с фоном заметно уменьшалась: в 3,59 раза при внесении 3 ПДК Cu и в 1,63 раза соответственно 5 ПДК Cu.

В условиях биэлементного загрязнения почвы в условиях ТМ–Mn вышеперечисленные закономерности конкурентного взаимоотношения с реакционными центрами органического вещества почвы между Mn и ТМ сохранялись: наибольшее сродство с

реакционными центрами органического вещества почвы наблюдалось к ионам Pb и Zn, а при увеличении нагрузки на почву солей Cu – и к ионам Cu.

Как показали результаты вегетационного опыта, при внесении в почву Pb в количестве 1 ПДК при одновременном внесении Mn в дозе 100 мг/кг количество связанного с органическим веществом Mn уменьшилось на 39,8% в сравнении с фоном по Mn в данной дозе. При внесении в почву Pb в количестве 1 ПДК при одновременном внесении Mn в дозе 200 мг/кг и 300 мг/кг количества связанного с органическим веществом Mn в сравнении с фоном (по данным концентрациям Mn) также уменьшились: в 1,24 и в 2,1 раза соответственно.

Однако при увеличении «свинцовой» нагрузки на почву путем внесения соли Pb в количестве 3 и 5 ПДК при одновременном внесении Mn в дозах 100 и 200 мг/кг происходило перераспределение данной пары Pb–Mn между различными почвенными реакционными центрами, и доля связанного с органическим веществом Mn в сравнении с фоном увеличивалась. Но при дальнейшем увеличении внесения в почву Mn (300 мг/кг) вновь отмечался эффект перераспределения данной пары Pb–Mn между различными почвенными реакционными центрами, и доля связанного с органическим веществом Mn в сравнении с фоном вновь уменьшалась.

В условиях биэлементного загрязнения в паре Mn–Zn также отмечались аналогичные закономерности. При внесении в почву Zn в дозе 1 ПДК при одновременном внесении Mn в дозах 100, 200 и 300 мг/кг количество связанного с органическим веществом Mn уменьшалось соответственно на 2,11; 22,9 и 15,0% в сравнении с фоном по Mn в соответствующей дозе. Однако при увеличении дозы внесения в почву Zn до 5 ПДК при одновременном внесении Mn в дозах 100, 200 и 300 мг/кг наблюдался эффект перераспределения данной пары Zn–Mn между различными почвенными реакционными центрами и доля связанного с органическим веществом Mn в сравнении с фоном увеличивалась соответственно на 43,3; 10,6 и 12,7%.

Интересная закономерность отмечалась в паре элементов Mn–Cu. При увеличении дозы внесения Cu в почву от 1 до 5 ПДК

в условиях биэлементного загрязнения почвы количество связанного с органическим веществом Mn уменьшалось. При этом, в условиях обогащения почвы Cu в дозах от 1 до 5 ПДК на фоне внесения в почву Mn в дозе 100 мг/кг содержание связанного с органическим веществом Mn уменьшалось в 1,97 раза. А в аналогичных условиях обогащения почвы Cu на фоне внесения в почву Mn в дозах 200 и 300 мг/кг содержание данной формы Mn уменьшалось в 2,61 и 2,89 раза соответственно.

Наименьшим сродством с реакционными центрами органического вещества почвы в условиях биэлементного загрязнения (Mn–ТМ) обладали ионы Cr и Cd.

При увеличении дозы внесения в почву Cr и Cd от 1 до 5 ПДК в условиях биэлементного загрязнения почвы количество связанного с органическим веществом Mn увеличивалось. При этом, в условиях обогащения почвы Cd в дозах от 1 до 5 ПДК на фоне внесения в почву Mn в дозе 100 мг/кг содержание связанного с органическим веществом Mn увеличилось на 29,9%. В аналогичных условиях обогащения почвы Cd на фоне внесения в почву Mn в дозах 200 и 300 мг/кг содержание данной формы Mn увеличилось на 28,5 и 45,6% соответственно. А содержание связанного с органическим веществом Mn при совместном внесении пары Mn – Cd (100, 200, 300 мг Mn/кг – 1 ПДК Cd) увеличивалось в сравнении с фоновыми образцами почвы в 2,86; 3,26 и 1,84 раза соответственно. Увеличение на почву нагрузки Cd до 5 ПДК при тех же дозах Mn приводило к увеличению связанного с органическим веществом МЭ в 3,72; 3,44 и 2,68 раза в сравнении с фоновыми образцами почвы по соответствующему варианту дозы Mn.

Аналогичные закономерности отмечались и при увеличении доз внесения в почву Cr. Внесение в почву Cr в возрастающих дозах (от 1 до 5 ПДК) на фоне внесения в почву Mn в дозе 100 мг/кг содержание связанного с органическим веществом Mn увеличилось на 7,93%. В аналогичных условиях обогащения почвы Cr на фоне внесения в почву Mn в дозах 200 и 300 мг/кг содержание данной формы Mn увеличилось на 29,2 и 9,68% соответственно. Содержание связанного с органическим веществом Mn при совместном внесении пары Mn–Cr (100, 200, 300 мг Mn/кг – 1 ПДК) увеличивалось в сравнении с фоновыми образца-

ми почвы в 3,96; 3,11 и 1,74 раза соответственно, а увеличение на почву нагрузки Cr до 5 ПДК при тех же дозах Mn приводило к увеличению связанного с органическим веществом МЭ в 4,28; 4,01 и 2,16 раза в сравнении с фоновыми образцами почвы по соответствующему варианту дозы Mn.

В условиях полиэлементного загрязнения почвы Mn и ТМ количество связанного с органическим веществом Mn увеличивалось. Увеличение содержания связанного с органическим веществом Mn отмечалось как в контрольных образцах почвы (без дополнительного обогащения почвы Mn), так и в образцах почвы, обогащенных смесью исследуемой группы ТМ и Mn одновременно. Так, внесение в почву смеси ТМ в дозах от 1 до 5 ПДК приводило к увеличению содержания связанного с органическим веществом Mn на фоновых образцах почвы на 31,4%, что в 1,86 раза больше, чем в почве не обогащенной ТМ и Mn. Внесение в почву смеси ТМ в возрастающих дозах (от 1 до 5 ПДК каждого элемента) на фоне увеличивающихся доз Mn также приводило к увеличению содержания связанного с органическим веществом Mn. В данных условиях содержание связанного с органическим веществом Mn на фоне увеличивающихся доз Mn 100, 200 и 300 мг/кг увеличивалось на 39,6; 18,4 и 26,9%.

Закономерности сродства исследуемой группы ТМ и Mn с реакционными центрами органического вещества темно-каштановой почвы в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения можно выразить в виде соответствующих лиотропных рядов:

Доза Mn, мг/кг	Доза ТМ		
	1 ПДК	3 ПДК	5 ПДК
0	Pb>Zn≥Mn>Cd>Cu>Cr	Mn>Zn>Pb>Cu≥Cd>Cr	Mn>Zn>Cu>Pb>Cd>Cr
100	Pb>Zn>Mn>Cd>Cu>Cr	Mn≥Pb>Zn>Cu>Cd>Cr	Mn>Zn>Pb>Cu>Cd>Cr
200	Zn>Pb>Mn>Cu>Cr≥Cd	Zn>Pb≥Mn>Cu>Cd>Cr	Cu>Mn>Zn>Pb>Cr>Cd
300	Pb>Zn>Mn>Cu>Cr>Cd	Pb>Zn>Mn>Cu>Cr>Cd	Cu>Pb>Mn>Zn>Cr>Cd

Таким образом, органическое вещество почвы имело различный отклик на связывание ионов Mn при обогащении почвы химическими элементами группы ТМ в различных условиях. Наибольшую стабильность в связывании ионов ТМ органическое вещество почвы проявляло в отношении Cd и Cr. Эти элементы про-

являли наименьшее сродство с реакционными центрами органического вещества. Высокой лабильностью обладали ионы Cu, Zn и Pb. Если в условиях моноэлементного загрязнения почвы наибольшим сродством с реакционными центрами органического вещества обладали ионы Pb, то при биэлементном загрязнении (Mn – TМ), особенно в условиях усиленного обогащения почвы Cu, на первое место выходили ионы Cu. Это обусловлено высокой комплексообразующей способностью меди, особенно при $pH < 5,5$, позволяющей элементу легко и прочно присоединяться к гуминовым кислотам и образовывать хелатные соединения. Это же подтверждается исследованиями М.Д. Степановой [146]. Органическое вещество почв, имеющих значения $pH 7,0$ и близкие к ним, не образует устойчивых осажденных гелей с ионами Cu. Прочной фиксации Cu способствуют слабокислые и кислые условия. И напротив, устойчивость осажденных гелей Zn возрастает с повышением pH . При этом наибольшее количество Zn связано с ФК (до 99%). Однако, по утверждениям М.Д. Степановой, такой эффект закрепления Zn может наблюдаться еще и при соблюдении условия малой концентрации элемента и высокого содержания органического вещества в почве [146].

Кроме того, исследованиями Д.В. Ладонина [84] установлено, что медь в отличие от цинка может образовывать с органическим веществом почвы большое количество соединений различных типов. Также исследованиями М.Д. Степановой [146] было установлено, что в условиях сильнокислой и слабокислой ($pH 5$) реакции среды Mn не образует нерастворимых органо-металлических соединений, т. е. не вступает во взаимодействие с органическим веществом почв. Наибольшее количество связанного с органическим веществом Mn отмечается при $pH 7,0$; при этом большее количество Mn связывается с фульвокислотами.

Исследователь Г.В. Мотузова [104] отмечает, что в гуматах и фульватах ионная связь органических веществ с металлами в условиях кислой и нейтральной реакции устанавливается с участием протонов карбоксильных групп, при щелочной реакции – с участием фенольных и спиртовых групп. Часть металлов, связываясь донорно-акцепторной связью с аминами, с карбонильными и другими группами состава внутренней сферы молекул гумусо-

вых веществ, образуют анионные комплексы, неспособные к обмену. Металлы же, участвующие во взаимодействии с функциональными группами внешней сферы поглощающего комплекса гумусовых веществ (гидроксильной, карбоксильной и сульфогруппой), образуют комплексы, способные к ионному обмену. Мерой прочности связи металлов с органическими веществами почвы являются константы устойчивости комплексов. Отмечено, что металлы образуют следующий убывающий ряд по величинам констант устойчивости комплексов: Cu, Pb, Zn, Mn. Однако, как свидетельствуют результаты наших исследований, эта связь также зависит и от концентрации элемента в почве, и от рН почвенного раствора, а следовательно, и от окислительно-восстановительной обстановки в почве.

При понижении рН почвенного раствора увеличивается содержание фульвокислот и агрегация гуминовых кислот. При этом происходит уменьшение водорастворимых органических веществ.

3.3.2. Конкурентные взаимоотношения ионов марганца и тяжелых металлов с ионообменными центрами темно-каштановой среднесуглинистой почвы

При поглощении ионов металлов происходит цепь взаимосвязанных реакций, отражающихся на буферных свойствах почвенной системы. Поглощение ионов металлов некарбонатными почвами, к которой также относится и объект исследования, сопровождается, как правило, подкислением раствора, что свидетельствует об ионообменном их поглощении.

Обменные формы Mn, извлекаемые ацетатно-аммонийным буфером с рН 4,8, в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения накапливались неравномерно (табл. 15, рис. 8).

В условиях моноэлементного загрязнения почвы исследуемой группой ТМ отмечались конкурентные отношения с реакционными центрами ионного обмена почвы между ионами данных ТМ и ионами Mn. Как показали результаты вегетационного опыта, из исследуемых ионов ТМ активными центрами ионного обмена больше всего поглощались ионы Cd. При загрязнении почвы солями Cd (в

условиях моноэлементного загрязнения в количестве 1 ПДК) количество обменных форм Mn уменьшалось в 2,57 раза в сравнении с фоном. Также уменьшалось количество обменных форм Mn и при загрязнении почвы солями Pb, Zn, Cu, Cr (в условиях моноэлементного загрязнения в количестве 1 ПДК): в 2,4; 2,3; 2,08 и 2,0 раза соответственно. Наименьшим сродством с реакционными центрами ионного обмена в почве в условиях моноэлементного загрязнения из исследуемых ионов обладали ионы Cr.

Таблица 15

Влияние доз тяжелых металлов на фоне различных концентраций марганца на содержание обменных форм его соединений в темно-каштановой среднесуглинистой почве

ТМ, доза		Фон	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Фон		5,08	6,25	11,6	24,8
Cu	1 ПДК	2,12	7,75	13,7	18,0
	3 ПДК	2,76	8,77	14,5	27,2
	5 ПДК	3,72	10,3	15,6	32,8
Zn	1 ПДК	2,2	11,0	14,3	20,1
	3 ПДК	2,33	12,3	16,6	22,1
	5 ПДК	2,81	13,1	17,3	24,5
Cr	1 ПДК	2,53	5,1	10,5	15,4
	3 ПДК	3,84	7,46	15,6	19,6
	5 ПДК	5,8	11,0	22,7	25,8
Pb	1 ПДК	2,44	4,55	6,15	12,7
	3 ПДК	2,67	4,95	6,33	12,9
	5 ПДК	3,0	5,56	6,9	13,2
Cd	1 ПДК	1,98	3,64	7,9	13,0
	3 ПДК	2,22	3,82	7,98	13,9
	5 ПДК	2,57	4,08	8,1	14,9
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr	1 ПДК	4,73	6,79	10,9	19,3
	3 ПДК	8,63	13,7	21,8	27,0
	5 ПДК	11,6	19,3	27,0	29,9

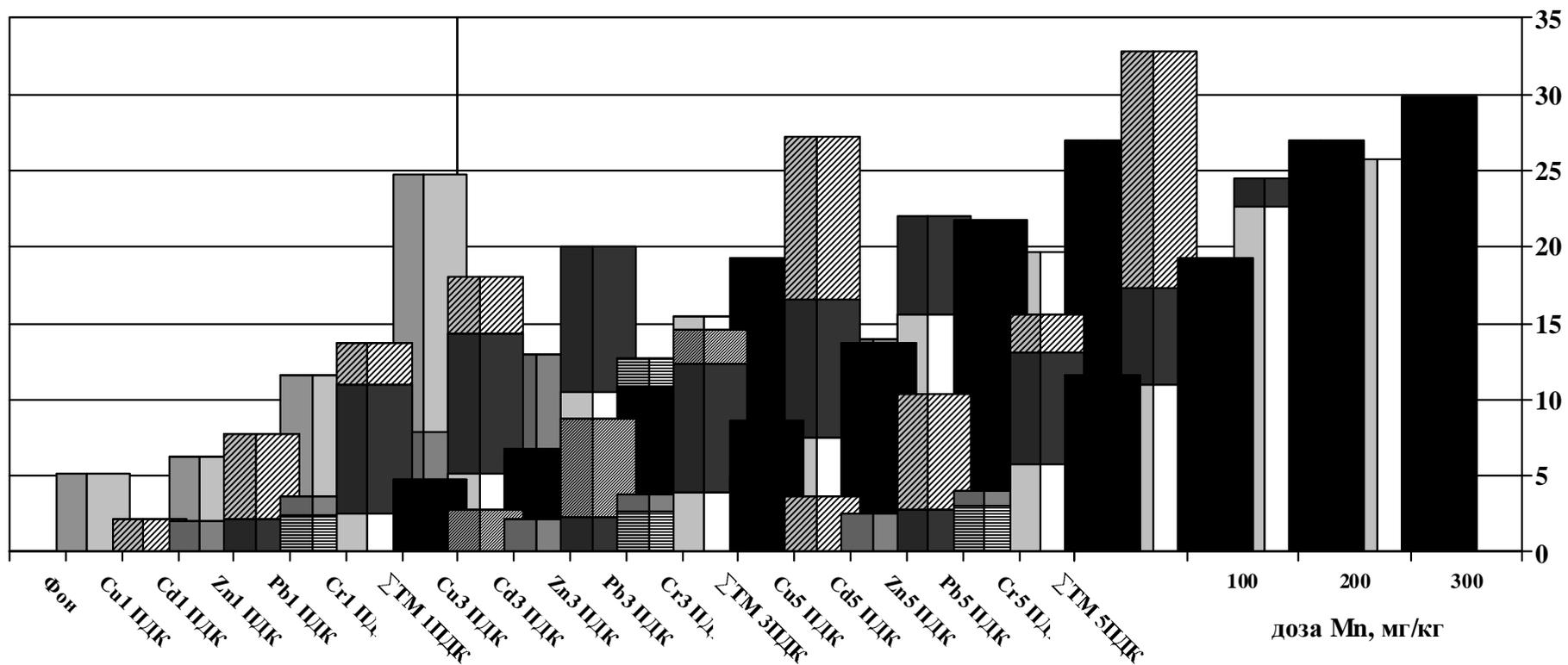


Рис. 8. Содержание обменных форм Mn при загрязнении почвы солями ТМ:
 (по оси OX – доза Mn, мг/кг в почве; по оси OY – концентрация Mn, мг/кг)

Однако при увеличении нагрузки на почву путем внесения концентраций ионов ТМ в количестве 3 и 5 ПДК происходило перераспределение исследуемых ТМ между различными почвенными реакционными центрами и конкурирующие взаимодействия данных ионов ТМ в отношении центров ионного обмена приобретали иную форму. Но доля Mn, связанного с обменными центрами почвы, в сравнении с фоном оставалась пониженной, т. е. меньше в 1,98–1,37 раза. И лишь при увеличении нагрузки на почву ионов Cr в количестве 5 ПДК концентрация ионообменных форм Mn в сравнении с фоном увеличивалась на 14%.

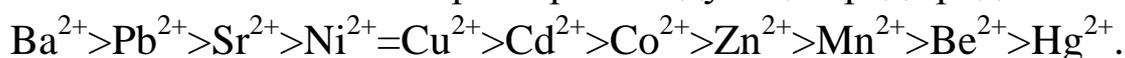
В условиях би- и полиэлементного загрязнения отмеченные закономерности конкурентного взаимоотношения с реакционными центрами ионного обмена почвы между Mn и ТМ кардинально изменялись. Наибольшее сродство с реакционными центрами ионного обмена почвы наблюдалось к ионам Cd и Pb. Одновременное же увеличение нагрузки Zn и Mn на почву приводило к перераспределению исследуемой пары ТМ между различными почвенными реакционными центрами и конкурирующие взаимодействия данных ионов в отношении центров ионного обмена приобретали обратную форму, нежели в условиях моноэлементного загрязнения почвы ионами Zn.

Аналогичные перераспределения наблюдались и в отношении ионов Cr и Cu. В условиях же полиэлементного загрязнения почвы смесью пяти ТМ содержание обменных форм Mn резко возрастало лишь до дозы Mn 200 мг/кг. Возможно, данная доза Mn является оптимальной и служит характеристикой емкости поглощения ППК исследуемой почвы по Mn (EKO_{Mn}).

Закономерности сродства исследуемой группы ТМ и Mn с реакционными центрами ионного обмена в темно-каштановой почве в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения можно выразить в виде соответствующих лиотропных рядов:

Доза Mn, мг/кг	Доза ТМ		
	1 ПДК	3 ПДК	5 ПДК
0	Cd>Cu≥Zn>Pb>Cr > Mn	Cd>Zn>Pb≥Cu>Cr > Mn	Cd>Zn>Pb>Cu >Mn>Cr
100	Cd>Pb>Cr>Mn>Cu>Zn	Cd>Pb>Mn>Cr>Cu>Zn	Cd>Pb>Mn>Cu>Cr>Zn
200	Pb>Cd>Cr>Mn>Cu>Zn	Pb>Cd>Mn>Cu>Cr>Zn	Pb>Cd>Mn>Cu>Zn>Cr
300	Pb>Cd=Cu>Cr>Zn>Mn	Pb>Cd>Cu>Cr>Zn>Mn	Pb>Cd>Cu>Zn≥Mn>Cr

Возможное объяснение протекающих процессов ионного обмена лежит в следующем. ППК является полифункциональным обменником, на поверхности которого располагаются группы с широким спектром кислотно-основных свойств – от сильнокислотных до сильноосновных, при этом распределение поверхностных функциональных групп с различными свойствами на поверхности почвенной частицы носит кластерный характер. Ряды сродства каждого такого кластера, согласно выводам М. Мархола [97], к ионам ТМ отличаются. Так, для участков поверхности с сильнокислотными свойствами характерен следующий ряд сродства:



Это хорошо согласуется с результатами наших наблюдений. Положение катионов с переходной степенью окисления в ряду сродства обусловлено тем, что катионы ТМ по-разному взаимодействуют с поверхностными функциональными группами и при изменении окислительно-восстановительных условий могут изменять свое положение в соответствующем ряду благодаря изменению степени окисления и, вместе с тем, ионного радиуса, что для реакций обмена является важной величиной [124]. Об этом свидетельствуют полученные данные и сопоставление их с данными ионных радиусов исследуемой группы ТМ и Mn. Увеличение дозы внесения в почву как ТМ, так и Mn приводило к соответствующему изменению рН в сторону подкисления, и как следствие – к перестройке положения катионов в рядах сродства. Ионы металлов, как правило, могут замещаться на другие ионы той же или близкой величины. Обменные катионы ППК в исследуемом типе почвы представлены в основном такими элементами, как Ca, Mg, K и Na. Ионы Cd^{2+} и Pb^{2+} наиболее близки по размеру к ионам Ca^{2+} , и поэтому их сродство с реакционными центрами ионного обмена почвы велико во всех вариантах опытов. Ионы Sr характеризуются меньшим ионным радиусом, они сильнее всего отличаются от основных обменных катионов и тем самым обладают наименьшим сродством с реакционными центрами ионного обмена темно-каштановой почвы.

Таким образом, в зависимости от кислотно-основного состояния почвы ППК может выступать в роли ионообменника определенного типа: от сильноосновного до сильнокислотного. Пе-

реход от одного типа к другому будет зависеть от достаточно небольшого избытка анионов сильной минеральной кислоты. При этом влияние различных компонентов ППК на ионообменную адсорбцию катионов почвами зависит не только от состава и свойств почвы, но и от свойства самих катионов, а также их содержания в почве. Основным фактором, определяющим избирательность сильнокислотного обменника к катионам в обратимом ионообменном процессе, является величина заряда, а при условии равнозарядности ионов – величина радиуса иона.

3.3.3. Конкурентные взаимоотношения ионов марганца и тяжелых металлов с реакционными центрами темно-каштановой почвы, отвечающими за формирование кислоторастворимых форм

Все кислотные центры почвенной минеральной матрицы взаимодействуют с основаниями. Кислотными центрами на поверхности слоистых силикатов могут быть обменные катионы (Fe, Al, Co, Zn, Ca, Mg и др.), гидроксильные группы, координационно-ненасыщенные ионы, сорбированные молекулы воды [152]. При этом кислотные свойства почвенной минеральной матрицы обусловлены не только ионами водорода – показателем кислотности растворов, но и большим числом ионов и функциональных групп [73].

Кислоторастворимые формы Mn, извлекаемые 1 н. раствором соляной кислоты, в условиях вегетационного опыта при моно-, би- и полиэлементном загрязнении накапливались относительно равномерно.

Наибольшее сродство к реакционным центрам, участвующим в формировании кислоторастворимых форм ТМ в темно-каштановой среднесуглинистой почве, в условиях моноэлементного загрязнения отмечалось у ионов Cr и Zn (табл. 16, рис. 9).

Как показали результаты вегетационного опыта, при загрязнении почвы солями Cr, Zn, Cd, Pb и Cu (в условиях моноэлементного загрязнения в количестве 1 ПДК) количество кислоторастворимых форм Mn увеличивалось соответственно на 3,29%, 3,3, 15,8, 19,7 и 30,3% в сравнении с фоном.

Таблица 16

Влияние доз тяжелых металлов на фоне различных концентраций марганца на содержание кислоторастворимых форм его соединений в темно-каштановой среднесуглинистой почве

ТМ, доза		Фон	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Фон		60,8	99,6	161	187
Cu	1 ПДК	79,2	114	170	194
	3 ПДК	84,7	124	182	205
	5 ПДК	92,0	132	197	213
Zn	1 ПДК	63,2	105	156	165
	3 ПДК	66,4	97,2	138	168
	5 ПДК	61,6	104	130	176
Cr	1 ПДК	62,8	107	162	198
	3 ПДК	67,4	114	174	213
	5 ПДК	72,8	123	182	225
Pb	1 ПДК	72,8	98,8	160	185
	3 ПДК	69,8	105	167	189
	5 ПДК	62,7	117	169	173
Cd	1 ПДК	70,4	118	166	176
	3 ПДК	71,7	109	167	181
	5 ПДК	73,2	104	169	176
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr	1 ПДК	82,4	120	184	216
	3 ПДК	88,6	132	199	231
	5 ПДК	98,8	147	218	250

Однако при увеличении «свинцовой» нагрузки на почву путем внесения концентраций Pb в количестве 3 и 5 ПДК количество кислоторастворимой формы Mn постоянно уменьшалось, что свидетельствовало о перераспределении Mn и Pb между различными почвенными реакционными центрами и увеличении доли Pb в реакционных центрах, участвующих в формировании кислоторастворимых форм ТМ исследуемой почвы. При этом количество кислоторастворимых форм Mn уменьшилось на 4,12% и 13,9% соответственно по сравнению с вариантом опыта, содержащим 1 ПДК Pb. Увеличение внесения в почву Cd, Cr и особенно Cu в условиях моноэлементного загрязнения приводило к стойкому возрастанию кислоторастворимых форм Mn.

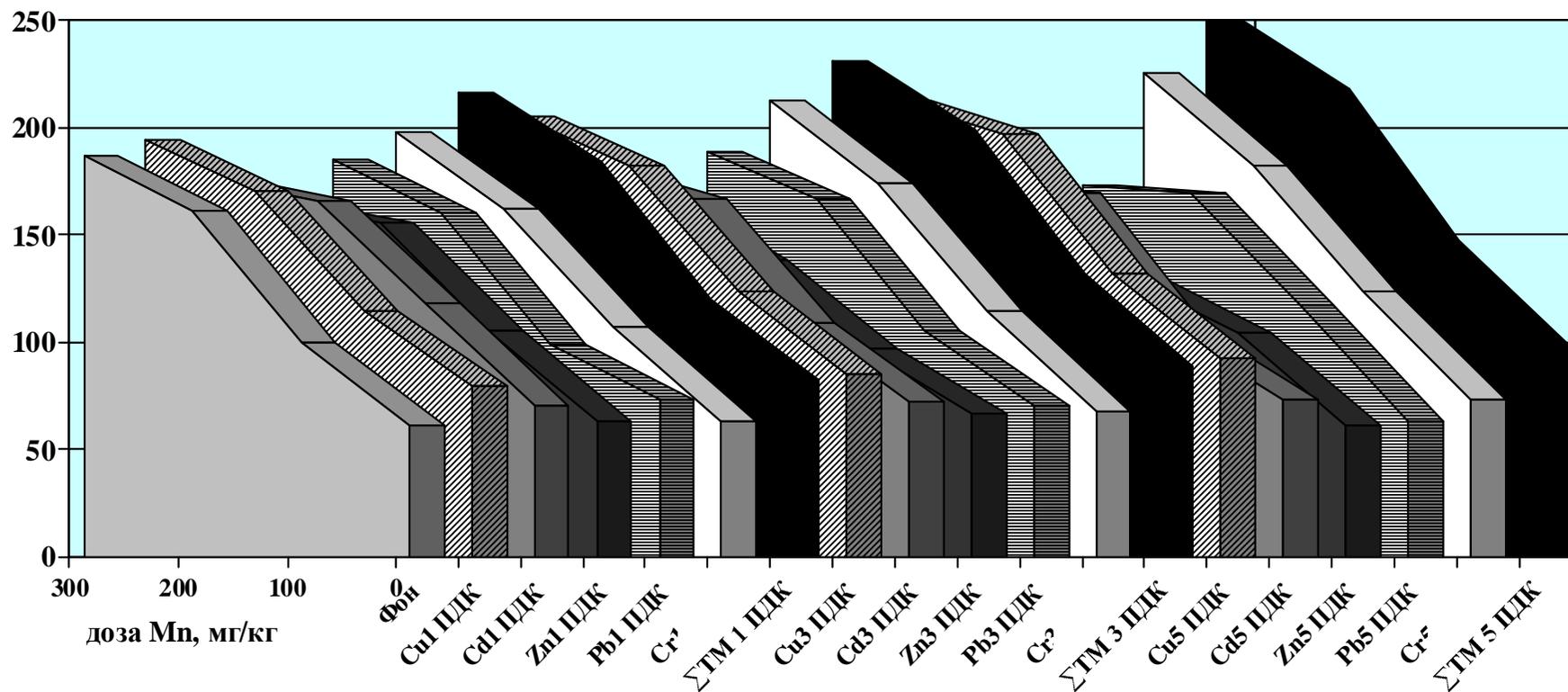


Рис. 9. Содержание кислоторастворимых форм Mn при загрязнении почвы солями ТМ:
 (по оси OX – доза Mn, мг/кг в почве; по оси OY – концентрация Mn, мг/кг)

В условиях возрастающей нагрузки на почву Cd в дозах от 1 до 5 ПДК на фоновых образцах почвы содержание кислоторастворимых форм Mn увеличилось на 3,98%, что на 20,4% больше, чем в образце почвы, не обогащенном Cd и Mn. В этих же условиях при увеличении доз внесения Cu от 1 до 5 ПДК содержание кислоторастворимых форм Mn увеличилось на 16,2%, что на 51,3% больше, чем в почве, не обогащенной Cu и Mn. Аналогичные закономерности в накоплении кислоторастворимых форм Mn отмечались и при внесении в почву возрастающих доз Cr. Увеличение содержания кислоторастворимых форм марганца в условиях возрастающей нагрузки на почву Cr в дозах от 1 до 5 ПДК на фоновых образцах почвы составляло 15,9%, что на 19,7% больше, чем в почве, не обогащенной Cr и Mn. Таким образом, наименьшим сродством с реакционными центрами, участвующими в формировании кислоторастворимых форм ТМ в исследуемом типе почвы, в условиях моноэлементного загрязнения обладали ионы Cu.

В условиях биэлементного загрязнения почвы Mn и исследуемой группой ТМ ярко выражены конкурентные взаимоотношения между ионами Mn и ионами Pb, Zn и Cd с реакционными центрами почвы, отвечающими за формирование кислоторастворимых форм. Наименьшим сродством с реакционными центрами, участвующими в формировании кислоторастворимых форм ТМ в исследуемом типе почвы, в условиях биэлементного загрязнения обладали ионы Cu, а при высоком уровне загрязнения почвы Mn и ионы Cr. Следует отметить, что при внесении в почву Pb, Zn, Cr в дозе 1 ПДК на фоне возрастающих концентраций Mn от 100 до 300 мг/кг содержание кислоторастворимых форм исследуемого МЭ практически не отличалось от такового в сравнении с фоновыми образцами почвы, а в случае с Zn даже несколько уменьшалось. Однако увеличение дозы внесения в почву Cr до 5 ПДК на фоне возрастающих концентраций Mn от 100 до 300 мг/кг приводило к увеличению содержания кислоторастворимых форм Mn по сравнению с фоновыми образцами почвы на 23,5%, 13,0% и 20,3% соответственно. Ионы Cu в условиях обогащения ими почвы в возрастающих дозах (от 1 до 5 ПДК) в условиях одновременного обогащения почвы ионами Mn (от 100 до 300 мг/кг) постоянно увеличивали содержание кислоторастворимых форм Mn.

При этом увеличение содержания данной формы Mn при дозе внесения его в почву 100 мг/кг составило 15,8%, а при дозе внесения 200 и 300 мг/кг соответственно на 15,9% и 9,79%.

В условиях полиэлементного загрязнения почвы исследуемой группой ТМ и Mn содержание кислоторастворимых форм Mn увеличивалось. Резкое возрастание содержания данных форм соединений исследуемого МЭ отмечалось лишь до дозы Mn 200 мг/кг. Увеличение содержания кислоторастворимых форм Mn отмечалось как в контрольных образцах почвы (без дополнительного обогащения почвы Mn), так и в образцах почвы, обогащенных смесью исследуемой группы ТМ и Mn одновременно. Так, внесение в почву смеси ТМ в дозах от 1 до 5 ПДК приводило к увеличению содержания кислоторастворимых форм Mn на фоновых образцах почвы на 19,9%, что в 1,63 раза больше, чем в почве, не обогащенной ТМ и Mn. Внесение в почву смеси ТМ в возрастающих дозах (от 1 до 5 ПДК каждого элемента) на фоне увеличивающихся доз Mn также приводило к увеличению содержания кислоторастворимых форм Mn. В данных условиях содержание кислоторастворимых форм марганца на фоне возрастающих доз Mn 100, 200 и 300 мг/кг увеличивалось соответственно на 22,5%, 18,5% и 15,7%, что в 1,48; 1,35 и 1,33 раза больше в сравнении с фоновыми образцами почвы по соответствующему варианту дозы Mn. Возможно, доза Mn 200 мг/кг является оптимальной характеристикой емкости поглощения ППК исследуемой почвы по Mn (EKO_{Mn}).

Закономерности сродства исследуемой группы ТМ и Mn с кислотными центрами минеральной матрицы в темно-каштановой почве в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения можно выразить в виде соответствующих лиотропных рядов:

Доза Mn, мг/кг	Доза ТМ		
	1 ПДК	3 ПДК	5 ПДК
0	Mn>Cr>Zn>Cd>Pb>Cu	Mn>Zn>Cr>Pb>Cd>Cu	Mn>Zn>Pb>Cr>Cd>Cu
100	Pb>Mn>Zn>Cr>Cu>Cd	Zn>Mn>Pb>Cd>Cr>Cu	Cd>Mn>Zn>Pb>Cr>Cu
200	Zn>Pb>Mn>Cr>Cd>Cu	Zn>Mn>Cd>Pb>Cr>Cu	Zn>Mn>Pb=Cd>Cr>Cu
300	Zn>Cd>Pb>Mn>Cu>Cr	Zn>Cd>Mn>Pb>Cu>Cr	Pb>Zn=Cd>Mn>Cu>Cr

Возможное объяснение протекающих процессов лежит в следующем. Почвенная минеральная матрица темно-каштановых нормальных почв близка к черноземам, проявляет кислотные свойства и содержит в 3–4 раза больше кислотных центров, чем основных. В число кислотных центров входят: 1) поверхностные гидроксильные группы трех типов, различающихся по силе: обычные SiOH, поляризованные SiOH* и мостиковые или терминальные [152, 153]; 2) координационно-ненасыщенные катионы – чаще всего Al^{3+} в окружении трех структурных атомов кислорода, а также Fe^{3+} , Mg^{2+} проявляют себя как кислотные центры; 3) молекулы воды.

Необычность явления кислотности свойств молекул воды, сорбированных обменными катионами минеральных ионообменников, заключается в том, что кислотные свойства молекул воды при ограниченном количестве адсорбированной воды сильно повышены по сравнению с таковыми в водных растворах. С увеличением электроотрицательности (поляризующей способности) катионов кислотные свойства связанных с ними молекул воды усиливаются. Таким образом, ионы ТМ и МЭ с переменной степенью окисления в условиях изменяющихся окислительно-восстановительных условий в почве вступают в конкурирующие взаимодействия с различными почвенными реакционными центрами, занимая наиболее выгодные позиции. Как уже отмечалось, поглощение ионов металлов некарбонатными почвами, к которой также относится и объект исследования, сопровождается подкислением раствора, т. е. накоплением протонов водорода, что свидетельствует об ионообменном их поглощении. В результате протоны способны создавать конкуренцию другим катионам, заполняя часть обменной емкости ППК. При этом способность сильно-кислотных обменников десорбировать катионы изменяется, согласно лиотропным рядам, в обратном порядке. Таким образом, ионы почвенного раствора, не вступившие во взаимодействие с центрами ионного обмена, поглощаются кислотными центрами почвенной минеральной матрицы. Увеличение кислотности среды, например, приводит к уменьшению поглощения катионов Cu, Ca, Sr центрами ионного обмена.

Можно предположить, что резкое возрастание выхода марганца из почв в раствор 1н. НСІ происходит вследствие извлечения фиксированных форм элемента, частичного гидролиза органических веществ, растворения аморфных гидроокисных соединений и изменения физико-химического состояния тонкодисперсной фракции почв под воздействием ТМ. Падение рН раствора вызывает снижение отрицательного заряда органических соединений за счет ослабления ионизации групп –СООН и уменьшения протонизации глинистых минералов.

