

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

ФАКУЛЬТЕТ ПОЧВОВЕДЕНИЯ

На правах рукописи

Дильмухаметова Ильнара Кадыровна

**СОСТОЯНИЕ И ДИНАМИКА БИОГЕННЫХ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ В
АГРОЦЕНОЗЕ В ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ТЯЖЕЛОСУГЛИНИСТОЙ ПОЧВЕ
ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ПРИМЕНЕНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И
ИЗВЕСТКОВАНИИ**

Специальность 06.01.04 «Агрохимия»

Диссертация на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Научный руководитель:
доктор биологических наук,
профессор РАН
Владимир Аркадьевич Романенков

Москва – 2019

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР	10
1.1. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на агрохимические свойства почв	10
1.1.1. Кислотно-основные свойства	10
1.1.2. Содержание подвижных соединений фосфора	11
1.1.3. Содержание обменного калия	13
1.1.4. Гумусное состояние	15
1.1.5. Содержание микроэлементов	17
1.2. Микроэлементы медь и цинк	20
1.3. Значение меди в жизнедеятельности растений	21
1.4. Формы соединений меди в почвах	24
1.5. Значение цинка в жизнедеятельности растений	26
1.6. Формы соединений цинка в почвах	28
1.7. Методы оценки содержания микроэлементов в почвах	31
1.8. Механизмы поступления и транспорта меди и цинка в растениях	36
1.9. Факторы, определяющие запасы и подвижность микроэлементов в почвах и доступность растениям	38
1.10. Источники поступления микроэлементов в агроценозы	41
2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ	46
2.1. Объекты исследований	46
2.2. Метеорологические условия	49
2.3. Методы исследований	53
3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ	60
3.1. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на агрохимические свойства дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы	60
3.1.1. Кислотно-основные показатели	60
3.1.2. Подвижные формы фосфора, обменный калий, гумус	66

3.2. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на содержание меди и цинка в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве	71
3.2.1. Валовое содержание меди и цинка.....	72
3.2.2. Содержание соединений меди и цинка, извлекаемых 1 М НСl	78
3.2.3. Содержание соединений меди и цинка, извлекаемых ААБ	83
3.2.4. Содержание соединений меди и цинка, извлекаемых ААБ и ЭДТА	88
3.2.5. Фракционный состав соединений меди и цинка	92
3.2.6. Коэффициенты подвижности меди и цинка, коэффициенты защитных свойств почвы по отношению к меди и цинку.....	118
3.3. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на урожайность и качество озимой пшеницы и ячменя....	123
3.3.1. Показатели урожайности.....	124
3.3.2. Содержание общего азота.....	130
3.3.3. Содержание белкового азота.....	133
3.3.4. Содержание фосфора	136
3.3.5. Содержание калия	139
3.3.6. Содержание углеводов	142
3.3.7. Содержание меди	146
3.3.8. Содержание цинка	151
3.3.9. Коэффициенты биологического поглощения меди и цинка.....	156
3.4. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на баланс меди и цинка в агроценозе	160
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	165
ВЫВОДЫ.....	167
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	170
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ.....	193
ПРИЛОЖЕНИЕ	194

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность работы

По результатам Всероссийской сельскохозяйственной переписи 2016 г., в сельскохозяйственных организациях России средняя доза применяемых минеральных удобрений находилась на уровне 89,5 кг д.в./га, что составляет приблизительно 1/6 часть от вносимых удобрений в Нидерландах - лидере в ЕС по экспорту аграрного продовольствия (Минеев, 2017; Росстат, 2018). При этом преобладающая часть используемых удобрений в России направлена на оптимизацию питания растений макроэлементами. В современных условиях проблеме биофильных микроэлементов не уделяется должного внимания, что может быть одной из причин низкой окупаемости макроудобрений и лимитирующим фактором для получения высоких урожаев культур (Иванов и др., 2010; Битюцкий, 2011; Лукин, 2011; Аристархов и др., 2014).

Практически все микроэлементы, включая изученные в исследовании медь и цинк, при малых допустимых количествах в почве являются биофильными стимуляторами роста растений, активно участвующими в физиолого-биохимических процессах в составе ферментов (Arnon, Stout, 1939; Alloway, 2008). В связи с этим необходимо поддерживать оптимальный уровень их содержания в почве для предотвращения возможного дефицита питания растений.

В настоящее время накоплен большой научный материал по исследованию состояния микроэлементов в окружающей среде (Зырин и др., 1979; Овчаренко, 1997, 2000; Черных, 2001; Adriano, 2001; Kabala, Singh, 2001; Черных, Овчаренко, 2002; Водяницкий, 2008; Минкина и др., 2008, 2009, 2011; Umebese, Motajo, 2008; Мотузова, 2009; Nagajyoti et al., 2010; Карпова, Минеев, 2015; Ладонин, 2016). Тем не менее исследований динамики микроэлементов в агроэкосистемах, испытывающих ограниченную аэротехногенную нагрузку, недостаточно, а имеющаяся в литературе информация нередко противоречива, хотя повсеместная бедность почв

России микроэлементами отмечена многими исследователями (Державин, 2007; Иванов и др., 2010; Синдирева, 2017). По Центральному федеральному округу суммарно (низко- и среднеобеспеченные) площади почв, на которых необходимо применять медные удобрения, составляют 76,3, цинковые – 98,9% (Аристархов и др., 2014).

В связи с вышеизложенным комплексный мониторинг динамики соединений биогенных микроэлементов под влиянием различных систем удобрения и мелиорации имеет важное экологическое и агрохимическое значение для коррекции их недостатка, избытка или дисбаланса в конкретном агроценозе. Это позволит связать данные о содержании и трансформации микроэлементов в почве и растениях с их фракционным распределением, изменением подвижности в почве, доступностью для питания растений и особенностями формирования баланса при различной интенсивности сельскохозяйственного производства. Такая информация необходима для прогнозирования влияния микроэлементов на систему почва-растение и по трофической цепи – на здоровье человека (Li et al., 2010; Кидин, 2011; Минеев, 2017; Синдирева, 2017; Якименко, Конарбаева, 2017).

