

ФОРМЫ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА, МЕДИ И ЦИНКА В ЧЕРНОЗЕМАХ ЦЕНТРАЛЬНО-ЧЕРНОЗЕМНОГО РЕГИОНА

Н. С. Горбунова, Н. А. Протасова

Воронежский государственный университет

Поступила в редакцию 10.09.08 г.

Аннотация. Изучено содержание и распределение валовых и подвижных форм тяжелых металлов (Mn, Cu, Zn) в выщелоченных, типичных и обыкновенных чернозёмах ЦЧР. Распределение тяжелых металлов в почвенном профиле определяется характером распределения гумуса, обменных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , гидролитической кислотностью и рН почвенного раствора. Установлена биогенная аккумуляция тяжелых металлов в гумусовом горизонте всех изученных подтипов черноземов. Рассчитано «фоновое» содержание валовых и подвижных форм тяжелых металлов в черноземах ЦЧР.

Ключевые слова: тяжелые металлы, марганец, медь, цинк, валовое содержание, подвижные соединения, внутривертикальная дифференциация, фоновое содержание.

Abstract. The contents and distribution of total and mobile forms of heavy metals (Mn, Cu, Zn) in various Chernozems are investigated. Distribution of heavy metals in a soil profile is determined by character of distribution humus, exchange Ca^{2+} and Mg^{2+} , soil acidity and a soil solution pH. Biogenic accumulation of heavy metals in humus horizon is established. The contents of total and mobile forms of heavy metals in chernozems of «reservation areas» are designed.

Keywords: heavy metals, manganese, copper, zinc, the total contents, mobile connections, intraprofile differentiation, reservation areas.

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы (ТМ) играют особую роль в биосфере. Устройство электронных оболочек атомов металлов обуславливает переменную валентность металлов к взаимодействию с азот- и серо-содержащими функциональными группами органического вещества. Благодаря этим особенностям, ТМ стали необходимой частью ферментативной системы живых организмов — основы функционирования живого вещества Земли.

Вместе с тем, металлы являются одним из главных факторов современного производства. Их извлечение из земных недр и использование в промышленности, сельском хозяйстве и быту возрастает, что сопровождается их искусственным рассеиванием в окружающей среде [2]. В этой ситуации необходимо постоянно следить за содержанием ТМ в почвах. Кроме того, известно, что не все соединения ТМ являются доступными для растений и живых организмов.

В агрохимических и экологических исследованиях основное внимание уделяют подвижным соединениям ТМ. Для оценки экологического состояния почв данных о содержании в них подвижных соединений ТМ недостаточно. Крайне необ-

ходимы сведения и о валовом содержании ТМ в почвах различных типов.

Целью наших исследований явилось изучение различных форм соединений Mn, Cu, Zn в черноземах выщелоченных, типичных и обыкновенных ЦЧР, а также выявление закономерностей внутривертикальной дифференциации их соединений.

Физиологическая роль Mn в жизни растений велика. Mn участвует в работе целого ряда природных белковых катализаторов-ферментов, регулирующих процессы фотосинтеза, дыхания и азотного обмена растений. Ионы Mn принимают активное участие в окислении продуктов карбоновых кислот, а следовательно, и в процессе дыхания растений. Особенность физиологической роли Mn — сохранение определенных соотношений Fe и Mn в растении. Велико влияние Mn на синтез и содержание сахаров в листьях, корнях и стеблях растений. Mn играет определенную роль и в азотном обмене растений. Недостаток Mn в почве вызывает у большинства растений бурую пятнистость. Повышенное содержание Mn в почвах приводит к токсическому действию на растения и даже к их гибели [5, 10, 11, 13, 16, 17].

Цинк принимает участие в деятельности металлоферментов и активизации их комплексов. В настоящее время около 30 ферментов относится к

цинксодержащим, Zn является компонентом очень многих дегидрогеназ. Цинк активизирует ферменты углеводного обмена (альдолазы, эндолазы, карбоксилазы и др.) и способствует повышению интенсивности фотосинтеза. При недостатке Zn в листьях растений наблюдается скопление редуцирующих сахаров и в меньших количествах — сахарозы и крахмала. Zn влияет на синтез и гидролиз углеводов. Недостаток Zn приводит к патологическим изменениям в растениях. Среди них главным является задержка роста, приводящая к почти полному прекращению роста междоузлий. Другим симптомом цинковой недостаточности, в частности, у листопадных плодовых деревьев является мелколистность и розеточность. Листья растений приобретают ненормальную форму, появляются хлоротические пятна, которые становятся светло-зелеными, а иногда желтыми и даже белыми [5, 10, 11, 13, 16, 17].

Медь участвует в синтезе белков и нуклеиновом обмене. Ионы Cu образуют с аминокислотами стабильные комплексы, которые более прочны, чем аналогичные соединения других металлов. Ионы Cu стимулируют начальные стадии усвоения аммиака растениями, играют важную роль в N — обмене растений. Cu входит в состав таких ферментов, как дифенолоксидаза, аскорбиноксидаза, полифенолоксидаза и др. Полифенолоксидаза и аскорбиноксидаза участвуют в прямом окислении органических соединений молекулярным кислородом. Известно, что ионы Cu обладают каталитическими свойствами, которые значительно усиливаются, если они связываются с белковой молекулой. Явления Cu — недостаточности проявляются по-разному и называются: «белая чума», «болезнь верещатников», «болезнь обработки». Плодовые деревья при недостатке Cu заболевают суховершинностью (экзантемой) [5, 10, 11, 13, 16, 17].

ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектами исследования являются черноземы выщелоченные, типичные, обыкновенные средние и малогумусные тяжелосуглинистые, расположенные на территории Сосновского района Тамбовской области; Хлевенского района Липецкой области; Курского района Курской области; Таловского, Павловского, Верхнехавского и Богучарского районов Воронежской области. Почвообразующими породами для данных почв послужили лессовидные и покровные карбонатные тяжелые суглинки и глины.

На территории указанных районов, на «фоновых» почвах, расположенных вдали от источников

локального техногенного загрязнения, на целине (залежи) и пашне, были заложены полнопрофильные разрезы, вскрывающие почвообразующую породу. Отбор образцов проводился послойно (0—10, 10—20, 20—30...140—150 см). Во всех почвенных образцах определены гранулометрический состав, рН водной вытяжки, гидролитическая кислотность, обменные катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} , содержание гумуса, азота легкогидролизуемых соединений, легкорастворимых фосфатов, обменного калия по общепринятым методикам [1]. Валовое содержание тяжелых металлов определяли сухим озолением почв, дальнейшей обработкой азотной кислотой 1:1 и H_2O_2 (конц.) с конечным определением на атомно-абсорбционном спектрометре КВАНТ-Z. ЭТА [6]. Подвижные соединения TM — Mn, Cu, Zn — определены в вытяжке 1 н. HNO_3 в соотношении почва — раствор 1:5 и в вытяжке ацетатно-аммонийного буфера (ААБ) (рН 4,8) в соотношении почва раствор 1:10 атомно-абсорбционным методом на спектрометре [8]. Вариационно-статистическая обработка полученных данных проводилась с использованием программ Stadia и Microsoft Excel.

Изучаемые почвы имеют тяжелый гранулометрический состав со средним содержанием физической глины в гор. А от 51,8 до 58,3 %. В гор. А выщелоченных черноземов содержание гумуса в среднем составляет 6,18 %, типичных — 6,21 %, обыкновенных — 6,25 %. С глубиной во всех почвах происходит очень постепенное уменьшение содержания гумуса до 0,1 % в гор. С. Обеспеченность черноземов подвижным азотом и калием довольно высокая: азот — 21,3—35,3 мг/100 г почвы, калий — 34—36,1 мг / 100 г почвы, подвижным фосфором — низкая — 8,2—11,2 мг/100 г почвы. Реакция среды во всех изучаемых почвах в верхних горизонтах нейтральная или слабокислая. Так в выщелоченных черноземов ее величина составляет в среднем — 6,52, в типичных — 6,73, в обыкновенных — 7,32. С глубиной величина рН постепенно изменяется и становится щелочной или слабощелочной, в среднем — 8,1. В верхних горизонтах черноземов выщелоченных величина гидролитической кислотности (мг-экв/100 г почвы) равна в среднем 2,94, типичных — 1,71, обыкновенных — 0,70. С глубиной гидролитическая кислотность постепенно уменьшается. В профильном распределении обменных катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} наблюдается та же дифференциация, что и при распределении гумуса, поскольку обменные катионы прочно связываются с гуминовыми кисло-

тами. Среднее значение суммы обменных катионов в верхнем горизонте черноземов выщелоченных составляет (мг-экв/100 г почвы) 34,2, типичных — 39,4, обыкновенных — 44,4.

ФОРМЫ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ И ПОЧВЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ, ВЛИЯЮЩИЕ НА ИХ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ

Выделяют следующие группы соединений ТМ в почвах: 1. Прочносвязанные соединения в составе твердых фаз почвы; 2. Подвижные соединения в составе твердых фаз почвы; 3. Соединения в составе почвенного раствора; 4. В составе почвенного воздуха; 5. В составе живого вещества [3, 4, 7].

Прочносвязанные соединения представлены химическими веществами первичных минералов материнских пород, вторичных минералов силикатной и несиликатной природы, труднорастворимыми солями, органическими и органоминеральными веществами. К подвижным соединениям твердых фаз почвы относятся способные к обмену ионы почвенно-поглощающего комплекса, 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 в почвах. К ним относятся тяжелые металлы в составе первичных минералов материнских пород и вторичных минералов силикатной (глинистые минералы) и несиликатной (оксиды и гидроксиды металлов, соли) природы [7]. Как известно, унаследованный почвами от материнских пород качественный и количественный состав тяжелых металлов претерпевает значительные изменения под совокупным воздействием всех факторов почвообразования [4, 7, 14, 15].

Подвижные соединения химических элементов представляют собой наиболее важную с точки зрения питания растений группу соединений. Их извлекают из почвы различными растворителями, действие которых сопоставимо с действием природных вод и растений — это разбавленные растворы солей, кислот и оснований [9].