3.3.4. Конкурентные взаимоотношения ионов марганца и тяжелых металлов с реакционными центрами темно-каштановой почвы, отвечающими за формирование сульфитнорастворимых форм

Сульфитнорастворимые формы Mn, извлекаемые реактивом Шахтшабеля (1 н. раствор $MgSO_4 + 0,2\% Na_2SO_3$), в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения накапливаются в почве относительно равномерно, как и в случае исследования кислоторастворимых форм.

Наибольшее сродство с реакционными центрами, участвующими в формировании сульфитнорастворимых форм ТМ в темно-каштановой среднесуглинистой почве, в условиях моноэлементного загрязнения почвы исследуемой группой ТМ отмечалось к ионам Cd и Cr. Однако такая конкуренция между ионами выражена не ярко (табл. 17, рис. 10).

Как показали результаты вегетационного опыта, при загрязнении почвы солями Cd, Cr, Zn, Pb, Cu (в условиях моноэлементного загрязнения в количестве 1 ПДК каждого из ионов) количество сульфитнорастворимых форм Mn в сравнении с фоном уменьшилось на 21,2%, 14,4%, 14,3%, 13,8%, 12,6% соответственно.

Таблица 17

Влияние доз тяжелых металлов на фоне различных концентраций марганца на содержание сульфитнорастворимых форм его соединений в темно-каштановой среднесуглинистой почве

ТМ, доза		Фон	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Фон		9,11	14,8	17,1	24,1
Cu	1 ПДК	7,96	14,1	19,2	23,7
	3 ПДК	9,05	15,3	22,1	24,7
	5 ПДК	9,15	17,6	24,8	29,5
Zn	1 ПДК	7,81	12,8	19,7	27,7
	3 ПДК	10,7	15,7	24,1	30,0
	5 ПДК	10,9	18,3	25,2	35,4
Cr	1 ПДК	7,80	12,6	18,4	21,9
	3 ПДК	9,29	15,4	20,4	27,3
	5 ПДК	9,11	17,1	23,3	23,7
Pb	1 ПДК	7,85	14,4	18,1	23,5
	3 ПДК	8,23	15,6	19,6	23,3
	5 ПДК	9,73	12,1	15,1	19,8
Cd	1 ПДК	7,18	10,2	14,3	22,5
	3 ПДК	6,79	10,7	15,1	23,6
	5 ПДК	8,26	11,9	18,7	26,2
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr	1 ПДК	9,52	16,8	20,1	31,0
	3 ПДК	12,4	18,2	25,6	37,9
	5 ПДК	13,1	19,7	29,7	34,4

Однако при увеличении нагрузки на почву путем внесения концентраций этих же ТМ в количестве 3 и 5 ПДК количество сульфитнорастворимых форм Mn постоянно увеличивалось, особенно в случае обогащения почвы Zn. Это свидетельствует о перераспределении Mn и Zn между различными почвенными реакционными центрами и уменьшении доли Zn в реакционных центрах, участвующих в формировании сульфитнорастворимых форм ТМ исследуемой почвы. Таким образом, наименьшим средством с реакционными центрами, участвующими в формировании сульфитнорастворимых форм ТМ в исследуемом типе почвы, в условиях моноэлементного загрязнения обладали ионы Zn.

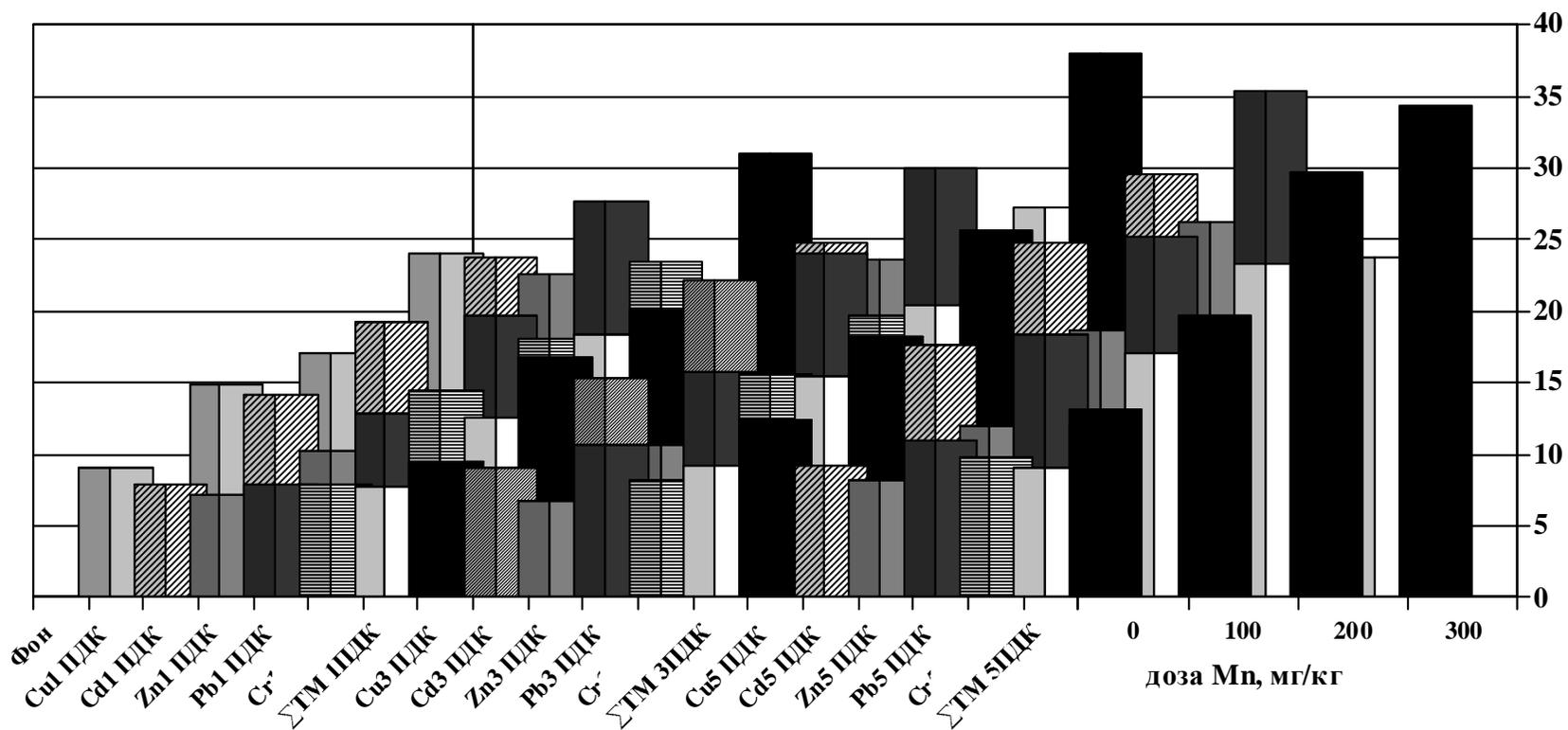


Рис. 10. Содержание сульфитнорастворимых форм Mn при загрязнении почвы солями ТМ (по оси ОХ – доза Mn, мг/кг в почве; по оси ОУ – концентрация Mn, мг/кг)

В условиях биэлементного загрязнения почвы Mn и исследуемой группой ТМ наименьшим сродством с реакционными центрами, участвующими в формировании сульфитнорастворимых форм ТМ в исследуемом типе почвы, обладали ионы Cr и Cu, а при высоком уровне загрязнения почвы Mn и – ионы Zn. Следует отметить, что при внесении в почву Pb, Cu, Zn, Cr, Cd в дозе 1 ПДК на фоне Mn в дозе от 100 мг/кг содержание сульфитнорастворимых форм исследуемого МЭ снизилось на 2,7%, 4,73, 13,5, 14,9 и 31,1% соответственно в сравнении с фоновым образцом почвы (почва без ТМ + 100 мг/кг Mn). Однако увеличение дозы внесения в почву Cd до 5 ПДК при дозе Mn 100 мг/кг хоть и приводило к увеличению содержания сульфитнорастворимых форм Mn, но их содержание не превышало фонового уровня. Таким образом, при малых уровнях загрязнения почвы Mn в условиях биэлементного загрязнения ионы Cd конкурируют с данным МЭ за насыщение активных центров ППК, участвующих в образовании сульфитнорастворимых форм.

Ионы Pb при обогащении ими почвы в возрастающих дозах (от 1 до 5 ПДК) в условиях одновременного обогащения ионами Mn (от 100 до 300 мг/кг) приводили к уменьшению содержания сульфитнорастворимых форм Mn. При этом снижение содержания данной формы Mn при дозе внесения его в почву 100 мг/кг составило 16,0%, а при дозе внесения 200 и 300 мг/кг соответственно на 16,6% и 15,7%, что в 1,22; 1,13 и 1,22 раза соответственно меньше в сравнении с фоновыми образцами почвы по соответствующему варианту дозы марганца. Cr, Cu и особенно Zn, в условиях повышенного внесения их в почву при одновременном высоком уровне загрязнения почвы Mn, повышали содержание сульфитнорастворимых форм Mn. Проведенными исследованиями установлено, что внесение в почву Cr в возрастающих дозах (от 1 до 5 ПДК) в условиях одновременного обогащения почвы Mn (от 100 до 300 мг/кг) приводили к увеличению содержания сульфитнорастворимых форм Mn соответственно на 35,7%, 26,6 и 26,5%. В этих же условиях обогащение почвы Cu при одновременном увеличении нагрузки на почву Mn в дозах от 100 до 300 мг/кг приводили к увеличению содержания сульфитнорастворимых форм Mn соответственно на 24,8%, 29,2 и 24,5%. Внесение в почву Zn в возрастающих дозах (от 1 до 5 ПДК) при одновременном создании мар-

ганцевой нагрузки от 100 до 300 мг/кг также приводило к увеличению содержания сульфитнорастворимых форм Mn соответственно на 43,0%, 27,9 и 27,8%.

В условиях полиэлементного загрязнения почвы исследуемой группой ТМ и Mn содержание сульфитнорастворимых форм Mn увеличивалось. Увеличение содержания сульфитнорастворимых форм Mn отмечалось как в контрольных образцах почвы (без дополнительного обогащения почвы Mn), так и в образцах почвы, обогащенных смесью исследуемой группы ТМ и Mn одновременно. Так, внесение в почву смеси ТМ в дозах от 1 до 5 ПДК в фоновые образцы почвы (почва без ТМ и Mn) приводило к увеличению содержания сульфитнорастворимых форм Mn на 37,6%, что в 1,44 раза больше, чем в почве, не обогащенной ТМ и Mn. Внесение в почву смеси ТМ в возрастающих дозах (от 1 до 5 ПДК каждого элемента) на фоне увеличивающихся доз Mn также приводило к увеличению содержания сульфитнорастворимых форм Mn. В данных условиях содержание сульфитнорастворимых форм исследуемого микроэлемента на фоне возрастающих доз Mn 100, 200 и 300 мг/кг увеличивалось соответственно на 17,3%, 47,8 и 11,0%, что в 1,33; 1,74 и 1,43 раза больше в сравнении с фоновыми образцами почвы по соответствующему варианту дозы Mn.

Выявленные закономерности сродства исследуемой группы ТМ и Mn с активными центрами минеральной матрицы в темно-каштановой почве, участвующими в образовании сульфитнорастворимых форм, в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения можно выразить в виде соответствующих лиотропных рядов:

Доза Mn, мг/кг	Доза ТМ		
	1 ПДК	3 ПДК	5 ПДК
0	Cd>Cr=Zn≥Pb>Cu>Mn	Cd>Pb>Cu≥Mn≥Cr>Zn	Cd>Cr=Mn≥Cu>Pb>Zn
100	Cd>Cr≥Zn>Cu≥Pb≥Mn	Cd>Mn>Cu=Cr≥Pb=Zn	Cd>Pb>Mn>Cr≥Cu>Zn
200	Cd>Mn>Pb≥Cr>Cu≥Zn	Cd>Mn>Pb>Cr>Cu>Zn	Pb>Mn>Cd>Cr>Cu≥Zn
300	Cr≥Cd>Pb=Cu>Mn>Zn	Pb>Cd>Mn≥Cu>Cr>Zn	Pb>Mn>Cd>Cr>Cu>Zn

Таким образом, увеличение поступления в почву Cd и Pb в динамике приводило к уменьшению накопления в ней сульфит-

норастворимых форм Mn. А постоянное поступление в почву возрастающих доз Cu, Cr и Zn, а также комплекса исследуемой группы ТМ приводило к резкому возрастанию содержания сульфитнорастворимых форм МЭ в ней.

3.3.5. Конкурентные взаимоотношения ионов марганца и тяжелых металлов с реакционными центрами темно-каштановой почвы, участвующими в формировании водорастворимых форм

Наиболее важная роль среди различных миграционных форм ТМ отводится водорастворимым соединениям. Именно их количество и определяет как направленность почвообразовательного процесса, так и интенсивность вовлечения их в малый биологический круговорот. Состав водной вытяжки и содержания в ней ТМ определяются, прежде всего, кислотно-щелочным и окислительно-восстановительным равновесиями, содержанием хелатообразующих соединений, активностью микробиоты и составом почвенной атмосферы. Как уже отмечалось выше (п. 1.2), в состав водной вытяжки входят три основные группы соединений: 1) собственно легкорастворимые соединения ТМ; 2) труднорастворимые соединения ТМ, растворяющиеся в воде в соответствии со своими произведениями растворимости; 3) растворимые в воде комплексные соединения ТМ с различными органическими и неорганическими лигандами.

Влияние ТМ на содержание водорастворимых форм Mn в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения неоднозначно и сильно зависит от сопутствующей нагрузки на почву исследуемого МЭ (табл. 18, рис. 11).

Содержание водорастворимых форм Mn в темно-каштановой среднесуглинистой почве при моноэлементном загрязнении такими ТМ, как Zn, Cu и Cr, в условиях вегетационного опыта увеличивалось. Наиболее отчетливо это отмечалось при обогащении почвы Zn. Так, при загрязнении почвы солями Zn в дозах 1, 3 и 5 ПДК содержание водорастворимых форм Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы увеличивалось в 1,6; 2,3 и

4,26 раза соответственно. В случае загрязнения почвы солями Си в аналогичных концентрациях данного ТМ содержание водорастворимых форм Мп в сравнении с фоновыми образцами почвы увеличивалось в 1,32; 1,6 и 3,1 раза соответственно. При загрязнении почвы солями Сг в аналогичных условиях загрязнения (1, 3, 5 ПДК ТМ) содержание водорастворимых форм Мп в сравнении с фоновыми образцами почвы увеличивалось в 1,29; 1,53 и 1,74 раза соответственно.

Таблица 18

Влияние доз тяжелых металлов на фоне различных концентраций марганца на содержание водорастворимых форм его соединений в темно-каштановой среднесуглинистой почве

ТМ, доза		Фон	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Фон		3,78	4,75	6,0	8,6
Cu	1 ПДК	5,0	8,3	12,5	22,8
	3 ПДК	6,03	13,3	18,9	30,5
	5 ПДК	11,7	15,0	28,0	46,1
Zn	1 ПДК	6,08	13,8	38,2	44,3
	3 ПДК	8,7	18,0	59,1	61,0
	5 ПДК	16,1	53,0	88,5	108
Cr	1 ПДК	4,88	6,85	8,6	15,0
	3 ПДК	5,78	9,38	25,6	43,1
	5 ПДК	6,58	19,7	53,6	66,4
Pb	1 ПДК	4,1	5,3	6,55	9,65
	3 ПДК	3,28	4,25	4,85	6,7
	5 ПДК	2,78	3,36	3,48	5,68
Cd	1 ПДК	5,48	6,25	7,65	16,3
	3 ПДК	4,38	5,6	6,28	12,2
	5 ПДК	3,38	4,6	5,5	9,38
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr	1 ПДК	13,1	20,2	38,8	48,0
	3 ПДК	30,6	78,3	85,0	93,0
	5 ПДК	68,9	136	183	223

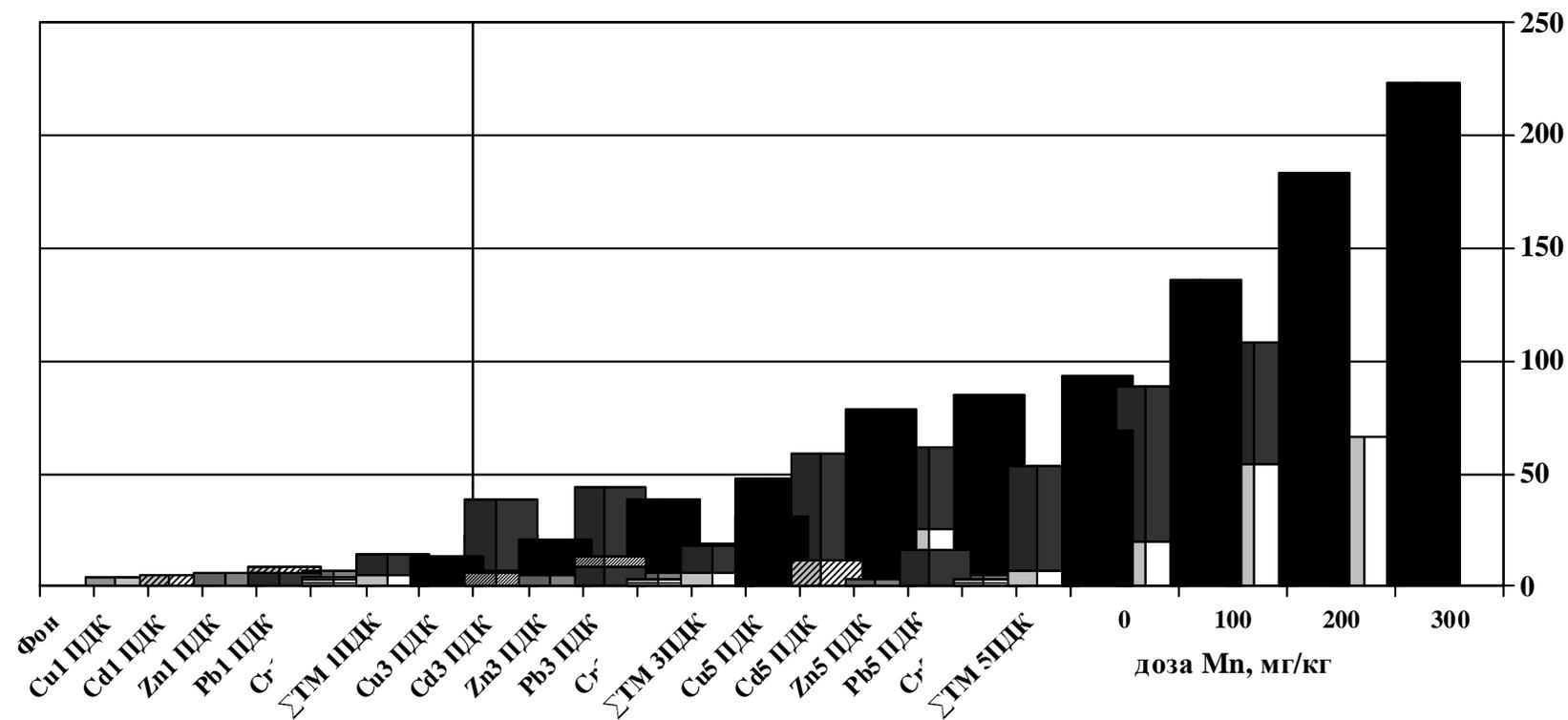


Рис. 11. Содержание водорастворимых форм Mn при загрязнении почвы солями ТМ (по оси ОХ – доза Mn, мг/кг в почве; по оси ОУ – концентрация Mn, мг/кг)

Однако внесение возрастающих концентраций Pb и Cd в индивидуальных вариантах в условиях вегетационного опыта приводило к уменьшению содержания водорастворимых форм Mn в почве. При увеличении концентрации Pb от 1 до 5 ПДК содержание водорастворимой формы Mn в почве уменьшилось на 32,2%, а в сравнении с фоном – на 26,5%. При увеличении содержания в почве Cd в концентрации от 1 до 5 ПДК содержание водорастворимой формы Mn уменьшалось на 38,3%, а в сравнении с фоном – на 10,6%.

В условиях биэлементного загрязнения почвы Mn и другими ТМ (Pb, Zn, Cu, Cd, Cr), наиболее выражено отмечались конкурентные взаимоотношения с реакционными центрами почвы, отвечающими за формирование водорастворимых форм, между ионами Mn и ионами Zn, Cu и Cr. При этом, наиболее выраженная конкуренция с данными активными центрами почвы отмечалась в случае с ионами Zn. Так, при внесении в почву Zn в дозах 1, 3 и 5 ПДК при одновременном внесении в почву Mn в дозе 100 мг/кг содержание водорастворимых форм Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) увеличивалось в 2,9; 3,79 и 11,2 раза соответственно. Такая закономерность сохранялась и при дальнейшем увеличении «марганцевой» нагрузки на почву. Уже при дозе Mn в почве 200 мг/кг при одновременном увеличении доз внесения Zn от 1 до 5 ПДК содержание водорастворимых форм Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) увеличивалось в 6,37; 9,85 и 14,8 раза соответственно. А при дозе Mn в почве 300 мг/кг при одновременном содержании Zn 1, 3 и 5 ПДК содержание данной формы исследуемого МЭ увеличивалось в 5,15; 7,09 и 12,5 раза соответственно.

Действие ионов Cu и Cr в условиях одновременного обогащения почвы Mn аналогично, однако менее выражено. Внесение в почву Mn в дозе 100 мг/кг при одновременном внесении Cu в дозах 1, 3 и 5 ПДК приводило к увеличению содержания водорастворимых форм Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) в 1,75; 2,8 и 3,16 раза соответственно. При увеличении дозы внесенного в почву Mn до 200 и 300 мг/кг при одновременном внесении Cu в дозах 1, 3 и 5 ПДК содержание исследуемой формы Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данных доз

внесения Mn в почву) увеличивалось соответственно в следующих пропорциях: 2,08/2,65 раза, 3,15/3,55 раза и 4,67/5,36 раза.

Отношения Pb, Cd и Mn в условиях биэлементного загрязнения почвы (Pb–Mn и Cd–Mn) при увеличении нагрузки каждого из ТМ в дозах 1, 3 и 5 ПДК и постоянной нагрузке на почву Mn (100, 200 или 300 мг/кг) приводило к уменьшению содержания водорастворимых форм Mn в почве. Так, при биэлементном загрязнении почвы парой Pb–Mn в дозах от 1 до 5 ПДК Pb – 100, 200, 300 мг Mn/кг отмечалось уменьшение содержания исследуемой формы МЭ в почве на 36,6%, 46,9 и 42,2% соответственно. В аналогичных условиях при биэлементном загрязнении почвы парой Cd–Mn обнаруживалось уменьшение содержания водорастворимой формы Mn в почве на 26,4%, 28,1 и 42,5% соответственно. Таким образом, в условиях биэлементного загрязнения почвы исследуемой группой ТМ и Mn наибольшим средством к центрам почвенной минеральной матрицы, участвующим в образовании водорастворимых форм Mn, обладают Cd и Pb.

В условиях полиэлементного загрязнения почвы смесью исследуемой группы ТМ и Mn содержание водорастворимых форм Mn резко возрастало. Так, при внесении в почву смеси солей Pb, Zn, Cu, Cd, Cr в концентрациях 1, 3 и 5 ПДК каждого из ТМ при одновременном внесении в почву Mn в дозе 100 мг/кг содержание водорастворимых форм Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) увеличивалось в 4,25; 17,9 и 28,5 раза соответственно. Такая закономерность сохранялась и при дальнейшем увеличении «марганцевой» нагрузки на почву. Уже при дозе Mn в почве 200 мг/кг при одновременном содержании смеси исследуемых ТМ в дозах 1, 3 и 5 ПДК содержание водорастворимых форм Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) увеличивалось в 6,47; 13,1 и 30,5 раза соответственно. А при дозе Mn в почве 300 мг/кг при одновременном содержании смеси ТМ 1, 3 и 5 ПДК содержание данной формы исследуемого МЭ увеличивалось в 5,58; 10,8 и 25,9 раза соответственно.

Выявленные закономерности средства исследуемой группы ТМ и Mn с активными центрами минеральной матрицы в темно-каштановой почве, участвующими в образовании водораствори-

мых форм, в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения можно выразить в виде соответствующих лиотропных рядов:

Доза Mn, мг/кг	Доза ТМ		
	1 ПДК	3 ПДК	5 ПДК
0	Mn>Pb>Cr>Cu>Cd>Zn	Mn>Pb>Cd>Cr>Cu>Zn	Mn>Pb>Cd>Cr>Cu>Zn
100	Mn>Pb>Cd>Cr>Cu>Zn	Mn>Pb>Cd>Cr>Cu>Zn	Pb>Cd>Mn>Cu>Cr>Zn
200	Mn>Pb>Cd>Cr>Cu>Zn	Pb>Mn>Cd>Cu>Cr>Zn	Pb>Cd>Mn>Cu>Cr>Zn
300	Mn>Pb>Cr>Cd>Cu>Zn	Pb>Mn>Cd>Cu>Cr>Zn	Pb>Mn>Cd>Cu>Cr>Zn

Таким образом, увеличение поступления в почву Cd и Pb в динамике приводило к уменьшению накопления в ней водорастворимых форм Mn. А постоянное поступление в почву возрастающих доз Cu, Cr и особенно Zn, а также комплекса исследуемой группы ТМ, приводило к резкому возрастанию содержания водорастворимых форм МЭ в ней.

3.3.6. Конкурентные взаимоотношения ионов марганца и тяжелых металлов с реакционными центрами темно-каштановой почвы, участвующими в формировании форм соединений металлов, связанных с оксидами и гидроксидами железа

Как отмечалось в работах различных исследователей, элементы из группы ТМ обладают разной селективностью к несиликатным соединениям железа. Это связано с различиями в химических свойствах элементов, прежде всего с их электроотрицательностью и степенью гидролиза. При совместном присутствии в растворе ионов различных ТМ возможны изменения в характере их поглощения.

Как было отмечено выше (гл. 1.2, с. 22), оксиды и гидроксиды железа присутствуют в почве в форме отдельных дискретных частиц разной степени дисперсности и в виде пленок на поверхности частиц минералов. Они способны поглощать химические вещества в результате соосаждения, специфической и неспецифической сорбции, ионного обмена. Установлено, что гидроксиды железа имеют функциональные группы, способные к обменным реакциям. Считают, что в кислой среде диссоциация их идет

по основному типу, благодаря чему во внешнем слое коллоидной частицы происходит катионный обмен. В щелочной среде диссоциация происходит по кислотному типу, в компенсирующем слое идет катионный обмен. Для осадков гидроксидов свойственна большая примесная емкость, что обуславливает наличие в их составе разных функциональных групп, которые способны поглощать разные катионы и анионы в широком интервале рН.

Влияние ТМ на содержание форм соединений Mn, связанных с оксидами и гидроксидами железа (извлекаемых реактивом Тамма) в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения, неоднозначно и в общем аналогично влиянию этих элементов на содержание водорастворимых форм. Однако это влияние оказывалось значительно мягче и сильно зависело от сопутствующей нагрузки на почву исследуемого МЭ (табл. 19, рис. 12).

Таблица 20

Влияние доз тяжелых металлов на фоне различных концентраций марганца на содержание форм его соединений, связанных с оксидами и гидроксидами железа, в темно-каштановой среднесуглинистой почве

ТМ, доза		Фон	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Фон		145	182	263	323
Cu	1 ПДК	144	173	232	235
	3 ПДК	147	195	255	282
	5 ПДК	148	223	271	324
Zn	1 ПДК	146	245	261	329
	3 ПДК	149	254	279	369
	5 ПДК	150	269	291	391
Cr	1 ПДК	148	193	235	317
	3 ПДК	154	238	315	364
	5 ПДК	176	262	332	397
Pb	1 ПДК	142	185	266	288
	3 ПДК	136	157	215	259
	5 ПДК	116	134	193	235
Cd	1 ПДК	142	186	232	281
	3 ПДК	149	172	215	260
	5 ПДК	156	165	202	245
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr	1 ПДК	163	216	278	356
	3 ПДК	202	273	380	467
	5 ПДК	226	308	429	495

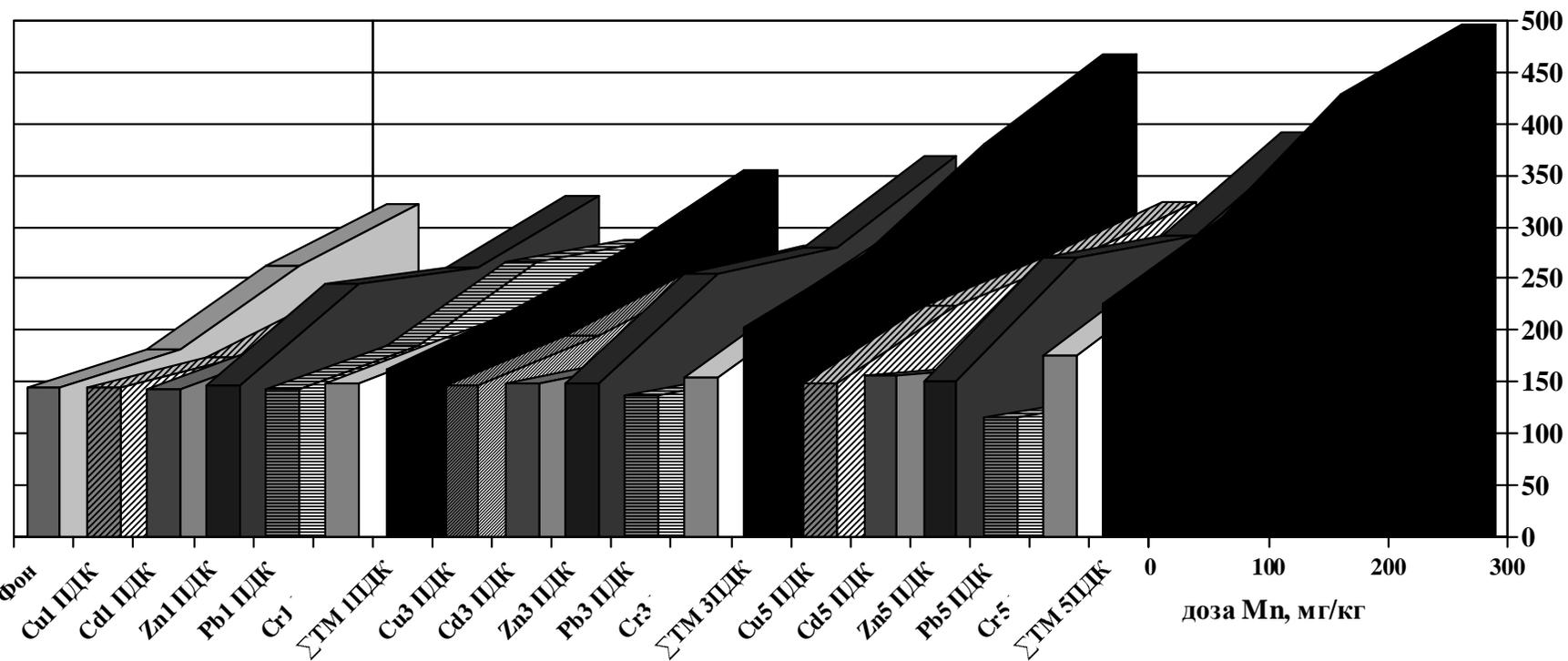


Рис. 12. Содержание форм Mn, связанных с оксидами и гидроксидами железа, при загрязнении почвы солями ТМ (по оси ОХ – доза Mn, мг/кг в почве; по оси ОУ – концентрация Mn, мг/кг)

Содержание форм Mn, связанных с оксидами и гидроксидами железа в темно-каштановой среднесуглинистой почве, в условиях моноэлементного загрязнения одним из элементов из группы исследуемых ТМ практически не изменялось при внесении их в почву в количествах, равных 1 ПДК, и количественно было равными содержанию Mn в фоновых образцах.

Однако загрязнение почвы таким элементом, как Cr в концентрации 5 ПДК, приводило к возрастанию исследуемой формы Mn в почве на 21,4%. Внесение же в почву повышенных концентраций Pb (5 ПДК), наоборот, приводило к уменьшению форм соединений Mn, связанных с оксидами и гидроксидами железа на 20%.

Более выраженным влиянием на содержание исследуемой формы Mn в почве обладала смесь из всей группы исследуемых ТМ. В условиях загрязнения почвы исследуемой группой ТМ комплексно отмечалось резкое возрастание форм соединений Mn, связанных с оксидами и гидроксидами железа.

Так, при внесении в почву смеси солей ТМ в концентрации 1 ПДК каждого элемента (Pb, Zn, Cu, Cd, Cr), содержание данной формы Mn увеличивалось на 12,4% в сравнении с фоновыми образцами почвы. При дальнейшем увеличении концентрации смеси ТМ в почве (с содержанием в смеси 3 и 5 ПДК каждого ТМ) содержание данной формы исследуемого МЭ увеличивалось на 39,3% и 55,9% соответственно в сравнении с фоном.

В условиях би- и полиэлементного загрязнения почвы ТМ и Mn наиболее выражено отмечались конкурентные взаимоотношения с реакционными центрами почвы, связанными с оксидами и гидроксидами железа, между ионами Mn и ионами Zn и Cr, а также Mn и смеси исследуемой группы ТМ. Наиболее выраженная конкуренция с данными активными центрами почвы отмечалась в случае с ионами Zn. Так, при загрязнении почвы солями Zn в дозах 1, 3 и 5 ПДК при одновременном внесении в почву Mn в дозе 100 мг/кг содержание исследуемых форм Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) увеличивалось на 34,6%, 39,6 и 47,8% соответственно. Такая закономерность сохранялась при дальнейшем увеличении «марганцевой» нагрузки на почву. Уже при дозе Mn в почве 200 мг/кг при одновременном внесении в почву Zn в дозах 3 и 5 ПДК содержание исследуемых форм Mn в

сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) увеличивалось на 6,1% и 10,6% соответственно. А при дозе Mn в почве 300 мг/кг при одновременном внесении Zn в дозах 1, 3 и 5 ПДК содержание данной формы исследуемого МЭ увеличивалось на 1,9%, 14,2 и 21,1% соответственно. Действие ионов Cr в условиях одновременного обогащения почвы Mn аналогично действию ионов Pb, однако менее выражено. Наиболее ярко оно проявлялось лишь в условиях сильного загрязнения им почвы (5 ПДК). При внесении в почву Mn в дозе 100 мг/кг при одновременном внесении Cr в дозе 5 ПДК содержание форм Mn, связанных с оксидами и гидроксида железа, в сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) увеличивалось на 44,5%. При увеличении дозы внесенного в почву Mn до 200 и 300 мг/кг при одновременном внесении Cr в дозе 5 ПДК содержание исследуемой формы Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данных доз внесения Mn в почву) увеличивалось соответственно на 26,2% и 22,9%.

Отношения Pb, Cd и Mn в условиях биэлементного загрязнения почвы (Pb – Mn и Cd – Mn) при увеличении нагрузки каждого из ТМ в дозах 1, 3 и 5 ПДК при постоянной нагрузке на почву Mn (100, 200 или 300 мг/кг) приводило к уменьшению содержания исследуемых форм Mn в почве. Так, при биэлементном загрязнении почвы парой Pb – Mn в дозах от 1 до 5 ПДК Pb – 100, 200, 300 мг/кг отмечалось уменьшение содержания исследуемой формы МЭ в почве на 27,6%, 27,4 и 18,4% соответственно. В аналогичных условиях при биэлементном загрязнении почвы парой Cd – Mn отмечалось уменьшение содержания исследуемой формы Mn в почве на 11,3%, 12,9 и 12,8% соответственно.