Динамику и состояние соединений микроэлементов в агроценозе довольно сложно прогнозировать и оценивать из-за сложности организации системы почва-растение-удобрение, длительности происходящих почвенных процессов, а также непредсказуемости влияющих на содержание элементов природных и антропогенных факторов среды (Li et al., 2007, 2010; Ajayi et al., 2012; Zhu, Liu, 2015). Для получения максимально надежных и объективных результатов медленно протекающие во времени почвенные процессы должны изучаться эффективными методами в условиях, наиболее приближенных к стационарному состоянию, наблюдаемому в длительном эксперименте (Li et al., 2010; Романенков, 2011; Brar et al., 2015; Czarnecki, During, 2015). Это послужило основанием для проведения исследований в длительном полевом опыте с удобрениями, заложенном в 1966 г.

Цель исследования

Изучить в длительном полевом опыте влияние применения минеральных удобрений и известкования на закономерности содержания и распределения соединений биогенных микроэлементов (меди и цинка) в дерново-подзолистой почве и их накопление в растениях агроценоза.

Задачи исследования

1. Изучение влияния длительного действия аммиачной селитры и хлористого калия и последствий двойного суперфосфата и известкования на а) агрохимические свойства почвы; б) урожайность, качество и элементный химический состав озимой пшеницы и ячменя; в) фракционный состав и подвижность соединений меди и цинка в пахотном слое почвы; г) хозяйственный баланс меди и цинка в агроценозе.
2. Проведение сравнения методов, используемых для извлечения меди и цинка из почвы.
3. Изучение влияния фракционного состава микроэлементов в почве на поступление их в растения.
4. Выявление ведущих факторов, влияющих на поведение и распределение валовых и водорастворимых форм соединений микроэлементов в пахотном слое почвы.

Основные положения, выносимые на защиту

Длительное внесение минеральных удобрений (52 года) и последствия суперфосфата (в течение 25 лет) повышают содержание наиболее подвижных обменных форм меди и цинка в почве, увеличивают миграционную способность и биодоступность меди и цинка, последствия известкования – снижает.

Преобладающая доля соединений меди и цинка в почве прочно закрепляется почвенными компонентами. С увеличением длительности

последствия известкования и суперфосфата повышается степень участия органического вещества (ОВ) в связывании цинка в почве.

Цинк является более значимым элементом для развития озимой пшеницы и ячменя по сравнению с медью.

Подкисление почвенной среды увеличивает усвоение меди и цинка растениями, длительное последствие двойного суперфосфата и известкования на фоне систематического внесения азотно-калийных удобрений снижает накопление меди и цинка в зерне культур в отличие от соломы.

Преобладание труднодоступных соединений меди и цинка в почве на фоне поддержания их содержания на уровне, соответствующем высокой обеспеченности для зерновых культур, не вызывает дефицита данных элементов в питании растений.

Длительные полевые опыты с изучением последствий макроудобрений и мелиорантов могут быть использованы как объекты для наблюдения за динамикой обеспеченности почв микроэлементами.

Научная новизна

Впервые на базе длительного полевого опыта (более 50 лет) определен фракционный состав соединений биогенных микроэлементов (меди и цинка) в почве при длительном действии и последствии удобрений и известкования.

Впервые проведен подробный сравнительный анализ и сопоставление результатов фракционного распределения микроэлементов в почве по последовательной (МПФ) и комбинированной схемам фракционирования (КСФ) в зависимости от показателей почвенного плодородия.

На основе комплексного подхода получены новые данные в изучении подвижности и миграции микроэлементов в почве при возделывании зерновых культур с использованием коэффициентов подвижности, защитных свойств почвы по отношению к меди и цинку и биологического поглощения исследуемых элементов.

Практическая значимость

Полученные экспериментальные и теоретические результаты рекомендованы к использованию в смежных агрохимии отраслях науки при оценке влияния длительного применения традиционных систем удобрения на состояние соединений биомикроэлементов в агроценозе на дерново-подзолистой почве. Полученные данные могут быть использованы при практических разработках комплексных систем удобрения с учетом сочетания макро- и биогенных микроэлементов для оптимизации питания культур в севооборотах на дерново-подзолистой почве; могут быть внедрены в учебную программу ВУЗов с направлениями подготовки по почвоведению, агрохимии, сельскому хозяйству и др.

Личный вклад автора

Программа исследований реализована на базе стационарного полевого опыта на ЦОС ВНИИ агрохимии имени Д.Н. Прянишникова (ВНИИА). Отбор почвенных образцов, подготовка к анализу и лабораторные химико-аналитические исследования почвенных и растительных образцов, описание, интерпретация и статистическая обработка полученных данных, формулирование выводов, написание научных статей по теме исследования проведены соискателем лично и при ее непосредственном участии.

Достоверность результатов исследований

Исследования проведены с применением современных методов агрохимии. Полученные результаты обработаны с использованием методов статистики. Выводы достоверны и сформулированы на основе собственных оригинальных данных.

Апробация работы

Основные положения и результаты диссертационной работы представлены на международных научных конференциях: «Ломоносов» (Москва, 2017, 2018), «Докучаевские молодежные чтения» (Санкт-Петербург, 2018), «Агроэкологические и экономические аспекты применения средств

химизации в сельскохозяйственном производстве» (Москва, 2018), а также на заседаниях кафедры агрохимии и биохимии растений факультета почвоведения МГУ имени М.В. Ломоносова (2014-2018).

Публикации

По теме кандидатской диссертации опубликованы 9 печатных работ, из которых 3 статьи в рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных RSCI WoS, 6 тезисов докладов и материалов конференций.