Формирование микроэлементного состава черноземов ЦЧР протекает при непромывном типе водного режима, в условиях, когда процессы выщелачивания микроэлементов ослаблены, а их биогенная аккумуляция вследствие интенсивного гумусонакопления под влиянием травянистой рас-

тительности усиливается. Основными процессами, нарушающими равномерность распределения тяжелых металлов в профиле типичных черноземов, являются интенсивное гумусонакопление, миграция карбонатов и их аккумуляция в нижней части профиля. В результате интенсивного гумусонакопления в гор. А типичных черноземов энергично аккумулируются ТМ и их подвижные соединения. Микроэлементный состав обыкновенных черноземов также формируется под влиянием процессов гумусонакопления, миграции карбонатов и их аккумуляции. Поскольку почвообразование в степной зоне протекает в условиях более сухого климата и в отсутствие сквозного промачивания, в обыкновенных черноземах происходит более интенсивное накопление в гумусовом горизонте ТМ и их подвижных соединений. Этому способствует и более высокий уровень залегания карбонатов в почвенном профиле, который влияет на степень обеспеченности черноземов подвижными соединениями тяжелых металлов [15].

ВНУТРИПРОФИЛЬНАЯ ДИФФЕРЕНЦИАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ Mn, Cu, Zn В ЧЕРНОЗЕМАХ ЦЧР

В покровных и лессовидных суглинках территории региона распределение валовых тяжелых металлов представлено в виде убывающего ряда $Mn > Zn > Cu$, распределение подвижных соединений — $Mn > Cu > Zn$. Значения среднего арифметического, моды и медианы очень близки (табл. 1). Для почвообразующих пород характерно незначительное варьирование концентрации валовых Mn, Cu, Zn. Для подвижных соединений Mn, Cu, Zn (вытяжка 1 н. HNO_3 и ААБ) характерна довольно значительная степень варьирования количества ТМ в породах (табл. 1).

Марганец. Кларк Mn в литосфере составляет 1000 мг/кг, в почвах — 850 мг/кг [3]. Распределение валового марганца по профилю черноземов характеризуется накоплением его в верхних горизонтах, что обусловлено как биогенной аккумуляцией Mn, так и способностью его образовывать труднорастворимые соединения в окислительной обстановке верхней толщи почв. Распределение элемента в выщелоченных черноземах связано с распределением амфиболов, в типичных — пироксенов и группы дистена, в обыкновенных — эпидота и ильменита с магнетитом [14].

Поскольку черноземы характеризуются хорошей гумусированностью и тяжелым гранулометрическим составом, марганец слабо мигрирует по

Статистические показатели содержания Mn, Cu, Zn в лессовидных и покровных тяжелых суглинках и глинах ЦЧР (глубина 140—150 см)

Элемент	<i>n</i>	$x \pm s_x$	<i>Me</i>	<i>Mo</i>	<i>min</i>	<i>max</i>	<i>V</i>
Валовое содержание							
Mn	12	674±11,1	673	673	523	765	3
Cu	12	20,6±0,4	20,8	20,6	16,2	24,7	4
Zn	12	59,1±1,5	59,1	59,0	40,3	72,9	6
Вытяжка 1 н. HNO ₃							
Mn	12	77,7±3,4	37,9	38,0	60,3	100	12
Cu	12	3,35±0,2	3,4	3,5	2,3	4,1	14
Zn	12	0,39±0,1	0,4	0,3	0,2	0,6	17
Вытяжка ААБ							
Mn	12	38,3±2,1	37,9	38,0	30,4	54,6	10
Cu	12	1,70±0,1	1,60	1,50	1,29	2,06	10
Zn	12	0,15±0,1	0,16	0,14	0,10	0,21	22

Примечание: *n* — количество образцов; *x* — среднее арифметическое, мг/кг; s_x — ошибка среднего арифметического; *Me* — медиана; *Mo* — мода; *V* — коэффициент вариации, %.

профилю. Кроме того, щелочная реакция почвенного раствора в нижней части профиля также ограничивает его подвижность.

Как показали наши исследования, среднее содержание валового Mn составляет в (мг/кг): черноземы выщелоченные — 627, типичные — 680, обыкновенные — 733 (табл. 2). Уровень содержания Mn в черноземах региона меньше его кларка в литосфере и почвах, то есть наблюдается рассеяние Mn относительно литосферы.

Среднее количество подвижного Mn (мг/кг) (1н. HNO₃ / ААБ) составляет: черноземы выщелоченные — 75,8 / 67,6, типичные — 82,6 / 53,5, обыкновенные — 82,2 / 43,6 (табл. 2). В верхнем горизонте черноземов наблюдается биогенная аккумуляция и валового, и подвижного Mn. Вниз по профилю происходит постепенное уменьшение его содержания аналогично распределению гумуса, Ca²⁺ + Mg²⁺ и гидролитической кислотности. Коэффициенты корреляции между содержанием подвижного Mn и гумуса ($r = 0,76—0,98$, табл. 5) свидетельствует о положительной корреляционной связи между ними.