В условиях полиэлементного загрязнения почвы Mn и смесью исследуемой группы ТМ содержание форм Mn, связанных с оксидами и гидроксида железа, возрастало. Так, при загрязнении почвы смесью солей Pb, Zn, Cu, Cd, Cr в концентрациях 1, 3 и 5 ПДК каждого из ионов ТМ при одновременном внесении в почву Mn в дозе 100 мг/кг содержание исследуемых форм Mn в сравнении с фоновым образцом почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) увеличивалось на 18,7%, 50 и 69,2% соответ-

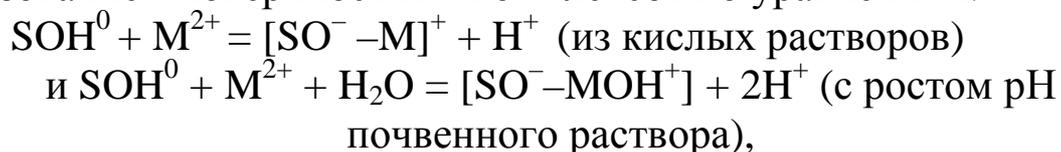
ственно. Такая закономерность сохранялась и при дальнейшем увеличении «марганцевой» нагрузки на почву. Уже при дозе Mn в почве 200 мг/кг при одновременном содержании смеси исследуемых ТМ в дозах 1, 3 и 5 ПДК содержание исследуемых форм Mn в сравнении с фоновым образцом почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) увеличивалось на 5,7%, 44,5 и 63,1% соответственно. А при дозе Mn в почве 300 мг/кг при одновременном содержании смеси ТМ 1, 3 и 5 ПДК содержание данной формы исследуемого МЭ увеличивалось на 10,2%, 44,6 и 53,3% соответственно.

Выявленные закономерности сродства исследуемой группы ТМ и Mn с активными центрами минеральной матрицы в темно-каштановой почве, участвующими в образовании форм, связанных с оксидами и гидроксидами Fe в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения можно выразить в виде соответствующих лиотропных рядов:

Доза Mn, мг/кг	Доза ТМ		
	1 ПДК	3 ПДК	5 ПДК
0	Pb=Cd≥Cu≥Mn≥Zn≥Cr	Pb>Mn≥Cu≥Cd=Zn>Cr	Pb>Mn≥Cu≥Zn≥Cd>Cr
100	Cu>Mn≥Pb=Cd≥Cr>Zn	Pb>Cd>Mn>Cu>Cr>Zn	Pb>Cd>Mn>Cu>Cr>Zn
200	Cu=Cd≥Cr>Zn≥Mn≥Pb	Pb=Cd>Cu>Mn>Zn>Cr	Pb>Cd>Mn>Cu>Zn>Cr
300	Cu>Cd=Pb>Cr≥Mn≥Zn	Pb=Cd>Cu>Mn>Cr≥Zn	Pb>Cd>Mn=Cu>Zn≥Cr

Таким образом, увеличение поступления в почву Cd и Pb в динамике приводило к уменьшению накопления в ней форм соединений Mn, связанных с оксидами и гидроксидами Fe. А постоянное поступление в почву возрастающих доз Cr и особенно Zn, а также комплекса исследуемой группы ТМ приводило к резкому возрастанию содержания данных форм исследуемого МЭ в ней.

А.А. Понизовский, Е.В. Мироненко [127, 128] отмечают, что при pH ниже 5,6–6,0 составляющие почв поглощают Pb (II) по механизму ионного обмена, причем оксиды-гидроксиды Fe более селективны к этим ионам, чем гидроксиды Mn, силикаты и органическое вещество. Характер такого взаимодействия объясняется образованием поверхностных комплексов по уравнениям:



где SOH^0 – незаряженный участок поверхности;
 $[\text{SO}^--\text{M}]^+$ и $[\text{SO}^--\text{MOH}^+]$ – поглощенная форма катиона M^{2+} .

При этом в пределах величин рН 4,8–7,0 в отношении высоких концентраций Рb (II) в почвенном растворе отмечаются эффект «экстра-сорбции» в случаях преобладания в почвах оксидов Fe, вермикулит-хлоритовых смешанослойных минералов, аллофанов и имоголита. «Экстра-сорбция» или «сверх-эквивалентное» поглощение происходит за счет механизма неспецифического (за счет действия электростатических сил в двойном электрическом слое) поглощения, которое селективно по отношению к Рb (II) и уменьшается в ряду: оксиды Fe, галоизит, имоголит > гумус > каолинит > монтмориллонит.

Д.В. Ладонин [91] также отмечает большое сродство ионов Рb к реакционным центрам железистых минералов. В отличие от Cu, Zn и Cd, обладающих большим сродством к глинистым минералам, Рb, отличающийся наибольшим ионным радиусом, менее других элементов способен к диффузии через слой оксидов и гидроксидов Fe, покрывающих железистой пленкой поверхности этих минералов.

3.3.7. Конкурентные взаимоотношения ионов марганца и тяжелых металлов с реакционными центрами темно-каштановой почвы, участвующими в формировании легковосстанавливаемых форм соединений металлов

В почве постоянно происходят изменения рН, изменяется деятельность почвенной микрофлоры, а также влажность и воздухопроницаемость. Все это изменяет ОВП и определяет динамику подвижных форм Mn в почве и доступность его растениям.

Влияние ТМ на содержание легковосстанавливаемых форм соединений Mn, извлекаемых реактивом Шахтшабеля, в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения почвы носило постоянный угнетающий характер, который определялся прежде всего видом и концентрацией ТМ.

Результаты исследований свидетельствовали, что в условиях моноэлементного загрязнения темно-каштановой среднесуглини-

стой почвы ТМ (Pb, Zn, Cd, Cr, Cu) содержание легковосстанавливаемых форм соединений Mn зависело прежде всего от элемента-токсиканта и в меньшей степени – от его дозы внесения в почву. Так, Pb, Zn и Cu практически не оказывали существенного влияния на содержание данных форм соединений Mn даже в условиях повышенного загрязнения почвы (5 ПДК). Количества Mn, извлекаемого реактивом Шахтшабеля в данных условиях, были равными содержанию Mn в фоновых образцах. Однако загрязнение почвы такими элементами, как кадмий и особенно Cr, приводило к уменьшению исследуемой формы Mn в почве. При загрязнении почвы солями Cr в дозах 1, 3 и 5 ПДК содержание легковосстанавливаемых форм Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы уменьшилось в 1,69; 2,2 и 2,84 раза соответственно. При загрязнении почвы солями кадмия в аналогичных условиях загрязнения (1, 3 и 5 ПДК ТМ) содержание легковосстанавливаемых форм Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы уменьшилось на 21,6%, 33,0 и 14,8% соответственно (табл. 20, рис. 13).

Кроме того, выраженным влиянием на содержание в почве исследуемой формы Mn обладала и смесь из всей группы исследуемых ТМ.

Во всех случаях би- и полиэлементного загрязнения почвы исследуемой группой ТМ и Mn отмечалось резкое уменьшение содержания легковосстанавливаемых форм исследуемого МЭ в почве. Таким образом, Mn обладал наименее выраженным сродством с реакционными центрами почвы, влияющими на накопление легковосстанавливаемых форм элементов. Было установлено, что это свойство наиболее выражено у Cr, который в условиях биэлементного загрязнения почвы интенсивно конкурировал с ионами Mn за взаимодействие с данными реакционными центрами.

Так, при загрязнении почвы солями Cr в дозах 1, 3 и 5 ПДК при одновременном внесении в почву Mn в дозе 100 мг/кг содержание исследуемых форм Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) уменьшилось в 2,1; 2,16 и 2,19 раза соответственно.

Таблица 20

Влияние доз тяжелых металлов на фоне различных концентраций марганца на содержание легковосстанавливаемых форм его соединений в темно-каштановой среднесуглинистой почве

ТМ, доза		Фон	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Фон		88,0	195	333	368
Cu	1 ПДК	84,0	129	164	273
	3 ПДК	84,0	129	165	278
	5 ПДК	83,0	131	159	277
Zn	1 ПДК	87,0	131	178	277
	3 ПДК	89,0	130	174	278
	5 ПДК	82,0	129	168	287
Cr	1 ПДК	52,0	94,4	147	264
	3 ПДК	40,0	90,3	145	263
	5 ПДК	31,0	88,9	142	268
Pb	1 ПДК	84,0	128	189	302
	3 ПДК	79,0	115	169	272
	5 ПДК	71,0	109	143	266
Cd	1 ПДК	69,0	129	193	347
	3 ПДК	59,0	116	174	312
	5 ПДК	75,0	109	129	228
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr	1 ПДК	83,0	126	167	292
	3 ПДК	76,0	141	185	323
	5 ПДК	65,0	154	197	344

Такая закономерность сохранялась при дальнейшем увеличении «марганцевой» нагрузки на почву. Уже при дозе Mn в почве 200 мг/кг при одновременном внесении Cr в дозах 1, 3 и 5 ПДК содержание исследуемых форм Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) уменьшилось в 2,27; 2,3 и 2,3 раза соответственно. А при дозе Mn в почве 300 мг/кг при одновременном обогащении почвы Cr в дозах 1, 3 и 5 ПДК содержание данной формы исследуемого МЭ уменьшилось на 28,3%, 28,5 и 27,2% соответственно. Действие Pb, Zn и Cd в условиях одновременного обогащения почвы Mn было аналогично действию ионов Cr. При этом наиболее выраженная конкуренция с данными активными центрами почвы отмечалась в случае с ионами Cd.

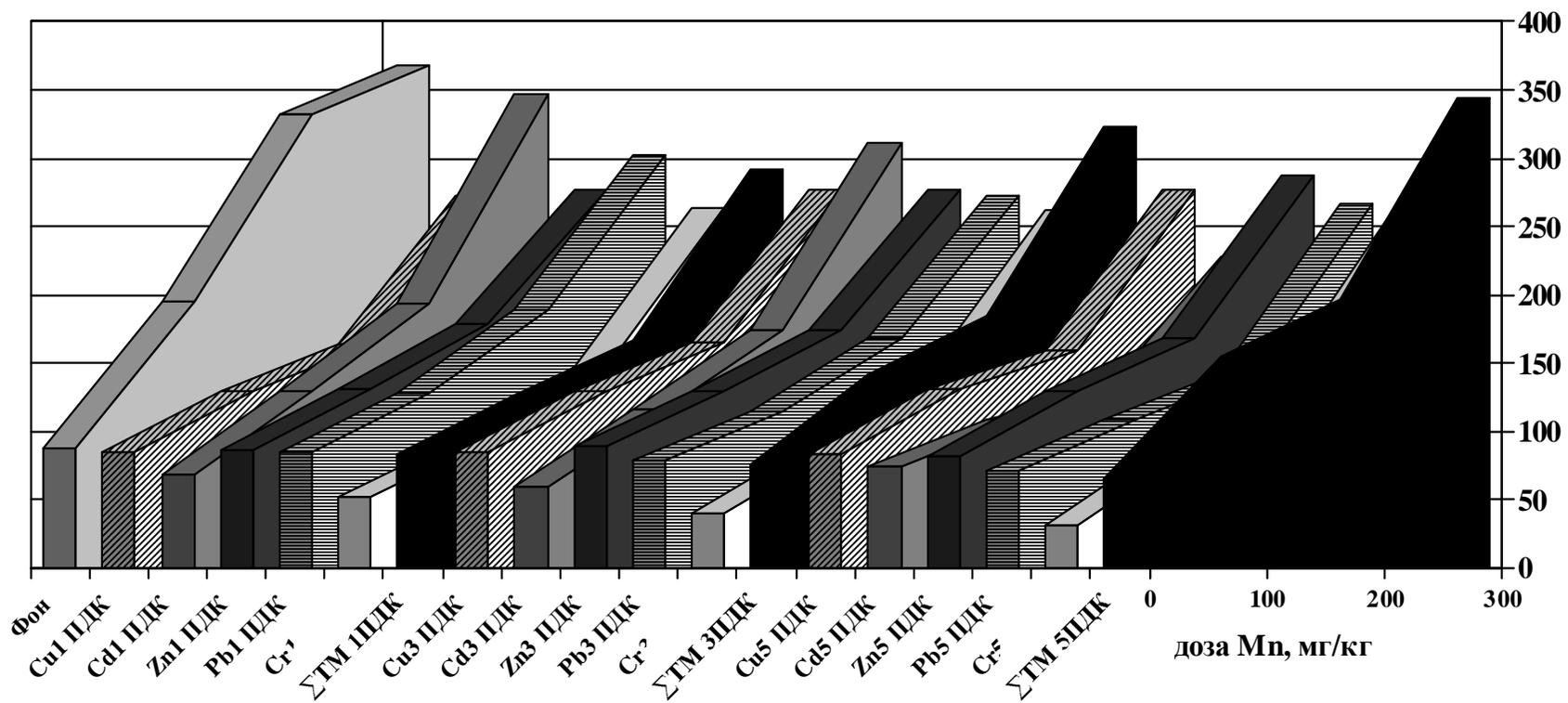


Рис. 13. Содержание легковосстанавливаемых форм Mn при загрязнении почвы солями ТМ (по оси OX – доза Mn, мг/кг в почве; по оси OY – концентрация Mn, мг/кг)

Так, при загрязнении почвы Cd в дозах 1, 3 и 5 ПДК ионов Cd при одновременном внесении в почву Mn в дозе 100 мг/кг содержание исследуемых форм Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) уменьшалось на 51,2%, 68,1 и 78,9% соответственно. Такая закономерность сохранялась при дальнейшем увеличении «марганцевой» нагрузки на почву. Уже при дозе Mn в почве 200 мг/кг при одновременном внесении в почву Cd в дозах 3 и 5 ПДК содержание исследуемых форм Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) уменьшалось в 1,91 и 2,58 раза соответственно. А при дозе Mn в почве 300 мг/кг при одновременном внесении Cd в дозах 1, 3 и 5 ПДК содержание данной формы исследуемого МЭ уменьшалось на 6,05%, 17,9 и 61,4% соответственно.

В условиях полиэлементного загрязнения почвы смесью исследуемой группы ТМ и Mn содержание легковосстанавливаемых форм Mn также уменьшалось. Так, при загрязнении почвы смесью солей Pb, Zn, Cu, Cd, Cr в дозах 1, 3 и 5 ПДК каждого из ионов ТМ при одновременном внесении в почву Mn в дозе 100 мг/кг содержание исследуемых форм Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) уменьшалось на 35,4%, 27,7 и 21% соответственно. Такая закономерность сохранялась и при дальнейшем увеличении «марганцевой» нагрузки на почву. Уже при дозе Mn в почве 200 мг/кг при одновременном содержании смеси исследуемых ТМ в дозах 1, 3 и 5 ПДК содержание исследуемых форм Mn в сравнении с фоновыми образцами почвы (относительно данной дозы внесения Mn в почву) уменьшалось на 49,8%, 44,4 и 40,8% соответственно. А при дозе Mn в почве 300 мг/кг при одновременном содержании смеси ТМ в дозах 1, 3 и 5 ПДК содержание данной формы исследуемого МЭ уменьшалось на 20,7%, 12,2 и 6,52% соответственно.

Закономерности сродства исследуемой группы ТМ и Mn с активными центрами минеральной матрицы в темно-каштановой почве, участвующими в образовании легковосстанавливаемых форм Mn, в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения можно выразить в виде соответствующих лиотропных рядов:

Доза Mn, мг/кг	Доза ТМ		
	1 ПДК	3 ПДК	5 ПДК
0	Cr>Cd>Pb=Cu>Zn=Mn	Cr>Cd>Pb>Cu>Mn=Zn	Cr>Pb>Cd>Zn=Cu>Mn
100	Cr>Pb=Cd>Cu=Zn>Mn	Cr>Pb=Cd>Cu=Zn>Mn	Cr>Pb=Cd>Zn>Cu>Mn
200	Cr>Cu>Zn>Pb>Cd>Mn	Cr>Cu>Pb>Cd=Zn>Mn	Cd>Pb>Cr>Cu>Zn>Mn
300	Cr>Cu>Zn>Pb>Cd>Mn	Cr>Cu>Zn>Pb>Cd>Mn	Cd>Pb>Cr>Cu>Zn>Mn

Таким образом, поступление в почву ТМ как в индивидуальных вариантах, так и комплексно в постоянно возрастающих концентрациях, приводило к уменьшению содержания в ней легковосстанавливаемых форм соединений Mn.

Возможное объяснение протекающих процессов лежит в следующем. Количество легковосстанавливаемых форм соединений марганца в почве определяется способностью различных соединений данного МЭ переходить в доступные для растений формы при участии почвенной микрофлоры, а также влажности и воздухопроницаемости самой почвы и в процессе изменения ОВП. В итоге это в общих чертах определяет динамику подвижных форм Mn в почве. Внесение в почву Mn и исследуемой группы ТМ в форме водорастворимых солей в результате их гидролиза ведет к созданию кислой реакции среды. При этом в слабокислой почве ($pH > 5,5$) микроорганизмы почвы окисляют Mn^{2+} до MnO_2 [69].

Кроме того, в результате взаимодействия между микроорганизмами почвы и органической частью (гумусом) могут образовываться гидроксиды Mn различной степени его окисления, а также комплексы этих гидроксидов. Установлено, что в кислых почвах токсичность Cr, Pb и особенно Cd для почвенных микроорганизмов очень высока [99, 159, 179].

Кроме того, в условиях загрязнения почвы ТМ подавляется активность некоторых ферментов почв. Н.А. Черных [160, 162] установлена высокая токсичность Cd и Pb в отношении инвертазной и особенно уреазной активности почвы, а при совместном внесении в почву группы ТМ – каталазной. Соотношение количества ферментов в почве приводит к нарушению соотношения между соединениями Mn различной степени окисления, что может привести к нарушению окислительно-восстановительных процессов и, как следствие, к изменению содержания легковосстанавливаемых форм Mn.

Глава 4

ВЛИЯНИЕ РАЗЛИЧНЫХ КОНЦЕНТРАЦИЙ МАРГАНЦА НА ВЕЛИЧИНУ рН ТЕМНО-КАШТАНОВОЙ ПОЧВЫ В УСЛОВИЯХ ОБОГАЩЕНИЯ ЕЕ ЭЛЕМЕНТАМИ МИНЕРАЛЬНОГО ПИТАНИЯ И ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

Реакция среды имеет существенное значение для почвенных процессов и уровня почвенного плодородия. Она зависит от совокупного действия ряда факторов: химического и минералогического состава минеральной части почвы, наличия свободных солей, содержания и качества органического вещества, состава почвенного воздуха, влажности почвы, жизнедеятельности организмов. Важнейшим регулятором реакции почвы являются находящиеся в ней соли. Нейтральные, кислые и щелочные соли, переходя из твердой фазы в раствор при увлажнении и обратно при иссушении, оказывают соответствующее влияние на характер реакции почвенного раствора, что отзывается и на плодородии почв. Исследованиями ряда авторов установлено, что загрязнение ТМ вызывает изменение кислотно-щелочных и окислительно-восстановительных свойств почвы. Следствием изменения рН является изменение качественного состава гумуса, многих биологических и других свойств почвы [20, 21, 24, 66, 79, 169, 170, 179].

Как показали лабораторные вегетационные опыты, применение всех форм минерального питания на темно-каштановой среднесуглинистой почве как при моно-, так и полиэлементном вариантах (комплексно), приводило к изменению рН почвенного раствора. Показатель рН смещался в сторону низких величин (особенно при внесении азотных удобрений), что говорит о подкислении почвы (прил. 5).

Это хорошо прослеживалось на опыте без дополнительной нагрузки ТМ (без параллельного внесения Mn). Так, на почве, не получавшей минерального и микроэлементного питания, рН почвенного раствора после вегетационного опыта составил 7,69. При увеличении нагрузки минерального питания в форме дополнительного внесения азотных удобрений в концентрациях от 0,3 до 0,6 г/кг в пересчете на N рН почвенного раствора изменялся от 7,12 до 7,07. Применение калийных и фосфорных удобрений

также смещало показатель рН в сторону низких величин. Однако в опытах прослеживалась и другая закономерность. При одновременном внесении комплекса минерального питания (НРК) вначале происходило резкое изменение рН почвенного раствора (с 7,69 до 6,83). При дальнейшем увеличении дозы вносимых как фосфорных, так и калийных удобрений, рН почвенного раствора вновь увеличивался: от 6,83 до 7,28 при внесении калийных удобрений в дозе 0,1–0,4 г/кг (в пересчете на K_2O) и от 6,83 до 7,33 при внесении фосфорных удобрений в дозе 0,1–0,4 г/кг (в пересчете на P_2O_5).

При одновременном увеличении нагрузки на почву как минерального питания, так и внесения марганца подобная закономерность сохранялась. Так, при увеличении внесения Mn в почву до 800 мг/кг в сравнении с фоновыми образцами рН почвенного раствора после вегетационного опыта изменялся от 7,69 до 6,49. В какой-то мере это можно объяснить тем, что Mn в качестве микроудобрения вносился в форме хорошо растворимой солянокислой соли, что в свою очередь не могло не отразиться на балансе протонов водорода в ППК исследуемой почвы. Как известно, Mn, являясь элементом с переменной степенью окисления, способен оказывать влияние на состояние среды и, в частности, на ее окислительно-восстановительный потенциал [60]. Глинистые минералы почвы обладают высокой сорбционной емкостью [64, 101]. При этом, Mn^{2+} может замещать собой в минералах относительно близкие по размерам ионы: Ca^{2+} , Mg^{2+} , Fe^{2+} . Наибольшее родство у Mn^{2+} сохраняется с Fe^{2+} [6].

Кроме того, при взаимодействии ионов Mn с поверхностными -ОН группами алюмосиликатов или гидроксида алюминия возможно образование различных силикатов Mn с выделением протонов водорода. Mn способен образовывать сложные комплексные соединения с органическим веществом почвы. Металлы, адсорбированные гумусом, наиболее активно связываются с карбоксильными (-COOH) и фенольными (-ОН) группами, замещая водород [84, 165]. Внесение в почву Mn в форме водорастворимого $MnCl_2$ в результате гидролиза ведет к созданию кислой реакции среды. При этом в слабокислой почве (рН > 5,5) микроорганизмы почвы окисляют Mn^{2+} до MnO_2 . В результате взаимо-

действия между микроорганизмами почвы и органической частью (гумусом) могут образовываться гидроксиды Mn различной степени его окисления, а также комплексы этих гидроксидов. Соотношение между соединениями Mn различной степени окисления всегда приводит к изменению окислительно-восстановительного потенциала почвы (причем в довольно короткие сроки) и, как следствие, к изменению рН. Также MnO_2 в почве имеет отрицательный заряд, поэтому поглощает катионы, в результате чего осаждается в виде геля совместно с железом и алюминием [60].

При одновременном использовании марганца и ЭМП (N, P, K) в качестве агрофона ($N_{0,15}$, $P_{0,1}$, $K_{0,1}$) рН почвенного раствора после вегетационного опыта изменялся от 6,83 до 6,0.

Более отчетливо изменение рН в сторону понижения величин прослеживалось в опытах с увеличением нагрузки элементов-биофилов на фоне параллельного увеличения концентрации вносимого Mn. Так, при внесении Mn в дозах от 100 до 800 мг/кг при фоне азотного удобрения 0,3 г/кг (в пересчете на N) рН изменялся от 7,12 до 6,03. На фоне вносимого азотного удобрения в дозе 0,45 г/кг рН изменялся в пределах 7,1–5,9. А на фоне 0,6 г/кг величина рН изменяется от 7,07 до 5,85.

Таким образом, при исследовании комплексного влияния как Mn в форме хорошо растворимой соли, так и элемента азотного питания, прослеживалась стойкая тенденция к подкислению почвенного раствора.

Однако в вариантах опытов с изменяемой нагрузкой калиевых и особенно фосфорных удобрений просматривалась тенденция к выравниванию кислотно-щелочного сдвига почвенного раствора. Так, в опытах с применением марганца на агрофоне ($N_{0,15}$, $P_{0,1}$, $K_{0,1}$) рН почвенного раствора после вегетационного опыта изменялся от 6,83 до 6,0. Изменение нагрузки вносимых калийных удобрений в дозе 0,1–0,4 г/кг (в пересчете на K_2O) при одновременном увеличении внесения марганца приводило в итоге к повышению величины рН: от 6,66 до 6,96 при дозе Mn 100 мг/кг и от 6,0 до 6,47 при дозе Mn 800 мг/кг.

Таким образом, применение марганца на фоне возрастающих концентраций калийных удобрений не приводило к резкому изменению рН почвенного раствора.

Иная картина наблюдалась в опытах с применением фосфорных удобрений. Как и в случаях с азотными и калийными удобрениями, при одновременной нагрузке на почву марганца и фосфорных удобрений происходило ее подкисление, что отражалось на изменении рН (6,83 на агрофоне без применения марганца и 6,54 в вариантах опытов с одновременной нагрузкой как фосфорных удобрений, так и марганца). Однако в сериях опытов по увеличению нагрузки фосфорных удобрений на почву на фоне постоянных концентраций марганца наблюдалась тенденция к росту рН, а при высоких концентрациях вносимого Mn (от 300 до 800 мг/кг) рН почвенного раствора изменялся в сторону увеличения по отношению к рН почвенного раствора в образцах с фоновым вариантом (на почвах, не получавших минерального питания). При внесении марганца в дозе 800 мг/кг (в пересчете на марганец) на фоновом образце почвы рН почвенного раствора после вегетационного опыта составил 6,49. А в случае с применением фосфорных удобрений в концентрации 0,4 г/кг (в пересчете на P₂O₅) величина рН изменилась до 6,54. Таким образом, применение марганца на фоне возрастающих концентраций фосфорных удобрений приводило к повышению рН почвенного раствора.

В условиях вегетационных опытов было установлено, что загрязнение почвы ТМ как в моно-, так и би- и полиэлементном вариантах (комплексно), приводит к изменению рН почвенного раствора (табл. 21).

Как показали лабораторные вегетационные опыты, искусственное загрязнение темно-каштановой среднесуглинистой почвы легкорастворимыми соединениями ТМ в моно-, би- и полиэлементном вариантах (комплексно) приводило к изменению рН почвенного раствора. Показатель рН смещался в сторону низких величин (особенно в условиях полиэлементного загрязнения ТМ), что говорит о подкислении почвы.

Особенно хорошо это прослеживалось в вариантах опыта с полиэлементным загрязнением почвы. Так, в вариантах опыта в почве без внесения ТМ рН почвенного раствора после вегетационного опыта составил 7,59. Однако внесение в почву смеси ТМ (Pb, Zn, Cu, Cd, Cr) в дозах 1–5 ПДК каждого иона приводило к изменению рН почвенного раствора от 6,04 до 5,1. А при ком-

плексном загрязнении почвы смесью исследуемой группы ТМ и Mn в конечном варианте (концентрация смеси ТМ 5 ПДК каждого элемента + доза марганца 300 мг/кг) рН почвенного раствора составил 4,74, что в 1,4 раза меньше показателя рН в контрольном варианте относительно дозы внесения Mn (300 мг/кг, без дополнительной нагрузки ТМ) и в 1,6 раза меньше показателя рН в контрольном варианте почвы (вариант без внесения ТМ и Mn).

Таблица 21

Влияние доз марганца на показатель рН_{Н2О} в темно-каштановой среднесуглинистой почве на различном фоне моно- и полиэлементного загрязнения тяжелыми металлами

ТМ, доза		Фон	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Фон		7,59	7,15	6,98	6,68
Cu	1 ПДК	6,74	6,32	6,23	6,17
	3 ПДК	6,41	6,24	6,1	5,98
	5 ПДК	6,05	5,97	5,93	5,83
Zn	1 ПДК	6,42	6,32	6,01	5,93
	3 ПДК	6,12	6,02	5,92	5,87
	5 ПДК	5,84	5,81	5,77	5,68
Cr	1 ПДК	6,55	6,19	6,02	5,99
	3 ПДК	5,89	5,63	5,52	5,85
	5 ПДК	5,61	5,57	5,49	5,53
Pb	1 ПДК	7,13	6,8	6,31	6,25
	3 ПДК	7,04	6,78	6,21	6,12
	5 ПДК	6,96	6,71	6,13	6,01
Cd	1 ПДК	6,67	6,46	6,37	6,13
	3 ПДК	6,71	6,44	6,25	6,12
	5 ПДК	6,76	6,36	6,19	6,1
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr*	1 ПДК	6,04	5,95	5,79	5,64
	3 ПДК	5,35	5,25	5,12	5,02
	5 ПДК	5,1	4,98	4,88	4,74

Из исследуемой группы ТМ Cr в наибольшей степени подкислял почвенный раствор. В меньшей степени на изменение кислотно-щелочного баланса почвы влияло внесение в почву Pb. В какой-то мере это можно объяснить тем, что Cr в качестве загрязнителя вносился в форме хорошо растворимой солянокислой соли, что, в свою очередь, не могло не отразиться на балансе прото-

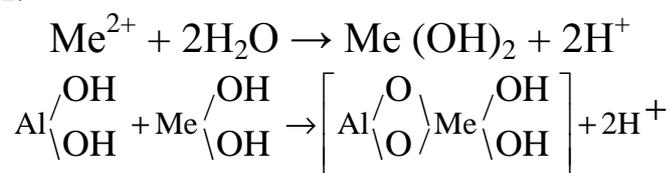
нов водорода в ППК исследуемой почвы. При этом, как известно, Cr, как и Mn, являясь элементом с переменной степенью окисления, способен оказывать влияние на состояние среды и, в частности, на ее окислительно-восстановительный потенциал (причем в довольно короткие сроки), сдвигая рН в сторону низких величин.

Поступающие в почву соединения ТМ оказывают как прямое, так и опосредованное воздействие на рН почвы. Прямое воздействие ТМ на реакцию среды происходит вследствие взаимодействия солей ТМ с водой, что практически во всех случаях приводит к снижению рН, поскольку соединения ТМ являются гидролитически кислыми.

Одно из наиболее распространенных предположений о причинах подкисления почвенных растворов связано с гидролизом катионов в растворе и с последующей адсорбцией гидролизованных форм ППК [121, 122]. При этом заметному гидролизу подвергаются катионы металлов, обладающие слабокислотными свойствами, например, катионы ТМ.

В случае полиэлементного загрязнения почвы ТМ и Mn скачкообразный сдвиг рН обусловлен буферными свойствами почвы. Согласно выводам многих авторов это свойство действует на всю систему в целом в тех случаях, когда рН исходных водных растворов существенно отличается от рН почвы, а буферная емкость исходных растворов существенно меньше, чем почвы. Чаще всего такие изменения не связаны непосредственно с процессами обмена катионов [79, 105, 121, 122].

Многими авторами показана возможность эквивалентного обмена катионов ТМ и водорода на почвах и их компонентах [121, 122]. Ион ТМ образует растворимый гидрокомплекс, который затем присоединяется к минеральной частице. При этом в раствор выделяются ионы водорода, что и приводит к уменьшению величины рН.



Однако рН почвы, благодаря буферности последней, снижается в меньшей степени по сравнению с реакцией водного раствора солей металлов.

Опосредованное изменение рН почвы при загрязнении ТМ возможно вследствие стимуляции или угнетения жизнедеятельности микроорганизмов, метаболиты которых способны существенно влиять на реакцию среды. А в ризосфере проростков, кроме процесса гидролиза солей ТМ, поставщиком протонов являются органические продукты экзоосмоса корней.

Глава 5

ТРАНСФОРМАЦИЯ ФОРМ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА В СИСТЕМЕ «ПОЧВА – РАСТЕНИЕ»

Механизмы поглощения растениями макро- и микроэлементов питания, а также ТМ достаточно полно описаны в работах А. Кабата-Пендиас и Х. Пендиаса [70], П.А. Власюка [27], А.Н. Илялетдинова [69], А.Л. Ковалевского [77], Е.А. Карповой [74], Д.А. Сабинина [136], М.Я. Школьника [163], М.К. Джона [178].

А. Махерьи [74] суммировал и выделил основные (определяющие) этапы и условия корневого поглощения ТМ, зависящие от: 1) концентрации и форм нахождения металлов в почвенном растворе, а также от их количества в обменном состоянии в твердой фазе почвы, из которого ионы, благодаря контактному обмену или диффузии, могут поступать в клеточные стенки корневой поверхности; 2) способности к поглощению корневой поверхности и последующего поступления металлов в сам корень; 3) процесса транслокации из корня в побег. Однако растения разных видов проявляют различную (а иногда избирательную) способность поглощать ТМ из почвы при одинаковом уровне содержания их подвижных соединений.

5.1. Трансформация форм соединений марганца в системе «почва – проростки яровой пшеницы» при моноэлементном загрязнении темно-каштановой среднесуглинистой почвы марганцем

По мнению А.П. Виноградова [26], все химические элементы в той или иной степени участвуют в жизнедеятельности растений. Поступая в растения в небольшом количестве и становясь в них составной частью или активаторами ферментов, МЭ, и в том числе марганец, выполняют сервисные функции в процессах метаболизма. Когда же в среду поступают непривычно высокие концентрации элементов, они становятся токсичными для растений. Проникновение ТМ в ткани растений в избыточном количестве приводит к нарушению нормальной работы их органов, и это нарушение будет тем сильнее, чем больше избыток токсикантов. Продуктивность при этом падает.

Как показали исследования, при дозе Mn от 50 до 8000 мг/кг всхожесть семян составила 100%, при дозе 10000 мг/кг – уже 60%, а при дозе 13300 мг/кг – 20%. Растения развивались нормально и признаков угнетения не появлялось при дозах внесения Mn от 50 до 300 мг/кг. При дозах Mn от 400 до 600 мг/кг на 18-е сутки после появления всходов начиналось листопожелтение. При дозах Mn от 1000 до 2000 мг/кг на 14-е сутки на листьях появлялись крупные красные пятна. При дозах же Mn от 4000 до 8000 мг/кг на 12–13-е сутки после появления всходов наблюдалось иссыхание и отмирание растений. Этот процесс при дозах Mn 10000 мг/кг начинался уже на 8-е сутки, а при дозе 13300 мг/кг – на 2–3-е сутки.

В вегетационном опыте выявлено, что биомасса проростков яровой пшеницы снизилась уже при дозе Mn 300 мг/кг. При дозе исследуемого МЭ 2000 мг/кг урожай сухого вещества уменьшился на 63%, а при дозе 10000 мг/кг – на 96% по сравнению с контролем (табл. 22).

Таблица 22

Влияние различных доз марганца в почве на биомассу проростков яровой пшеницы и содержание элемента в вегетативных органах

Доза марганца, мг/кг	Биомасса, г/сосуд		Концентрация марганца в растении, мг/кг сух. в-ва	Коэффициент перераспределения
	свежая	сухая		
0	16,4	1,6	<u>82,1</u> 263	3,2
50	17,9	1,7	<u>109</u> 414	3,8
100	18,5	1,9	<u>119</u> 488	4,1
200	17,1	1,6	<u>130</u> 585	4,5
300	15,1	1,5	<u>172</u> 843	4,9
400	14,1	1,4	<u>212</u> 1230	5,8
600	13,2	1,3	<u>270</u> 1701	6,3
1000	12,6	1,1	<u>426</u> 1960	4,6
1300	12,4	1,0	<u>809</u> 2184	2,69
1600	11,3	0,8	<u>1069</u> 2673	2,5
2000	10,2	0,6	<u>1310</u> 3236	2,47
4000	5,9	0,3	<u>2410</u> –	–
8000	2,5	0,1	<u>7334</u> –	–
10 000	1,4	0,07	<u>8280</u> –	–
13 300	0,4	0,02	<u>11513</u> –	–

Примечание. Над чертой – концентрация МЭ в надземных органах, под чертой – в корнях.

Поступление Mn в растения нарастало с повышением концентрации МЭ в почве. Концентрация Mn в надземной части рас-

тений при дозе его в почве 2000 мг/кг увеличивалась в 16 раз, а при дозе 10000 мг/кг – в 100 раз по сравнению с контролем.

Полученные результаты подтверждают результаты экспериментов других авторов по выявлению барьеров на пути поступления химических элементов в растения из почвы. Одним из таких барьеров является корневая система. Mn прежде всего аккумулируется в корнях. По результатам вегетационного опыта установлено, что содержание исследуемого МЭ в корнях в 2–6,3 раза выше, чем в надземной части растений.

5.2. Трансформация форм соединений марганца в системе «почва – проростки яровой пшеницы» при совместном применении элементов-органогенов (N, P, K)

В работах многих авторов отмечено, что характер накопления МЭ и ТМ сельскохозяйственными культурами под влиянием удобрений в агроценозе зависит от множества факторов: свойств почвы и каждого из металлов; состояния каждого металла в почве; соотношения металлов и элементов питания; аэротехногенной нагрузки, форм и доз применяемых удобрений, погодных условий вегетационного периода, а также от биологических особенностей (вида) растения [3, 7, 8, 23, 26, 45, 50, 57, 67, 70, 84, 95, 100, 109, 119, 132, 143].