Структура и объем работы

Диссертация изложена на 205 страницах, состоит из оглавления, введения, 3 глав, заключения, выводов, списка литературы из 216 источников, списка сокращений, содержит приложение, 24 таблицы, 55 рисунков.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность научному руководителю - профессору Владимиру Аркадьевичу Романенкову – за неоценимое содействие в написании диссертации. Искренне признательна профессору Кирпичникову Н.А. - за возможность исследовательской работы на полевом опыте, информационную поддержку, предоставленные растительные образцы и помощь в отборе почвенных проб; профессору Егорову В.С. и научному руководителю в студенческие годы, доценту Большевой Т.Н. – за ценные, конкретные рекомендации и замечания; в.н.с. Морачевской Е.В. – за помощь в проведении аналитических работ и отборе почвенных образцов; академику Минееву В.Г. – за научные консультации на первых этапах работы над диссертацией; коллективу кафедры агрохимии и биохимии растений – за обсуждение работы и полезные советы на заседаниях кафедры. Отдельную, особую благодарность автор выражает родным и близким за помощь и поддержку.

1. ЛИТЕРАТУРНЫЙ ОБЗОР

1.1. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на агрохимические свойства почв

1.1.1. Кисотно-основные свойства

Оптимальный диапазон кислотности почвенного раствора является одним из основных факторов для поддержания почвенного плодородия и жизнедеятельности растений. В научной литературе имеется немало работ, описывающих ухудшение кислотно-основной обстановки почв при длительном применении минеральных удобрений. В первую очередь это объясняется поглощением почвой катионов, входящих в состав удобрений, и подкислением реакции почвенного раствора в результате вытеснения из поглощающего комплекса водорода и алюминия, а также физиологической кислотностью азотных и калийных удобрений (Минеев, 2017). Интенсификация сельскохозяйственного производства ведет к резкому повышению расхода кальция и магния из почв, в результате чего усугубляется процесс их подкисления (Нуриев и др., 2003).

Несмотря на то, что отдельные авторы отмечают, что применение минеральных удобрений не приводит к однозначному подкислению почвы (Nemalatha, Chellamuthu, 2013; Муратов, 2015) или повышает уровень pH незначительно, в подавляющем большинстве исследований систематическое применение минеральных удобрений без известкования является причиной возрастания почвенной кислотности (Ajayi et al., 2012; FAO UN, ITPS, 2015). Особенно очевидное подкисление почвенного раствора происходит при длительном применении кислых азотсодержащих удобрений (Belay et al., 2002; Li et al., 2010). Установлено, что применение аммонийных форм азотных удобрений приводит к более существенному понижению уровня pH по сравнению с нитратными (Czarnecki, During, 2015). Главный механизм подкисления почвенного раствора при внесении азотных удобрений связан с окислением ионов NH_4^+ , при котором освобождаются ионы водорода, что, в свою очередь, приводит к последующему выщелачиванию ионов NO_3^- .

Окисление аммонийных удобрений происходит в том числе в результате жизнедеятельности почвенной микрофлоры (Liu et al., 1996; Magdoff et al., 1997).

Brar et al. (2015) на основании результатов длительного полевого опыта установили, что диапазон pH почвенного раствора может изменяться в пределах 8,20-7,25 в течение 36 лет. По мнению Benbi, Brar (2009), повышение кислотности почвы часто является результатом роста запасов органического вещества при применении минеральных удобрений.

Известкование является главным приемом для мелиорации кислых почв (FAO UN, ITPS, 2015). Катионы кальция и магния в составе известковых удобрений нейтрализуют отрицательное действие ионов водорода, алюминия и марганца на рост и развитие растений, способствуют коагуляции почвенных коллоидов и предотвращению их вымывания (Kovasevic, Rastija, 2010). При внесении извести в рекомендованных дозах её действие носит длительный характер и проявляется в течение 15-20 лет и более (Schellberg et al., 1999; Шильников и др., 2008). В длительном полевом опыте при однократном известковании дозами, соответствующими 0,25, 0,5 и 1 Нг, pH_{KCl} вернулся к исходной величине соответственно через 7, 19 и 27 лет (Небольсин, Небольсина, 2010; Литвинович, Небольсина, 2012).

1.1.2. Содержание подвижных соединений фосфора

Недостаточное содержание в почве доступных соединений питательных элементов является главным ограничивающим фактором оптимального развития растений и получения высокого урожая сельскохозяйственных культур. Дерново-подзолистые почвы, занимающие наибольшую площадь Нечерноземной зоны России, обладают низким естественным плодородием, что связано в первую очередь с их высокой кислотностью и низким уровнем обеспеченности подвижным фосфором (Державин, 2007). Для повышения продуктивности растений, произрастающих в слабокультуренных почвах, основным условием

является известкование и внесение фосфорных удобрений (Сычев, Кирпичников, 2009).

Большая часть фосфатов почвы труднодоступна растениям, фосфор удобрений быстро закрепляется в неподвижных формах. Систематическое внесение минеральных удобрений является одним из приемов устранения недостатка фосфора в почве. В результате понижается рН почвенного раствора, увеличивается валовое содержание, запасы доступных соединений фосфора в пахотном горизонте и их усвоение растениями (Валеев и др., 2003; Benbi, Brar, 2009; Sakmak et al., 2010). По мере повышения доз удобрений содержание доступных фосфатов может снижаться, что связано с уменьшением растворимости соединений фосфора из-за кислой среды (Marsh et al., 1987). По мнению некоторых авторов, применение минеральных удобрений не влияет на содержание доступных форм фосфора в почве (Bodruzzaman et al., 2010).

Содержание усвояемых форм фосфора в почве напрямую зависит от применения фосфорсодержащих удобрений. При внесении фосфорных удобрений в течение длительного времени содержание фосфора в почве имеет тенденцию увеличиваться по сравнению с вариантами с применением азотсодержащих удобрений и известкованием. По-видимому, аккумуляция фосфора в удобренной фосфорными удобрениями почве происходит в силу того, что фосфорные удобрения обладают свойством последействия или длительного действия. Не использованная растениями в первый год фосфорная кислота удобрений по большей части остается доступной в течение последующих лет, но для проявления её действия необходимы и другие питательные вещества (Schellberg et al., 1999).