На контакте с карбонатными горизонтами почвенные растворы теряют значительную долю Mn. В результате этого образуется второй пик в профильном распределении валового и подвижного (1 н. HNO₃) Mn в типичных и обыкновенных черноземах. Распределение валового Mn по профилю зависит от гидролитической кислотности ($r = 0,69$)

и рН ($r = -0,63$). Для подвижного и валового Mn характерна невысокая степень варьирования его концентрации по всему профилю черноземов (табл. 2). Степень подвижности Mn в черноземах мала, в среднем составляет 11,2 % (1 н. HNO₃) и 7,0 % (ААБ) (табл. 2). Вниз по профилю степень подвижности Mn уменьшается вследствие подщелачивания среды.

Медь. Кларк меди в литосфере равен 47 мг/кг, кларк почвы — 20 мг/кг [3, 12]. Наибольшее количество как валовой, так и подвижной Cu отмечается в верхних горизонтах черноземов за счет ее биогенной аккумуляции. Валовое количество Cu изменяется от 17,1 мг/кг в выщелоченных до 24,0 мг/кг в обыкновенных черноземах (табл. 3). Содержание ее подвижных соединений мало изменяется в черноземах различных подтипов — 3,24—3,90 мг/кг (табл. 3). Относительно кларка литосферы в черноземах региона происходит рассеяние меди.

Обнаружена корреляционная связь между содержанием валовой меди, гидролитической кислотностью ($r = 0,63$) и рН ($r = -0,63$, табл. 5). Сильная корреляционная связь отмечается между подвижными соединениями меди, гумусом, обменными катионами, гидролитической кислотностью и рН (табл. 5). В карбонатном горизонте типичных и обыкновенных черноземов наблюдается некоторое увеличение подвижной Cu, где она способна аккумулироваться в результате взаимодействия с карбонатами почвенного раствора.

Статистические показатели содержания валовой и подвижной форм соединений Mn черноземах ЦЧР

Глубина, см	n	Валовое содержание				Вытяжка 1 н. HNO ₃				Вытяжка ААБ					
		$x \pm s_x$	min	max	V	$x \pm s_x$	min	max	V	% от валового	$x \pm s_x$	min	max	V	% от валового
Черноземы выщелоченные															
0—10	5	627±12,2	599	657	4	75,8±1,5	70,9	79,0	4	12,1	67,6±1,0	66,1	69,3	2	10,8
10—20	5	611±12,6	582	640	5	74,2±1,4	70,2	77,6	4	12,1	65,6±1,2	61,7	68,4	4	10,7
20—30	5	594±7,2	580	613	3	72,0±0,5	70,1	73,1	2	12,1	62,5±1,7	56,6	66,1	6	10,5
30—40	5	583±4,1	571	593	2	71,1±0,4	70,1	71,9	1	12,1	54,7±1,9	50,9	60,5	8	9,4
50—60	5	576±2,8	570	584	1	69,9±0,4	68,5	70,5	1	12,1	52,9±2,0	49,2	59,2	8	9,2
70—80	5	569±1,5	564	572	1	67,9±0,9	64,6	70,2	3	11,9	49,6±2,2	44,1	57,5	10	8,7
90—100	5	571±1,8	568	578	1	66,0±0,9	64,3	69,4	3	11,6	48,0±2,2	42,3	55,8	10	8,4
110—120	5	588±4,1	579	600	2	66,4±1,2	62,7	69,9	4	11,3	46,9±2,2	42,1	55,1	10	8,0
140—150	5	588±16,9	523	621	6	68,4±1,6	62,2	71,4	5	11,6	46,3±2,2	41,6	54,6	11	7,9
Черноземы типичные															
0—10	5	680±7,5	657	702	3	82,6±7,3	59,3	99,7	20	12,1	53,5±3,4	41,2	60,1	14	7,9
10—20	5	674±6,2	654	692	2	80,6±8,2	52,6	98,9	23	12,0	51,4±2,9	41,0	56,9	13	7,6
20—30	5	668±4,9	651	679	2	78,5±9,4	44,8	99,3	27	11,8	49,9±2,8	39,6	55,4	12	7,5
30—40	5	661±3,9	651	670	2	76,3±9,6	41,8	97,4	28	11,5	47,9±2,6	38,5	53,1	12	7,3
50—60	5	654±2,0	650	662	1	73,2±8,7	40,6	90,1	27	11,2	45,7±2,7	37,4	51,0	11	7,0
70—80	5	654±2,2	650	660	1	70,7±8,5	37,9	82,8	27	10,8	42,5±2,0	35,2	46,4	11	6,5
90—100	5	664±3,3	653	669	1	73,3±9,4	38,5	94,3	29	11,0	40,5±2,5	32,1	46,3	14	6,1
110—120	5	672±3,2	660	678	1	75,5±9,1	41,5	94,8	27	11,2	38,2±2,0	30,8	42,0	12	5,7
140—150	5	680±4,9	661	689	2	81,5±6,8	60,3	100,1	19	11,9	35,9±1,6	30,7	39,7	10	5,3
Черноземы обыкновенные															
0—10	5	733±3,0	726	744	1	92,2±8,1	56,7	101,1	22	11,2	43,6±1,3	39,9	46,3	7	6,0
10—20	5	730±2,8	724	740	1	88,4±8,8	51,3	99,6	24	11,0	42,3±1,5	38,5	45,1	8	5,8
20—30	5	726±2,1	720	732	1	75,9±10,2	41,3	97,4	30	10,4	40,5±1,1	37,4	43,5	6	5,6
30—40	5	723±1,4	720	727	1	69,1±7,8	41,2	84,3	25	9,6	39,3±1,4	35,1	42,7	8	5,4
50—60	5	723±1,3	720	727	1	63,9±7,4	39,1	82,1	26	8,8	36,4±1,9	30,0	40,7	11	5,0
70—80	5	729±1,0	725	731	1	66,5±6,7	49,3	79,9	22	9,1	34,6±1,3	28,4	38,8	12	4,7
90—100	5	740±6,0	730	763	2	71,6±5,3	57,8	83,6	16	9,7	32,8±1,7	28,3	37,2	9	4,4
110—120	2	753±11,3	742	765	2	82,6±1,2	81,4	83,7	12	11,0	33,8±2,7	31,1	36,4	11	4,5
140—150	2	754±11,5	742	765	2	83,1±1,7	81,4	84,8	13	11,0	32,8±2,4	30,4	35,1	10	4,3