Как показали результаты вегетационного опыта, применение всех форм минерального питания на темно-каштановой среднесуглинистой почве как в индивидуальных вариантах, так и в вариантах с одновременным обогащением почвы Mn в форме хорошо растворимой соли, оказывало ощутимое влияние на урожай биомассы растений. В диапазоне изученных концентраций Mn оказывал как стимулирующее, так и угнетающее действие на урожай биомассы проростков яровой пшеницы. Стимулирующее действие, проявляющееся в увеличении урожая биомассы, наиболее отчетливо наблюдалось в случаях совместного применения азотных удобрений и увеличивающихся концентраций Mn.

При внесении соли Mn в почву на фоновых образцах (почва без ЭМП) положительный эффект на урожай биомассы наблюдал-

ся при дозах МЭ в почве до 300 мг/кг (табл. 23). При этом урожай биомассы (в пересчете на сухую массу) увеличивался на 57,7%, 30,9 и 24,2% при дозе внесенного Мп в почву 100, 200 и 300 мг/кг соответственно. Таким образом, доза внесения Мп 100 мг/кг являлась оптимальной, а 300 мг/кг – предельной. Доза внесения Мп в темно-каштановую почву 100 мг/кг являлась оптимальной не только на фоновых образцах, но и в образцах, являющихся фоновыми основного минерального удобрения (агрофон) (увеличение урожая на 19,5% соответственно).

Таблица 23

Влияние различных доз марганца на фоне НРК на урожай биомассы проростков яровой пшеницы (г/сосуд)

Дозы НРК, г/ кг	Контроль	Доза Мп, мг/кг				
		100	200	300	400	800
Фон	$9,3 \pm 0,27$	$13,7 \pm 0,15$	$12,0 \pm 0,24$	$11,2 \pm 0,3$	$9,28 \pm 0,16$	$7,24 \pm 0,15$
	$1,49 \pm 0,12$	$2,35 \pm 0,17$	$1,95 \pm 0,07$	$1,85 \pm 0,06$	$1,41 \pm 0,07$	$1,37 \pm 0,07$
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (НРК-фон)	$11,8 \pm 0,25$	$14,0 \pm 0,15$	$12,9 \pm 0,2$	$12,9 \pm 0,2$	$10,3 \pm 0,15$	$7,93 \pm 0,12$
	$1,85 \pm 0,06$	$2,21 \pm 0,05$	$1,97 \pm 0,06$	$1,64 \pm 0,03$	$1,58 \pm 0,04$	$1,39 \pm 0,07$
N _{0,3} P _{0,1} K _{0,1}	$13,1 \pm 0,2$	$13,7 \pm 0,25$	$16,7 \pm 0,3$	$12,2 \pm 0,2$	$11,7 \pm 0,15$	$9,8 \pm 0,12$
	$1,98 \pm 0,08$	$2,37 \pm 0,05$	$2,54 \pm 0,05$	$1,92 \pm 0,03$	$1,88 \pm 0,02$	$1,53 \pm 0,08$
N _{0,45} P _{0,1} K _{0,1}	$15,9 \pm 0,3$	$17,2 \pm 0,3$	$18,7 \pm 0,15$	$16,2 \pm 0,15$	$12,6 \pm 0,25$	$10,2 \pm 0,15$
	$2,61 \pm 0,06$	$2,74 \pm 0,17$	$3,09 \pm 0,09$	$2,13 \pm 0,17$	$1,95 \pm 0,05$	$1,55 \pm 0,05$
N _{0,6} P _{0,1} K _{0,1}	$13,4 \pm 0,15$	$17,8 \pm 0,3$	$18,5 \pm 0,2$	$12,7 \pm 0,26$	$11,2 \pm 0,24$	$9,3 \pm 0,21$
	$2,31 \pm 0,04$	$2,53 \pm 0,05$	$2,63 \pm 0,07$	$1,74 \pm 0,05$	$1,68 \pm 0,08$	$1,49 \pm 0,08$
P _{0,2} K _{0,1} N _{0,15}	$9,8 \pm 0,24$	$12,8 \pm 0,15$	$12,5 \pm 0,2$	$10,9 \pm 0,2$	$8,65 \pm 0,19$	$8,12 \pm 0,15$
	$1,53 \pm 0,08$	$1,92 \pm 0,07$	$1,8 \pm 0,07$	$1,53 \pm 0,07$	$1,28 \pm 0,04$	$1,19 \pm 0,03$
P _{0,3} K _{0,1} N _{0,15}	$9,7 \pm 0,26$	$13,7 \pm 0,25$	$12,5 \pm 0,16$	$10,9 \pm 0,15$	$8,37 \pm 0,12$	$7,64 \pm 0,12$
	$1,7 \pm 0,03$	$1,8 \pm 0,06$	$1,75 \pm 0,06$	$1,5 \pm 0,08$	$1,48 \pm 0,05$	$1,17 \pm 0,07$
P _{0,4} K _{0,1} N _{0,15}	$10,4 \pm 0,15$	$9,8 \pm 0,21$	$9,65 \pm 0,12$	$9,4 \pm 0,18$	$7,4 \pm 0,12$	$7,05 \pm 0,15$
	$1,82 \pm 0,08$	$1,8 \pm 0,07$	$1,73 \pm 0,06$	$1,45 \pm 0,07$	$1,32 \pm 0,05$	$1,15 \pm 0,04$
K _{0,2} N _{0,15} P _{0,1}	$12,8 \pm 0,24$	$14,9 \pm 0,1$	$15,2 \pm 0,15$	$13,6 \pm 0,24$	$11,2 \pm 0,24$	$9,3 \pm 0,11$
	$1,96 \pm 0,06$	$2,32 \pm 0,05$	$2,18 \pm 0,08$	$1,9 \pm 0,07$	$1,76 \pm 0,06$	$1,5 \pm 0,07$
K _{0,3} N _{0,15} P _{0,1}	$15,0 \pm 0,3$	$16,4 \pm 0,1$	$16,6 \pm 0,15$	$13,9 \pm 0,2$	$12,7 \pm 0,13$	$10,2 \pm 0,15$
	$2,23 \pm 0,08$	$2,41 \pm 0,06$	$2,31 \pm 0,05$	$1,82 \pm 0,06$	$1,68 \pm 0,06$	$1,49 \pm 0,07$
K _{0,4} N _{0,15} P _{0,1}	$16,0 \pm 0,3$	$16,8 \pm 0,13$	$17,0 \pm 0,15$	$13,6 \pm 0,15$	$12,5 \pm 0,24$	$9,4 \pm 0,15$
	$1,83 \pm 0,03$	$1,86 \pm 0,03$	$1,93 \pm 0,02$	$1,87 \pm 0,02$	$1,54 \pm 0,06$	$1,38 \pm 0,07$

Примечание. Над чертой – вес сырой биомассы, под чертой – вес сухой биомассы. Приведены значения средних и стандартные отклонения.

Применение ЭМП в условиях одновременного обогащения почвы Мп по-разному влияло на величину как оптимальной, так и предельной дозы исследуемого МЭ. Значительное стимулирую-

щее действие Mn отмечалось в случаях применения азотных удобрений. Максимальный урожай биомассы проростков пшеницы был получен в варианте комплексного использования азотных удобрений ($N_{0,45}$) и Mn (доза 200 мг/кг). Урожай биомассы увеличивался на 107,4% по отношению к урожаю, полученному в контрольном варианте (почва без Mn и NPK) и на 67% по отношению к урожаю, полученному в контрольном варианте агрофона (с NPK, но без Mn). Азотные удобрения существенно расширяли границы положительного эффекта Mn на урожай биомассы. Уровень предельной дозы Mn в почве смещался с 300 мг/кг до 800 мг/кг, а оптимальной дозой являлась доза Mn в почве – 300 мг/кг. Однако изменение границ оптимальной и предельной доз отмечалось лишь в сравнении с образцом, полученным в контрольном фоновом варианте (почва без Mn и NPK). В каждом конкретном контрольном варианте при изучении влияния доз азотных удобрений положительный эффект Mn на урожай биомассы наблюдался при дозах МЭ в почве до 200 мг/кг. Данная доза являлась одновременно как оптимальной, так и предельной.

Максимальный урожай биомассы проростков пшеницы в условиях одновременного использования фосфорных удобрений и Mn был получен при дозе $P_{0,2}$ и Mn 100 мг/кг – увеличение урожая биомассы на 28,9% по отношению к контрольному образцу (почва без Mn и NPK). В вариантах исследования взаимодействия возрастающих концентраций Mn на фоне возрастающих концентраций фосфорных удобрений при дозах $P_{0,2}$ и $P_{0,3}$ оптимальной концентрацией МЭ в почве являлась доза 100 мг/кг, а предельной – 200 мг/кг. Дальнейшее увеличение доз вносимых фосфорных удобрений приводило к увеличению токсичного действия Mn (табл. 24).

Иная закономерность отмечалась в случаях комплексного применения Mn и калийных удобрений. При увеличении дозы вносимых калийных удобрений оптимальная и предельная дозы внесения Mn повышались. Так, при внесении в почву калийных удобрений в дозе 0,2 и 0,3 г/кг оптимальная доза Mn составляла 100 мг/кг, предельная доза – 200 мг/кг. При увеличении дозы калийных удобрений до 0,4 г/кг оптимальная доза повышалась до 200 мг/кг, а предельная – до 300 мг/кг.

Таблица 24

Увеличение урожая биомассы при оптимальной дозе внесения марганца в темно-каштановую среднесуглинистую почву

Дозы NPK, г/ кг	Величина оптимальной дозы Mn, мг/кг	Увеличение урожая биомассы, %		
		по отношению к контрольному об- разцу фона		по отношению к кон- трольному образцу NPK-фона
Фон	100	57,7		16,1
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK-фон)	100	48,3		19,5
		По отноше- нию к контр. образцу в со- ответствующем вар-те	По отноше- нию к кон- трольному образцу фона	По отноше- нию к кон- трольному образцу NPK-фона
N _{0,3} P _{0,1} K _{0,1}	200	28,3	70,5	37,3
N _{0,45} P _{0,1} K _{0,1}	200	18,4	107,4	67,0
N _{0,6} P _{0,1} K _{0,1}	200	13,9	76,5	42,2
P _{0,2} K _{0,1} N _{0,15}	100	25,5	28,9	3,8
P _{0,3} K _{0,1} N _{0,15}	100	5,9	20,8	–
P _{0,4} K _{0,1} N _{0,15}	–	–	20,8	–
K _{0,2} N _{0,15} P _{0,1}	100	18,4	55,7	25,4
K _{0,3} N _{0,15} P _{0,1}	100	8,1	61,7	30,3
K _{0,4} N _{0,15} P _{0,1}	200	5,5	29,5	4,3

Примечание. Контрольный образец фона – почва без ЭМП и Mn; контрольный образец NPK-фона – почва с содержанием ЭМП в дозе N_{0,15}P_{0,1}K_{0,1}, но без Mn; контрольный образец соответствующего варианта опыта – почва с содержанием ЭМП в соответствующем варианте опыта, но без Mn.

Внесение Mn в почву в фоновых образцах (почва без Mn и ЭМП) в дозах, превышающих 300 мг/кг, оказывало отрицательный эффект на урожай биомассы. При дозе же Mn 800 мг/кг в условиях фона и агрофона урожай биомассы растений уменьшался на 8,1–24,9% и в 2,26 раза по сравнению с урожаем, полученным при оптимальном внесении Mn в почву на фоне повышенного азотного

питания (Mn – 200 мг/кг N_{0,45}P_{0,1}K_{0,1}). В случаях комплексного применения ЭМП отрицательный эффект на урожай биомассы проростков яровой пшеницы проявлялся при внесении Mn в почву в дозе, превышающей 200 мг/кг (в сравнении с урожаем контрольных образцов каждого исследуемого варианта опыта). Оптимальными условиями для проростков яровой пшеницы на темно-каштановой среднесуглинистой почве являлась доза Mn 200 мг/кг при условии полного минерального питания N_{0,45}P_{0,1}K_{0,1}.

С повышением доз вносимых ЭМП угнетающее действие Mn возрастало. Токсическое действие в ряду ЭМП выглядело следующим образом: P > K > N. Поступление Mn в растения нарастало с повышением концентрации элемента в почве (табл. 25).

Таблица 25

Влияние различных доз марганца на фоне NPK на его содержание в проростках пшеницы, мг/кг сухой массы

Дозы NPK, г/ кг	Контроль	Доза Mn, мг/кг				
		100	200	300	400	800
Фон	<u>105 ± 8,7</u>	<u>109 ± 5,7</u>	<u>115 ± 5,6</u>	<u>167 ± 6,8</u>	<u>199 ± 8,1</u>	<u>355 ± 13</u>
	363 ± 18,8	535 ± 29,6	692 ± 39,8	732 ± 39,8	881 ± 41,7	961 ± 49,6
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK-фон)	<u>67,7 ± 3,5</u>	<u>95,7 ± 4,1</u>	<u>114 ± 5,1</u>	<u>141 ± 7,1</u>	<u>182 ± 6,3</u>	<u>342 ± 12,8</u>
	552 ± 28,6	603 ± 39,8	1191 ± 49,4	1328 ± 51,7	1657 ± 82,4	1955 ± 91,7
N _{0,3} P _{0,1} K _{0,1}	<u>89,6 ± 4,2</u>	<u>104 ± 6,1</u>	<u>114 ± 4,8</u>	<u>159 ± 6,7</u>	<u>171 ± 7,5</u>	<u>349 ± 12,4</u>
	441 ± 22,6	556 ± 28,9	682 ± 39,7	1395 ± 51,4	1488 ± 53,7	2280 ± 101
N _{0,45} P _{0,1} K _{0,1}	<u>53,2 ± 2,4</u>	<u>64,9 ± 3,4</u>	<u>144 ± 7,7</u>	<u>202 ± 9,1</u>	<u>243 ± 10</u>	<u>362 ± 13,3</u>
	480 ± 19,8	486 ± 29,8	726 ± 41,8	1419 ± 54,7	1508 ± 81,4	2361 ± 109
N _{0,6} P _{0,1} K _{0,1}	<u>77,6 ± 4,2</u>	<u>81,4 ± 4,2</u>	<u>114 ± 4,7</u>	<u>221 ± 9,7</u>	<u>255 ± 9,2</u>	<u>381 ± 15,1</u>
	532 ± 28,6	595 ± 29,4	734 ± 42,4	1436 ± 53,4	1522 ± 81,9	2453 ± 119
P _{0,2} K _{0,1} N _{0,15}	<u>70,9 ± 3,3</u>	<u>104 ± 6,5</u>	<u>114 ± 5,3</u>	<u>142 ± 7,8</u>	<u>165 ± 7,9</u>	<u>271 ± 7,1</u>
	762 ± 38,7	874 ± 39,8	898 ± 43,8	1419 ± 51,7	1517 ± 81,7	2008 ± 97,9
P _{0,3} K _{0,1} N _{0,15}	<u>62,1 ± 3,4</u>	<u>62,8 ± 3,5</u>	<u>76,4 ± 2,3</u>	<u>136 ± 7,1</u>	<u>157 ± 7,7</u>	<u>264 ± 12,1</u>
	494 ± 19,4	722 ± 39,3	956 ± 49,8	1070 ± 43,4	2108 ± 102	2350 ± 117
P _{0,4} K _{0,1} N _{0,15}	<u>75,9 ± 4,3</u>	<u>95,4 ± 4,1</u>	<u>112 ± 5,3</u>	<u>151 ± 7,7</u>	<u>154 ± 6,8</u>	<u>261 ± 11,2</u>
	487 ± 22,6	692 ± 32,3	1139 ± 49,4	1529 ± 71,5	2150 ± 103	2438 ± 119
K _{0,2} N _{0,15} P _{0,1}	<u>95,1 ± 4,1</u>	<u>97,7 ± 4,4</u>	<u>123 ± 4,7</u>	<u>176 ± 7,1</u>	<u>210 ± 10,2</u>	<u>371 ± 14</u>
	689 ± 39,8	743 ± 39,8	1296 ± 49,8	1350 ± 64,7	1481 ± 53,7	2351 ± 115
K _{0,3} N _{0,15} P _{0,1}	<u>63,0 ± 2,4</u>	<u>142 ± 7,1</u>	<u>160 ± 6,8</u>	<u>209 ± 9,1</u>	<u>214 ± 7,1</u>	<u>372 ± 14</u>
	422 ± 22,8	890 ± 49,4	1274 ± 53,6	1281 ± 61,3	1465 ± 51,4	2302 ± 109
K _{0,4} N _{0,15} P _{0,1}	<u>94,5 ± 4,1</u>	<u>99,7 ± 3,9</u>	<u>102 ± 4,1</u>	<u>180 ± 8,6</u>	<u>216 ± 9,8</u>	<u>372 ± 13,9</u>
	557 ± 28,6	739 ± 39,5	1197 ± 50,1	1261 ± 59,7	1400 ± 51,9	2281 ± 103

Примечание. Над чертой – надземная часть, под чертой – корни; контроль – без дополнительного внесения Mn. Приведены значения средних и стандартные отклонения.

Накопление Mn как в надземных, так и в подземных органах, сильно зависело от сопутствующей нагрузки на почву ЭМП. Так, с увеличением доз вносимого в почву азота концентрация Mn в надземных органах уменьшалась лишь при внесении исследуемого МЭ в почву в оптимальных дозах (100–200 мг/кг почвы). При дальнейшем обогащении почвы Mn на фоне увеличивающихся концентраций азота отмечалось существенное накопление исследуемого МЭ в зеленой массе. При этом концентрация Mn в подземных органах растений нарастала постоянно. В случаях с увеличением нагрузки вносимого в почву фосфора на фоне изменяющихся концентраций Mn содержание данного МЭ в надземных органах растений уменьшалось постоянно (как по отношению к фоновым образцам (почва без Mn и ЭМП), так и в ряду $P_{0,1} - P_{0,2} - P_{0,3} - P_{0,4}$). При увеличении доз вносимого в почву калия от 0,1 до 0,4 г/кг при одновременном увеличении доз вносимого Mn концентрация последнего в подземных органах уменьшалась. Поступление же МЭ в надземные органы носило нестабильный характер.

Таким образом, в условиях вегетационного опыта были отмечены следующие закономерности:

– внесение повышенных концентраций азотных удобрений приводило к возрастанию содержания МЭ как в надземной части проростков, так и в корнях;

– внесение фосфорных удобрений приводило к повышению содержания МЭ в корнях, но, в общем, к уменьшению содержания его в надземной части проростков;

– внесение в почву калийных удобрений приводило к уменьшению накопления МЭ в корнях, но при этом в надземных органах существенного изменения в содержании МЭ не отмечалось.

Внесение Mn в почву в дозах, превышающих 300 мг/кг, в условиях параллельного обогащения почвы ЭМП приводило к резкому возрастанию содержания исследуемого МЭ в надземных органах. Одновременно отмечался и резкий рост содержания в почве подвижных форм соединений Mn, особенно обменных, извлекаемых ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН4,8 (NH_4Ac , рН 4,8).

Анализируя полученные данные, можно сделать вывод, что нарастание концентрации Mn как в надземных, так и в подземных органах проростков пшеницы происходит за счет увеличения подвижных форм элемента в условиях постоянного обогащения им почвы, а также изменения рН почвенного раствора за счет обогащения почвы ЭМП.

Степень обеспеченности почвы биологически доступными формами МЭ играет ключевую роль в минеральном питании. Однако до сих пор не существует однозначного понимания термина «доступность» веществ почвы растениям. Доступность элемента часто отождествляют с его «подвижностью». Содержание подвижных форм МЭ является одним из наиболее значимых факторов в экологическом мониторинге почв [16]. Рядом авторов в состав подвижных форм включены: кислоторастворимые (1н. раствор HCl), обменные (NH₄Ac, рН4,8), водорастворимые (H₂O (дист.)) [101]. Для оценки обеспеченности почвы подвижными формами МЭ (в том числе и Mn) Н.К. Крупским и А.М. Александровой предложен ацетатно-аммонийный буфер с рН 4,8 [16]. В условиях вегетационного опыта на долю водорастворимой формы приходилось 0,54–0,9%, обменной формы – 2,88–22,9%, кислоторастворимой – 0,98–9,26% от валового запаса марганца. При этом, при внесении Mn в почву в дозах от 100 до 800 мг/кг количество подвижных форм исследуемого МЭ в почве не превышало ПДК (табл. 7, 8, 13).

Критерием оценки количеств металла, перешедших из почвы в растение, является коэффициент накопления (K_н) [65]. В вегетационном опыте было установлено, что ЭМП при одновременном увеличении нагрузки на почву Mn существенно влияли на величину K_н подвижных форм исследуемого МЭ в проростках яровой пшеницы. Во всех вариантах прослеживалась следующая закономерность: K_н обменных форм Mn в условиях обогащения им почвы изменялся в сторону увеличения до величины оптимальной дозы МЭ, а затем стремительно падал (табл. 26).

Таблица 26

Коэффициент накопления (K_n) вегетативной массой проростков яровой пшеницы обменных форм (NH_4Ac , рН 4,8) марганца

Дозы NPK, г/кг		Контроль	Доза Mn, мг/кг				
			100	200	300	400	800
Фон	Σ	91,3	105	124	32,8	13,4	10,2
	з/масса	20,5	17,8	17,7	6,09	2,47	2,75
	корни	70,8	87,3	106	26,7	10,9	7,45
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK-фон)	Σ	124	112	124	52,7	20,0	17,0
	з/масса	13,5	15,3	10,9	5,05	1,97	2,53
	корни	110	96,5	113	47,6	18,0	14,5
N _{0,3} P _{0,1} K _{0,1}	Σ	56,4	66,7	75,9	43,8	14,8	17,5
	з/масса	9,53	10,5	10,9	4,48	1,53	2,33
	корни	46,9	56,2	65,0	39,3	13,3	15,2
N _{0,45} P _{0,1} K _{0,1}	Σ	98,8	74,5	107	47,9	16,7	19,2
	з/масса	9,85	8,77	17,8	5,96	2,31	2,55
	корни	88,9	65,7	89,6	41,9	14,4	16,6
N _{0,6} P _{0,1} K _{0,1}	Σ	133	103	113	50,8	19,6	20,3
	з/масса	16,9	12,3	15,2	6,78	2,82	2,74
	корни	116	90,2	97,9	44,0	16,8	17,6
P _{0,2} K _{0,1} N _{0,15}	Σ	139	124	58,2	45,8	17,7	15,3
	з/масса	11,8	13,2	6,55	4,16	1,74	1,82
	корни	127	111	51,6	41,6	16,0	13,5
P _{0,3} K _{0,1} N _{0,15}	Σ	163	128	74,8	30,2	22,7	17,0
	з/масса	18,3	10,3	5,54	3,4	1,57	1,71
	корни	145	118	69,3	26,8	21,1	15,3
P _{0,4} K _{0,1} N _{0,15}	Σ	92,2	58,4	60,2	40,6	22,0	16,6
	з/масса	12,4	7,07	5,38	3,65	1,47	1,61
	корни	79,8	51,3	54,8	36,9	20,5	15,0
K _{0,2} N _{0,15} P _{0,1}	Σ	280	153	180	111	33,5	32,1
	з/масса	34,0	17,8	15,6	12,8	4,16	4,36
	корни	246	135	164	97,8	29,3	27,7
K _{0,3} N _{0,15} P _{0,1}	Σ	82,2	118	114	67,7	27,5	26,7
	з/масса	10,7	16,2	12,7	9,5	3,51	3,72
	корни	71,5	102	101	58,2	24,0	23,0
K _{0,4} N _{0,15} P _{0,1}	Σ	107	129	103	55,2	20,5	21,2
	з/масса	15,5	15,3	8,1	6,9	2,74	2,98
	корни	91,3	114	95,0	48,3	17,8	18,2

Количество водорастворимых и кислоторастворимых форм Mn, перешедших из почвы в растения, имело нестабильный характер.

Исходя из представлений Д.А. Сабина об акропетальном и базипетальном характере распределения химических элементов в растениях, можно заключить, что Mn в проростках накапливался по акропетальному типу [136] (табл. 27).

Таблица 27

Влияние различных доз марганца и элементов минерального питания на отношение содержания металла в корнях и надземной части проростков яровой пшеницы (коэффициент перераспределения)

Дозы NPK, г/кг	Контроль	Доза Mn, мг/кг				
		100	200	300	400	800
Фон	3,47	4,93	6,04	4,39	4,42	2,71
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK-фон)	8,15	6,3	10,5	9,42	9,12	5,71
N _{0,3} P _{0,1} K _{0,1}	4,92	5,35	6,0	8,79	8,73	6,54
N _{0,45} P _{0,1} K _{0,1}	9,02	7,49	5,03	7,02	6,21	6,52
N _{0,6} P _{0,1} K _{0,1}	6,85	7,31	6,44	6,51	5,98	6,44
P _{0,2} K _{0,1} N _{0,15}	10,8	8,39	7,88	9,99	9,19	7,42
P _{0,3} K _{0,1} N _{0,15}	7,96	11,5	12,5	7,88	13,4	8,9
P _{0,4} K _{0,1} N _{0,15}	6,42	7,25	10,1	10,2	13,9	9,36
K _{0,2} N _{0,15} P _{0,1}	7,54	7,6	10,6	7,69	7,05	6,34
K _{0,3} N _{0,15} P _{0,1}	6,7	6,28	7,99	6,13	6,86	6,19
K _{0,4} N _{0,15} P _{0,1}	5,86	7,41	11,8	7,02	6,49	6,13

Превышение содержания металла в корнях, по сравнению с надземной частью, составляло 3,47–11,8 раза. Это еще раз подтверждает тот факт, что корень является барьером для МЭ при повышенных концентрациях [62, 64, 67, 70, 116] как в условиях индивидуального обогащения им почвы, так и в условиях интенсивного минерального питания.

Согласно общепринятым положениям поглощение химических элементов растениями – активный процесс. При обычных концентрациях в почвенном растворе поглощение МЭ контролируется метаболическими процессами внутри самих корней. В зависимости от концентрации ионов металлов в почве соотношение между названными механизмами и относительная роль каждого

из них могут меняться [116]. Можно предположить, что при избыточном содержании Mn в почве в корни растений поступает такое его количество, при котором мембраны уже не смогут удерживать ионы металла. В результате этого увеличивается поступление МЭ в растительный организм. Это хорошо прослеживается при расчете соотношения содержания Mn в корнях и надземной части проростков, выращенных при различной нагрузке МЭ как индивидуально, так и в условиях комплексного воздействия МЭ и ЭМП. В условиях поставленного опыта отношение содержания металла в системе корень/надземная часть проростков яровой пшеницы имело нестабильный характер.

Согласно мнению многих авторов, занимающихся обсуждением проблемы ПДК МЭ и ТМ, более объективную оценку загрязнения почвы можно получить при определении содержания подвижной формы металла [20,64]. Кроме того, некоторые исследователи рекомендуют для целей нормирования иметь сведения о четырех показателях: валовом количестве металла и об его концентрации в воде, ацетатно-аммонийном буфере (рН 4,8) и 1н. растворе HCl [20]. По результатам вегетационного опыта можно сделать вывод, что предельно допустимой концентрацией обменной формы Mn в темно-каштановой среднесуглинистой почве (NH₄Ac, рН 4,8) является концентрация 10 мг/кг, кислоторастворимой формы (1н. раствор HCl) – 100 мг/кг. В этих условиях урожай зеленой массы проростков не снижался в сравнении с контролем или снижался на величину до 5%. Согласно классификации учета величины и гигиенического качества урожая Л.К. Садовниковой, Н.Г. Зырина, вышеуказанные концентрации обменных и кислоторастворимых форм Mn в почве являются толерантными, т. е. не ведущими к негативным последствиям в растительном организме [137].

Количественным показателем уровня аномальности содержания МЭ в почве является коэффициент токсичности (K_T). Принимая во внимание тот факт, что оптимальной дозой Mn в условиях опыта являлась доза 100 мг/кг, для удобства анализа величины K_T были введены такие понятия, как абсолютная токсич-

ность (величина, бóльшая значения K_T в контрольном варианте НРК-фона) и относительная токсичность (величины, бóльшие значения K_T во всех вариантах опыта с внесением в почву Mn в дозе 100 мг/кг).

Из данных табл. 28 следует, что относительная токсичность темно-каштановой почвы возрастала с внесением Mn в дозе 200 мг/кг и более. Абсолютная же токсичность данной почвы изменялась в зависимости от сопутствующей нагрузки ЭМП; при этом калий и особенно азот понижали абсолютную токсичность почвы, а фосфор повышал.

Таблица 28

**Величина коэффициента токсичности (K_T)
в условиях вегетационного опыта**

Дозы НРК, г/кг	Доза Mn, мг/кг					
	0	100	200	300	400	800
Фон	кон- троль	-0,557	-0,282	-0,152	0,028	0,024
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (НРК-фон)	-0,374	-0,602	-0,296	-0,075	-0,035	0,021
N _{0,3} P _{0,1} K _{0,1}	-0,384	-0,595	-0,649	-0,190	-0,161	-0,008
N _{0,45} P _{0,1} K _{0,1}	-1,474	-1,353	-0,779	-0,223	-0,133	-0,012
N _{0,6} P _{0,1} K _{0,1}	-0,743	-0,898	-0,703	-0,080	-0,052	0
P _{0,2} K _{0,1} N _{0,15}	-0,04	-0,290	-0,191	-0,020	0,089	0,078
P _{0,3} K _{0,1} N _{0,15}	-0,238	-0,347	-0,239	-0,005	0,005	0,085
P _{0,4} K _{0,1} N _{0,15}	-0,306	-0,228	-0,150	0,019	0,077	0,092
K _{0,2} N _{0,15} P _{0,1}	-0,347	-0,597	-0,396	-0,164	-0,09	-0,002
K _{0,3} N _{0,15} P _{0,1}	-0,825	-0,456	-0,361	-0,111	-0,063	0
K _{0,4} N _{0,15} P _{0,1}	-0,253	-0,261	-0,305	-0,149	-0,016	0,021

Расчет K_T темно-каштановой почвы по Mn в отношении проростков яровой пшеницы в условиях проведенного вегетационного опыта показал, что на фитотоксичность почвы влияло не только содержание подвижных форм исследуемого МЭ, сопутствующее содержание ЭМП, рН, но и особенности произрастающих на данной почве растений. Постоянное обогащение почвы Mn при одновременном увеличении азотного питания приводило к увеличению содержания обменной формы данного МЭ при од-

новременном подкислении почвы. В результате чего было сделано предположение о повышении токсичности такой почвы для произрастающих на ней растений. Однако результаты опыта показали, что азотные удобрения в отношении проростков яровой пшеницы понижали фитотоксичность темно-каштановой почвы по Mn. И, наоборот, при внесении фосфорных удобрений в дозах 0,2–0,4 г/кг при одновременном создании нагрузки на почву Mn в форме водорастворимой соли фитотоксичный эффект МЭ проявлялся при более низкой дозе (200 мг/кг). Данное явление положительно коррелирует с мнением многих исследователей [6, 16, 64, 70] и может быть объяснено наличием защитных механизмов неспецифической природы, эффективно работающих в условиях высоких концентраций химических веществ в субстрате. Это ассоциация ионов с продуктами жизнедеятельности, выделяемыми корнями; катионообменные свойства поверхности корней, благодаря которым ионы задерживаются адсорбционно; ассоциация с метаболитами, обладающими хелатирующими свойствами, циркулирующими в коревой ткани; поясok Каспари, заставляющий ионы менять легкую миграцию по свободному пространству на затрудненное продвижение через симпласт [16, 77].

В условиях опыта при одновременном обогащении почвы как Mn, так и фосфором содержание МЭ в корнях было несколько большим, чем в вариантах с одновременным увеличением внесения в почву Mn и азота. При этом концентрация исследуемого МЭ в зеленой массе проростков в первом случае почти не отличалась от концентрации элемента в зеленой массе в сравниваемом втором случае, а в некоторых вариантах даже несколько ниже. Однако урожай зеленой массы проростков в первом случае ниже, чем во втором. Можно предположить, что корневая система, стремясь задержать поступление избыточных количеств ионов Mn, избирательно «пропускала» ионы других элементов, в том числе и ТМ, которые в свою очередь угнетали метаболические процессы в проростках.

5.3. Трансформация форм соединений марганца в системе «почва – проростки яровой пшеницы» при полиэлементном загрязнении (Zn, Pb, Cd, Cu, Cr) темно-каштановой среднесуглинистой почвы

Токсическое действие химических элементов начинает проявляться на ранних стадиях развития растений, но в различной степени на различных почвах и для разных культур. Как известно, зерновые культуры более устойчивы к действию больших количеств Zn, Pb, Cd, Cu.

Существует три основных типа поглощения металлов растениями: аккумулятивный, индикаторный и отражательный [70, 74]. Тип аккумуляции элементов растениями связан в первую очередь с генетическим фактором, который обуславливает состав и соотношение химических элементов в тканях растений. Согласно В.Б. Ильину [62, 63], содержание химического элемента в растении – это прежде всего результат действия генетического и экологического факторов. Если генетический фактор стремится сделать содержание элемента в растении стабильным, то экологический, напротив, его дестабилизирует, опреляя значительное варьирование показателя [67]. Принято считать, что все зерновые культуры (их репродуктивные органы) характеризуются отражательным типом накопления ТМ. Однако фаза развития в онтогенезе растений играет определяющую роль в определении типа поглощения элементов. Проростки зерновых культур (ранняя фаза развития) могут характеризоваться как индикаторным, так и аккумулятивным типом поглощения, что определяется свойствами каждого из металлов; состоянием каждого металла в почве; соотношением металлов.

Как показали результаты фенологических наблюдений, всхожесть семян во всех вариантах вегетационного опыта условиях би- и полиэлементного загрязнения темно-каштановой почвы ТМ (Cu, Zn, Cd, Cr и Cr) и Mn составила 100%. Однако по времени появления всходов было отмечено, что обогащение почвы Cu, Cr, особенно в вариантах с одновременным в несением в почву Mn в дозах 200 и 300 мг/кг, приводило к задержке появления всходов в среднем на 1–2-е сутки. А обогащение почвы ком-

плексом ТМ на фоне различных концентраций марганца приводило к значительной задержке появления входов (табл. 29).

Таблица 29

Появление входов проростков яровой пшеницы в условиях обогащения почвы ТМ на фоне различных концентраций Мп, сутки

ТМ, доза	Фон	Доза марганца, мг/кг		
		100	200	300
1	2	3	4	5
Фон	3	3	3	3
Cu – 1 ПДК	3	3	5	5
Cu – 3 ПДК	3	4	5	5
Cu – 5 ПДК	3	4	5	5
Zn – 1 ПДК	3	3	3	3
Zn – 3 ПДК	3	3	4	4
Zn – 5 ПДК	3	4	5	5
Cr – 1 ПДК	3	3	4	5
Cr – 3 ПДК	3	4	5	5
Cr – 5 ПДК	4	4	5	5
Pb – 1 ПДК	3	3	3	3
Pb – 3 ПДК	3	3	3	3
Pb – 5 ПДК	3	3	4	4
Cd – 1 ПДК	3	3	4	4
Cd – 3 ПДК	3	3	4	4
Cd – 5 ПДК	3	3	3	4
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr – 1 ПДК	4	4	4	4
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr – 3 ПДК	6	6	8	8
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr – 5 ПДК	11	11	11	11

Кроме того, в варианте опыта Cu, Zn, Pb, Cd, Cr – 5 ПДК (без дополнительного внесения Мп) на 6-е сутки после появления всходов наблюдалась гибель всех всходов во всех 4 повторностях. В вариантах опытов Cu, Zn, Pb, Cd, Cr – 1 ПДК + Мп и Cu, Zn, Pb, Cd, Cr – 3 ПДК + Мп через 14 дней после появления всходов оставались жизнеспособными 73–75% всходов, а в варианте Cu, Zn, Pb, Cd, Cr – 5 ПДК + Мп через 10 дней после появления всходов – не более 30% всходов.

Поражающее действие ТМ проявлялось в виде хлороза листьев, который сопровождался пожелтением, побурением или покраснением листьев с дальнейшим их иссыханием. Первые при-

знаки угнетающего действия проявлялись уже на 7–8-е сутки в вариантах опытов:

- Zn – 3 ПДК + Mn 200, 300 мг/кг (бурые пятна);
- Zn – 5 ПДК + Mn 100, 200, 300 мг/кг (бурые пятна);
- Cr – 5 ПДК + Mn 100, 200, 300 мг/кг (белые пятна);
- Pb – 5 ПДК + Mn 200, 300 мг/кг (белые пятна);
- Cd – 3 ПДК + Mn 0, 100, 200, 300 мг/кг (бурые пятна);
- Cd – 5 ПДК + Mn 200, 300 мг/кг (бурые пятна);
- Cu – 5 ПДК + Mn 0, 100, 200, 300 мг/кг (бурые пятна);
- Cu, Zn, Pb, Cd, Cr – 3 ПДК + Mn 300 мг/кг (бурые и белые пятна);
- Cu, Zn, Pb, Cd, Cr – 5 ПДК + Mn 200, 300 мг/кг (бурые и белые пятна).