На оптимизацию фосфатного режима почвы положительное влияние оказывает не только внесение фосфорных удобрений, но и известкование почвы, особенно высокими дозами. При этом увеличивается поглощение растениями фосфатов как из почвы, так и из удобрений (Овчаренко и др., 2004; Кирпичников, Сычев, 2009; Kovacevic, Rastija, 2010). Совместное

применение органоминерального удобрения и прием известкования также положительно влияют на накопление фосфора в почве. Повышение содержания подвижных соединений фосфора в этом случае может быть связано с большей растворимостью фосфора при выделении органических кислот из навоза, уменьшением фиксации фосфора благодаря усилению микробиологической активности в почве и образованию хелатов фосфора с такими элементами, как Ca, Mg, Fe, Al, Zn, Mn и Cu (Nemalatha, Chellamuthu, 2013).

1.1.3. Содержание обменного калия

Установлено, что главная роль калия в физиологии растений связана с его участием в процессах биосинтеза белка, фотосинтеза, развития корневой системы, поддержания гомеостаза клеток и регуляции углеводного обмена (Алехина и др., 2005). Растения в процессе питания усваивают из почвы прежде всего наиболее подвижные водорастворимые и обменные формы калия. Далее по мере развития растений вовлекаются необменные и резервные формы элемента (Гомонова, 2010; Минеев, 2017).

На основе многочисленных исследований выявлены факторы, влияющие как на фиксацию, так и мобилизацию калия (Прокошев, Дерюгин, 2000).

Доступность калия для питания растений сильно зависит от уровня pH почвы. В кислых почвах содержание ионов алюминия увеличивается, что высвобождает катионы калия в почвенный раствор (Li et al., 2010). Одной из причин повышения содержания обменного калия в кислой среде является применение физиологически кислых минеральных удобрений (Sakmak et al., 2010). Например, по Nemalatha, Chellamuthu (2013), в результате применения кислых азотно-калийных удобрений в течение более сорока лет содержание обменного калия может превосходить уровень его содержания при внесении полного минерального удобрения за такой же период времени.

В естественных ценозах и при научно обоснованных системах земледелия происходит постоянное преимущественное обогащение верхнего горизонта почвы калием в подвижной форме (Прокошев, Дерюгин, 2000). Оптимизация калийного режима почвы наблюдается при внесении калийсодержащих удобрений (Schellberg et al., 1999; Li et al., 2010; Гомонова, 2010; Hemalatha, Chellamuthu, 2013; Shahid et al., 2015). По данным Schellberg et al. (1999), содержание обменного калия также зависит от вида вносимого удобрения. В течение пятидесяти лет наблюдений авторы пришли к заключению, что содержание обменного калия в почве закономерно увеличивается при внесении калия хлористого (KCl). Возможно, водорастворимый хлорид кальция, образующийся при применении KCl, способен вытеснять ионы калия в почвенный раствор. В свою очередь, при применении сульфата калия (K_2SO_4) в качестве калийного удобрения может образовываться нерастворимый сульфат кальция, закрепляющий ионы калия в недоступной для растений форме (Schellberg et al., 1999).

По данным ряда исследователей, длительное внесение минеральных удобрений может приводить к сокращению запасов обменного калия в почве (Steiner et al., 2007; Bodruzzaman et al., 2010). Особенно заметно этот эффект проявляется при применении удобрений, не содержащих в своем составе калия. По-видимому, отсутствие дополнительного источника калия в виде удобрения вынуждает растения к усиленному его поглощению из почвенного раствора, что может являться причиной истощения запасов доступного калия в почве (Hemalatha, Chellamuthu, 2013).

Количество илистых частиц и присутствие органического вещества в почве, как правило, усиливает фиксацию калия (Прокошев, Дерюгин, 2000). Известкование кислых почв также усиливает переход калия в необменное состояние, особенно на почвах с низким содержанием гумуса. В почвах с более высокими уровнями pH благодаря известкованию возрастает содержание кальция – антагониста калия (Ghosal et al., 2016). Таким образом, при известковании кислых почв соотношение кальция и калия смещается в

сторону резкого преобладания кальция (Минеев, 2017), поэтому зачастую растения предъявляют повышенную потребность в калии на известкованных почвах (Прокошев, 1977). Благодаря необменной фиксации калия в почве может наблюдаться длительное последствие калийных удобрений.

1.1.4. Гумусное состояние

Долгое систематическое внесение минеральных удобрений при возделывании сельскохозяйственных культур оказывает неоднозначное влияние на динамику гумусного состояния почв. Некоторые авторы не выявляют четкой связи между колебаниями содержания органического вещества и применением удобрений (Сакмак et al., 2010).

Результаты большинства исследований в длительных полевых опытах подтверждают, что продолжительное использование пахотных угодий в сельскохозяйственном обороте приводит к истощению запасов органического вещества почвы, а скорость и интенсивность этого явления зависят от климатических и почвенных условий (Heenan et al., 1995; Robinson et al., 1996; Morari et al., 2006). Не исключается возможность мелиорации почв с пониженным содержанием органического вещества при последующем правильном выстраивании системы земледелия (Reeves, 1997).

Использование минеральных удобрений в повышенных дозах без внесения органических и известковых удобрений ускоряет процесс разложения гумуса, он быстро теряет свои агробиологические свойства, а почва – высокую буферность, емкость поглощения и структуру (Муратов, 2015). Тем не менее в исследовании, проведенном в длительном полевом опыте (29 лет) Nati et al. (2008), отмечается, что количество гумуса при применении навоза и минеральных удобрений, а также при известковании уменьшается по сравнению с его первоначальным уровнем содержания. В старейшем полевом опыте США, заложенном в 1876 году в штате Иллинойс в целях изучения длительного действия минеральных удобрений, навоза и известкования на культуры севооборота, были получены похожие

результаты: содержание органического вещества закономерно уменьшалось даже в вариантах с применением навоза, фосфорных удобрений и известкованием (Darmody, Peck, 1997; Vance, 2000).

С другой стороны, многие авторы считают, что системы удобрения играют положительную роль в стабилизации содержания гумуса: под воздействием минеральных удобрений увеличивается количество гумуса в нижележащих горизонтах почвы (Vance, 2000; Чеботарев и др., 2009; Benbi, Brar, 2009; Шевцова, 2009; Минакова и др., 2011; Титова и др., 2011; Liang et al., 2011; Dong et al., 2012; Hemalatha, Chellamuthu, 2013).