Статистические показатели содержания валовой и подвижной форм соединений Си в черноземах ЦЧР

Таблица 3

Глубина, см	n	Валовое содержание				Вытяжка 1 н. HNO ₃				Вытяжка ДАБ					
		$x \pm S_x$	min	max	V	$x \pm S_x$	min	max	V	% от валового	$x \pm S_x$	min	max	V	% от валового
Черноземы выщелоченные															
0—10	5	17,1±0,5	15,9	18,1	6	3,24±0,15	2,9	3,7	10	18,9	2,15±0,1	1,98	2,41	9	12,6
10—20	5	16,5±0,4	15,4	17,5	6	3,06±0,11	2,9	3,5	18	18,6	2,04±0,1	1,85	2,39	11	12,4
20—30	5	15,4±0,4	14,4	16,2	5	2,82±0,14	2,7	2,9	13	18,3	1,95±0,1	1,74	2,16	9	12,6
30—40	5	14,8±0,3	14,1	15,8	5	2,74±0,12	2,7	2,8	12	18,5	1,87±0,1	1,67	2,13	10	12,6
50—60	5	14,0±0,2	13,3	14,4	3	2,64±0,15	2,5	2,8	14	18,8	1,78±0,1	1,52	2,09	12	12,7
70—80	5	13,4±0,1	13,1	13,9	2	2,54±0,15	2,4	2,7	14	19,0	1,66±0,1	1,49	1,92	10	12,4
90—100	5	13,8±0,2	13,3	14,5	3	2,44±0,15	2,3	2,6	15	17,7	1,58±0,1	1,44	1,84	11	11,5
110—120	5	15,8±0,4	14,9	16,9	6	2,46±0,12	2,4	2,5	12	15,5	1,49±0,1	1,34	1,76	11	9,4
140—150	5	17,4±0,4	16,2	18,2	6	2,48±0,16	2,3	2,6	15	14,3	1,40±0,1	1,29	1,56	8	8,1
Черноземы типичные															
0—10	5	20,1±0,8	17,8	22,3	9	3,78±0,16	3,2	4,1	19	18,8	2,82±0,2	2,19	3,09	13	14,0
10—20	5	19,3±0,7	17,5	21,4	8	3,70±0,14	3,2	4,0	19	19,0	2,77±0,2	2,16	2,98	13	14,3
20—30	5	18,4±0,4	17,4	19,5	5	3,54±0,13	3,1	3,9	18	19,3	2,49±0,1	2,08	2,81	12	13,6
30—40	5	17,7±0,3	17,0	18,1	3	3,32±0,12	3,0	3,7	18	18,8	2,20±0,2	1,77	2,74	20	12,5
50—60	5	16,9±0,3	16,8	17,2	1	3,16±0,12	2,8	3,5	19	18,6	2,08±0,2	1,74	2,51	19	12,2
70—80	5	16,2±0,2	15,5	16,7	3	3,12±0,21	2,4	3,6	15	19,2	1,93±0,1	1,63	2,34	15	11,8
90—100	5	16,9±0,2	16,2	17,4	3	3,20±0,24	2,6	3,8	17	19,0	1,78±0,1	1,58	1,91	7	10,5
110—120	5	18,6±0,3	17,5	19,3	4	3,34±0,17	2,9	3,8	12	17,9	1,70±0,1	1,49	1,95	12	9,1
140—150	5	20,0±0,3	19,1	20,5	3	3,66±0,18	3,1	4,1	11	16,8	1,66±0,1	1,44	1,86	11	8,3
Черноземы обыкновенные															
0—10	5	24,0±0,8	22,1	26,7	7	3,90±0,22	3,3	4,5	13	16,2	2,31±0,2	1,86	2,71	16	9,6
10—20	5	23,0±0,6	21,5	25,1	6	3,88±0,19	3,4	4,4	11	16,9	2,20±0,2	1,56	2,70	20	9,6
20—30	5	22,3±0,5	21,1	23,9	5	3,84±0,19	3,4	4,4	11	17,2	2,11±0,2	1,34	2,68	25	9,5
30—40	5	21,3±0,4	20,2	22,4	4	3,62±0,12	3,3	3,9	17	17,0	2,06±0,2	1,28	2,64	25	9,7
50—60	5	19,9±0,3	19,3	20,8	3	3,30±0,17	2,9	3,8	12	16,5	1,92±0,2	1,17	2,47	27	9,6
70—80	5	20,0±0,4	19,1	20,8	4	3,20±0,29	3,0	3,5	16	16,0	1,77±0,2	1,04	2,29	28	8,9
90—100	5	22,2±0,2	21,6	22,7	2	3,40±0,28	3,2	3,6	16	15,3	1,68±0,2	1,01	2,11	27	7,6
110—120	2	23,3±0,2	23,1	23,4	1	3,70±0,21	3,7	3,7	11	15,9	1,82±0,2	1,74	2,09	13	8,3
140—150	2	24,4±0,4	24,0	24,7	2	3,90±0,20	3,7	4,1	17	16,0	1,90±0,2	1,74	2,06	12	7,8