Таблица 30

**Степень угнетения проростков яровой пшеницы
в условиях вегетационного опыта, %**

ТМ, доза		Фон	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Фон		До 3	До 3	До 3	До 3
Cu	1 ПДК	До 10	До 5	До 5	До 10
	3 ПДК	До 10	До 5	До 5	До 10
	5 ПДК	До 10	До 5	До 5	До 5
Zn	1 ПДК	До 5	Б/признаков	Б/признаков	Б/признаков
	3 ПДК	До 10	До 5	До 10	До 5
	5 ПДК	До 50	До 30	До 30	До 50
Cr	1 ПДК	До 10	До 5	До 10	До 10
	3 ПДК	До 10	До 5	До 10	До 10
	5 ПДК	До 10	До 15	До 15	До 20
Pb	1 ПДК	До 5	До 5	До 5	До 15
	3 ПДК	До 15	До 15	До 10	До 10
	5 ПДК	До 50	До 20	До 10	До 20
Cd	1 ПДК	До 5	До 3	До 3	Б/признаков
	3 ПДК	До 5	До 5	До 3	До 3
	5 ПДК	До 5	До 5	До 3	До 3
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr*	1 ПДК	До 3	До 5	До 5	До 20
	3 ПДК	До 25	До 50	До 50	Более 50
	5 ПДК	–	До 50	Более 50	Более 50

Примечание. Степень угнетения оценивалась по количеству листьев подвергшихся в течение опыта пожелтению, побурению или покраснению с дальнейшим их усыханием; * в варианте Cu, Zn, Pb, Cd, Cr – % от числа жизнеспособных проростков.

Характер угнетающего действия ТМ на фоне неодинакового содержания марганца в почве определялся процентом листьев подверженных хлорозу к концу вегетационного опыта (табл. 30, 31).

Таблица 31

Средняя высота надземной части проростков яровой пшеницы по окончании вегетационного опыта, см

ТМ, доза		Фон	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Фон		21,0	22,5	24,5	21,5
Cu	1 ПДК	22,5	23,0	22,0	20,5
	3 ПДК	20,0	22,5	21,0	19,5
	5 ПДК	19,0	22,0	20,5	19,0
Zn	1 ПДК	20,5	22,5	21,0	19,5
	3 ПДК	19,0	20,0	15,8	15,0
	5 ПДК	15,8	14,3	11,3	7,0
Cr	1 ПДК	21,5	22,8	22,3	24,5
	3 ПДК	21,5	21,8	22,0	19,3
	5 ПДК	20,8	19,5	19,8	15,8
Pb	1 ПДК	22,0	23,3	24,3	19,5
	3 ПДК	21,3	22,5	23,0	19,5
	5 ПДК	21,0	22,5	23,5	19,0
Cd	1 ПДК	22,8	23,8	22,3	20,8
	3 ПДК	22,5	20,5	19,5	19,5
	5 ПДК	22,5	20,0	19,0	18,8
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr*	1 ПДК	19,5	19,0	19,0	15,5
	3 ПДК	11,3	9,0	7,3	6,3
	5 ПДК	—	4,0	4,0	3,8

Примечание. Средняя высота надземной части проростков оценивалась по высоте 50% листьев от их общего количества во всех повторностях; * в варианте Cu, Zn, Pb, Cd, Cr – от числа жизнеспособных проростков.

Как показали результаты вегетационного опыта, загрязнение темно-каштановой среднесуглинистой почвы ТМ как в индивидуальных вариантах, так и в вариантах с одновременным обогащением почвы Mn, оказывало ощутимое влияние на урожай биомассы растений. В диапазоне изученных концентраций Mn оказывал как стимулирующее, так и суммирующее угнетающее действие на урожай биомассы проростков яровой пшеницы. В этом случае имело место относительное стимулирующее действие, которое проявлялось в некотором увеличении урожая

биомассы при одновременном внесении как ТМ, так и Mn. Данное явление наиболее отчетливо наблюдалось в случаях совместного применения ТМ и концентрации Mn 100 мг/кг (табл. 32).

Таблица 32

Влияние различных доз марганца и тяжелых металлов на урожай биомассы проростков яровой пшеницы и вес корней (г/сосуд)

ТМ, доза		Фон	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Фон		<u>1,46</u> 0,097	<u>2,29</u> 0,109	<u>1,96</u> 0,159	<u>1,75</u> 0,142
Cu	1 ПДК	<u>0,89</u> 0,157	<u>0,92</u> 0,142	<u>0,84</u> 0,181	<u>0,79</u> 0,171
	3 ПДК	<u>0,78</u> 0,131	<u>0,85</u> 0,153	<u>0,81</u> 0,132	<u>0,68</u> 0,166
	5 ПДК	<u>0,72</u> 0,109	<u>0,82</u> 0,09	<u>0,79</u> 0,103	<u>0,64</u> 0,097
Zn	1 ПДК	<u>0,8</u> 0,125	<u>0,82</u> 0,136	<u>0,79</u> 0,174	<u>0,68</u> 0,168
	3 ПДК	<u>0,68</u> 0,141	<u>0,69</u> 0,218	<u>0,65</u> 0,198	<u>0,6</u> 0,161
	5 ПДК	<u>0,63</u> 0,13	<u>0,63</u> 0,162	<u>0,62</u> 0,15	<u>0,59</u> 0,169
Cr	1 ПДК	<u>0,82</u> 0,166	<u>0,87</u> 0,162	<u>0,82</u> 0,23	<u>0,78</u> 0,178
	3 ПДК	<u>0,8</u> 0,219	<u>0,71</u> 0,145	<u>0,64</u> 0,167	<u>0,56</u> 0,126
	5 ПДК	<u>0,66</u> 0,156	<u>0,65</u> 0,169	<u>0,53</u> 0,111	<u>0,49</u> 0,149
Pb	1 ПДК	<u>0,9</u> 0,144	<u>0,94</u> 0,193	<u>0,88</u> 0,126	<u>0,79</u> 0,207
	3 ПДК	<u>0,76</u> 0,111	<u>0,71</u> 0,135	<u>0,7</u> 0,146	<u>0,65</u> 0,203
	5 ПДК	<u>0,66</u> 0,101	<u>0,69</u> 0,1	<u>0,66</u> 0,158	<u>0,61</u> 0,13
Cd	1 ПДК	<u>0,87</u> 0,062	<u>0,9</u> 0,144	<u>0,84</u> 0,142	<u>0,71</u> 0,211
	3 ПДК	<u>0,72</u> 0,119	<u>0,78</u> 0,114	<u>0,78</u> 0,175	<u>0,64</u> 0,268
	5 ПДК	<u>0,65</u> 0,135	<u>0,75</u> 0,083	<u>0,71</u> 0,25	<u>0,56</u> 0,15

Окончание табл. 32

ТМ, доза		Фон	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr*	1 ПДК	<u>0,78</u> 0,103	<u>0,65</u> 0,136	<u>0,53</u> 0,075	<u>0,49</u> 0,078
	3 ПДК	<u>0,18</u> 0,033	<u>0,12</u> 0,054	<u>0,12</u> 0,022	<u>0,1</u> 0,083
	5 ПДК	–	<u>0,05</u> 0,074	<u>0,03</u> 0,031	<u>0,04</u> 0,034

Примечание. Над чертой – вес биомассы, под чертой – вес корней (вес абсолютно сухой массы).

Внесение в почву повышенных доз исследуемой группы ТМ (1–5 ПДК) как в условиях моноэлементного загрязнения, так и при одновременном обогащении почвы Mn в дозах 100–300 мг/кг, было токсичным для исследуемой культуры и приводило к снижению урожая биомассы проростков яровой пшеницы (табл. 33).

Таблица 33

Влияние различных доз марганца и тяжелых металлов на величину коэффициента токсичности (по Mn) в условиях вегетационного опыта

ТМ, доза		Контроль	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Фон		Фон	– 0,568	– 0,305	– 0,077
Pb	1 ПДК	0,17	0,0527	0,0526	0,0316
	3 ПДК	0,15	0,0739	0,0484	0,0393
	5 ПДК	0,0777	0,0609	0,0498	0,0402
Zn	1 ПДК	0,185	0,0417	0,027	0,0127
	3 ПДК	0,218	0,0398	0,0228	0,0098
	5 ПДК	0,215	0,0298	0,0158	0,0066
Cd	1 ПДК	0,122	0,0843	0,0589	0,0418
	3 ПДК	0,169	0,0589	0,0383	0,0335
	5 ПДК	0,218	0,0556	0,0381	0,0324
Cr	1 ПДК	0,133	0,0203	0,0187	0,0142
	3 ПДК	0,0572	0,0216	0,0175	0,0134
	5 ПДК	0,0457	0,0227	0,0183	0,0116
Cu	1 ПДК	0,15	0,0592	0,0479	0,0276
	3 ПДК	0,143	0,0509	0,0292	0,0184
	5 ПДК	0,137	0,0309	0,0269	0,014

Таким образом, вся исследуемая группа ТМ в пределах исследуемых доз как в индивидуальных вариантах опытов, так и в условиях полиэлементного загрязнения, а также в условиях параллельного обогащения темно-каштановой почвы возрастающими дозами Mn (100–300 мг/кг) подавляли процессы роста, что сказывалось на урожае биомассы проростков яровой пшеницы.

Поглощение химических элементов растениями – активный процесс. Пассивная диффузия составляет всего 2–3% от всей массы усвоенных минеральных компонентов. При обычных концентрациях в почвенном растворе происходит активное поглощение ТМ, которое контролируется метаболическими процессами внутри самих корней. При содержании ТМ в корнеобитаемом слое в количествах, значительно превышающих предел, который может быть закреплен за счет внутренних ресурсов почвы, в корни поступают такие количества металлов, которые мембраны удержать уже не могут. В результате этого поступление ионов или соединений элементов перестает регулироваться клеточными механизмами. В зависимости от концентрации ионов металлов в почве соотношение между названными механизмами и относительная роль каждого из них могут меняться [116].

Поступление Mn, а также исследуемой группы ТМ, в проростки яровой пшеницы зависело от сопутствующей нагрузки на почву вида ТМ и дозы внесения (прил. 7).

Как показали результаты вегетационных опытов, увеличение доз внесения ТМ приводило к увеличению накопления данных элементов в проростках яровой пшеницы. Так, внесение Cd в дозе 1 ПДК на фоновой почве приводило к возрастанию данного элемента в надземных органах проростков в 11,7 раза. А при дозах 3 и 5 ПДК данного элемента в почве содержание Cd увеличивалось в 14,2 и 18,2 раза соответственно. Аналогичные закономерности прослеживались и в вариантах опытов с внесением различных доз Cu, Zn, Pb и Cr. При этом на фоновой почве при внесении Cu в дозе 1, 3 и 5 ПДК увеличение содержания данного элемента в надземных органах проростков составляло в 1,7; 2,3 и 2,7 раза соответственно. В аналогичных условиях загрязнения фоновой почвы Cr увеличение содержания данного элемента в надземных органах проростков составляло 3,1; 4,3 и 5,2 раза соответ-

ственно. В вариантах вегетационных опытов с полиэлементным загрязнением почвы комплексом ТМ поступление каждого из исследуемых элементов возрастало. Так, если в условиях моноэлементного загрязнения фоновой почвы Cd в дозе 1 ПДК содержание данного элемента в надземных органах увеличилось в 11,7 раза, то в условиях полиэлементного загрязнения в дозе 1 ПДК каждого ТМ (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr) содержание Cd в надземных органах увеличилось в 48,5 раза, т. е. токсичность Cd увеличилась в 4,14 раза. Токсичность Cu также увеличивалась, а у Cr не изменялась. Максимум поступления Cd в надземные органы проростков отмечался в условиях полиэлементного загрязнения фоновой почвы в дозе 5 ПДК каждого ТМ (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr). При этом содержание Cd в надземных органах увеличилось в 636 раз, т. е. токсичность Cd увеличилась в 54,4 раза в сравнении с образцом внесения в почву данного ТМ в дозе 1 ПДК на фоновой почве. Следует отметить, что из исследуемых ТМ в большей степени проростки яровой пшеницы накапливали Cd, являясь концентраторами данного элемента. Содержания Cd в надземных органах в условиях полиэлементного загрязнения фоновой почвы в дозе 5 ПДК каждого ТМ увеличивалось по сравнению с фоном (почва не загрязненная ТМ) в 636 раз.

В условиях обогащения фоновой почвы Mn в дозах 100–300 мг/кг наблюдалось заметное увеличение накопления Cd в надземных органах проростков. Внесение Mn в фоновую почву в дозах 100 и 300 мг/кг приводило к увеличению содержания Cd в надземных органах проростков в 3,0 раза, а при дозе Mn 200 мг/кг – 3,9 раза в сравнении с образцом фона. Содержание Cu, Cr изменялось незначительно. При этом между Mn и Cu, Cd, Cr отмечались явления как синергизма, так и антагонизма, которые сменяли друг друга в условиях нарастающего загрязнения фоновой почвы Mn.

В условиях биэлементного загрязнения почвы ТМ с одновременным внесением Mn в дозах 100–300 мг/кг (биэлементное загрязнение: ТМ – Mn) поступление каждого из ТМ носило индивидуальные особенности. При внесении в почву Cd в дозах 1–5 ПДК с одновременным внесением Mn в дозах 100–300 мг/кг во всех случаях приводило к возрастанию поступления Cd в

надземные органы проростков. Так, при внесении в почву Cd в дозе 1 ПДК при одновременном внесении Mn в дозах 100, 200 и 300 мг/кг содержание Cd в надземных органах проростков увеличилось в 1,2; 2,6 и 3,1 раза по сравнению с растениями, выращенными в условиях загрязнения почвы Cd (1 ПДК) без внесения Mn. В аналогичных условиях биэлементного загрязнения почвы Cd – Mn, но при дозе Cd 3 ПДК, содержание данного ТМ в надземных органах проростков увеличилось в 2,56; 4,43 и 6,14 раза в сравнении с растениями, выращенными в условиях загрязнения почвы Cd (3 ПДК) без внесения Mn. А при дозе Cd 5 ПДК содержание данного ТМ в надземных органах проростков увеличилось в 3,5; 6,46 и 9,17 раза соответственно. В этих же условиях при внесении в почву Cd в дозе 5 ПДК при одновременном внесении Mn в дозах 100, 200 и 300 мг/кг увеличилось содержание Cr в надземных органах проростков в 2,4; 3,0 и 4,0 раза соответственно по сравнению с растениями, выращенными в условиях загрязнения почвы Cd (5 ПДК) без внесения Mn.

Внесение в почву Cu в дозах 1–5 ПДК с одновременным внесением Mn в дозах 100–300 мг/кг приводило как к увеличению содержания Cu в растениях, так и к уменьшению. Все зависело от дозы внесения в почву как Cu так и Mn. Внесение в почву Mn в возрастающих концентрациях (100 и 200 мг/кг) приводило вначале хоть и к незначительному, но увеличению содержания Cu в надземных органах, а затем (при дозе Mn 300 мг/кг) к уменьшению. Однако внесение в почву высоких доз Cu (5 ПДК) на фоне возрастающих доз Mn (100–300 мг/кг) приводило к возрастанию содержания в проростках Cu. При этом содержание Cu в надземных органах проростков увеличилось в 1,32; 1,41 и 1,59 раза по сравнению с растениями, выращенными в условиях загрязнения почвы Cu (5 ПДК) без внесения Mn.

В условиях биэлементного загрязнения темно-каштановой почвы Cr в дозах 1–5 ПДК с одновременным внесением Mn в дозах 100–300 мг/кг, как и в случае биэлементного загрязнения почвы парой элементов Cu – Mn, наблюдались явления как увеличения содержания Cr в надземных органах (синергизм), так и уменьшения (антагонизм). При этом внесение в почву Mn в возрастающих концентрациях (100 и 200 мг/кг) приводило вначале к

увеличению содержания Cr в проростках, а затем при дозе Mn 300 мг/кг – к уменьшению.

Вышеотмеченные закономерности поступления элементов в проростки сохранялись и в условиях полиэлементного загрязнения почвы комплексом ТМ на фоне возрастающих доз Mn (100–300 мг/кг). В условиях загрязнения почвы комплексом исследуемой группы ТМ в дозе 1 ПДК на фоне возрастающих концентраций Mn (100–300 мг/кг) содержание Mn, Cu, Zn, Pb, Cd и Cr увеливалось соответственно в 12,4; 1,15; 1,17; 1,28; 2,31 и 1,89 раза в сравнении с контрольным образцом (почва: 1 ПДК ТМ – без Mn). При увеличении дозы внесения в почву комплекса исследуемых ТМ до 3 ПДК на фоне возрастающих концентраций Mn (100–300 мг/кг) содержание Mn, Cu, Zn, Pb, Cd и Cr увеливалось соответственно в 7,25; 2,43; 1,35; 2,22; 1,44 и 1,33 раза в сравнении с контрольным образцом (почва: 3 ПДК ТМ – без Mn). Однако для оценки степени токсичности необходимо сравнение данных цифр с содержанием исследуемых элементов в растениях, выращенных на фоновом образце почвы. Получаем, что в условиях загрязнения почвы комплексом исследуемой группы ТМ в дозе 1 ПДК на фоне возрастающих концентраций Mn (100–300 мг/кг) содержание Mn, Cu, Zn, Pb, Cd и Cr увеличивалось соответственно в 103,2; 2,07; 12,8; 2,64; 112 и 3,09 раза, а при увеличении дозы внесения в почву комплекса исследуемых ТМ до 3 ПДК увеличение содержания этих же элементов составило соответственно в 145; 8,29; 139; 48,5; 591 и 5,45 раза. Увеличение дозы внесения в почву комплекса исследуемых ТМ до 5 ПДК на фоне возрастающих концентраций Mn (100–300 мг/кг) приводило к увеличению содержания Mn, Cu, Zn, Pb, Cd и Cr соответственно в 229; 11,4; 295; 63,6; 742 и 13,6 раза в сравнении с растениями, выращенными на фоновом образце почвы (почва: без ТМ – без Mn).

Количественным показателем уровня аномальности содержания ТМ в почве является коэффициент токсичности (K_T) [16], в основу определения которого положены урожай биомассы и концентрация металла в растениях (табл. 33, 34).

Таблица 34

Влияние различных доз марганца и тяжелых металлов на величину коэффициента токсичности (по ТМ) в условиях вегетационного опыта

ТМ, доза		Величина K_T ТМ			
		Контроль	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Фон	K_T Pb	фон	- 0,605	- 0,177	- 0,285
	K_T Zn	фон	- 0,398	- 0,234	- 0,169
	K_T Cd	фон	- 0,188	- 0,087	- 0,066
	K_T Cr	фон	- 0,272	- 0,222	- 0,129
	K_T Cu	фон	- 0,518	- 0,281	- 0,22
Значение K_T Pb					
Pb	1 ПДК	0,138	0,102	0,081	0,084
	3 ПДК	0,047	0,034	0,029	0,04
	5 ПДК	0,023	0,021	0,027	0,03
Значение K_T Zn					
Zn	1 ПДК	0,068	0,063	0,071	0,071
	3 ПДК	0,006	0,006	0,006	0,004
	5 ПДК	0,004	0,004	0,004	0,0025
Значение K_T Cd					
Cd	1 ПДК	0,0346	0,0272	0,014	0,014
	3 ПДК	0,0356	0,0128	0,0074	0,0064
	5 ПДК	0,0305	0,0075	0,0044	0,0037
Значение K_T Cr					
Cr	1 ПДК	0,142	0,101	0,085	0,09
	3 ПДК	0,106	0,096	0,078	0,09
	5 ПДК	0,106	0,074	0,068	0,076
Значение K_T Cu					
Cu	1 ПДК	0,229	0,194	0,232	0,269
	3 ПДК	0,201	0,116	0,135	0,199
	5 ПДК	0,189	0,124	0,121	0,132

В условиях вегетационного опыта при моноэлементном загрязнении почвы ТМ было установлено, что с увеличением дозы внесения в почву Cd и Zn K_T Mn повышается, а с увеличением доз внесения Cu, Pb и Cr – понижается. При этом, оценивая токсичность каждого ТМ в отдельности, прослеживается иная закономерность. Наибольшей токсичностью в условиях моноэлементного загрязнения обладала Cu, а наименьшей – Zn. При этом ряд исследуемой группы ТМ по степени убывания K_T имел вид:

$$\text{Cu} > \text{Cr} > \text{Pb} > \text{Cd} > \text{Zn}.$$

Одним из показателей степени накопления элементов растениями является коэффициент биологического поглощения (КБП), который характеризует распределение элемента между живым веществом и абиотической средой.

В условиях вегетационного опыта выявлено, что при увеличении вносимых в почву доз Mn от 100 до 300 мг/кг как в условиях моно-, так и биэлементного загрязнения почвы исследуемой группой ТМ (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr), значения КБП надземной части проростков яровой пшеницы увеличиваются. Аналогичные закономерности влияния различных доз Mn на КБП выявлены и в отношении корневой системы проростков (табл. 35).

Таблица 35

Величина коэффициента биологического поглощения (КБП) марганца в условиях полиэлементного загрязнения темно-каштановой почвы тяжелыми металлами

ТМ, доза		Фон	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
1		2	3	4	5
Фон		<u>0,22</u> 0,949	<u>1,36</u> 0,948	<u>1,85</u> 1,96	<u>4,05</u> 3,34
Zn	1 ПДК	<u>0,519</u> 0,749	<u>1,94</u> 2,37	<u>2,65</u> 3,14	<u>5,72</u> 5,61
	3 ПДК	<u>0,506</u> 0,749	<u>2,37</u> 3,49	<u>3,73</u> 5,16	<u>7,83</u> 6,43
	5 ПДК	<u>0,522</u> 0,622	<u>3,25</u> 3,54	<u>5,19</u> 5,04	<u>11,3</u> 6,08
Cd	1 ПДК	<u>0,734</u> 0,623	<u>0,898</u> 0,984	<u>1,19</u> 1,37	<u>1,77</u> 1,58
	3 ПДК	<u>0,655</u> 0,703	<u>1,53</u> 1,79	<u>2,01</u> 1,85	<u>2,37</u> 2,01
	5 ПДК	<u>0,564</u> 0,801	<u>1,69</u> 2,41	<u>2,22</u> 2,43	<u>2,67</u> 2,81
Cu	1 ПДК	<u>0,572</u> 0,395	<u>1,21</u> 1,09	<u>1,48</u> 0,94	<u>2,36</u> 1,39
	3 ПДК	<u>0,704</u> 0,624	<u>1,55</u> 1,55	<u>2,47</u> 1,87	<u>4,1</u> 2,66
	5 ПДК	<u>0,78</u> 0,767	<u>2,61</u> 2,21	<u>2,74</u> 3,03	<u>5,42</u> 3,97

Окончание табл. 35

1		2	3	4	5
Cr	1 ПДК	<u>0,754</u>	<u>3,91</u>	<u>3,79</u>	<u>4,62</u>
		0,899	2,46	2,8	3,14
	3 ПДК	<u>1,72</u>	<u>4,5</u>	<u>5,2</u>	<u>6,21</u>
		1,52	5,59	6,06	5,11
	5 ПДК	<u>2,61</u>	<u>4,59</u>	<u>5,61</u>	<u>7,73</u>
		2,0	5,73	6,47	7,65
Pb	1 ПДК	<u>0,494</u>	<u>1,31</u>	<u>1,23</u>	<u>2,05</u>
		0,619	1,26	1,24	1,43
	3 ПДК	<u>0,711</u>	<u>1,34</u>	<u>1,76</u>	<u>1,99</u>
		0,857	1,64	1,8	1,34
	5 ПДК	<u>1,49</u>	<u>1,63</u>	<u>1,78</u>	<u>1,97</u>
		1,29	1,33	1,34	1,34

Согласно рядам биологического поглощения элементов А.И. Перельмана [120], Mn является элементом слабого накопления и среднего захвата. Однако, как свидетельствуют результаты вегетационных опытов, обогащение почвы Mn как в условиях моноэлементного, так и в условиях биэлементного загрязнения (ТМ – Mn), переводит его в разряд элементов сильного накопления. При этом Mn переходит из группы захватывающихся в группу накапливающихся. А в случаях сильного загрязнения почвы Zn (Zn 5 ПДК + Mn 300 мг/кг) – в разряд элементов энергичного накопления.

Исходя из представлений Д.А. Сабина [136] об акропетальном и базипетальном характере распределения химических элементов в растениях, можно заключить, что Mn и исследуемая группа ТМ (Cu, Zn, Pb, Cd и Cr) в условиях моно-, би- и полиэлементного загрязнения темно-каштановой почвы в проростках яровой пшеницы накапливаются по акропетальному типу (табл. 36).

Таблица 36

**Влияние различных доз тяжелых металлов и марганца
на отношение содержания его в корнях и надземной части
проростков яровой пшеницы (коэффициент перераспределения)**

ТМ, доза		Фон	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Фон		7,4	1,36	2,13	1,59
Pb	1 ПДК	2,38	1,81	1,83	1,3
	3 ПДК	2,3	2,29	2,02	1,28
	5 ПДК	1,61	1,51	1,44	1,27
Zn	1 ПДК	2,63	2,3	2,26	1,87
	3 ПДК	2,71	2,72	2,74	1,61
	5 ПДК	2,66	2,43	2,1	1,17
Cd	1 ПДК	1,45	1,93	2,29	1,82
	3 ПДК	1,87	2,03	1,8	1,68
	5 ПДК	2,43	2,49	2,14	2,1
Cr	1 ПДК	2,24	1,19	1,44	1,35
	3 ПДК	1,71	2,41	2,28	1,61
	5 ПДК	1,51	2,43	2,28	1,9
Cu	1 ПДК	1,35	1,75	1,27	1,15
	3 ПДК	1,69	1,9	1,52	1,3
	5 ПДК	1,89	1,63	2,19	1,41
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr*	1 ПДК	1,72	1,5	1,3	1,17
	3 ПДК	2,58	2,3	1,81	1,71
	5 ПДК	-	1,18	1,16	1,13

Показателем, косвенно характеризующим изменение биодоступности для растений химического элемента, может служить отношение коэффициента накопления элемента в условиях искусственного обогащения им почвы ($K_{н2}$) к коэффициенту накопления элемента растениями из почвы в целом ($K_{н1}$): $d = K_{н2} / K_{н1}$ (табл. 37).

Как показали результаты вегетационных опытов, биодоступность Mn для проростков яровой пшеницы зависела как от дозы вносимого в почву МЭ, так и от сопутствующего загрязнения почвы ТМ. Внесение в почву возрастающих доз Mn как в фоновых образцах почвы, так и в условиях би- и полиэлементного загрязнения, приводили к понижению биодоступности МЭ для проростков яровой пшеницы. Однако было установлено, что ис-

следуемые ТМ в условиях би- и особенно полиэлементного обогащения ими почвы (Mn – ТМ) на фоне постоянных доз Mn оказывали различное влияние на биодоступность исследуемого МЭ.

Таблица 37

Влияние различных доз марганца и тяжелых металлов на показатель биодоступности марганца (*d*) в условиях вегетационного опыта

ТМ, доза		Доза марганца, мг/кг		
		100	200	300
Фон		6,33	3,85	3,1
Pb	1 ПДК	6,18	3,61	2,94
	3 ПДК	6,25	3,8	2,95
	5 ПДК	6,37	3,76	2,97
Zn	1 ПДК	6,61	3,95	3,09
	3 ПДК	6,84	3,99	3,14
	5 ПДК	6,99	4,1	3,14
Cd	1 ПДК	5,65	3,61	2,94
	3 ПДК	6,39	3,77	2,97
	5 ПДК	6,47	3,84	3,02
Cr	1 ПДК	6,86	4,03	3,08
	3 ПДК	7,09	4,07	3,14
	5 ПДК	6,97	4,04	3,1
Cu	1 ПДК	6,17	3,75	3,01
	3 ПДК	6,43	3,92	3,08
	5 ПДК	6,88	3,92	3,11
Cu, Zn, Pb, Cd, Cr*	1 ПДК	6,84	4,12	3,13
	3 ПДК	7,06	4,1	3,18
	5 ПДК	7,25	4,17	3,21

Так, во всех вариантах вегетационных опытов биодоступность Mn для проростков значительно повышалась при полиэлементном загрязнении почвы ТМ. Внесение в почву смеси ТМ (Zn, Pb, Cu, Cd, Cr) в дозе 1 ПДК каждого элемента при дозе Mn в почве 100 мг/кг повышало биодоступность Mn для проростков на 8,06% в сравнении с фоновым образцом почвы, обогащенным дозой Mn 100 мг/кг. Повышение доз внесения смеси ТМ до 3 и 5 ПДК приводило к повышению биодоступности Mn на 11,5% и 14,5% соответственно. Аналогичные закономерности сохранялись и при увеличении доз внесения в почву Mn.

В условиях биэлементного загрязнения почвы одним из исследуемых ТМ и Mn на фоне постоянных доз Mn, отмечалось хоть и в незначительной степени, но повышение биодоступности исследуемого МЭ для проростков яровой пшеницы во всех вариантах опытов. Исследуемые ТМ по силе повышения биодоступности Mn можно расположить в следующий убывающий ряд:



Однако действие этих элементов было неоднозначным. Так, Cr значительно повышал биодоступность Mn для проростков лишь в условиях параллельного обогащения почвы Mn в дозах 100 мг/кг (на 8,4%, 12,0 и 10,1%) и 200 мг/кг (на 4,7%, 5,7 и 4,9%) в зависимости от дозы внесения Cr: 1, 3 и 5 ПДК. При дальнейшем увеличении нагрузки на почву Mn (300 мг/кг) биодоступность данного МЭ для проростков не превышала фонового показателя. Действие Zn в повышении биодоступности Mn для проростков было аналогичным действию Cr. Cu, Pb и Cd повышали биодоступность Mn лишь при обогащении почвы ими в высоких концентрациях (3 и 5 ПДК) и при дозе Mn в почве 100 мг/кг, а для Cu и при дозе Mn 200 мг/кг. Во всех остальных вариантах вегетационного опыта Cd и особенно Pb понижали биодоступность Mn для проростков яровой пшеницы.

В почвенных исследованиях важное экологическое значение имеют подвижные и менее подвижные соединения поллютантов, которые в случае изменения почвенных условий, главным образом кислотно-щелочной обстановки, могут стать более мобильными и, как следствие, более доступными для поглощения растениями. Совокупность менее подвижных соединений обычно рассматривается как «ближний резерв» в подпитке ионного потока из почвы в растение. Уникальное значение подвижных форм соединений химических элементов почвы состоит в том, что они обеспечивают выполнение почвой ее экологических функций. В загрязненных почвах значительная часть поллютантов оказывается в составе подвижных соединений. Они же обуславливают способность загрязненных почв влиять на сопредельные среды [76, 77].

Для решения практических задач сельского хозяйства и охраны природы принято выражать соотношение основных форм

загрязнителей в виде коэффициентов, одним из которых является фактор биологической доступности. Расчет фактора биологической доступности (BF) Mn показал, как изменяется количество подвижных форм соединений данного МЭ в почве и какое их количество может быть поглощено растением в условиях загрязнения почвы ТМ (прил. 4).

Значения факторов биологической доступности кислоторастворимой, обменной и водорастворимой форм Mn зависели от от двух факторов: 1) характера биэлементного загрязнения почвы; 2) дозы вносимых поллютантов. В условиях обогащения почвы Mn с увеличением вносимой дозы показатели BF для подвижных форм соединений данного МЭ возрастали в 3,29; 2,07 и 1,53 раза соответственно для обменной, кислоторастворимой и водорастворимой формы. Однако при биэлементном загрязнении почвы в условиях ТМ–Mn показатели BF для подвижных форм соединений Mn зависели как от вида ТМ, так и от его дозы и сопутствующей дозы внесения в почву Mn.

Показатели биологической доступности подвижных форм соединений Mn в почве при моно- и биэлементном загрязнении в условиях Cr–Mn и Cu–Mn с увеличением вносимой дозы как ТМ, так и Mn, увеличивались. Аналогичная закономерность прослеживалась и в вариантах опытов полиэлементного загрязнения почвы всей исследуемой группой ТМ на фоне возрастающих доз Mn. В вариантах опытов в условиях биэлементного загрязнения почвы Zn–Mn, Cd–Mn, Pb–Mn показатели BF подвижных форм соединений Mn с увеличением вносимой дозы как ТМ, так и Mn, увеличивались. А показатели BF для водорастворимых форм в случаях Cd–Mn и Pb–Mn снижались, а в случае Zn–Mn – увеличивались. Доступность кислоторастворимой формы Mn в случаях Pb–Mn и Zn–Mn имела нестабильный характер, т. е. в условиях вегетационного опыта то возрастала, то снижалась.

Критерием оценки количеств металла, перешедших из почвы в растение, является коэффициент накопления (K_n) [65]. В вегетационном опыте было установлено, что ТМ при одновременном увеличении нагрузки на почву Mn существенно влияли на величину K_n подвижных форм исследуемого МЭ в проростках яровой пшеницы. При этом характер изменения K_n определялся

как характером загрязнения почвы химическими элементами, так и дозой их внесения (прил. б).

В условиях вегетационного опыта как при моно-, так и при биэлементном загрязнении почвы исследуемой группой ТМ и Мп, количество водо- и кислоторастворимой, а также обменной форм Мп, перешедших из почвы в растения, имело нестабильный характер. И лишь в условиях полиэлементного обогащения почвы ТМ и Мп отмечалась устойчивая закономерность: K_n всех форм Мп в условиях обогащения ими почвы изменялся в сторону увеличения. Однако во всех вариантах опыта при би- и полиэлементном обогащении почвы исследуемой группой ТМ (Zn, Pb, Cu, Cd, Cr) и Мп исследуемые экстрагенты по величине K_n марганца, а следовательно, по степени доступности его форм растениям, образуют убывающий ряд:



Установлены положительные корреляционные зависимости между вносимой дозой ТМ, Мп, концентрацией их подвижных форм в почве и содержанием Мп в биомассе проростков пшеницы. Корреляция между содержанием исследуемого МЭ в биомассе проростков и концентрацией его подвижных форм в почве в условиях полиэлементного загрязнения была высокой (табл. 38–40).

При этом была установлена высокая прямая корреляционная связь между содержанием марганца в биомассе проростков и обменными формами его соединений в почве в условиях би- и полиэлементного загрязнения любым из исследуемой группы тяжелым металлом: в условиях биэлементного загрязнения почвы парой элементов Pb–Mn коэффициент корреляции лежит в пределах 0,932–0,995; парой Zn–Mn – 0,908–0,935; парой Cu–Mn – 0,946–0,999; парой Cd–Mn – 0,971–0,997; парой Cr–Mn – 0,897–0,97. В условиях полиэлементного загрязнения почвы исследуемой группой ТМ и Мп коэффициент корреляции лежит в пределах 0,98–0,999.

Высокая прямая корреляционная связь также была установлена между содержанием марганца в биомассе проростков и водорастворимыми формами его соединений в почве: в условиях биэлементного загрязнения почвы парой элементов Pb–Mn коэффициент корреляции лежит в пределах 0,957–0,991; парой Zn–Mn

– 0,719–0,868; парой Cu–Mn – 0,979–0,999; парой Cd–Mn – 0,933–0,986; парой Cr–Mn – 0,935–0,975. В условиях полиэлементного загрязнения почвы исследуемой группой ТМ и Mn коэффициент корреляции лежит в пределах 0,849–0,999.