В работе Czarnecki, During (2015) говорится, что применение фосфорных удобрений увеличивает содержание органического вещества в почве в двукратном размере по сравнению с внесением азотных удобрений. По мнению отдельных авторов, применение азотсодержащих удобрений оказывает аналогичное положительное влияние на повышение количества почвенного органического вещества (Liu et al., 2005; Mazzoncini et al., 2011; Messiga et al., 2013).

По Karborzova-Salnikov (2004), повышение уровня содержания гумуса при применении удобрений связано с изменением состава почвенного органического вещества, при котором добавление минерального азота интенсифицирует иммобилизацию азота микроорганизмами. Адсорбция аммония в почвенном поглощающем комплексе и процессы фиксации внутри структуры глинистых минералов также могут приводить к постепенной аккумуляции общего азота в почве (Mengel, Kirkby, 2001).

Для улучшения гумусного состояния почв неоспоримо важная роль принадлежит известкованию. Известкование наряду с устранением избыточной кислотности почв способствует накоплению в них азота и гумуса. При наличии кальция образуются устойчивые, менее растворимые в воде гумусовые вещества, минерализация которых замедлена (Доспехов и др., 1975; Жуков, Попов, 1988; Минеев, 2017). При известковании кислых почв соотношение между фульвокислотами и гуминовыми кислотами в

составе гумуса изменяется в сторону преобладания гуминовых, что положительно сказывается на качестве гумуса.

Различные системы удобрения оказывают неодинаковое воздействие на содержание гумуса. В длительном полевом опыте при сравнительно равноценной продуктивности вариантов с органоминеральной и минеральной системами удобрения, содержание гумуса было значительно выше в органоминеральной системе, чем в минеральной (Шевцова, 2009).

В исследованиях в полевых опытах длительностью более 100 лет (опыты Иллинойского Университета, Университета Миссури и Колумбийского исследовательского центра, США) показано, что максимально высокие урожаи культур достигаются на почвах при совместном применении органоминеральных удобрений и известковании (Brown et al., 1995; Darmody, Peck, 1997). Совместное применение минеральных и органических удобрений и известкование положительно влияют как на восполнение запасов гумуса, так и на улучшение агрофизических свойств почв (Johnston, Powlson, 1994; Shahid et al., 2015). Внесение полного минерального удобрения, навоза и известкование почвы способствуют повышению продуктивности выращиваемых растений, которые при минерализации возвращают в почву часть органического вещества в виде разложившихся корней, опада, растительных остатков и т.д. (Haynes, Naidu, 1998; Mandal, 2007). Поэтому при несбалансированной системе удобрения содержание органического вещества сокращается в большей мере, чем при внесении полного минерального удобрения, навоза и известковании (Bharadwaj, Omanwar, 1994; Schjonning et al., 1994; Vance, 2000; Reddy et al., 2001; Ogunwole, 2005; Hati et al., 2006).

1.1.5. Содержание микроэлементов

На современном этапе земледелия слабая обеспеченность пахотных почв микроэлементами является одним из факторов, снижающих продуктивность выращиваемых растений (Лукин, 2011). Устойчивость

растений к грибным и бактериальным заболеваниям и качество урожая сельскохозяйственных культур повышаются при обеспечении растений оптимальным количеством абсолютно необходимых микроэлементов (Минеев, 2017).

Изменение содержания микроэлементов в почве происходит, во-первых, за счет поступления в почву дополнительного количества микроэлементов в качестве примесей в составе макроудобрений; во-вторых, за счет изменения почвенных свойств, особенно реакции среды, в результате применения средств химизации; в-третьих, за счет изменения темпов поглощения микроэлементов в соответствии с явлениями синергизма и антагонизма (Ягодин и др., 1989; Овчаренко, 1997, 2000; Витковская, 2017). Под действием внесения удобрений интенсифицируется выветривание в зонах распространения обогащенных микроэлементами почвообразующих пород, что может приводить к повышению содержания элементов в растениях (Карпова, 2005; Иванов и др., 2010).

Валовое содержание микроэлементов и их соединений в почве при продолжительном применении удобрений зависит от взаимодействия множества факторов среды: климатических и почвенных условий, географической местности, типа вносимых удобрений, технологии их внесения, вида возделываемой культуры в севообороте и устойчивости растений к повышенной концентрации элементов в почвенном растворе (Ajayi et al., 2012; Zhu, Liu, 2015).

В литературе приводятся противоречивые сведения по вопросу влияния удобрений и известкования на содержание микроэлементов и ТМ в дерново-подзолистых почвах. Ряд авторов считает, что длительное внесение удобрений не оказывает существенного влияния на валовое содержание ТМ в почве, хотя при этом может наблюдаться повышение усвояемости элементов растениями (Jones et al., 2002; Franklin et al., 2005; Li et al., 2007). В литературе преобладает мнение, что увеличение валового содержания микроэлементов наблюдается при применении всех комбинаций

минеральных и органоминеральных удобрений без их значимого накопления из-за повышения кислотности почвенной среды (Ajayi et al., 2012; Czarnecki, During, 2015). Противоположный результат приводят Li et al. (2010): при применении азотных и азотно-калийных удобрений в течение девятнадцати лет валовое содержание микроэлементов уменьшается.

Большинство ученых сходятся во мнении, что научно необоснованное применение фосфорных удобрений и в особенности органических удобрений представляет особую опасность при накоплении и повышении общего содержания ТМ в почвах агроценозов (Li et al., 2010; Thomas et al., 2012; Srinivasarao et al., 2013; Shahid et al., 2015; Mazur, Mazur, 2016).