Статистические показатели содержания валовой и подвижной форм соединений Zn в черноземах ЦЧР

Глубина, см	n	Валовое содержание				Вытяжка 1 н. HNO ₃				Вытяжка ДАБ					
		$x \pm s_x$	min	max	V	$x \pm s_x$	min	max	V	% от валового	$x \pm s_x$	min	max	V	% от валового
Черноземы выщелоченные															
0—10	5	49,2±3,0	41,7	55,3	14	0,58±0,1	0,4	0,7	22	1,2	0,33±0,1	0,25	0,44	21	0,7
10—20	5	44,5±5,5	40,2	52,7	13	0,52±0,1	0,3	0,7	29	1,3	0,30±0,1	0,24	0,37	17	0,7
20—30	5	43,6±1,5	40,9	47,8	7	0,48±0,1	0,3	0,6	23	1,1	0,27±0,1	0,18	0,35	22	0,6
30—40	5	41,0±1,6	39,2	42,5	3	0,42±0,1	0,3	0,5	19	1,0	0,24±0,1	0,17	0,34	29	0,6
50—60	5	39,9±1,6	38,4	41,5	4	0,36±0,1	0,3	0,4	14	0,9	0,21±0,1	0,13	0,31	33	0,5
70—80	5	38,8±1,4	38,1	39,8	2	0,30±0,1	0,2	0,4	23	0,8	0,18±0,1	0,12	0,29	39	0,5
90—100	5	39,6±1,3	37,1	42,9	7	0,30±0,1	0,2	0,4	23	0,8	0,15±0,1	0,11	0,21	27	0,4
110—120	5	41,1±2,2	38,4	44,3	7	0,22±0,1	0,2	0,3	18	0,5	0,13±0,1	0,11	0,16	15	0,3
140—150	5	45,9±2,5	40,3	51,9	12	0,22±0,1	0,2	0,3	18	0,5	0,12±0,1	0,10	0,14	17	0,3
Черноземы типичные															
0—10	5	59,8±2,0	54,2	64,6	8	0,58±0,1	0,5	0,7	19	1,0	0,44±0,1	0,33	0,53	23	0,7
10—20	5	57,9±1,9	53,9	64,0	7	0,50±0,1	0,4	0,6	20	0,9	0,39±0,1	0,32	0,47	18	0,7
20—30	5	55,8±1,5	52,8	60,8	6	0,46±0,1	0,3	0,6	28	0,8	0,35±0,1	0,27	0,41	17	0,6
30—40	5	53,5±0,7	51,9	55,1	3	0,38±0,1	0,3	0,5	29	0,7	0,32±0,1	0,25	0,39	19	0,6
50—60	5	51,7±0,4	50,2	52,6	2	0,36±0,1	0,3	0,4	14	0,7	0,29±0,1	0,21	0,34	17	0,6
70—80	5	50,6±0,3	49,9	51,4	1	0,32±0,1	0,1	0,4	41	0,6	0,26±0,1	0,19	0,29	15	0,5
90—100	5	54,4±0,8	52,4	56,3	3	0,38±0,1	0,2	0,5	34	0,7	0,20±0,1	0,18	0,21	5	0,4
110—120	5	56,9±1,0	52,8	58,7	4	0,44±0,1	0,3	0,6	25	0,8	0,19±0,1	0,17	0,19	5	0,3
140—150	5	58,9±1,6	53,1	62,8	6	0,50±0,1	0,4	0,6	20	0,8	0,18±0,1	0,17	0,19	4	0,3
Черноземы обыкновенные															
0—10	5	71,0±2,0	65,6	77,4	6	0,58±0,1	0,5	0,7	14	0,8	0,29±0,1	0,24	0,31	10	0,4
10—20	5	68,1±2,2	62,1	75,3	7	0,56±0,1	0,4	0,7	23	0,8	0,27±0,1	0,22	0,31	15	0,4
20—30	5	64,7±1,8	59,4	69,8	6	0,50±0,1	0,3	0,7	28	0,8	0,26±0,1	0,22	0,30	12	0,4
30—40	5	61,9±1,6	57,6	66,1	6	0,46±0,1	0,3	0,6	24	0,7	0,22±0,1	0,19	0,28	18	0,4
50—60	5	60,0±0,4	58,9	61,4	2	0,32±0,1	0,2	0,4	34	0,5	0,19±0,1	0,15	0,25	21	0,3
70—80	5	66,5±0,8	64,1	68,6	3	0,34±0,1	0,3	0,4	15	0,5	0,17±0,1	0,12	0,25	29	0,3
90—100	5	69,8±0,8	66,8	71,3	2	0,40±0,1	0,4	0,4	13	0,6	0,15±0,1	0,12	0,23	33	0,3
110—120	2	71,3±0,2	71,1	71,4	1	0,41±0,1	0,4	0,4	12	0,6	0,17±0,1	0,11	0,22	47	0,2
140—150	2	72,5±0,4	72,1	72,9	1	0,46±0,1	0,4	0,5	13	0,6	0,16±0,1	0,11	0,21	44	0,2