Таблица 38

Корреляционная зависимость между содержанием марганца в биомассе проростков и обменными формами его соединений в почве в условиях би- и полиэлементного загрязнения тяжелыми металлами

ТМ, доза (ПДК)	Контроль	Доза Mn, мг/кг			
		100	200	300	
1	2	3	4	5	
Pb	1 – 5	– 0,341	0,259	0,488	0,999
	1	0,995			
	3	0,932			
	5	0,975			
Cd	1 – 5	– 0,948	0,017	0,018	0,968
	1	0,997			
	3	0,976			
	5	0,971			
Cr	1 – 5	0,621	0,591	0,808	0,402
	1	0,958			
	3	0,970			
	5	0,897			
Zn	1 – 5	– 0,952	0,836	0,867	0,311
	1	0,931			
	3	0,908			
	5	0,935			
Cu	1 – 5	– 0,571	0,877	0,764	0,989
	1	0,946			
	3	0,999			
	5	0,998			
ΣТМ (Pb, Cd, Cr, Zn, Cu)	1 – 5	0,038	0,969	0,991	0,764
	1	0,999			
	3	0,98			
	5	0,99			

Таблица 39

Корреляционная зависимость между содержанием марганца в биомассе проростков и водорастворимыми формами его соединений в почве в условиях би- и полиэлементного загрязнения тяжелыми металлами

ТМ, доза		Контроль	Доза Mn, мг/кг		
			100	200	300
Pb	1–5	– 0,837	– 0,862	– 0,650	0,318
	1	0,991			
	3	0,977			
	5	0,957			
Cd	1–5	0,713	– 0,777	– 0,955	– 0,796
	1	0,986			
	3	0,933			
	5	0,965			
Cr	1–5	0,951	0,639	0,785	0,989
	1	0,947			
	3	0,975			
	5	0,935			
Zn	1–5	0,637	0,956	0,998	0,995
	1	0,823			
	3	0,719			
	5	0,868			
Cu	1–5	0,799	0,799	0,889	0,851
	1	0,999			
	3	0,994			
	5	0,979			
ΣТМ (Pb, Cd, Cr, Zn, Cu)	1–5	– 0,238	0,992	0,957	0,973
	1	0,919			
	3	0,849			
	5	0,999			

Между содержанием марганца в биомассе проростков и кислоторастворимыми формами его соединений в почве в условиях би- и полиэлементного загрязнения тяжелыми металлами так же, как и в случаях с водорастворимыми и обменными формами установлена высокая прямая корреляционная связь.

Таблица 40

Корреляционная зависимость между содержанием марганца в биомассе проростков и кислоторастворимыми формами его соединений в почве в условиях би- и полиэлементного загрязнения тяжелыми металлами

ТМ, доза (ПДК)		Контроль	Доза Mn, мг/кг		
			100	200	300
Pb	1–5	– 0,349	0,959	0,568	0,309
	1	0,870			
	3	0,980			
	5	0,869			
Cd	1–5	0,794	– 0,683	0,350	0,861
	1	0,822			
	3	0,948			
	5	0,914			
Cr	1–5	0,993	0,901	0,933	0,986
	1	0,968			
	3	0,981			
	5	0,956			
Zn	1–5	0,468	0,321	– 0,924	– 0,139
	1	0,743			
	3	0,892			
	5	0,941			
Cu	1–5	0,994	0,775	0,895	0,786
	1	0,885			
	3	0,879			
	5	0,779			
ΣТМ (Pb, Cd, Cr, Zn, Cu)	1–5	0,214	0,872	0,953	0,941
	1	0,896			
	3	0,992			
	5	0,991			

В результате исследований установлены регрессионные зависимости между количеством Mn в проростках и содержанием его подвижных соединений в почве, которые позволяют прогнозировать уровень накопления металла в растениях при различной степени загрязнения ими почвы. Регрессионные зависимости между содержанием подвижных форм соединений Mn (переходящих в ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8) в темно-каштановой почве и его содержанием в проростках пшеницы в

условиях би- и полиэлементного загрязнения почвы исследуемой группой ТМ представлены в табл. 41.

Таблица 41

Регрессионные зависимости между содержанием марганца в проростках пшеницы (y) и содержанием его подвижных форм (x) в почве

ТМ, доза (ПДК)	Контроль	Доза Mn, мг/кг			
		100	200	300	
Pb	1 – 5	$y = 121 - 16,3x$	$y = 116 + 5,86x$	$y = 152 + 6,51x$	$y = 12,3 + 21,3x$
	1	$y = 16,5 + 21,5x$			
	3	$y = 26,2 + 22,2x$			
	5	$y = 92,6 + 15,8x$			
Cd	1 – 5	$y = 87,9 - 13,1x$	$y = 139 + 0,48x$	$y = 216 + 0,5x$	$y = 40,3 + 20,1x$
	1	$y = 35,9 + 15,2x$			
	3	$y = 44,2 + 22,2x$			
	5	$y = 32,5 + 25,2x$			
Cr	1 – 5	$y = 42,9x - 63,8$	$y = 84,2 + 39,1x$	$y = 21,4 + 32,2x$	$y = 335 + 22,5x$
	1	$y = 106 + 34,7x$			
	3	$y = 112 + 37,6x$			
	5	$y = 130 + 31,6x$			
Zn	1 – 5	$y = 76,6 - 10,9x$	$y = 28x - 50,5$	$y = 70,8x - 613$	$y = 71,5x - 536$
	1	$y = 4,3x - 143$			
	3	$y = 53,2x - 206$			
	5	$y = 77,0x - 365$			
Cu	1 – 5	$y = 86,4 - 9,79x$	$y = 36,5x - 124$	$y = 38,8x - 278$	$y = 29,2x - 188$
	1	$y = 21,9 + 14,4x$			
	3	$y = 21,7x - 10$			
	5	$y = 24,7x - 10,6$			

Из представленных данных видно, что регрессионные зависимости приближены к линейным.

5.4. Синергизм и антагонизм

Токсическое действие высоких концентраций ТМ на растения может проявляться в нарушении поступления и распределения других химических элементов.

В работе В.В. Степанка [151] отмечено, что характер взаимодействия при поступлении ТМ в растения можно разделить на три типа. Первый тип: элементы одной группы периодической системы элементов оказывают антагонистическое воздействие друг на друга при поступлении в растения тем больше, чем дальше они расположены в пределах группы. Очевидно, этот тип взаимодействия обусловлен одинаковой степенью окисления элементов, сходством их химических свойств. Величина антагонистического взаимодействия обусловлена разницей в химической активности и местом элементов в пределах группы [129, 149, 195].

Второй тип: элементы какой-либо группы периодической системы элементов оказывают синергическое воздействие на поступление в растения элементов соседних групп. Этот тип взаимодействий установлен в работах В.В. Степанка при воздействии высоких доз Zn, Cu, Pb, Cd на элементный состав растений гороховяной смеси [129, 147, 149, 178].

Третий тип: элементы какой-либо группы периодической системы элементов с незаполненной внешней электронной оболочкой проявляют синергизм при поступлении в растения по отношению к элементам группы, внешняя оболочка которых достраивает оболочку первых до заполнения. В таком случае элементы I группы проявляют синергизм при поступлении в растения по отношению к элементам VII группы, элементы II группы – по отношению к элементам VI группы, элементы III группы – по отношению к элементам V группы [147–149].

Как показали результаты вегетационного опыта, характер взаимодействия Mn с другими элементами исследуемой группы ТМ (Zn, Pb, Cu, Cd, Cr) изменяется в зависимости от их вносимых концентраций (прил. 7).

В условиях моноэлементного загрязнения фоновой почвы возрастающими дозами Mn (100–300 мг/кг) приводило к изменению поступления всей исследуемой группы ТМ: Zn, Pb, Cu, Cd,

Cr. В отношении всех этих элементов Mn проявлял как синергический, так и антагонистический характер взаимодействия. При этом синергический характер взаимодействия между Mn и такими элементами, как Zn, Pb, Cu, Cd, проявлялся до дозы Mn в почве 200 мг/кг, а в отношении Cr – до 100 мг/кг. При увеличении дозы внесения Mn до 300 мг/кг синергический характер взаимодействия изменялся на антагонистический, что приводило к накоплению в биомассе Mn, но к задержке поступления всех остальных элементов. При этом поступление таких элементов, как Pb и Cu, было ниже, чем в проростках, выращенных на фоновых образцах почвы.

В условиях моноэлементного загрязнения почвы Cd в возрастающих дозах от 3 до 15 мг/кг (т.е. 1–5 ПДК) на фоновых почвах приводило к изменению поступления Mn, Zn, Cr. В отношении всех этих элементов Cd проявлял как синергический, так и антагонистический характер взаимодействия. Интересен тот факт, что синергический характер взаимодействия отмечался лишь при относительно незначительном загрязнении почвы Cd (1 ПДК). В этих условиях происходило резкое увеличение поступления Mn, Zn и Cr. Однако увеличение на почву «кадмиевой» нагрузки (3 и 5 ПДК) изменяло синергический характер взаимодействия между элементами на антагонистический, что приводило к снижению поступления в проростки данных элементов. При этом Cd не оказывал или оказывал несущественное влияние на поступление в молодые растения пшеницы Cu и Pb.

В условиях моноэлементного загрязнения темно-каштановой почвы Zn в дозах от 300 до 1500 мг/кг (1–5 ПДК) изменялось поступление всех исследуемых элементов: Mn, Cu, Cr, Cd и Pb. Во всех случаях отмечался только синергический характер взаимодействия: увеличение дозы внесения Zn приводило к увеличению содержания всех элементов в зеленой массе проростков яровой пшеницы. Аналогичное взаимодействие между исследуемой группой элементов наблюдалось и в условиях обогащения почвы Pb. При этом увеличение дозы внесения Pb приводило к увеличению содержания всех элементов в зеленой массе проростков яровой пшеницы.

В условиях моноэлементного загрязнения исследуемой почвы Cu отмечалось увеличение содержания в биомассе проростков Mn и Cd. В отношении Zn, Cr и Pb медь проявляла синерги-

ческий характер взаимодействия лишь при невысоких уровнях загрязнения (1–3 ПДК). При более высоких уровнях загрязнения почвы Си в оношении этих элементов проявлялся антагонистический характер взаимодействия.

Обогащение почвы Cr в условиях моноэлементного загрязнения приводило к стабильному увеличению поступления в проростки лишь Mn. В отношении остальных элементов проявлялся как синергический, так и антагонистический характер взаимодействия. При этом в условиях невысокого уровня загрязнения (1–3 ПДК) Cr проявлял явление синергизма в отношении таких элементов, как Zn, Си и Cd, а в отношении Pb – антагонизм. Однако при более высоких уровнях загрязнения почвы Cr (5 ПДК) в оношении этих элементов характер взаимодействия изменялся на противоположный.

В результате проведенных вегетационных опытов нами было установлено, что ярко выраженным синергическим эффектом в отношении поступления Mn в растения обладает Cr. Так, в вегетационном опыте было установлено, что внесение в темно-каштановую почву Cr в дозе 1 ПДК приводило к увеличению поступления Mn в зеленую массу проростков яровой пшеницы в 3,3 раза (в сравнении с фоновым образцом почвы). При дальнейшем увеличении Cr в почве (3 и 5 ПДК) концентрация Mn в растениях соответственно увеличивалась в 7,9 и 12,0 раз. Си и Pb также проявляли ярко выраженный синергический эффект в отношении поступления Mn в растения. Как показали результаты вегетационного опыта, внесение в темно-каштановую почву Си в дозах 1, 3 и 5 ПДК приводило к увеличению поступления Mn в зеленую массу проростков яровой пшеницы в 2,6; 3,35 и 3,7 раза соответственно. В этих же условиях вегетационного опыта внесение Pb в дозах 1, 3 и 5 ПДК приводило к увеличению поступления Mn в зеленую массу проростков в 2,25; 3,2 и 7,05 раза соответственно. Внесение в почву комплекса всех исследуемых ТМ одновременно приводило к резкому накоплению Mn в вегетативных органах проростков яровой пшеницы: внесение в почву всего комплекса ТМ в дозах 1 и 3 ПДК приводило к увеличению поступления Mn в зеленую массу проростков в 8,3 и 51,5 раза соответственно.

В отношении меди синергический характер взаимодействия отмечался только при внесении повышенных концентраций цинка.

Внесение в фоновые образцы почвы цинка в дозах 1, 3 и 5 ПДК приводило к увеличению поступления меди в зеленую массу проростков яровой пшеницы в 1,16; 1,44 и 1,59 раза соответственно.

В отношении цинка синергический характер взаимодействия отмечался только при внесении повышенных концентраций свинца. Внесение в фоновые образцы почвы свинца в дозах 1, 3 и 5 ПДК приводило к увеличению поступления цинка в зеленую массу проростков яровой пшеницы в 1,18; 1,61 и 2,5 раза соответственно.

В отношении хрома синергический характер взаимодействия отмечался только при внесении повышенных концентраций свинца и цинка. Внесение в фоновые образцы почвы свинца в дозах 1, 3 и 5 ПДК приводило к увеличению поступления хрома в зеленую массу проростков яровой пшеницы в 1,55; 1,89 и 2,55 раза соответственно. В этих же условиях внесение цинка в дозах 1, 3 и 5 ПДК приводило к увеличению содержания хрома в 2,09; 3,12 и 3,64 раза соответственно.

В условиях биэлементного загрязнения почвы ТМ с одновременным внесением Mn в дозах 100–300 мг/кг (биэлементное загрязнение: ТМ–Mn) поступление каждого из ТМ носило индивидуальные особенности. При внесении в почву Cd в дозах 1–5 ПДК с одновременным внесением Mn в дозах 100–300 мг/кг во всех случаях наблюдалось явление синергизма Mn–Cd: внесение в почву Mn в возрастающих концентрациях приводило к возрастанию поступления Cd в надземные органы проростков. В этих же условиях отмечалось явление синергизма в паре Mn–Cr; при внесении в почву Cd в дозе 5 ПДК при одновременном внесении Mn в дозах 100, 200 и 300 мг/кг содержание Cr в надземных органах проростков увеличилось в сравнении с растениями, выращенными в условиях загрязнения почвы Cd (5 ПДК) без внесения Mn.

При внесении в почву Cu в дозах 1–5 ПДК с одновременным внесением Mn в дозах 100–300 мг/кг наблюдались явление как синергизма, так и антагонизма в паре элементов Mn – Cu. Такая закономерность отмечалась при обогащении почвы Cu в дозах 1 и 3 ПДК: внесение в почву Mn в возрастающих концентрациях (100 и 200 мг/кг) приводило вначале хоть и к незначительному, но увеличению содержания Cu в надземных органах (синергизм), а затем (при дозе Mn 300 мг/кг) к уменьшению (антагонизм). Од-

нако внесение в почву высоких доз Cu (5 ПДК) на фоне возрастающих доз Mn (100–300 мг/кг) приводило к установлению только синергических взаимоотношений между парой Cu – Mn.

При внесении в почву Cr в дозах 1–5 ПДК с одновременным внесением Mn в дозах 100–300 мг/кг, как и в случае биэлементного загрязнения почвы парой элементов Cu – Mn, в паре элементов Cr – Mn наблюдались явления как синергизма, так и антагонизма. Такая закономерность отмечалась при обогащении почвы Cr в дозах 1–5 ПДК. При этом, внесение в почву Mn в возрастающих концентрациях (100 и 200 мг/кг) приводило вначале к резкому увеличению содержания Cr в надземных органах (синергизм), а затем (при дозе Mn 300 мг/кг) к уменьшению (антагонизм).

Вышеотмеченные закономерности синергизма и антагонизма сохранялись и в условиях полиэлементного загрязнения почвы комплексом ТМ (Cu, Zn, Pb, Cd, Cr) на фоне возрастающих доз Mn (100–300 мг/кг). Это подтверждается данными табл. 42–43, в которых приведены коэффициенты корреляции между содержанием Mn и ТМ в биомассе проростков в условиях би- и полиэлементного загрязнения почвы.

Таблица 42

Корреляционная зависимость между содержанием марганца и тяжелыми металлами в биомассе проростков в условиях биэлементного загрязнения

ТМ, доза (ПДК)		Контроль	Доза Mn, мг/кг		
			100	200	300
Pb	1–5	0,998	0,936	0,456	– 0,576
	1		0,855		
	3		0,409		
	5		– 0,912		
Cd	1–5	0,490	0,794	0,746	– 0,168
	1		0,923		
	3		0,998		
	5		0,998		
Cr	1–5	0,949	0,833	0,963	0,979
	1		0,867		
	3		0,795		
	5		0,630		
Zn	1–5	0,638	0,979	0,990	0,991
	1		0,865		
	3		0,995		
	5		0,996		

Окончание табл. 42

	1	2	3	4	5
Cu	1–5	0,858	0,645	0,947	0,899
	1	0,349			
	3	– 0,248			
	5	0,847			

Таблица 43

Корреляционная зависимость между содержанием марганца и тяжелыми металлами в биомассе проростков в условиях полиэлементного загрязнения

ТМ, доза (ПДК)		Контроль	Доза Mn, мг/кг		
			100	200	300
Pb	1–5	0,987	0,992	0,957	0,950
	1	0,464			
	3	0,611			
	5	0,509			
Cd	1–5	0,988	0,857	0,997	0,940
	1	0,999			
	3	0,521			
	5	0,676			
Cr	1–5	0,998	0,982	0,928	0,969
	1	– 0,201			
	3	0,959			
	5	0,144			
Zn	1–5	0,987	0,997	0,933	0,978
	1	0,962			
	3	0,984			
	5	0,645			
Cu	1–5	0,993	0,784	0,999	0,967
	1	0,182			
	3	0,839			
	5	0,972			

Таким образом, токсическое действие высоких концентраций исследуемой группы ТМ на проростки пшеницы проявляется в нарушении поступления и распределения всех химических элементов. Характер взаимодействия ТМ и Mn изменяется в зависимости от вносимых концентраций. По мере накопления экспериментальных данных было установлено, что нет элементов – абсолютных антагонистов. Взаимодействие ионов носит однозначный характер только при их определенных соотношениях.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В монографии были рассмотрены и обобщены данные научной литературы в сочетании с собственными экспериментальными исследованиями.

На основе вегетационных опытов было определено, что внесение возрастающих доз Mn способствует значительному накоплению всех форм соединений данного элемента в темно-каштановой среднесуглинистой почве. При этом доля различных форм соединений марганца от валового содержания в почве зависит от дозы вносимого в нее МЭ. В темно-каштановой нормальной среднесуглинистой почве марганец в большей степени содержится в виде легковосстанавливаемых форм (15,7%). Обогащение почвы Mn в виде легкорастворимой соли приводит к уменьшению доли элемента в виде одних форм и к увеличению в виде других форм. При этом в большей степени увеличиваются доли сульфитнорастворимых, обменных форм и форм соединений элемента, связанных с оксидами и гидроксидами железа. Доли водорастворимых форм марганца и форм, связанных с органическим веществом почвы, практически всегда остаются минимальными.

Было установлено, что внесение различных доз ЭМП оказывает неодинаковое влияние на содержание форм соединений Mn в почве. В условиях постоянного обогащения почвы Mn при одновременном увеличении азотного питания содержание обменных форм данного МЭ увеличивается. Легковосстанавливаемые формы Mn при увеличении дозы любого элемента-биофила, вносимого в почву, имеют тенденцию к постоянному снижению. Сульфитнорастворимые формы марганца и формы, связанные с оксидами и гидроксидами железа и извлекаемые 0,2 М раствором $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$ (рН 6,3), при увеличении дозы любого элемента-биофила, вносимого в почву, имеют тенденцию к накоплению. Особенно к возрастанию сульфитнорастворимых форм Mn способствуют повышенные концентрации фосфора. Формы соединений марганца, связанные с органическим веществом почвы, при увеличении концентрации ЭМП накапливаются неравномерно. Повышенные концентрации азота и калия на фоне возрастающих

концентраций Mn приводят к возрастанию форм Mn, связанных с органическим веществом почвы. Содержание кислоторастворимых форм Mn, извлекаемых из почвы 1н. раствором соляной кислоты, с увеличением концентрации вносимого азота возрастает. Увеличивающиеся концентрации как фосфора, так и калия, на фоне постоянной дозы Mn не оказывают влияния на содержание кислотрастворимых форм элемента.

В условиях загрязнения темно-каштановой среднесуглинистой почвы солями Mn и ТМ как в би-, так и полиэлементном вариантах (комплексно), наблюдаются два вида конкурентных взаимоотношений ионов: 1) между различными химическими элементами, стремящимися взаимодействовать с одними и теми же реакционными центрами почвенных компонентов; 2) между различными типами реакционных центров, стремящихся взаимодействовать с одними и теми же ионами.

Наименьшим сродством с реакционными центрами органического вещества почвы обладают ионы Cr. Увеличение поступления в почву Cd и Pb приводит к уменьшению накопления в ней водорастворимых и сульфитнорастворимых форм Mn и форм соединений Mn, связанных с оксидами и гидроксидами Fe, а в условиях би- и полиэлементного загрязнения данные ТМ проявляют наибольшее сродство и с реакционными центрами ионного обмена почвы. Наименьшим сродством с реакционными центрами, участвующими в формировании кислоторастворимых форм ТМ в исследуемом типе почвы, в условиях биэлементного загрязнения обладают ионы Cu, а при высоком уровне загрязнения почвы Mn – и ионы Cr. Постоянное обогащение почвы Cu, Cr и Zn, а также комплексом исследуемой группы ТМ приводит к резкому возрастанию содержания сульфитнорастворимых и водорастворимых форм марганца в ней.

Внесение возрастающих доз Mn в темно-каштановую среднесуглинистую почву приводит к ее подкислению. Подкисление усиливается в условиях обогащения почвы элементами минерального питания, а также загрязнения легкорастворимыми соединениями ТМ как в моно-, так и полиэлементном вариантах.

Применение всех форм минерального питания на темно-каштановой среднесуглинистой почве оказывает ощутимое влия-

ние на урожай биомассы проростков яровой пшеницы сорта «Саратовская-29». Mn оказывает как стимулирующее, так и угнетающее действие на урожай биомассы растений. Оптимальной дозой внесения Mn в почву является доза 100 мг/кг. Оптимальными условиями для проростков яровой пшеницы сорта «Саратовская-29» на темно-каштановой среднесуглинистой почве является доза Mn 200 мг/кг при условии полного минерального питания $N_{0,45}P_{0,1}K_{0,1}$.

Поступление Mn в растения нарастает с повышением концентрации элемента в почве. Накопление Mn как в надземных, так и в подземных органах сильно зависит от сопутствующей нагрузки на почву ЭМП и ТМ. При этом, коэффициент накопления (K_n) Mn в проростках яровой пшеницы может быть использован как величина, характеризующая степень угнетенности растений данного вида, произрастающих на конкретном типе почвы в условиях моноэлементного загрязнения.

С повышением доз вносимых ЭМП угнетающее действие Mn возрастает. Токсичное действие Mn в условиях параллельного применения ЭМП убывает в ряду: $P > K > N$. При этом коэффициент токсичности (K_T) Mn в темно-каштановой почве в условиях загрязнения повышенными концентрациями элемента на фоне различного содержания ЭМП является величиной, позволяющей судить о фитотоксичности элемента с большей достоверностью, чем данные о содержании суммы подвижных форм данного МЭ в почве и величина рН почвенного раствора.

Значения факторов биологической доступности кислоторастворимой, обменной и водорастворимой форм соединений Mn в условиях загрязнения почвы ТМ и марганцем зависит от двух факторов: 1) характера биэлементного загрязнения почвы; 2) дозы вносимых поллютантов. В условиях би- и полиэлементного обогащения почвы ТМ и Mn исследуемые формы по величине K_n марганца, а следовательно, по степени доступности их растениям, образуют убывающий ряд: $NH_4Ac, pH\ 4,8 > H_2O > 1n. HCl$. Исследуемые ТМ по силе повышения биодоступности Mn можно расположить в следующий убывающий ряд: $Cr > Zn > Cu > Cd > Pb$. Наибольшей токсичностью в отношении проростков яровой пшеницы в условиях моноэлементного загрязнения обладает Cu, а

наименьшей – Zn. При этом ряд исследуемой группы ТМ по степени убывания K_T имеет вид: $Cu > Cr > Pb > Cd > Zn$.

Токсическое действие высоких концентраций исследуемой группы ТМ (Pb, Cd, Cr, Zn, Cu) и Mn на проростки пшеницы проявляется в нарушении поступления и распределения данных элементов в вегетативных органах. Характер взаимодействия ТМ и Mn изменяется в зависимости от вносимых концентраций и носит однозначный характер только при их определенных соотношениях в почве.

Полученные закономерности поступления и перераспределения марганца в темно-каштановой среднесуглинистой почве при различном уровне загрязнения тяжелыми металлами позволяют прогнозировать их накопление в почве и сельскохозяйственных культурах и должны быть использованы в практике эколого-агрохимических исследований почв, подвергшихся воздействию техногенных выбросов.

Установленные оптимальные условия для проростков яровой пшеницы сорта Саратовская-29 на темно-каштановой почве сухостепной зоны могут быть использованы в агрохимической практике региона. При этом выявленные закономерности изменения кислотно-основных условий в почве при различных системах удобрений в условиях ее обогащения марганцем и тяжелыми металлами должны учитываться в практике интенсивного сельскохозяйственного оборота земель с целью нормирования содержания этих металлов в почве и для оценки качества растениеводческой продукции.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. *Абрамова Т.Н.* Источники поступления тяжелых металлов и их воздействие на агросистемы / Т.Н. Абрамова, В.К. Кузнецов, Н.М. Исамов, Н.И. Санжарова // Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде : материалы Междунар. науч.-практ. конф. – Симпалатинск : СГУ им. Шакарима, 2002. – Т. 2. – С. 413–417.
2. *Авцин П.А.* Микроэлементозы человека: этиология, классификация, органопатология / П.А. Авцин, А.А. Жаворонков, М.А. Риш, Л.С. Строчкова. – М. : Медицина, 1991. – 496 с.
3. *Агафонов Е.В.* Цинк, марганец и медь в мицеллярно-карбонатных черноземах / Е.В. Агафонов // Почвоведение. – 1991. – № 4 – С. 171–174.
4. *Агрохимические* методы исследования почв / под ред. А.В. Соколова. – М. : Наука, 1975. – 656 с.
5. *Александрова Л.Н.* Органическое вещество почвы и процессы его трансформации / Л.Н. Александрова. – Л. : Наука, 1980. – 118 с.
6. *Алексеев Ю.В.* Тяжелые металлы в почвах и растениях / Ю.В. Алексеев. – Л. : Агропромиздат, 1987. – 142 с.
7. *Алипбеков О.А.* Влияние кадмия на поступление стронция-90 в урожай пшеницы / О.А. Алипбеков, А.Ф. Савинков, М.К. Даулетбаев // Вопросы защиты сельскохозяйственных растений и животных от болезней. – Гвардейский, 1989. – Ч. 1. – С. 102–106.
8. *Алипбеков О.А.* Поступление стронция-90 в растения ячменя из инертного субстрата при разных концентрациях суммы биогенных элементов (N, P, K, Ca, Mg, S, Fe, Cu, Zn, Mn, Mo, Co, B) / О.А. Алипбеков // Материалы VII Респ. науч.-практ. конф. «Физиолого-биохимические и генетические основы устойчивости и продуктивности растений». – Алматы, 1999. – С. 9–10.
9. *Андоньев С.М.* Пылегазовые выбросы предприятий черной металлургии / С.М. Андоньев, О.В. Филиппев. – М. : Металлургия, 1979. – 192 с.
10. *Аринушкина Е.В.* Определение доступных для растений форм некоторых микроэлементов в ацетатно-аммонийных вытяжках из почв / Е.В. Аринушкина // Микроэлементы и естественная радиоактивность почв. – Ростов н/Д, 1962. – 187 с.
11. *Аринушкина Е.В.* Руководство по химическому анализу почв / Е.В. Аринушкина. – М. : Изд-во МГУ, 1970. – 488 с.
12. *Барсукова В.С.* Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам / В.С. Барсукова. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 1997. – 86 с.
13. *Бахнов В.К.* Биогеохимия и агрохимия меди и марганца в Барабинской низменности / В.К. Бахнов // Медь, марганец и бор в ландшафтах

Барабинской низменности и Новосибирского Приобья. – Новосибирск, 1971. – С. 10–55.

14. *Беус А.А.* Геохимия окружающей среды / А.А. Беус, Л.И. Грабовская, Н.В. Тихонова. – М. : Недра, 1976. – 354 с.

15. *Бирюкова О.А.* Биологическая активность чернозема обыкновенного при загрязнении металлами / О.А. Бирюкова, Т.М. Минкина, Н.В. Никитюк // Изв. вузов. Сев.-Кавказ. региона. Естеств. науки. – 1999. – № 2 – С. 65–71.

16. *Битюцкий Н.П.* Микроэлементы и растение / Н.П. Битюцкий. – СПб. : Изд-во С.-Петербур. ун-та, 1999. – 232 с.

17. *Бримблкумб П.* Состав и химия атмосферы / П. Бримблкумб : пер. с англ. – М. : Мир, 1988. – 352 с.

18. *Буренков Э.К.* Эколого-геохимическая оценка окружающей среды г. Саранска / Э.К. Буренков, Е.П. Янин, С.А. Кижаккин. – М. : ИМГРЭ, 1993. – 115 с.

19. *Важенин И.Г.* Методы определения микроэлементов в почвах, растениях и водах / И.Г. Важенин. – М. : Химия, 1974. – 287 с.

20. *Важенин И.Г.* Почва как активная система самоочищения от токсичного воздействия тяжелых металлов – ингредиентов техногенных выбросов / И.Г. Важенин // Химия в сел. хоз-ве. – 1982. – № 3. – С. 3–5.

21. *Вальков В.Ф.* Почвы и сельскохозяйственные растения / В.Ф. Вальков. – Ростов н/Д : Изд-во Ростовского ун-та, 1992. – 214 с.

22. *Ванюшина А.Я.* Органо-минеральные взаимодействия в почвах (обзор литературы) / А.Я. Ванюшина, Л.С. Травникова // Почвоведение. – 2003. – № 4. – С. 418–428.

23. *Варшал Г.М.* Формы миграции тяжелых металлов в объектах окружающей среды и методология их изучения / Г.М. Варшал, Т.К. Велюханова, И.Я. Кощеева // Геохимическая экология и биогеохимическое районирование биосферы : материалы второй Российской школы. – М. : Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, 1999. – С. 39–41.

24. *Веденеев А.Л.* Влияние длительного аэротехногенного загрязнения на физико-химические и биологические свойства бурой горно-лесной почвы / А.Л. Веденеев : автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Новосибирск, 1983. – 18 с.

25. *Вернадский В.И.* Химический состав живого вещества в связи с химией земной коры / В.И. Вернадский. – Петербург, 1922. – 48 с.

26. *Виноградов А.П.* Основные закономерности в распределении микроэлементов между растениями и средой / А.П. Виноградов // Микроэлементы в жизни растений и животных. – М. : Изд-во АН СССР, 1952. – С. 7–20.

27. *Власюк П.А.* Физиологическое значение марганца для роста и развития растений / П.А. Власюк, З.М. Климовицкая. – М. : Колос, 1969. – 160 с.

28. *Водяницкий Ю.Н.* Железистые минералы и тяжелые металлы в почвах / Ю.Н. Водяницкий, В.В. Добровольский. – М. : Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 1998. – 216 с.

29. *Войткевич Г.В.* Справочник по геохимии / Г.В. Войткевич, А.В. Кокин, А.Е. Мирошников. – М. : Недра, 1990. – 480 с.

30. *Волошин Е.И.* Марганец в почвах Средней Сибири / Е.И. Волошин // *Агрохимия*. – 2003. – № 6. – С. 5–13.

31. *Гамаюнов Н.И.* Ионный обмен в почвах / Н.И. Гамаюнов // *Почвоведение*. – 1985. – № 8. – С. 38–44.

32. *Гамаюнов Н.И.* Равновесие и кинетика ионного обмена в гуминовых кислотах / Н.И. Гамаюнов, Б.И. Масленников, Ю.А. Шульман // *Почвоведение*. – 1986. – № 11. – С. 51–56.

33. *Геохимия тяжелых металлов в природных и техногенных ландшафтах* / под ред. М.А. Глазовской. – М. : Изд-во МГУ, 1983. – 196 с.

34. *Глазовская М.А.* Методологические основы оценки эколого-геохимической устойчивости почв к техногенным воздействиям / М.А. Глазовская. – М. : МГУ, 1997. – 102 с.

35. *Глазовский Н.Ф.* Геохимическое распределение техногенного воздействия на ландшафты / Н.Ф. Глазовский // *Тр. VII Съезда ВОП*. Ч. 6. – Ташкент : Мехнат, 1985.

36. *Голенецкий С.П.* Роль атмосферных выпадений в формировании микроэлементного состава почв и растений / С.П. Голенецкий, Т.Н. Жигаловская, С.Н. Голенецкая // *Почвоведение*. – 1981. – № 2. – С. 41–48.

37. *ГОСТ 4979-49.* Почвы. Отбор, хранение и транспортировка проб. – М. : Изд-во стандартов, 1980.

38. *ГОСТ 5681-84.* Полевые исследования почвы. Порядок и способ определения работ. Основные требования к результатам. – М. : Изд-во стандартов, 1984.

39. *ГОСТ 28168-89.* Почвы. Отбор проб. – М. : Изд-во стандартов, 1989.

40. *Григорович В.И.* Распределение хлорофилла и марганца по частицам хлоропластов и их фотохимическая активность / В.И. Григорович, Н.И. Захарова, В.М. Кутюрин // *Биофизика*. – 1971. – № 16. – С. 260–264.

41. *Диксон М.* Ферменты / М. Диксон, Э. Уэбб. – М. : Изд-во иностр. лит., 1961. – 728 с.

42. *Добрицкая Ю.И.* Содержание молибдена и марганца в илстой фракции некоторых почв / Ю.И. Добрицкая // *Агрохимия*. – 1967. – № 3. – С. 81–91.

43. Добровольский В.В. Тяжелые металлы: загрязнение окружающей среды и глобальная геохимия / В.В. Добровольский // Тяжелые металлы в окружающей среде. – М. : Изд-во МГУ, 1980. – С. 3–12.

44. Добровольский В.В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние / В.В. Добровольский. – М. : Мысль, 1983. – 272 с.

45. Добровольский В.В. Биосферные циклы тяжелых металлов и регуляторная роль почвы / В.В. Добровольский // Почвоведение. – 1997. – № 4. – С. 431–441.

46. Добровольский В.В. Высокодисперсные частицы почв как фактор массопереноса тяжелых металлов в биосфере / В.В. Добровольский // Почвоведение. – 1999. – № 11. – С. 1309–1317.

47. Добровольский В.В. Роль гуминовых кислот в формировании миграционных массопотоков тяжелых металлов / В.В. Добровольский // Почвоведение. – 2004. – № 1. – С. 32–39.

48. Добровольский Г.В. Охрана почв / Г.В. Добровольский, Л.А. Гришина. – М. : Изд-во МГУ, 1985. – С. 186–209.

49. Дъери Д. Особенности динамики Mn, Cu, Co и Mo в системе почва – растение / Д. Дъери, Зырин М.Г. // Агрохимия. – 1965. – № 2. – С. 87–98.

50. Жизневская Г.Я. Влияние микроэлементов на урожай и биохимические особенности кукурузы в условиях Латвийской ССР / Г.Я. Жизневская // Микроэлементы в растениеводстве. – Рига, 1958. – 132 с.

51. Журбицкий З.И. Теория и практика вегетационного метода / З.И. Журбицкий. – М. : Наука, 1968. – 263 с.

52. Загрязняющие вещества в окружающей среде / ред. А. Моцик, Д.Л. Пинский. – Пушкино; Братислава, 1991. – 195 с.

53. Зубкова Т.А. Матричная организация почв / Т.А. Зубкова, Л.О. Карпачевский. – М. : Русаки, 2001. – 296 с.

54. Зырин Н.Г. Узловые вопросы учения о микроэлементах в почвоведении / Н.Г. Зырин. – М., 1968. – 118 с.

55. Зырин Н.Г. Распределение и варьирование содержания микроэлементов в почвах русской равнины / Н.Г. Зырин // Почвоведение. – 1968. – № 7.

56. Зырин Н.Г. Подвижность микроэлементов в почвах и доступность их растениям / Н.Г. Зырин // Биологическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и медицине. – М. : 1974. – С. 178–184.

57. Зырин Н.Г. Микроэлементы (бор, марганец, медь, цинк) в почвах западной Грузии / Н.Г. Зырин, Г.В. Мотузова, В.Д. Симонова, А.И. Обухов // Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах. – М. : Изд-во МГУ, 1979. – С. 3–159.

58. Зырин Н.Г. К вопросу о формах соединений меди, цинка, свинца в почвах и доступность их для растений / Н.Г. Зырин, Н.А. Чеботарева //

Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах. – М. : Изд-во МГУ, 1979. – С. 350–386.

59. *Иванов Г.М.* Марганец и медь в почвах Забайкалья / Г.М. Иванов, В.К. Кашин // Почвоведение. – 1998. – № 4. – С. 423–426.