Длительное применение макроудобрений оказывает заметное влияние на баланс подвижных форм микроэлементов в агроэкосистемах. Применение минеральных удобрений, особенно азотных, снижает рН почв, что в свою очередь повышает подвижность большинства микроэлементов, таких как железо, марганец, цинк и медь (Uprety et al., 2009; Cakmak et al., 2010; Singh et al., 2010). Напротив, в 25-летнем стационарном полевом опыте на дерново-подзолистой почве установлено, что под воздействием традиционных макроудобрений наблюдается снижение содержания в пахотном слое подвижных форм меди, цинка и марганца, а обеспеченность молибденом и кобальтом изменяется незначительно (Соловьева, 1986). Эти данные соотносятся с результатами Hemalatha, Chellamuthu (2013): при использовании физиологически кислого азотного удобрения подвижность меди достигает минимума.

Длительное применение навоза увеличивает содержание органического вещества почвы, что ведет к увеличению доступности меди и цинка растениям (Rehman et al., 2012; Hemalatha, Chellamuthu, 2013). Аналогичные результаты получены Li et al. (2007, 2010): на мобильность цинка положительно влияет длительное внесение фосфорных удобрений и органических удобрений. При этом содержание органического вещества почв увеличивается, что можно рассматривать как важный фактор повышения

доступности цинка растениям. С другой стороны, применение фосфорных и органических удобрений снижает подвижность меди по сравнению с первоначальным уровнем её содержания в почве (Li et al., 2010).

Известкование кислых почв является наиболее действенным приемом земледелия для оптимизации уровня содержания микроэлементов в почве. Известкование устраняет токсичность избыточных концентраций микроэлементов и способствует их переходу в нерастворимые, осажденные формы (Kovacevic, Rastija, 2010; Rutkowska et al., 2014; Минеев, 2017).

1.2. Микроэлементы медь и цинк

Термин «микроэлемент» не имеет строгого определения. Он применяется как к химическим элементам, распространенность которых в земной коре менее 0,1 или 0,01%, так и к тем, что присутствуют в живом организме в очень малых количествах. В биологической и сельскохозяйственной литературе часто термином «микроэлементы» называют только те элементы, для которых доказано участие в жизненно важных процессах в организмах животных и растений. В сельском хозяйстве (растениеводстве) в группу микроэлементов входят бор, медь, цинк, марганец, молибден, кобальт, йод, железо и, возможно, никель (Карпова, 2005; Czarneski, During, 2015).

Практически все микроэлементы играют важную физиологическую роль в жизни живых организмов. Они в малых допустимых количествах являются не токсикантами, а стимуляторами роста и значимыми питательными элементами (Джувеликян и др., 2009).

Медь и цинк являются важными микроэлементами для растений в силу выполняемых функций в деятельности ферментов (Alloway, 2008). Химический элемент медь с атомной массой 63,546 г/моль и плотностью 8,92 г/см³ является с давних пор известным человеку металлом и двадцать пятым по распространенности элементом в земной коре. Цинк имеет атомную массу 65,38 г/моль и плотность 7,133 г/см³, и также издавна применялся в составе

сплава с медью. Биогенные микроэлементы медь и цинк удовлетворяют требованиям, предложенным для обозначения термина «необходимый питательный элемент»: минеральный элемент должен быть необходим, чтобы жизненный цикл конкретного растения мог быть завершен; физиологические функции, выполняемые с участием элемента, не могут осуществляться при его замене другим элементом; элемент должен непосредственно вовлекаться в метаболизм растения, например, как компонент его важной структуры или участник стадии метаболизма (Arnon, Stout, 1939).

1.3. Значение меди в жизнедеятельности растений

Медь - важный элемент питания с переходной валентностью, которая вовлечена во многие физиологические процессы в растениях. Она выступает в качестве строительного элемента в регуляторных белках и принимает участие в процессах фотосинтеза, дыхания, перераспределения углеводов, восстановления и фиксации азота. Также медь играет значимую роль в метаболизме клеточных стенок, белковом обмене, окислительном фосфорилировании, мобилизации железа, митохондриальном дыхании, окислительном стрессе и передаче гормональных сигналов (Marschner, 1995; Raven et al., 1999; Mateos-Naranjo et al., 2008).

Метаболическая роль, выполняемая медью, определяется в наибольшей степени присутствием её ионов в качестве кофакторов в составе более 30 ферментов, таких как Cu-Zn-оксиддисмутаза, цитохромоксидаза, лакказа, пластоцианин и полифенолоксидаза. Более 50% меди локализовано в хлоропластах, где она преимущественным образом связана с участвующими в электронном переносе белками, такими как пластоцианин (Demirevska-Kerova et al., 2004; Алехина и др., 2005; Битюцкий, 2011).

Заметно влияние меди на формирование и химический состав клеточных стенок. По крайней мере, два фермента, содержащие медь, - полифенолоксидаза и диаминооксидаза – участвуют в синтезе лигнина

(Битюцкий, 2011). Медь воздействует на проницаемость воды в сосуды ксилемы и таким образом влияет на баланс влаги, контролирует образование ДНК и РНК. Медь оказывает благотворное влияние на механизмы, определяющие устойчивость растений к заболеваниям (Kabbata-Pendias, Pendias, 2001; Yruela, 2005).

Концентрация меди в растительных тканях варьирует в пределах 4-23 мг/кг сухого вещества (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989; Nagajyoti et al., 2010). Распределение и подвижность меди в побегах растений зависит от уровня обеспеченности и возраста растений. Максимальное количество меди сосредоточено в корнях растений в виде двухвалентного иона (Adrees et al., 2015). Медь является мобильным элементом в растениях, не испытывающих медную недостаточность, в то время как в растениях, страдающих от дефицита, её можно определить как неподвижный элемент (Katyal, Randhawa, 1983). Медь является умеренно подвижным элементом в растительных тканях (Битюцкий, 2011; Guan et al., 2011; Adrees et al., 2015).

Высокая реакционная способность меди делает её токсичной даже при не очень высоких концентрациях (Алехина и др., 2005). Окислительно-восстановительные реакции, происходящие между парой ионов $\text{Cu}^+/\text{Cu}^{2+}$, могут катализировать образование высокотоксичных радикалов с последующим вредным воздействием на ДНК, липиды, белки и другие органические молекулы. Например, медь разрушает тиоловые связи в белках, что приводит к их деструктуризации (Yruela, 2005).