Таблица 5

Коэффициенты корреляции между содержанием тяжелых металлов, гумуса, обменных катионов, величиной гидролитической кислотности и pH в профиле черноземов

Валовое содержание			
Mn — гумус	Mn — Ca ²⁺ +Mg ²⁺	Mn — H ⁺	Mn — pH
0,42	0,50	0,69	—0,63
Вытяжка 1 н. HNO ₃			
Mn — гумус	Mn — Ca ²⁺ +Mg ²⁺	Mn — H ⁺	Mn — pH
0,76	0,63	0,81	—0,67
Вытяжка ААБ			
Mn — гумус	Mn — Ca ²⁺ +Mg ²⁺	Mn — H ⁺	Mn — pH
0,98	0,97	0,92	—0,98
Валовое содержание			
Cu — гумус	Cu — Ca ²⁺ +Mg ²⁺	Cu — H ⁺	Cu — pH
0,48	0,49	0,63	—0,63
Вытяжка 1 н. HNO ₃			
Cu — гумус	Cu — Ca ²⁺ +Mg ²⁺	Cu — H ⁺	Cu — pH
0,85	0,75	0,90	—0,78
Вытяжка ААБ			
Cu — гумус	Cu — Ca ²⁺ +Mg ²⁺	Cu — H ⁺	Cu — pH
0,98	0,98	0,93	—0,98
Валовое содержание			
Zn — гумус	Zn — Ca ²⁺ +Mg ²⁺	Zn — H ⁺	Zn — pH
0,38	0,32	0,49	—0,34
Вытяжка 1 н. HNO ₃			
Zn — гумус	Zn — Ca ²⁺ +Mg ²⁺	Zn — H ⁺	Zn — pH
0,81	0,74	0,87	—0,75
Вытяжка ААБ			
Zn — гумус	Zn — Ca ²⁺ +Mg ²⁺	Zn — H ⁺	Zn — pH
0,98	0,97	0,94	—0,98

Для валовой Cu характерна небольшая степень варьирования ее количества во всех горизонтах черноземов (табл. 3). Более высокая степень варьирования характерна для подвижной меди (1 н. HNO₃ и ААБ) (табл. 3). Подвижность меди в черноземах — 17,6 % (1 н. HNO₃) и 10,8 % (ААБ) (табл. 3). С глубиной она уменьшается вследствие подщелачивания почвенного раствора.

Цинк. Кларк цинк в литосфере равен 83 мг/кг, кларк почвы — 50 мг/кг [3]. Среднее содержание валового Zn в черноземах ЦЧР колеблется от 49,2 в выщелоченных до 71,0 мг/кг, подвижного от 0,29 до 0,44 мг/кг (табл. 4). Как и другие ТМ, валовый Zn концентрируется преимущественно в верхних горизонтах черноземов. Тесная корреляционная связь отмечается между подвижным Zn и гумусом ($r = 0,98$), обменными катионами ($r = 0,97$), гидролитической кислотностью ($r = 0,94$) и pH ($r = -0,98$, табл. 5). В карбонатном горизонте типичных и обыкновенных черноземов наблюдается некоторое увеличение концентрации валового Zn. Распределение валового Zn слабо зависит от распределения гумуса, обменных катионов, гидролитической кислотности и pH (табл. 5). Для валового Zn характерно незначительное варьирование его концентрации по всему профилю черноземов, подвижных соединений цинка варьирование более заметное (табл. 4). Степень подвижности Zn во всех горизонтах черноземов очень маленькая — 0,8 % (1 н. HNO₃) и 0,5 % (ААБ) (табл. 4). Относительно литосферы происходит рассеяние Zn в черноземах региона.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенных исследований было установлено, что валовые и подвижные формы соединений марганца, меди и цинка аккумулируются в верхней части гумусового горизонта всех подтипов черноземов ЦЧР. Для всех форм соединений ТМ характерно очень постепенное снижение их концентраций вниз по профилю до глубины залегания карбонатов. В карбонатном горизонте наблюдается небольшое накопление ТМ, поскольку он является геохимическим барьером для них. Наиболее заметно это накопление проявляется в типичных и обыкновенных черноземах, которые формируются в условиях непромывного типа водного режима и имеют более высокий уровень залегания карбонатов.