60. *Ивлев А.М.* Биогеохимия / А.М. Ивлев. – М. : Высшая школа, 1986. – 127 с.

61. *Ильин В.Б.* Биогеохимия и агрохимия микроэлементов Mn, Cu, Mo и В в южной части Западной Сибири / В.Б. Ильин. – Новосибирск, 1973. – 302 с.

62. *Ильин В.Б.* Содержание и соотношение химических элементов в растениях / В.Б. Ильин // Изв. СО АН СССР. Сер. биол. наук. – 1981. – Вып. 3. – № 15. – С. 54–56.

63. *Ильин В.Б.* Элементный химический состав растений / В.Б. Ильин. – Новосибирск, Наука. Сиб. отд-ние, 1985. – 129 с.

64. *Ильин В.Б.* Тяжелые металлы в системе почва-растение / В.Б. Ильин. – Новосибирск : Наука, 1991. – 151 с.

65. *Ильин В.Б.* Система показателей для оценки загрязненности почв тяжелыми металлами / В.Б. Ильин // Агрохимия. – 1995. – № 1. – С. 94–99.

66. *Ильин В.Б.* Содержание тяжелых металлов в почвах и растениях Новосибирска / В.Б. Ильин, Н.Л. Байдина, Г.А. Конарбаева // Агрохимия. – 2000. – № 1. – С. 66–73.

67. *Ильин В.Б.* Тяжелые металлы – защитные возможности почв и растений - урожай / В.Б. Ильин, М.Д. Степанова // Химические элементы в системе почва – растение ; под ред. В.Б. Ильина. – Новосибирск : Наука, 1982. – С. 73–92.

68. *Ильин В.Б.* Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области / В.Б. Ильин, А.И. Сысо. – Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2001. – 229 с.

69. *Илялетдинов А.Н.* Микробиологические превращения металлов / А.Н. Илялетдинов. – Алма-Ата : Наука, 1984. – 268 с.

70. *Кабата-Пендиас А.* Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М. : Мир, 1989. – 439 с.

71. *Кальницкий Б.Д.* Минеральные вещества в кормлении животных / Б.Д. Кальницкий. – Л. : Агропромиздат, 1985. – 207 с.

72. *Каплунова Е.В.* Оценка уровня загрязненности почв по содержанию подвижных форм меди, цинка, марганца / Е.В. Каплунова, В.А. Большаков // Химия в сел. хоз-ве. – 1987. – № 2 – С. 59–61.

73. *Карпачевский Л.О.* Компартментация в почвах / Л.О. Карпачевский, Т.А. Зубкова // Почвоведение. – 2005. – № 1. – С. 47–55.

74. *Карпова Е.А.* Эколого-агрохимические аспекты длительного применения удобрений: состояние тяжелых металлов в агроэкосистемах / Е.А. Карпова : автореф. дис. ... д-ра биол. наук. – М. : МГУ, 2006. – 47 с.

75. *Каталымов М.В.* Микроэлементы и микроудобрения / М.В. Ката-
лымов. – М.-Л., 1965. – 330 с.

76. *Ковальский В.В.* Микроэлементы в почвах СССР / В.В. Коваль-
ский, Г.А. Андрианова. – М. : Наука, 1970. – 178 с.

77. *Ковалевский А.Л.* Биогеохимия растений / А.Л. Ковалевский. –
Новосибирск : Наука. Сиб. отд-ние, 1991. – 294 с.

78. *Ковнацкий Е.Ф.* Некоторые особенности загрязнения атмосфер-
ного воздуха промышленного города с развитой цветной металлургией /
Е.Ф. Ковнацкий, В.А. Сурнин, И.В. Казначевский // Миграция загрязняю-
щих веществ в почвах и сопредельных средах. – Л. : Гидрометеиздат,
1989. – Т. 5. – С. 128–133.

79. *Колесников С.И.* Влияние загрязнения тяжелыми металлами на
щелочно-кислотные и окислительно-восстановительные условия в черно-
земе обыкновенном / С.И. Колесников, К.Ш. Казеев, В.Ф. Вальков // Агро-
химия. – 2001. – № 9. – С. 54–59.

80. *Колходжаев М.К.* Почвы Семипалатинской области / М.К. Кол-
ходжаев, Н.И. Котин, А.А. Соколов. – Алма-Ата : Наука, 1968. – 474 с.

81. *Кононский А.И.* Биохимия животных / А.И. Кононский. – М. : Ко-
лос, 1992. – 526 с.

82. *Крупникова Т.А.* Изменения в содержании регуляторов роста при
недостатке цинка, бора и марганца у подсолнечника / Т.А. Крупникова,
В.Н. Давыдова // Физиол. и биохимия культурных растений. – 1972. – Т. 4.
– Вып. 2. – С. 171–175.

83. *Кутачек М.* Влияние цинка, бора и марганца на уровень ауксинов
и гиббереллинов в некоторых растениях / М. Кутачек, В. Йирачек // Биоло-
гическая роль микроэлементов и их применение в сельском хозяйстве и
медицине. – М., 1974. – С. 189–298.

84. *Ладонин Д.В.* Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми ме-
таллами / Д.В. Ладонин, С.Е. Марголина // Почвоведение. – 1997. – № 7. –
С. 806–811.

85. *Ладонин Д.В.* Особенности специфической сорбции меди и цинка
некоторыми почвенными минералами / Д.В. Ладонин // Почвоведение. –
1997. – № 12. – С. 1478–1485.

86. *Ладонин Д.В.* Конкурентные взаимоотношения ионов при загряз-
нении почвы тяжелыми металлами / Д.В. Ладонин // Почвоведение. – 2000.
– № 10. – С. 1285–1293.

87. *Ладонин Д.В.* Особенности сорбции тяжелых металлов почвами
при полиэлементном загрязнении / Д.В. Ладонин // Тяжелые металлы и ра-
дионуклиды в окружающей среде : материалы Междунар. науч.-практ.
конф. – Семипалатинск : СГУ им. Шакарима, 2000. – С. 43–50.

88. *Ладонин Д.В.* Изменение фракционного состава меди, цинка, кадмия и свинца в некоторых типах почв при полиэлементном загрязнении / Д.В. Ладонин, О.В. Пляскина // Почвоведение. – 2001. - № 1. – С. 1–14.

89. *Ладонин Д.В.* Влияние техногенного загрязнения на фракционный состав соединений меди, цинка, кадмия и свинца в некоторых типах почв / Д.В. Ладонин, О.В. Пляскина // Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде : материалы Междунар. науч.-практ. конф. – Семипалатинск : СГУ им.Шакарима, 2002. – С. 152–173.

90. *Ладонин Д.В.* Соединения ТМ в почвах – проблемы и методы изучения / Д.В. Ладонин // Почвоведение. – 2002. – № 6. – С. 682–692.

91. *Ладонин Д.В.* Влияние железистых и глинистых минералов на поглощение меди, цинка, свинца и кадмия в конкреционном горизонте подзолистой почвы / Д.В. Ладонин // Почвоведение. – 2003. – № 10. – С. 1197–1206.

92. *Лакин Г.Ф.* Биометрия / Г.Ф. Лакин. – М. : ВШ, 1980. – 293 с.

93. *Лебедев В.И.* Ионно-атомные радиусы и их значение для геохимии и химии / В.И. Лебедев. – Л. : Химия, 1969. – 235 с.

94. *Лурье Ю.Ю.* Справочник по аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. – М. : Химия, 1979. – 480 с.

95. *Маданов П.В.* Биологическая аккумуляция марганца в почвах Волжско-Камской лесостепи и его доступность сельскохозяйственным растениям / П.В. Маданов. – Казань, 1953. – 203 с.

96. *Манучаров А.С.* Влияние обменных катионов на гидросорбционные свойства минералов / А.С. Манучаров, Н.И. Черноморченко, Л.О. Карпачевский // Почвоведение. – 2004. – № 9. – С. 1126–1133.

97. *Мархол М.* Ионообменники в аналитической химии / М. Мархол. – М. : Мир, 1985. – Т. 1 – С. 90–92.

98. *Минеев В.Г.* Химизация земледелия и природная среда / В.Г. Минеев. – М. : Изд-во МГУ, 1990. – 287 с.

99. *Минкина Т.М.* Изменение микробиологической активности чернозема обыкновенного при внесении цинка и свинца / Т.М. Минкина, Я.Ю. Паршина, А.В. Полякова // Изв. вузов. Сев.-Кавк. региона. Естеств. науки. Приложение. – 2003. – С. 44–50.

100. *Мотузова Г.В.* Формы соединений микроэлементов в субтропических почвах Западной Грузии / Г.В. Мотузова : автореф. дис. канд. биол. наук. – М. : МГУ, 1972. – 25 с.

101. *Мотузова Г.В.* Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг / Г.В. Мотузова. – М. : Эдиториал УРСС, 1999. – 168 с.

102. *Мотузова Г.В.* Загрязнение почв и сопредельных сред / Г.В. Мотузова. – М. : Изд-во МГУ, 2000. – 71 с.

103. *Мотузова Г.В.* Информативность показателей варьирования содержания микроэлементов в почвах при биогеохимических исследованиях и экологическом мониторинге / Г.В. Мотузова // Геохимическая экология и биогеохимическое изучение таксонов биосферы : материалы 3-й Российской биогеохим. школы. – Новосибирск, 2000. – С. 47–48.

104. *Мотузова Г.В.* Устойчивость почв к химическому воздействию / Г.В. Мотузова. – М. : Изд-во МГУ, 2000. – 57 с.

105. *Мотузова Г.В.* Почвенно-химический экологический мониторинг / Г.В. Мотузова. – М. : Изд-во МГУ, 2001. – 85 с.

106. *Мотузова Г.В.* Запас подвижных соединений металлов в некарбонатных почвах и его определение / Г.В. Мотузова, Н.Ю. Барсова // Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде : материалы Междунар. науч.-практ. конф. – Семипалатинск : СГУ им. Шакарима, 2002. – Т. 1. – С. 173–178.

107. *Ориентировочно* допустимые концентрации ТМ и мышьяка в почвах с различными физико-химическими свойствами (валовое содержание, мг/кг). Дополнение № 1 к перечню ПДК и ОДК 6229-91 : утв. Постановлением Госкомсанэпиднадзора России № 13 от 27 дек. 1994 г. – 7 с.

108. *Орлов Д.С.* Химия почв / Д.С. Орлов. – М. : Изд-во МГУ, 1985. – 376 с.

109. *Орлов Д.С.* Связь металлических катионов, включая тяжелые металлы, с компонентами почвенного гумуса / Д.С. Орлов // Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде : Материалы Междунар. науч.-практ. конф. – Семипалатинск: СГУ им. Шакарима, 2002. – Т. 1. – С. 147–153.

110. *Орлов Д.С.* Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами / Д.С. Орлов, В.В. Демин, А.Г. Заварзина // Доклады РАН. – 1998. – Т. 362. – № 3. – С. 402–403.

111. *Пампура Т.В.* Экспериментальное изучение буферности чернозема при загрязнении медью и цинком / Т.В. Пампура, Д.Л. Пинский, В.Е. Остроумов // Почвоведение. – 1993. – № 2. – С. 104–110.

112. *Пампура Т.В.* Сопряженный анализ изотерм адсорбции и форм сорбированных черноземом меди и цинка / Т.В. Пампура // Тяжелые металлы в окружающей среде : материалы междунар. симпозиума. – Пущино, 1997. – С. 266–281.

113. *Панин М.С.* Содержание, распределение и варьирование подвижной меди в почвах Семипалатинской области Казахской ССР / М.С. Панин, Р.И. Панина, В.Н. Каверин, Е.И. Соколов // Агрохимия. – 1970. – № 3.

114. *Панин М.С.* Содержание и варьирование подвижного цинка в почвах Семипалатинской области / М.С. Панин, Р.И. Панина // Химия в сельском хозяйстве. – 1971. – № 12. – Т. 9.

115. *Панин М.С.* Формы соединений меди в почвах средней полосы Восточного Казахстана / М.С. Панин // *Агрохимия*. – 1984. – № 12.

116. *Панин М.С.* Аккумуляция тяжелых металлов растениями Семипалатинского Прииртышья / М.С. Панин. – Семипалатинск : ГУ «Семей», 1999. – 309 с.

117. *Панин М.С.* Формы соединений тяжелых металлов в почвах средней полосы Восточного Казахстана / М.С. Панин. – Семипалатинск, 1999. – 329 с.

118. *Панин М.С.* Химическая экология / М.С. Панин. – Семипалатинск, 2002. – 852 с.

119. *Панкова Н.К.* Влияние органического вещества и влажности на подвижность марганца в почве / Н.К. Панкова // *Учен. зап. Ленингр. ун-та*. – 1969. – № 134. – С. 198–209.

120. *Перельман А.И.* Геохимия / А.И. Перельман. – М. : ВШ, 1979. – 423 с.

121. *Пинский Д.Л.* Ионообменные процессы в почвах / Д.Л. Пинский. – Пушкино : ОНТИ ПНЦ РАН, 1997. – 168 с.

122. *Пинский Д.Л.* К вопросу о механизмах ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами / Д.Л. Пинский // *Почвоведение*. – 1998. – № 11. – С. 1348–1355.

123. *Пинский Д.Л.* Механизмы взаимодействия органических веществ с алюмосиликатами и кластерное строение поверхности глинистых минералов почв / Д.Л. Пинский, Г.Н. Курочкина // *Экология и почвы*. – Пушкино, 2001. – Т. IV. – С. 208–212.

124. *Плеханова И.О.* Влияние осадков сточных вод на содержание и фракционный состав тяжелых металлов в супесчаных дерново-подзолистых почвах / И.О. Плеханова, О.В. Кленова, Ю.Д. Кутукова // *Почвоведение*. – 2001. – № 4. – С. 496–503.

125. *Плохинский Н.А.* Биометрия / Н.А. Плохинский. – М. : Изд-во МГУ, 1970. – 367 с.

126. *Понизовский А.А.* Поглощение ионов меди (II) почвой и влияние на него органических компонентов почвенных растворов / А.А. Понизовский, Т.А. Студеникина, Е.В. Мироненко // *Почвоведение*. – 1999. – № 7. – С. 850–859.

127. *Понизовский А.А.* Закономерности поглощения свинца (II) почвами при pH от 4 до 6 / А.А. Понизовский, Е.В. Мироненко, Л.П. Кондакова // *Почвоведение*. – 2001. – № 7. – С. 817–822.

128. *Понизовский А.А.* Механизмы поглощения свинца (II) почвами / А.А. Понизовский, Е.В. Мироненко // *Почвоведение*. – 2001. – № 4. – С. 418–429.

129. *Портянко В.Ф.* Антагонизм галогенов и их поглощение растениями из окружающей среды / В.Ф. Портянко // Микроэлементы в окружающей среде. – Киев : Наукова Думка, 1980. – С. 96–99.

130. *Практикум по агрохимии* / под ред. В.Г. Минеева – М. : Изд-во МГУ, 1989. – 214 с.

131. *Рассеянные элементы в бореальных лесах* / В.В. Никонов [и др.]. – М. : Наука, 2004. – 616 с.

132. *Ринькис Г.Я.* Оптимизация минерального питания растений / Г.Я. Ринькис. – Рига : Зинанте, 1972. – 355 с.

133. *Ринькис Г.Я.* Органическое вещество почвы – фактор, снижающий поступление ряда микро- и макроэлементов в растениях / Г.Я. Ринькис, Г.Я. Фрейберга // Микроэлементы в сельском хозяйстве и медицине. – Улан-Уде, 1968. – С. 261–271.

134. *Ринькис Г.Я.* Методы анализа почв и растений / Г.Я. Ринькис, Х.К. Рамане, Т.А. Куницкая. – Рига : Зинатне, 1987. – 174 с.

135. *Саббах А.А.* Изучение роли марганца в механизме действия индолилуксусной кислоты / А.А. Саббах : автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Л., 1973.

136. *Сабинин Д.А.* Физиологические основы питания растений / Д.А. Сабинин. – М. : АН СССР, 1955. – 205 с.

137. *Садовникова Л.К.* Показатели загрязнения почв тяжелыми металлами и неметаллами в почвенно-геохимическом мониторинге / Л.К. Садовникова, Н.Г. Зырин // Почвоведение. – 1985. – № 10. – С. 84–89.

138. *Сает Ю.Е.* Геохимия окружающей среды / Ю.Е. Сает, Б.А. Ревич, Е.П. Янин. – М. : Недра, 1990. – 335 с.

139. *Сборник методических указаний по лабораторным исследованиям почв и растительности Республики Казахстан* / под ред. З.Д. Дюсенбекова – Алматы, 1998. – 225 с.

140. *Сердобольский И.П.* Щелочно-кислотные условия образования растворимых органических соединений марганца / И.П. Сердобольский, М.Г. Синягина // Почвоведение. – 1953. – № 8. – С. 42–51.

141. *Скальный А.В.* Микроэлементозы человека (диагностика и лечение) / А.В. Скальный, М.Т. Скальная, А.В. Есин. – М., 1997. – 48 с.

142. *Соколов А.А.* Природные зоны, пояса и районы Семипалатинской области / А.А. Соколов, М.К. Колходжаев, Н.И. Котин // Изв. АН КазССР. Сер. ботан. и почвовед. – 1961. – Вып. 2.

143. *Соловьев Г.А.* Факторы, влияющие на содержание и вынос меди сельскохозяйственными культурами на дерново-подзолистых почвах / Г.А. Соловьев // Геохимия тяжелых металлов в природных и техногенных ландшафтах ; под ред. М.А. Глазовской. – М. : МГУ, 1983. – С. 17–28.

144. *Спектрометр* атомно-абсорбционный с пламенной атомизацией. Руководство по эксплуатации. – М. : ФГУП Всерос. науч.-исслед. ин-т оптико-физ. измерений, 2003.

145. *Степанова М.Д.* Определение микроэлементов, связанных с органическим веществом / М.Д. Степанова // *Агрохимия*. – 1971. – № 7. – С. 134–140.

146. *Степанова М.Д.* Микроэлементы в органическом веществе почв / М.Д. Степанова. – Новосибирск : Наука СО, 1976. – 106 с.

147. *Степанок В.В.* Влияние различных соединений цинка на урожай сельскохозяйственных культур и его поступление в растения / В.В. Степанок, С.П. Голенецкий // *Агрохимия*. – 1990. – № 3. – С. 85–91.

148. *Степанок В.В.* Влияние соединений меди на урожай и элементный состав сельскохозяйственных культур / В.В. Степанок, С.П. Голенецкий // *Агрохимия*. – 1991. – № 8. – С. 87–95.

149. *Степанок В.В.* Влияние высоких доз свинца на элементный состав растений / В.В. Степанок // *Агрохимия*. – 1998. – № 7. – С. 69–76.

150. *Степанок В.В.* Влияние сочетания тяжелых металлов на урожай сельскохозяйственных культур и поступление тяжелых металлов в растения / В.В. Степанок // *Агрохимия*. – 2000. – № 1. – С. 74–80.

151. *Степанок В.В.* Влияние комплексов техногенных элементов на химический состав сельскохозяйственных культур / В.В. Степанок // *Агрохимия*. – 2003. – № 1. – С. 50–59.

152. *Тарасевич Ю.И.* Строение и химия поверхности слоистых минералов / Ю.И. Тарасевич. – Киев : Наукова Думка, 1988. – 238 с.

153. *Тарасевич Ю.И.* Адсорбция на глинистых минералах / Ю.И. Тарасевич, Ф.Д. Овчаренко. – Киев : Наукова Думка, 1975. – 351 с.

154. *Тоусон Л.В.* Геохимия редких элементов в гранитоидах / Л.В. Тоусон. – М. : Изд-во АН СССР, 1961. – 287 с.

155. *Удельнова Т.М.* Соединение марганца с галактолипидами листьев / Т.М. Удельнова, Е.А. Бойченко // *Биохимия*. – 1967. – № 32. – С. 779–785.

156. *Удельнова Т.М.* Участие соединений марганца в эволюции окислительных функций растений / Т.М. Удельнова // *Биологическая роль микроэлементов*. – М. : Наука, 1974. – С. 302–306.

157. *Фатеев А.И.* Миграция, транслокация и фитотоксичность тяжелых металлов при полиэлементном загрязнении почвы / А.И. Фатеев, Н.Н. Мирошниченко, В.Л. Самохвалова // *Агрохимия*. – 2001. – № 3. – С. 57–61.

158. *Фелленберг Г.* Загрязнение природной среды. Введение в экологическую химию / Г. Фелленберг : пер. с нем. – М. : Мир, 1997. – 232 с.

159. *Фокин Д.В.* Участие микроорганизмов в трансформации гумуса почв / Д.В. Фокин, Л.М. Дмитраков, О.А. Соколов // *Агрохимия*. – 1999. – № 9. – С. 79–90.

160. Черных Н.А. Закономерности поведения тяжелых металлов в системе почва – растение при различной антропогенной нагрузке / Н.А. Черных : автореф. дис. ... д-ра биол. наук. – М., 1995. – 37 с.

161. Черных Н.А. Изменение содержания ряда химических элементов в растениях под действием различных количеств тяжелых металлов в почве / Н.А. Черных // Агрохимия. – 1991. – № 3. – С. 68–76.

162. Черных Н.А. Влияние тяжелых металлов на ферментативную активность почв / Н.А. Черных // Химизация сельского хозяйства. – 1991. – № 1. – С. 40–42.

163. Школьник М.Я. Микроэлементы в жизни растений / М.Я. Школьник. – Л. : Наука. Ленингр. отд-ние, 1974. – 324 с.

164. Шоу Д.М. Геохимия микроэлементов кристаллических пород / Д.М. Шоу. – Л. : Недра, 1969. – 194 с.

165. Щербина В.В. Изоморфные пути марганца / В.В. Щербина, В.С. Урусов, В.И. Герасимовский // Геохимия. – 1971. – № 12. – С. 1403–1412.

166. Янин Е.П. Промышленная пыль в городской среде (геохимические особенности и экологическая оценка) / Е.П. Янин. – М. : ИМГРЭ, 2003. – 82 с.

167. Anderson J.M. Trace metal composition of fractions obtained by digitonin fragmentation of spinach chloroplasts / Anderson J.M., Boardman N.K., David D.J. – “Biochem. Biophys. Res. Comm.”, 1964, vol. 17, pp. 685–689.

168. Alipbekov O.A. Influence of deficiency and abundance of nutrient elements on behavior of radiostrontium in soil-plants system // International conf. “Detecting Environmental Change: Science and Society”. Abstracts. London: UK, 2001. – P. 47.

169. Bublinc E. Intoxication des Bodern im Bereich von magnesitwerken // Acta Inst. Forest zvolenensis, 1973. – № 4. – P. 540–545.

170. Cotescu L.M. The ecological consequences of soil pollution by metallic dust from the Sudbury smelters / Cotescu L.M., Hutchinson T.S. // Inst. Environ. Sci. Proc. 18th Annu. Techn. Meet.: Environ., Progr. Sci. And Educ., New York, 1972. – S.1. – P. 540–545.

171. Dekock P., Inkson R.H.E. Manganese content of mustard leaves in relation to iron and major nutrient supply. Plant and Soil, 17, 1962, 2.

172. Delmas J., Bats J., Remy P. Carence en manganese induite par exces de phosphore sur pecher en solution nutritive. Compt. rend. Acad. sci., 244, 1957, 14.

173. Epel B.L. The mechanism of the oxidation of ascorbate and Mn^{2+} by chloroplaste. The role of the radical superoxide / Epel B.L., Neumann J. – “Biochim. Biophys. acta”, 1973, vol/ 325, pp. 520–529.

174. *Fucik J.E., Titus J.S.* Split-root studies on calcium and manganese absorption and translocation in seedling apple trees. Proc. Amer. Soc. Hortic. Sci., 86, 1965.

175. *Garrels R.M., Christ C.L.* Solutions, minerals and equilibria. Harper & Row. N.Y., 1965.

176. *Goldberg F.L.* Modificazioni indotte nei yegetali dai metalli inguinante sulla creccita, sull' assuazione e la translocazione degli element nutritive. 1 Nicbel e cadmio / Goldberg F.L., Genebini P.L., Garbarino A. // *Agrochimica*. – 1980. – V. 24. – № 2-3. – P. 137–142.

177. *Gupta V.K.* Concentration of Mn, Fe, Cu, Ca, Mg, N and P in wheat in Cd and Zn polluted soil / Gupta V.K., PotaliaB.S. // *Haryana Agric. Univ. J. Res.* – 1989. – V. 19. – № 1. – P. 37–44.

178. *John M.K.* Heavy metals in plant and soil / John M.K., Vanlaerhoven C.J. // *Environm. Qual.* – 1972. – V. 1. – № 2. – P. 169–174.

179. *Killham K.* Chemical and microbiological change in soil following exposure to heavy atmospheric pollution / Killham K., Wainwright M. // *Environ. Pollut.* – 1984. – Vol. 33. – P. 121–131.

180. *Kloke A.* Orientirung sdaten fur toleriebare Gesamtgehalte einiger Elemente in Kultureboden // *Mitteilungen VDLVFA*. – 1980. – H. 2. – S. 32–38.

181. *Kutyurin V.M.* On the mechanism of water decomposition during photosynthesis / Proc. II International Congress on Photosynthesis, 1971, The Hague, Dr. W. Junk N.V. Publ., 1972, vol. 1, pp. 93–105.

182. *Ladonin D.V.* Effect of Ionic Strength on the Sorption of Cadmium and other Heavy Metals by Humic Acids / Ladonin D.V., Margolina S.E. // *Zeszyty Problemowe Postępow Nauk Rolniczych*. – 1997. – Z. 448b. – S. 169–173.

183. *Lebensmittel – Toxikologie* (Autorenkollektiv). – Berlin: Akademie-Verlag, 1989. – 664 S.

184. *Lindsay W.L.* Chemical equilibria in soils / Wiley-Interscience. N.Y., 1979.

185. *McLaren R.G.* Studies on soil copper. 1. The fractionation of copper in soils / McLaren R.G., Crawford D.W. // *J. Soil.* – 1973. – V. 4. – P. 172

186. *Mitchell R.L.* Soil aspects of trace element problems in plants and animals // Royal Agricultural Soc. of England. – 1963. – Vol. 124. – P. 75–86.

187. *Riekels J., Lingle J.C.* Iron uptake translocation by tomato plants as influenced by root temperature and manganese nutrition. *Plant Physiol.*, 41, 1966, 7.

188. *Salim I.A.* Sorption Isotherm – Sequential Extraction Analysis of Heavy Metal Retention in Landfill Liners / Salim I.A., Miller C.J., Howard J.C. // *Soil. Sci. Soc. Am. J.* – 1996. – V. 60. – P. 107–114.

189. *Salomons W.* Metals in the hydrocycl / Salomons W., Förstner U. – Berlin e.a.: Springer-Verlag. 1985. – 356 p.

190. *Sutton C.D., Hallsworth E.S.* Studies on the nutrition of forage legumes. I. The toxicity of low pH and high manganese supply to lucerne, as affected by climatic factors and calcium supply. *Plant and Soil*, 9, 1958, 4.

191. *Tessier A.* Sequential extraction procedure for the speciation of the particulate trace metals / *Tessier A., Campbell P.G.O., Bisson M.* // *Analytical Chem.* – 1979. – V. 51. – P. 844.

192. *Tomaszewski M.* Interactions of phenolic acids, metallic ions and chelating agents on auxin-induced growth / *Tomaszewski M., Thimann K.V.* – “*Plant Physiol.*”, 1966, vol. 41, pp. 1443–1451.

193. *Wallace A.* Single and multiple trace metal excess effects on three different land species / *Wallace A., Romney E.M., Kinnear J., Alexander G.V.* // *J. Plant Natur.* – 1980. – V. 2. – № 1-2. – P. 11–23.

194. *Wallace A.* Multiple trace element toxicities in plant / *Wallace A., Romney E.M., Alexander G.V.* // *J. Plant Natur.* – 1981. – V. 3. – № 1-4. – P. 257–263.

195. *Walker W.M.* Effect of soybean plants / *Walker W.M., Boggess S.F., Hassett I.I.* // *J. Plant Nutr.* 1979. – V. 1 – № 3. – P. 273–282.

196. *Welte E., Werner W.* Potassium-magnesium antagonism in soils and crops. *J. Sci. Food Agric.*, 14, 1963. 3.

197. *Zeien H.* Chemische Extraktionen zur Bestimmung der Bindungsformen von Schwermetallen in Böden / *Zeien H., Brümmer G.W.* // *Dtsch. Bodenkundl. Gesellsch.* – 1989. – V. 59. – P. 505–510.

Формы соединений марганца в темно-каштановой нормальной среднесуглинистой почве сухостепной зоны Восточно-Казахстанской области Республики Казахстан

Валовое		Содержание марганца, мг/кг													
		Водораствори- мые	Формы соединений, экстрагент												
			Обменные					Связанные с оксида- ми и гидроксидами железа			Связанные с органическим веществом	Кислоторастворимые			Сульфитнорас- творимые
Н ₂ O (дистил.)	уксусно-аммонийная вы- тяжка по Крупскому, рН 4,8	1 н. раствор MgSO ₄ · 7H ₂ O	оксалатный буферный рас- твор Грига, рН 3,3	комплексный буферный раствор с рН 5,6 – 6,0 (CH ₃ COONa + гипосульфит Na)	раствор Тамма, рН 3,2 – 3,3	0,2 М раствор (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0,4 М раствор (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	0,1 н. NaOH	0,1 н. HCl	1 н. HCl	2,5% раствор CH ₃ COOH	0,1 н. H ₂ SO ₄	1 н. раствор MgSO ₄ · 7H ₂ O + 2 г/л Na ₂ SO ₃ (по Шахтшабе- лю)	1 н. раствор MgSO ₄ · 7H ₂ O + 2 г/л гидрохинона (по Шахтшабелю)	
650	<u>6,9</u> 1,06	<u>12,8</u> 1,97	<u>160</u> 24,6	<u>54,4</u> 8,37	<u>4,7</u> 0,72	<u>47,2</u> 7,26	<u>12,2</u> 1,88	<u>25,3</u> 3,89	<u>2,8</u> 0,43	<u>41,9</u> 6,45	<u>44,3</u> 6,8	<u>21,3</u> 3,28	<u>18,6</u> 2,86	<u>10,1</u> 1,55	<u>102</u> 15,7

Примечание. Над чертой – содержание марганца (мг/кг воздушно-сухой почвы); под чертой – процент от валового.

Формы соединений марганца в почве после внесения различных доз $MnCl_2 \times 2H_2O$

Дозы марганца в почве	Содержание марганца, мг/кг воздушной сухой почвы								
	Валовое	Формы соединений/экстрагент							
		Водораст- воримые	Обменные				Формы, связанные с оксидами и гидроксидами железа		
			1	2	3	4	1	2	3
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Почва до опыта	<u>650±12,7</u> 641-659 (19,6)	<u>6,9</u> 1,06	<u>12,8</u> 1,97	<u>160</u> 24,6	<u>54,4</u> 8,37	<u>4,7</u> 0,72	<u>47,2</u> 7,26	<u>12,2</u> 1,88	<u>25,3</u> 3,89
NPK – фон	<u>653±8,49</u> 647-659 (12,9)	<u>7,5</u> 1,15	<u>12,9</u> 1,98	<u>164</u> 25,1	<u>65,9</u> 10,1	<u>4,7</u> 0,72	<u>46,6</u> 7,14	<u>8,9</u> 1,36	<u>23,3</u> 3,57
NPK + 50	<u>695±22,6</u> 679-711 (32,6)	<u>7,9</u> 1,14	<u>13,6</u> 1,96	<u>174</u> 25,0	<u>66,3</u> 9,54	<u>5,0</u> 0,72	<u>59,0</u> 8,49	<u>16,9</u> 2,43	<u>27,5</u> 3,96
NPK + 100	<u>738±24,1</u> 721-755 (16,7)	<u>8,1</u> 1,1	<u>13,9</u> 1,88	<u>196</u> 26,6	<u>83,5</u> 11,3	<u>8,1</u> 1,1	<u>62,2</u> 8,43	<u>18,8</u> 2,55	<u>41,8</u> 5,66
NPK + 200	<u>845±14,1</u> 835-855 (20,5)	<u>8,3</u> 0,98	<u>15,0</u> 1,78	<u>210</u> 24,9	<u>72,5</u> 8,58	<u>8,3</u> 0,98	<u>70,9</u> 8,39	<u>25,3</u> 2,99	<u>49,7</u> 5,88
NPK + 300	<u>965±19,8</u> 951-979 (10,7)	<u>8,5</u> 0,88	<u>17,3</u> 1,79	<u>249</u> 25,8	<u>92,2</u> 9,55	<u>8,5</u> 0,88	<u>77,5</u> 8,03	<u>34,3</u> 3,55	<u>60,5</u> 6,27
NPK + 400	<u>1055±11,3</u> 1047-1063 (16,0)	<u>8,8</u> 0,83	<u>19,3</u> 1,83	<u>252</u> 23,9	<u>97,2</u> 9,21	<u>9,4</u> 0,89	<u>79,6</u> 7,55	<u>39,2</u> 3,72	<u>67,2</u> 6,37
NPK + 600	<u>1235±19,8</u> 1221-1249 (18,9)	<u>9,1</u> 0,74	<u>29,4</u> 2,38	<u>315</u> 25,5	<u>101</u> 8,18	<u>10,2</u> 0,83	<u>106</u> 8,58	<u>45,9</u> 3,72	<u>114</u> 9,23
NPK + 1000	<u>1638±31,1</u> 1616-1660 (8,7)	<u>9,4</u> 0,57	<u>69,9</u> 4,27	<u>388</u> 23,7	<u>106</u> 6,47	<u>80,7</u> 4,93	<u>108</u> 6,59	<u>68,8</u> 4,2	<u>145</u> 8,85
NPK + 1300	<u>1961±16,9</u> 1949-1973 (4,4)	<u>27,8</u> 1,42	<u>420</u> 21,4	<u>571</u> 29,1	<u>521</u> 26,6	<u>392</u> 20,0	<u>660</u> 33,7	<u>168</u> 8,57	<u>311</u> 15,9

Окончание прил. 2

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
NPK + 1600	<u>2272±9,89</u> 2265-2279 (17,1)	<u>37,6</u> 1,65	<u>433</u> 19,1	<u>679</u> 29,9	<u>547</u> 24,1	<u>420</u> 18,5	<u>697</u> 30,7	<u>295</u> 13,0	<u>360</u> 15,8
NPK + 2000	<u>2647±45,3</u> 2615-2679 (3,4)	<u>39,4</u> 1,49	<u>908</u> 34,3	<u>753</u> 28,4	<u>638</u> 24,1	<u>428</u> 16,2	<u>754</u> 28,5	<u>383</u> 14,5	<u>486</u> 18,4
NPK + 4000	<u>4632±15,6</u> 4621-4643 (13,1)	<u>49,1</u> 1,06	<u>916</u> 19,8	<u>1378</u> 29,7	<u>1156</u> 25,0	<u>434</u> 9,37	<u>1016</u> 21,9	<u>934</u> 20,2	<u>996</u> 21,5
NPK + 8000	<u>8672±11,3</u> 8664-8680 (10,6)	<u>68,1</u> 0,79	<u>1474</u> 17,0	<u>1532</u> 17,7	<u>1186</u> 13,7	<u>484</u> 5,58	<u>1512</u> 17,4	<u>1311</u> 15,1	<u>1393</u> 16,1
NPK + 10000	<u>10625±11,3</u> 10617-10633 (18,2)	<u>94,4</u> 0,89	<u>1588</u> 14,9	<u>1915</u> 18,0	<u>1932</u> 18,2	<u>523</u> 4,92	<u>1698</u> 16,0	<u>1447</u> 13,6	<u>1833</u> 17,3
NPK + 13300	<u>13972±25,5</u> 13954-13890 (16,4)	<u>110</u> 0,72	<u>1693</u> 12,1	<u>2419</u> 17,3	<u>2234</u> 16,0	<u>549</u> 3,93	<u>2402</u> 17,2	<u>1830</u> 13,1	<u>2282</u> 16,3

Примечания: а) для валового: над чертой – среднее арифметическое и его ошибка; под чертой – пределы колебаний, в скобках – коэффициент вариации; б) для форм: над чертой – содержание марганца, мг/кг воздушной сухой почвы; под чертой – % от валового; в) экстрагенты для извлечения форм: водорастворимых – H₂O (дистил.);

обменных:

1 – уксусно-аммонийная вытяжка по Крупскому, pH 4,8;

2 – 1 н. раствор MgSO₄ · 7H₂O;

3 – оксалатный буферный раствор Грига, pH 3,3;

4 – комплексный буферный раствор с pH 5,6–6,0 (CH₃COONa + гипосульфит Na);

- связанных с оксидами и гидроксидами железа:

1 – раствор Тамма, pH 3,2–3,3;

2 – 0,2 М раствор (NH₄)₂C₂O₄;

3 – 0,4 М раствор (NH₄)₂C₂O₄.