По Adrees et al. (2015), содержание меди в растительных тканях в пределах 15-30 мг/кг сухого вещества можно рассматривать как повышенное и токсичное. Растения крайне негативно отзываются на повышенные уровни содержания меди в почвах. Токсичные концентрации меди являются причиной проявления таких симптомов, как хлороз и некроз, задержка роста и развития, обесцвечивание листьев и замедление роста корневой системы (Van Assche, Clijsters, 1990; Marschner, 1995; Lewis et al., 2001). На клеточном уровне токсичность меди может проявиться в повреждении тканей,

вытянутости клеток корней, изменении проницаемости мембран, вызывающем потерю корнями ионов и растворенных веществ (например, K^+ и PO_4^{3-}), замедлении клеточного транспорта. Избыточные концентрации меди порождают окислительный стресс (ингибирование дыхательных процессов) в клетках растений и перекисление липидов в мембранах хлоропластов, являются причиной иммобилизации меди на стенках и в вакуолях клеток и неспособности Cu-протеиновых комплексов к диффузии, что ингибирует активность ферментов и выполнение функций белка (Van Assche, Clijsters, 1990; Meharg, 1994). Известно также, что при чрезмерно высоких количествах меди в почвенном растворе снижается эффективность использования воды, понижается содержание хлорофилла, замедляется активность протекания фотосинтеза (снижается скорость переноса электронов), тормозится потребление кальция, магния и фосфора растениями (Mateos-Naranjo et al., 2008; Umebese, Motajo, 2008).

Согласно Metwali et al. (2013), избыточная концентрация меди сравнительно более токсична для растений и менее для животных и человека по сравнению с другими потенциально токсичными элементами, такими как цинк и марганец.

Симптомы недостатка меди обычно проявляются у растений на кислых песчаных и заболоченных торфянистых почвах (Битюцкий, 2011).

Влияние медной недостаточности на рост растений является прямым (снижение урожая культур) или косвенным (симптомы дефицита) (Yruela, 2009). При недостатке меди на растениях появляются специфические симптомы медного дефицита, которые в наибольшей степени поражают молодые листья и репродуктивные органы (Marschner, 1995; Yruela, 2005). Подавляется рост междоузлий, в результате растения страдают от карликовости и кустятся, молодые листья имеют бледную окраску и искривляются, возникает некроз апикальных меристем (Битюцкий, 2011). Наиболее подверженными медной недостаточности являются злаковые культуры (Минеев, 2017).

При медной недостаточности снижается активность ключевых ферментов, участвующих в процессах фотосинтеза и дыхания. Медная недостаточность вызывает раннее старение хлорофилла, что проявляется в снижении эффективности метаболизма и продуктивности растений (Минеев, 2017). При низком содержании меди нарушается формирование пыльцы, то есть возникает стерильность растений (Битюцкий, 2011).

Для разных видов растений уровни концентраций меди в почве и растительных тканях, при которых обнаруживается её дефицит, сильно различаются. Однако в большинстве работ отмечается, что содержание меди в почве ниже 0,2 мг/кг, в растениях ниже 1-5 мг/кг сухой массы неблагоприятно для оптимального развития многих растений (Li et al., 2007; Битюцкий, 2011; Adrees et al., 2015).

1.4. Формы соединений меди в почвах

Распределением меди в нативной почве управляют два главных фактора – материнская порода и почвообразовательные процессы. В геологической классификации химических элементов медь относится к группе халькофилов – элементов, не восстанавливаемых железом и образующих сульфиды (Водяницкий, 2008).

Медь в почвах способна адсорбироваться оксидами железа и марганца (гематитом, гётитом, бёрнесситом), аморфными гидроксидами железа и алюминия, глинистыми минералами (монтмориллонитом, вермикулитом и имоголитом) и карбонатами. Медь, заключенная в различных минеральных структурах, неспособна к диффузионному переносу в почве. Данные неподвижные соединения представляют собой наиболее устойчивую форму меди. Большинство авторов также отмечается сильное сродство меди к органическому веществу в почве (Водяницкий, 2008; Карпова, Минеев, 2015; Ладонин, 2016). В связи с этим медь в почвах является относительно малоподвижным элементом, её суммарные концентрации в почвенных профилях изменяются сравнительно слабо (Voss, 1998; Kabata-Pendias, 2010).

Водорастворимая, обменная и связанная с органическим веществом формы меди в твердой фазе являются доступными для растений, в то время как окклюдированные в оксидах железа, алюминия и марганца, в первичных и вторичных минералах формы соединений меди труднодоступны (Минкина и др., 2008, 2011; Zang et al., 2015). Другие авторы отмечают, что при вхождении меди в комплексные органические соединения подвижность её резко снижается, однако медь высвобождается при минерализации органического вещества (Roy et al., 2006; Li et al., 2007; Минеев, 2017).

По Marschner (1995), Ajayi et al. (2012), Rutkowska et al. (2014), 1-20% меди от её валового содержания в почве легкодоступно растениям, остальная часть меди в виде ионов Cu^+ и Cu^{2+} связана в составе комплексных соединений с низкомолекулярными органическими соединениями и белками. Концентрация комплексных соединений меди с органическим веществом может достигать 85% от общего содержания меди в почвенном растворе. 25% от общего количества меди могут составлять свободные ионы. Еще одной доминирующей формой меди в почвах являются комплексы с карбонатами (Rutkowska et al., 2014). Пониженное содержание меди в виде свободных ионов Cu^{2+} может быть вызвано связыванием меди твердой фазой почв (Yuan, 2009).

Меди свойственна аккумуляция в верхних горизонтах почвенного профиля. Прежде всего, концентрация меди в верхнем слое почвы объясняется её биоаккумуляцией и современным антропогенным воздействием (Kabata-Pendias, 2010; Adrees et al., 2015).

Хотя медь – один из наименее подвижных микроэлементов в почве, её содержание достаточно велико во всех типах почв. Валовое содержание меди в незагрязненных почвах колеблется от 3 до 100 мг/кг (Marschner, 1995; Adriano, 2001). В почвах, вовлеченных в сельскохозяйственный оборот, в зависимости от типа почвы среднее содержание меди составляет 5-30 мг/кг, в загрязненных почвах – 200–500 мг/кг (Adrees et al., 2015).