Внутрипрофильное распределение валовых форм Mn и Cu в черноземах определяется прежде всего гидролитической кислотностью и величиной pH, в меньшей степени оно связано с распределе-

нием гумуса и Ca^{2+} и Mg^{2+} . Наиболее тесная связь с гумусом, обменными катионами, гидролитической кислотностью и рН характерна для подвижных соединений Mn, Cu, Zn.

Степень подвижности цинка в черноземах очень мала, с глубиной она уменьшается, что связано с подщелачиванием среды. Это делает элемент очень трудно доступным для питания растений, поэтому на черноземах региона целесообразно применение цинковых микроудобрений под все культуры. Марганец и медь обладают более высокой степенью подвижности, вследствие чего черноземы лучше обеспечены их подвижными соединениями.

Концентрация Mn, Cu, Zn возрастает в ряду: черноземы выщелоченные < черноземы типичные < черноземы обыкновенные, что связано с уменьшением процессов выщелачивания и усиления биогенной аккумуляции ТМ в степных черноземах. Содержание валовых ТМ и их подвижных соединений во всех изученных черноземах, в том числе и в целинных черноземах заповедных территорий (Стрелецкая, Каменная и Хрипунская степи) не превышает ПДК, установленных для черноземных почв, а также не превышает кларка почв по Виноградову. Относительно литосферы в черноземах наблюдается рассеяние Mn, Cu, Zn.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Агрохимические методы исследования почв. — М. : Наука, 1975. — 656 с.
2. Алексеенко В.А. Цинк и кадмий в окружающей среде / В.А. Алексеенко, Л.Е. Безпалько, К.А. Буштуева, М.В. Козловская и др. — М. : Наука, 1992. — 200 с.
3. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах / А.П. Виноградов. — М.: Изд-во АН СССР, 1957. — 238 с.
4. Зырин Н.Г. Узловые вопросы учения о микроэлементах в почвоведении: Докл. ... докт. биол. наук / Н.Г. Зырин. — М., 1968. — 37 с.
5. Кабанов Ф.И. Микроэлементы и растения / Ф.И. Кабанов. — М. : Просвещение, 1977. — 136 с.
6. Кузнецов А.В. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных угодий и продукции растениеводства / А.В. Кузнецов, А.П. Сесюн, И.Г. Самохвалов, А.П. Махонько. — М., 1992. — 61 с.
7. Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг / Г.В. Мотузова. — М. : Эдиториал УРСС, 1999. — 168 с.
8. Обухов А.И. Применение фотометрии пламени в почвоведении, мелиорации и сельском хозяйстве / А.И. Обухов. — М. : Изд-во Москов. ун-та, 1981. — 58 с.
9. Орлов Д.С. Химическое загрязнение почв и их охрана: Словарь — справочник / Д.С. Орлов, М.С. Малинина, Г.В. Мотузова, Л.К. Садовникова, Т.А. Соколова. — М. : Агропромиздат, 1991. — 303 с.
10. Пейве Я.В. Микроэлементы и ферменты / Я.В. Пейве. — Рига : Изд-во АН Латвийской ССР, 1960. — 136 с.
11. Пейве Я.В. Микроэлементы — регуляторы жизнедеятельности и продуктивности растений / Я.В. Пейве. — Рига : Изд-во Зинатне, 1971. — 250 с.
12. Перельман А.И. Геохимия ландшафта / А.И. Перельман, Н.С. Касимов. — М. : Астрель-2000, 1999. — 768 с.
13. Полевой В.В. Физиология растений / В.В. Полевой. — М. : Высш. шк., 1989. — 464 с.
14. Протасова Н.А. Микроэлементы (Cr, V, Ni, Mn, Zn, Cu, Co, Ti, Zr, Ga, Be, Ba, Sr, B, I, Mo) в черноземах и серых лесных почвах Центрального Черноземья / Н.А. Протасова, А.П. Щербаков. — Воронеж : Воронеж. гос. ун-т, 2003. — 368 с.
15. Протасова Н.А. Особенности формирования микроэлементного состава зональных почв Центрального Черноземья / Н.А. Протасова, А.П. Щербаков // Почвоведение. — 2004. — № 1. — С. 50—59.
16. Школьник М.Я. Микроэлементы в жизни растений / М.Я. Школьник. — Л. : Наука, 1974. — 324 с.
17. Якушкина Н.И. Физиология растений / Н.И. Якушкина. — М. : Просвещение, 1980. — 303 с.

Горбунова Надежда Сергеевна — старший преподаватель кафедры почвоведения и управления земельными ресурсами биолого-почвенного факультета ВГУ; тел.: (4732) 208-577, e-mail: bssoil@bio.vsu.ru.

Gorburnova Nadezhda S. — Senior Teacher, Faculty of Biology and Soil Science of Voronezh State University, Candidate of Sciences (Biology); tel.: (4732)208-577, e-mail: bssoil@bio.vsu.ru

Протасова Нина Алексеевна — профессор кафедры почвоведения и управления земельными ресурсами биолого-почвенного факультета ВГУ; тел.: (4732) 208-577, e-mail: bssoil@bio.vsu.ru.

Protasova Nina A. — Professor, Faculty of Biology and Soil Science of Voronezh State University, Doctor of Sciences (Biology); tel.: (4732)208-577, e-mail: bssoil@bio.vsu.ru