Формы соединений марганца в почве после внесения различных доз $MnCl_2 \times 2H_2O$

Дозы Марганца в почве	Содержание марганца, мг/кг воздушной сухой почвы								
	Валовое	Формы соединений/экстрагент						Сульфитнораство- римые	Легковосстанав- ливаемые
		Связанные с органичес- ким в-вом	Кислоторастворимые				1		
1	2		3	4	8	9			
1	2	3	4	5	6	7	8	9	
Почва до опыта	<u>650±12,7</u> 641-659 (19,6)	<u>2,8</u> 0,43	<u>41,9</u> 6,45	<u>44,3</u> 6,8	<u>21,3</u> 3,28	<u>18,6</u> 2,86	<u>10,1</u> 1,55	<u>102</u> 15,7	
НПК – фон	<u>653±8,49</u> 647-659 (12,9)	<u>2,6</u> 0,4	<u>46,9</u> 7,18	<u>50,0</u> 7,66	<u>97,2</u> 14,9	<u>18,8</u> 2,88	<u>12,6</u> 1,93	<u>110</u> 16,8	
НПК + 50	<u>695±22,6</u> 679-711 (32,6)	<u>3,0</u> 0,43	<u>48,8</u> 7,02	<u>52,2</u> 7,51	<u>114</u> 16,4	<u>23,1</u> 3,32	<u>14,7</u> 2,12	<u>132</u> 19,0	
НПК + 100	<u>738±24,1</u> 721-755 (16,7)	<u>3,8</u> 0,51	<u>58,0</u> 7,86	<u>58,6</u> 7,94	<u>129</u> 17,5	<u>24,3</u> 3,28	<u>14,8</u> 2,01	<u>174</u> 23,6	
НПК + 200	<u>845±14,1</u> 835-855 (20,5)	<u>3,9</u> 0,46	<u>59,0</u> 6,98	<u>70,9</u> 8,39	<u>150</u> 17,8	<u>29,6</u> 3,5	<u>26,6</u> 3,15	<u>198</u> 23,4	
НПК + 300	<u>965±19,8</u> 951-979 (10,7)	<u>7,2</u> 0,75	<u>70,6</u> 7,32	<u>82,2</u> 8,52	<u>174</u> 18,0	<u>30,4</u> 3,15	<u>43,5</u> 4,51	<u>242</u> 25,1	
НПК + 400	<u>1055±11,3</u> 1047-1063 (16,0)	<u>8,5</u> 0,81	<u>87,8</u> 8,32	<u>141</u> 13,4	<u>196</u> 18,6	<u>34,4</u> 3,26	<u>110</u> 10,4	<u>283</u> 26,8	
НПК + 600	<u>1235±19,8</u> 1221-1249 (18,9)	<u>8,8</u> 0,71	<u>121</u> 9,8	<u>156</u> 12,6	<u>218</u> 17,7	<u>53,8</u> 4,36	<u>155</u> 12,6	<u>298</u> 24,1	
НПК + 1000	<u>1638±31,1</u> 1616-1660 (8,7)	<u>8,9</u> 0,54	<u>166</u> 10,1	<u>161</u> 9,82	<u>351</u> 21,4	<u>155</u> 9,46	<u>186</u> 11,4	<u>322</u> 19,7	
НПК + 1300	<u>1961±16,9</u> 1949-1973 (4,4)	<u>28,6</u> 1,46	<u>491</u> 25,0	<u>497</u> 25,3	<u>470</u> 24,0	<u>434</u> 22,1	<u>383</u> 19,5	<u>651</u> 33,2	

Окончание прил. 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9
NPK + 1600	<u>2272±9,89</u>	<u>38,6</u>	<u>615</u>	<u>658</u>	<u>586</u>	<u>528</u>	<u>514</u>	<u>697</u>
	2265-2279 (17,1)	1,7	27,1	29,0	25,8	23,2	22,6	30,7
NPK + 2000	<u>2647±45,3</u>	<u>47,1</u>	<u>689</u>	<u>722</u>	<u>697</u>	<u>575</u>	<u>692</u>	<u>745</u>
	2615-2679 (3,4)	1,78	26,0	27,3	26,3	21,7	26,1	28,1
NPK + 4000	<u>4632±15,6</u>	<u>58,8</u>	<u>1310</u>	<u>1361</u>	<u>857</u>	<u>1276</u>	<u>1156</u>	<u>1052</u>
	4621-4643 (13,1)	1,27	28,3	29,4	18,5	27,5	25,0	22,7
NPK + 8000	<u>8672±11,3</u>	<u>71,4</u>	<u>1470</u>	<u>1411</u>	<u>1048</u>	<u>1530</u>	<u>1569</u>	<u>1532</u>
	8664-8680 (10,6)	0,82	17,0	16,3	12,1	17,6	18,1	17,7
NPK + 10000	<u>10625±11,3</u>	<u>105</u>	<u>1688</u>	<u>2226</u>	<u>1296</u>	<u>1845</u>	<u>2211</u>	<u>1977</u>
	10617-10633 (18,2)	0,99	15,9	21,0	12,2	17,4	20,8	18,6
NPK + 13300	<u>13972±25,5</u>	<u>123</u>	<u>1865</u>	<u>3587</u>	<u>1737</u>	<u>1993</u>	<u>2409</u>	<u>2732</u>
	13954-13890 (16,4)	0,88	13,3	25,7	12,4	14,3	17,2	19,6

Примечания: а) для валового: над чертой – среднее арифметическое и его ошибка; под чертой – пределы колебаний, в скобках – коэффициент вариации; б) для форм: над чертой – содержание марганца, мг/кг воздушной сухой почвы; под чертой – % от валового; в) экстрагенты для извлечения форм: связанных с органическим веществом – 0,1 н. NaOH;

- кислоторастворимых:

1 – 0,1 н. HCl;

2 – 1 н. HCl;

3 – 2,5% раствор CH₃COOH;

4 – 0,1 н. H₂SO₄;

- сульфитнорастворимых:

1 – 1 н. раствор MgSO₄ · 7H₂O + 2 г/л Na₂SO₃ (по Шахтшабелю);

- легковосстанавливаемых:

1 – 1 н. раствор MgSO₄ · 7H₂O + 2 г/л гидрохинона (по Шахтшабелю).

**Фактор биологической доступности (ВФ) марганца в темно-каштановой среднесуглинистой почве
в условиях загрязнения тяжелыми металлами, %**

ТМ	Дозы	Доза Mn, мг/кг												
		0			100			200			300			
		1н. HCl	H ₂ O	NH ₄ Ac, pH 4,8	1н. HCl	H ₂ O	NH ₄ Ac, pH 4,8	1н. HCl	H ₂ O	NH ₄ Ac, pH 4,8	1н. HCl	H ₂ O	NH ₄ Ac, pH 4,8	
Фон		9,35	0,58	0,78	13,5	0,64	0,85	19,1	0,71	1,37	19,4	0,89	2,57	
Zn	1 ПДК	9,91	0,95	0,34	14,4	1,89	1,5	18,6	4,55	1,7	17,4	4,66	2,11	
	3 ПДК	10,4	1,36	0,36	13,1	2,43	1,66	16,6	7,1	1,99	17,6	6,37	2,31	
	5 ПДК	9,64	2,5	0,44	14,1	7,18	1,78	15,4	10,5	2,05	18,5	11,3	2,57	
Cd	1 ПДК	10,9	0,85	0,31	16,3	0,86	0,5	19,8	0,91	0,94	18,3	1,69	1,35	
	3 ПДК	11,0	0,67	0,34	14,9	0,77	0,52	20,3	0,76	0,97	19,1	1,29	1,46	
	5 ПДК	11,5	0,53	0,4	14,2	0,63	0,56	20,4	0,66	0,98	18,7	0,98	1,56	
Cr	1 ПДК	10,1	0,79	0,41	14,8	0,95	0,71	19,3	1,02	1,25	20,8	2,29	1,62	
	3 ПДК	10,5	0,9	0,59	15,4	1,27	1,01	20,7	3,08	1,86	22,1	4,48	2,04	
	5 ПДК	11,4	1,03	0,91	16,9	2,71	1,51	21,9	6,44	2,73	23,8	7,01	2,72	
Cu	1 ПДК	12,2	0,77	0,33	15,5	4,3	1,05	20,1	1,48	1,62	20,2	2,39	1,87	
	3 ПДК	13,2	0,94	0,43	16,9	1,82	1,19	21,7	2,25	1,73	21,4	3,17	2,85	
	5 ПДК	14,3	1,81	0,58	17,8	2,03	1,39	23,7	3,37	1,88	22,2	4,87	3,42	
Pb	1 ПДК	11,3	0,64	0,38	13,6	0,73	0,63	19,2	0,79	0,74	19,5	1,02	1,34	
	3 ПДК	10,9	0,51	0,42	14,4	0,58	0,68	20,0	0,58	0,76	19,8	0,7	1,35	
	5 ПДК	9,72	0,43	0,47	16,3	0,47	0,77	20,4	0,42	0,83	18,1	0,59	1,38	
Zn, Cr, Pb	Cd, Cu,	1 ПДК	12,9	1,4	0,75	16,6	2,79	0,92	21,9	4,62	1,29	22,8	5,06	2,03
		3 ПДК	13,8	4,77	1,35	18,4	10,9	1,87	22,8	10,3	2,64	24,0	9,67	2,81
		5 ПДК	15,5	10,8	1,75	20,1	18,6	2,6	25,9	21,8	3,22	25,9	23,1	3,09

**Влияние доз марганца на различном агрофоне на показатель рН водной вытяжки
из темно-каштановой среднесуглинистой почвы после вегетационного опыта
(средние и стандартные отклонения)**

Дозы NPK, г/ кг	Доза внесенного в почву марганца (мг/кг) на фоне различного агрофона (NPK)								
	0			100			200		
	N _x PK	P _x KN	K _x PN	N _x PK	P _x KN	K _x PN	N _x PK	P _x KN	K _x PN
N _{0,3} P _{0,2} K _{0,2}	7,12 ± 0,03	6,98 ± 0,02	7,0 ± 0,03	6,94 ± 0,03	6,76 ± 0,03	6,84 ± 0,04	6,7 ± 0,03	6,37 ± 0,05	6,74 ± 0,02
N _{0,45} P _{0,3} K _{0,3}	7,1 ± 0,05	7,12 ± 0,03	7,23 ± 0,04	6,76 ± 0,05	7,06 ± 0,05	6,92 ± 0,02	6,65 ± 0,02	6,62 ± 0,03	6,78 ± 0,03
N _{0,6} P _{0,4} K _{0,4}	7,07 ± 0,02	7,33 ± 0,05	7,28 ± 0,03	6,57 ± 0,05	7,07 ± 0,02	6,96 ± 0,02	6,53 ± 0,02	6,83 ± 0,03	6,79 ± 0,03
Фон	7,69 ± 0,03			7,11 ± 0,05			6,93 ± 0,05		
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK – фон)	6,83 ± 0,04			6,66 ± 0,04			6,48 ± 0,05		
Дозы NPK, г/ кг	Доза внесенного в почву марганца (мг/кг) на фоне различного агрофона (NPK)								
	300			400			800		
	N _x PK	P _x KN	K _x PN	N _x PK	P _x KN	K _x PN	N _x PK	P _x KN	K _x PN
N _{0,3} P _{0,2} K _{0,2}	6,47 ± 0,03	6,31 ± 0,05	6,5 ± 0,02	6,17 ± 0,03	6,23 ± 0,05	6,31 ± 0,03	6,03 ± 0,02	6,17 ± 0,05	6,27 ± 0,03
N _{0,45} P _{0,3} K _{0,3}	6,32 ± 0,05	6,45 ± 0,03	6,62 ± 0,03	6,09 ± 0,02	6,45 ± 0,03	6,49 ± 0,05	5,9 ± 0,05	6,35 ± 0,04	6,34 ± 0,02
N _{0,6} P _{0,4} K _{0,4}	6,25 ± 0,02	6,77 ± 0,03	6,74 ± 0,05	6,06 ± 0,03	6,63 ± 0,04	6,58 ± 0,02	5,85 ± 0,05	6,54 ± 0,02	6,47 ± 0,04
Фон	6,68 ± 0,05			6,54 ± 0,04			6,49 ± 0,04		
N _{0,15} P _{0,1} K _{0,1} (NPK – фон)	6,17 ± 0,02			6,05 ± 0,03			6,0 ± 0,06		

**Величина коэффициента накопления (K_n) подвижных форм марганца
в условиях обогащения темно-каштановой среднесуглинистой почвы тяжелыми металлами**

ТМ	Дозы	Доза Mn, мг/кг											
		0			100			200			300		
		1н. HCl	H ₂ O	NH ₄ Ac, pH 4,8	1н. HCl	H ₂ O	NH ₄ Ac, pH 4,8	1н. HCl	H ₂ O	NH ₄ Ac, pH 4,8	1н. HCl	H ₂ O	NH ₄ Ac, pH 4,8
Фон		0,33	5,29	3,94	1,41	29,5	22,4	1,39	37,3	19,3	2,89	62,8	21,8
Zn	1 ПДК	0,78	8,05	22,3	2,0	15,2	19,1	2,44	9,97	23,8	5,11	19,0	41,9
	3 ПДК	0,74	5,63	21,0	2,73	14,7	21,5	3,53	8,24	29,3	7,18	19,8	54,6
	5 ПДК	0,86	3,29	18,9	3,66	7,19	29,1	5,62	8,25	42,2	10,3	16,8	73,9
Cd	1 ПДК	0,94	12,0	33,3	0,77	14,6	25,0	0,87	18,8	18,2	1,4	15,1	18,9
	3 ПДК	0,84	13,7	27,0	1,44	28,2	41,4	1,46	38,7	30,5	1,85	27,5	24,1
	5 ПДК	0,7	15,1	19,8	1,68	38,0	42,9	1,6	49,1	33,3	2,16	40,5	25,5
Cr	1 ПДК	1,05	13,5	26,1	3,72	58,1	78,0	2,89	54,4	44,6	3,31	43,7	42,6
	3 ПДК	2,34	27,3	41,1	4,18	50,7	63,8	3,69	25,1	41,2	4,32	21,3	46,9
	5 ПДК	3,3	36,5	41,4	3,98	24,8	44,5	3,82	13,0	30,6	5,11	17,3	44,6
Cu	1 ПДК	0,66	10,4	24,5	1,1	15,1	16,1	1,04	14,2	12,9	1,72	14,6	18,5
	3 ПДК	0,77	10,8	23,6	1,32	12,3	18,7	1,68	16,1	21,0	2,83	19,0	21,3
	5 ПДК	0,8	6,32	19,9	2,15	18,9	27,6	1,73	12,1	21,8	3,76	17,4	24,4
Pb	1 ПДК	0,62	11,0	18,4	1,37	25,5	29,7	0,94	23,1	24,6	1,57	30,1	22,8
	3 ПДК	0,92	19,5	24,0	1,32	32,7	28,1	1,29	44,3	34,0	1,49	42,1	21,9
	5 ПДК	2,25	50,7	47,0	1,48	51,5	31,1	1,3	63,2	31,9	1,68	51,1	22,0
Zn, Cd, Cr, Cu, Pb	1 ПДК	2,01	12,7	35,1	3,13	18,6	55,4	5,46	25,9	92,2	9,56	43,0	106,9
	3 ПДК	4,51	13,1	46,3	9,05	15,3	87,2	13,1	30,7	120	12,6	31,2	107,4
	5 ПДК	-	-	-	17,6	19,0	134	17,0	20,2	137	18,3	20,5	153,2

**Влияние различных доз марганца на фоне тяжелых металлов
на его содержание в проростках яровой пшеницы,
мг/кг сухой массы**

Вариант опыта	ТМ	Контроль	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Фон	Mn	<u>20,0</u>	<u>140</u>	<u>224</u>	<u>540</u>
		148	191	478	860
	Zn	<u>28,0</u>	<u>40,0</u>	<u>41,0</u>	<u>33,0</u>
		53,0	44,0	50,0	44,0
	Cu	<u>8,2</u>	<u>9,0</u>	<u>10,0</u>	<u>7,4</u>
		16,0	16,0	11,0	13,0
Cr	<u>1,1</u>	<u>2,3</u>	<u>1,7</u>	<u>1,7</u>	
	15,0	12,0	12,0	15,0	
Cd	<u>0,066</u>	<u>0,2</u>	<u>0,26</u>	<u>0,2</u>	
	0,43	0,66	1,7	2,0	
Pb	<u>0,33</u>	<u>0,31</u>	<u>0,64</u>	<u>0,23</u>	
	2,4	7,5	8,8	9,2	
Cd – 1 ПДК	Mn	<u>66,0</u>	<u>91,0</u>	<u>144</u>	<u>246</u>
		96,0	176	330	447
	Zn	<u>44,0</u>	<u>37,0</u>	<u>34,0</u>	<u>38,0</u>
		58,0	48,0	48,0	43,0
	Cu	<u>8,2</u>	<u>8,7</u>	<u>8,4</u>	<u>9,0</u>
		16,2	15,4	15,8	16,0
Cr	<u>2,3</u>	<u>0,98</u>	<u>1,1</u>	<u>1,7</u>	
	22,0	19,6	21,0	15,0	
Cd	<u>0,77</u>	<u>0,93</u>	<u>2,0</u>	<u>2,4</u>	
	5,4	8,7	11,8	15,0	
Pb	<u>0,33</u>	<u>0,46</u>	<u>0,54</u>	<u>0,42</u>	
	2,5	4,6	6,8	7,4	

Продолжение прил. 7

Вариант опыта	TM	Контроль	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Cd – 3 ПДК	Mn	<u>60,0</u>	<u>158</u>	<u>243</u>	<u>335</u>
		112	321	438	564
	Zn	<u>39,3</u>	<u>39,9</u>	<u>41,0</u>	<u>39,8</u>
		49,7	45,4	49,0	47,5
	Cu	<u>8,2</u>	<u>8,6</u>	<u>8,3</u>	<u>8,8</u>
		16,8	17,1	16,9	16,3
Cr	<u>1,8</u>	<u>2,1</u>	<u>1,8</u>	<u>2,3</u>	
	16,7	15,9	14,1	14,7	
Cd	<u>0,94</u>	<u>2,41</u>	<u>4,16</u>	<u>5,77</u>	
	8,8	14,3	19,3	40,3	
Pb	<u>0,31</u>	<u>0,38</u>	<u>0,51</u>	<u>0,4</u>	
	5,3	8,8	10,4	8,9	
Cd – 5 ПДК	Mn	<u>51,0</u>	<u>175</u>	<u>270</u>	<u>380</u>
		124	435	578	798
	Zn	<u>30,0</u>	<u>32,0</u>	<u>35,0</u>	<u>37,0</u>
42,0		42,6	46,8	46,0	
Cu	<u>7,8</u>	<u>7,9</u>	<u>8,1</u>	<u>9,2</u>	
	18,0	16,3	15,7	14,0	
	Cr	<u>1,0</u>	<u>2,4</u>	<u>3,0</u>	<u>4,0</u>
		13,0	18,9	24,8	14,0
	Cd	<u>1,2</u>	<u>4,3</u>	<u>7,75</u>	<u>11,0</u>
15,0		17,8	38,8	85,0	
Pb	<u>0,29</u>	<u>0,31</u>	<u>0,49</u>	<u>0,37</u>	
	9,9	11,6	16,3	12,0	
Pb – 1 ПДК	Mn	<u>45,0</u>	<u>135</u>	<u>151</u>	<u>290</u>
		107	245	277	376
	Zn	<u>33,0</u>	<u>29,0</u>	<u>30,0</u>	<u>33,0</u>
		44,0	39,7	34,3	38,0
	Cu	<u>9,5</u>	<u>9,2</u>	<u>9,0</u>	<u>9,5</u>
		15,0	14,6	13,8	12,0
Cr	<u>1,7</u>	<u>2,7</u>	<u>2,3</u>	<u>1,7</u>	
	14,0	18,6	17,5	11,0	
Cd	<u>0,056</u>	<u>0,094</u>	<u>0,15</u>	<u>0,16</u>	
	0,40	0,93	1,25	1,5	
Pb	<u>0,92</u>	<u>1,15</u>	<u>1,62</u>	<u>1,8</u>	
	10,0	11,2	11,9	17,0	

Продолжение прил. 7

Вариант опыта	ТМ	Контроль	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Pb – 3 ПДК	Mn	<u>64,0</u>	<u>139</u>	<u>215</u>	<u>282</u>
		147	319	434	361
	Zn	<u>45,3</u>	<u>44,7</u>	<u>39,1</u>	<u>32,4</u>
		51,8	49,2	42,1	36,0
	Cu	<u>9,5</u>	<u>9,5</u>	<u>9,7</u>	<u>9,9</u>
		13,9	14,1	13,6	13,8
Cr	<u>2,08</u>	<u>2,09</u>	<u>2,15</u>	<u>2,1</u>	
	9,8	10,5	11,8	13,5	
Cd	<u>0,064</u>	<u>0,095</u>	<u>0,17</u>	<u>0,17</u>	
	0,45	1,93	3,35	5,47	
Pb	<u>3,34</u>	<u>4,95</u>	<u>5,88</u>	<u>4,6</u>	
	13,4	20,1	39,7	53,7	
Pb – 5 ПДК	Mn	<u>141</u>	<u>173</u>	<u>220</u>	<u>290</u>
		227	262	316	367
	Zn	<u>70,0</u>	<u>67,0</u>	<u>59,7</u>	<u>39,0</u>
		55,5	51,2	43,2	26,0
	Cu	<u>9,8</u>	<u>9,8</u>	<u>10,3</u>	<u>10,0</u>
		3,5	14,3	16,8	17,0
Cr	<u>2,8</u>	<u>3,1</u>	<u>2,8</u>	<u>2,3</u>	
	3,0	7,8	10,6	15,0	
Cd	<u>0,08</u>	<u>0,12</u>	<u>0,18</u>	<u>0,2</u>	
	0,41	2,78	4,55	11,0	
Pb	<u>8,0</u>	<u>8,1</u>	<u>6,8</u>	<u>6,4</u>	
	17,8	21,3	44,2	69,0	
Zn – 1 ПДК	Mn	<u>49,0</u>	<u>210</u>	<u>340</u>	<u>843</u>
		129	483	767	1574
	Zn	<u>186</u>	<u>194</u>	<u>180</u>	<u>210</u>
Cu	1190	1028	735	886	
	<u>9,5</u>	<u>9,3</u>	<u>8,4</u>	<u>9,0</u>	
Cr	14,0	19,3	19,0	15,0	
	<u>2,3</u>	<u>1,3</u>	<u>1,0</u>	<u>1,1</u>	
Cd	18,0	19,7	22,0	25,0	
	<u>0,073</u>	<u>0,095</u>	<u>0,13</u>	<u>0,13</u>	
Pb	0,55	0,56	0,41	0,37	
	<u>0,4</u>	<u>0,38</u>	<u>0,3</u>	<u>0,26</u>	
	8,8	8,8	9,0	9,1	

Продолжение прил. 7

Вариант опыта	ТМ	Контроль	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Zn – 3 ПДК	Mn	<u>49,0</u>	<u>265</u>	<u>487</u>	<u>1207</u>
		133	721	1336	1938
	Zn	<u>2445</u>	<u>2495</u>	<u>2531</u>	<u>3675</u>
		3633	3819	3970	5460
	Cu	<u>11,8</u>	<u>11,9</u>	<u>12,5</u>	<u>14,7</u>
		22,3	29,7	27,4	19,7
Cr	<u>3,43</u>	<u>4,9</u>	<u>6,1</u>	<u>6,3</u>	
	25,8	28,4	29,1	29,0	
Cd	<u>0,13</u>	<u>0,16</u>	<u>0,19</u>	<u>0,29</u>	
	0,62	0,62	0,51	0,45	
Pb	<u>0,49</u>	<u>0,61</u>	<u>0,52</u>	<u>0,49</u>	
	23,5	23,4	18,7	5,3	
Zn – 5 ПДК	Mn	<u>53,0</u>	<u>381</u>	<u>730</u>	<u>1810</u>
		141	927	1535	2120
	Zn	<u>3670</u>	<u>3823</u>	<u>3975</u>	<u>6620</u>
		6640	7132	7685	7800
	Cu	<u>13,0</u>	<u>13,3</u>	<u>14,5</u>	<u>16,0</u>
		30,0	31,3	31,7	22,0
Cr	<u>4,0</u>	<u>5,4</u>	<u>7,7</u>	<u>7,3</u>	
	29,0	34,2	32,1	29,0	
Cd	<u>0,16</u>	<u>0,19</u>	<u>0,28</u>	<u>0,4</u>	
	0,33	0,56	0,51	0,53	
Pb	<u>0,54</u>	<u>0,56</u>	<u>0,58</u>	<u>0,49</u>	
	36,0	31,7	15,3	4,9	
Cu – 1 ПДК	Mn	<u>52,0</u>	<u>125</u>	<u>177</u>	<u>333</u>
		70	219	224	383
	Zn	<u>32,0</u>	<u>39,0</u>	<u>41,0</u>	<u>40,0</u>
		40	59,0	58,5	55
	Cu	<u>14,0</u>	<u>15,6</u>	<u>15,0</u>	<u>14,0</u>
		85,0	99,0	107	74,0
Cr	<u>4,0</u>	<u>5,4</u>	<u>3,4</u>	<u>3,4</u>	
	14,0	20,0	19,0	18,0	
Cd	<u>0,076</u>	<u>0,18</u>	<u>0,19</u>	<u>0,16</u>	
	0,63	0,78	0,89	1,2	
Pb	<u>0,61</u>	<u>0,56</u>	<u>0,31</u>	<u>0,21</u>	
	8,8	9,8	10,8	8,3	

Продолжение прил. 7

Вариант опыта	ТМ	Контроль	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Cu – 3 ПДК	Mn	<u>65,0</u>	<u>164</u>	<u>305</u>	<u>580</u>
		110	312	461	756
	Zn	<u>37,0</u> 42,0	<u>45,0</u> 65,0	<u>45,0</u> 61,0	<u>40,0</u> 57,0
	Cu	<u>19,0</u> 181	<u>29,6</u> 198	<u>27,0</u> 117	<u>22,0</u> 105
	Cr	<u>4,1</u>	<u>3,9</u>	<u>3,9</u>	<u>3,7</u>
		17,0	24,0	21,0	19,0
	Cd	<u>0,084</u> 0,61	<u>0,16</u> 0,75	<u>0,23</u> 0,91	<u>0,17</u> 1,1
	Pb	<u>0,35</u> 8,0	<u>0,31</u> 8,1	<u>0,29</u> 8,3	<u>0,19</u> 8,9
Cu – 5 ПДК	Mn	<u>74,0</u>	<u>284</u>	<u>340</u>	<u>800</u>
		140	462	743	1130
	Zn	<u>34,0</u> 49,0	<u>39,0</u> 53,0	<u>41,0</u> 57,0	<u>41,0</u> 59,0
	Cu	<u>22,0</u> 292	<u>29,0</u> 276	<u>31,0</u> 154	<u>35,0</u> 139
	Cr	<u>3,4</u> 20,0	<u>3,9</u> 23,7	<u>3,7</u> 23,0	<u>3,4</u> 20,0
	Cd	<u>0,088</u> 0,61	<u>0,15</u> 0,74	<u>0,25</u> 0,95	<u>0,15</u> 1,1
	Pb	<u>0,16</u> 7,6	<u>0,27</u> 8,9	<u>0,25</u> 11,9	<u>0,2</u> 9,5
Cr – 1 ПДК	Mn	<u>66,0</u>	<u>398</u>	<u>468</u>	<u>656</u>
		148	475	675	883
	Zn	<u>39,0</u> 139	<u>43,0</u> 147	<u>42,0</u> 142	<u>43,0</u> 142
	Cu	<u>9,7</u> 14,0	<u>10,6</u> 15,1	<u>10,0</u> 15,7	<u>8,0</u> 11,0
	Cr	<u>3,4</u> 87,0	<u>4,4</u> 88,7	<u>5,7</u> 87,9	<u>5,7</u> 30,0
	Cd	<u>0,21</u> 1,0	<u>0,24</u> 1,0	<u>0,23</u> 1,1	<u>0,26</u> 1,3
	Pb	<u>0,21</u> 29,0	<u>0,21</u> 29,1	<u>0,24</u> 25,1	<u>0,24</u> 17,0

Продолжение прил. 7

Вариант опыта	ТМ	Контроль	Доза марганца, мг/кг		
			100	200	300
Cr – 3 ПДК	Mn	<u>158</u>	<u>476</u>	<u>642</u>	<u>920</u>
		270	1145	1462	1480
	Zn	<u>41,0</u>	<u>41,0</u>	<u>45,0</u>	<u>48,0</u>
		84,0	89,0	94,0	103
	Cu	<u>9,9</u>	<u>10,6</u>	<u>11,8</u>	<u>9,35</u>
		12,5	14,6	18,7	11,0
Cr	<u>4,7</u>	<u>5,9</u>	<u>7,9</u>	<u>7,54</u>	
	125	165	184	151	
Cd	<u>0,25</u>	<u>0,25</u>	<u>0,29</u>	<u>0,38</u>	
	1,5	1,54	1,57	1,75	
Pb	<u>0,31</u>	<u>0,31</u>	<u>0,28</u>	<u>0,26</u>	
	31,0	29,5	20,5	11,7	
Cr – 5 ПДК	Mn	<u>240</u>	<u>489</u>	<u>695</u>	<u>1150</u>
		363	1187	1587	2180
	Zn	<u>38,0</u>	<u>40,0</u>	<u>42,0</u>	<u>45,0</u>
54,0		68,0	71,0	74,0	
Cu	<u>9,4</u>	<u>9,7</u>	<u>12,7</u>	<u>11,0</u>	
	12,0	13,4	18,4	12,0	
	Cr	<u>5,7</u>	<u>8,3</u>	<u>10,3</u>	<u>9,6</u>
		170	232	281	248
	Cd	<u>0,23</u>	<u>0,29</u>	<u>0,35</u>	<u>0,45</u>
1,8		1,8	2,1	2,3	
Pb	<u>0,39</u>	<u>0,36</u>	<u>0,28</u>	<u>0,24</u>	
	32,0	28,4	18,8	7,2	
Zn, Cu, Cr, Cd, Pb – 1 ПДК	Mn	<u>166</u>	<u>376</u>	<u>1005</u>	<u>2064</u>
		286	564	1307	2420
	Zn	<u>304</u>	<u>299</u>	<u>299</u>	<u>357</u>
		1180	1167	1118	1030
	Cu	<u>15,0</u>	<u>15,0</u>	<u>21,0</u>	<u>17,0</u>
		136	158	119	82,0
Cr	<u>1,8</u>	<u>5,3</u>	<u>5,3</u>	<u>3,4</u>	
	76,0	98,0	84,0	64,0	
Cd	<u>3,2</u>	<u>3,4</u>	<u>4,4</u>	<u>7,4</u>	
	15,0	15,6	13,4	12,0	
Pb	<u>0,68</u>	<u>0,57</u>	<u>1,0</u>	<u>0,87</u>	
	29,0	29,0	23,0	15,0	

Окончание прил.7

Вариант опыта	ТМ	Контроль	Доза марганца, мг/кг		
			100		
Zn, Cu, Cr, Cd, Pb – 3 ПДК	Mn	<u>400</u>	<u>1195</u>	<u>2610</u>	<u>2900</u>
		1030	2746	4718	4950
	Zn	<u>2880</u>	<u>3230</u>	<u>3850</u>	<u>3890</u>
		4780	4820	4790	4820
	Cu	<u>28,0</u>	<u>40,5</u>	<u>44,0</u>	<u>68,0</u>
		170	198	196	191
Cr	<u>4,5</u>	<u>5,2</u>	<u>6,0</u>	<u>6,0</u>	
	64,0	49,8	47,4	65,0	
Cd	<u>27,0</u>	<u>43,0</u>	<u>45,0</u>	<u>39,0</u>	
	36,0	58,8	39,5	52,0	
Pb	<u>7,2</u>	<u>14,2</u>	<u>28,0</u>	<u>16,0</u>	
	55,0	68,5	86,4	80,0	
Zn, Cu, Cr, Cd, Pb – 5 ПДК	Mn	<u>862</u>	<u>2580</u>	<u>3700</u>	<u>4580</u>
		1173	3050	4292	5180
	Zn	<u>4560</u>	<u>8730</u>	<u>10670</u>	<u>8260</u>
		7345	9300	11737	10260
	Cu	<u>29,6</u>	<u>42,7</u>	<u>61,8</u>	<u>93,1</u>
		148	190	356	520
Cr	<u>8,6</u>	<u>24,0</u>	<u>14,0</u>	<u>15,0</u>	
	72,0	57,0	51,8	77,0	
Cd	<u>42,0</u>	<u>50,0</u>	<u>62,0</u>	<u>49,0</u>	
	76,5	83,0	97,0	85,0	
Pb	<u>10,4</u>	<u>25,0</u>	<u>31,8</u>	<u>21,0</u>	
	66,0	80,3	94,7	74,5	

Примечание. Над чертой – содержание элемента в надземных органах,
под чертой – содержание элемента в корнях

ОГЛАВЛЕНИЕ

Список сокращений, условных обозначений, символов, единиц и терминов	3
Введение.....	4
Глава 1. Химическая природа марганца и его эколого-биогеохимическое значение	7
1.1. Формы соединений марганца в почвах	10
1.2. Факторы, влияющие на миграцию форм соединений марганца в почвах	26
1.3. Компартиментация и конкурентные взаимоотношения между ионами марганца и других химических элементов с активными центрами почвы	30
1.4. Формы соединений марганца в растениях и его физиологическая роль	35
1.5. Факторы, влияющие на поступление марганца в растения: синергизм и антагонизм	37
1.6. Источники поступления марганца и тяжелых металлов в окружающую среду	40
Глава 2. Материалы и методы исследования	47
Глава 3. Формы соединений марганца в темно-каштановой нормальной среднесуглинистой почве в условиях моно- и полиэлементного загрязнения марганцем и тяжелыми металлами	53
3.1. Формы соединений марганца в среднесуглинистой темно-каштановой почве в условиях моноэлементного загрязнения марганцем	53
3.2. Формы соединений марганца в среднесуглинистой темно-каштановой почве в условиях обогащения почвы элементами минерального питания	56
3.3. Формы соединений марганца в среднесуглинистой темно-каштановой почве в условиях би- и полиэлементного загрязнения марганцем и тяжелыми металлами	66
Глава 4. Влияние различных концентраций марганца на рН почвы в условиях обогащения ее элементами минерального питания и тяжелыми металлами	108

Глава 5. Трансформация форм соединений марганца в системе «почва – растение»	114
5.1. Трансформация форм соединений марганца в системе «почва – проростки яровой пшеницы» при моноэлементном загрязнении темно-каштановой среднесуглинистой почвы марганцем	115
5.2. Трансформация форм соединений марганца в системе «почва – проростки яровой пшеницы» при совместном применении элементов-органогенов (N, P, K)	117
5.3. Трансформация форм соединений марганца в системе «почва – проростки яровой пшеницы» при полиэлементном загрязнении (Zn, Pb, Cd, Cu, Cr) темно-каштановой среднесуглинистой почвы	129
5.4. Синергизм и антагонизм	151
Заключение	157
Библиографический список	161
Приложения	175

Научное издание

Королев Александр Николаевич
Панин Михаил Семенович

**ФОРМЫ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА
В ТЕМНО-КАШТАНОВОЙ ПОЧВЕ
ПРИ МОНО- И ПОЛИЭЛЕМЕНТНОМ ЗАГРЯЗНЕНИИ
ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ**

Монография

Издательство

АНО ВПО «Омский экономический институт»

Редактор О.В. Маер

Лицензия ИД № 04190 от 06.03.2001 г. Минпечати РФ.
Сдано в набор 26.09.10. Подписано в печать 14.10.10. Отпечатано
в типографии АНО ВПО «Омский экономический институт».
Формат 60x84/16. Печ. л. 10,5. Заказ № 245. Тираж 500 экз.
Россия, 644112, г. Омск, пр. Комарова, 13