В классификации почв Нечерноземной зоны по обеспеченности почв потенциальным запасом подвижных форм микроэлементов, извлекаемых 1 н. HCl, приводится следующая градация содержания меди: очень низкое <0,3 мг/кг, низкое 0,3-1,5 мг/кг, среднее 1,5-3,0 мг/кг, высокое 3,0-7,0 мг/кг и очень высокое >7,0 мг/кг (Церлинг, 1990). Уровни содержания подвижных форм меди в почве можно разделить на очень низкое, низкое, среднее, высокое и очень высокое, соответствующие концентрациям: <0,1 мг/кг, 0,1-0,2 мг/кг, 0,3-1 мг/кг, 1,1-1,8 мг/кг и >1,8 мг/кг. При достижении концентрации подвижных форм меди в почвенном растворе выше 1,8 мг/кг урожай выращиваемых культур может снижаться (Zhu, Liu, 2015). ПДК подвижных соединений меди в почве составляет 3 мг/кг (ГН 2.1.7.2041-06).

1.5. Значение цинка в жизнедеятельности растений

Цинк участвует во многих протекающих в растениях физиолого-биохимических процессах. Наиболее существенная из функций цинка в растениях – вхождение в состав разнообразных ферментов, таких как дегидрогеназы, протеиназы, пептидазы, фосфогидролазы, РНК-полимеразы, фосфатазы, ангидразы, Cu/Zn-супероксиддисмутазы (Guerinot, Eide, 1999; Kabbata-Pendias, 2010; Битюцкий, 2011). Главным образом рассматриваемый химический элемент является катализатором и активатором многих процессов. Цинк окисляется в ферменте карбоангидразе, расщепляющей угольную кислоту на углекислый газ и воду, активирует каталазу, пероксидазу, липазу, протеазу, инвертазу, дегидрогеназы, изомеразы, альдолазы, трансфосфорилазы (Алехина и др., 2005; Битюцкий, 2011). Цинк – конститутивная часть и других ферментов, вовлеченных в фотосинтез, например, рибулозобисфосфаткарбоксилазы. Этот фермент участвует в первой стадии фиксации CO₂ (Битюцкий, 2011).

Цинк повышает устойчивость растений к засушливым погодным условиям, а также к действию бактериальных и грибковых заболеваний. Белковый, липоидный, углеводный, фосфорный обмены веществ, биосинтез

витаминов (аскорбиновой кислоты и тиамин) и ростовых веществ (ауксинов) в растениях происходят при непосредственном участии цинка (Минеев, 2017).

Существуют определенные закономерности содержания цинка в растениях: обычно молодые органы растений содержат большее количество цинка, чем старые; большая часть цинка накапливается в листьях, чем стеблях (Katyal, Randhawa, 1983).

Симптомы дефицита цинка проявляются в основном у растений в условиях кислых почв, подверженных сильному выветриванию, а также известкованных и карбонатных почв. Соответствующие симптомы дефицита наблюдаются, если содержание цинка в листьях ниже 15-20 мг/кг сухой массы (Битюцкий, 2011).

Небольшое количество ауксинов в побегах и почках растений, нуждающихся в цинковом питании, является причиной их карликовости и задержки роста. Дефицит цинка подавляет каталитическую активность многих ферментов, в частности, нитратредуктазы (Umbese, Majoto, 2008). Так как цинк является кофактором фермента РНК-полимеразы, его недостаток ограничивает синтез РНК в растениях, что в свою очередь подавляет образование белка (Nagajyoti et al., 2010).

Цинковое голодание также негативно сказывается на углеводном обмене у растений: замедляется образование сахарозы и крахмала, больше накапливается редуцирующих сахаров. При острой недостаточности цинка сильно тормозится процесс образования хлорофилла в растениях, в результате чего растения заболевают пятнистым хлорозом (Umbese, Majoto, 2008).

Одним из признаков недостатка этого микроэлемента является редуцированный рост междоузлий («розеточность») корней, семян и плодов, симптомами которого является образование побегов с укороченными междоузлиями и мелкими листьями (Битюцкий, 2011; Минеев, 2017).

Фитотоксичность цинка отмечается на кислых и интенсивно орошаемых сточными водами почвах. По Metwali et al. (2013), степень токсичности цинка для растений не превышает таковой меди. Предел токсичности цинка зависит от видовой принадлежности и генотипа растения, а также от стадии его развития (Umbese, Majoto, 2008).

Повышенное содержание цинка в почвах, так же как и его дефицит, негативно отражается на протекании метаболизма. При этом задерживаются рост и развитие растений, ускоряется физиологическое старение растений, понижается содержание хлорофилла, подавляется скорость протекания фотосинтеза, возникают симптомы хлороза молодых листьев (Минеев, 2017). Хлороз может возникать частично из-за понижения содержания железа при повышенных концентрациях цинка, так как ионы цинка и железа обладают схожим атомным строением. При чрезмерно высоком содержании цинка может наблюдаться уменьшение концентрации меди и марганца в побегах растений. Другой типичный симптом фитотоксичности цинка – это появление красновато-бурой окраски листьев растений, которое ассоциируется с дефицитом фосфора (Nagajyoti et al., 2010).

1.6. Формы соединений цинка в почвах

Согласно геологической классификации химических элементов по Гольдшмиту (1930), цинк относится к группе халькофилов – элементов, не восстанавливаемых железом и образующих сульфиды. Цинк обладает сильным сродством к минеральным компонентам почвы (Ладонин, 2016). По Водяницкому (2008), цинк легко адсорбируется как минеральными, так и органическими компонентами и не проявляет определенного сродства к почвенным фазам-носителям. Считается, что цинк присутствует в почве в сравнительно более растворенных формах, чем медь (Black, 2010).

Большинство авторов приводит следующую условную классификацию соединений цинка в почве:

1. Переходящие в водную вытяжку свободные ионы цинка или растворимые комплексы с неорганическими ионами или органическими лигандами. Цинк может образовывать соединения с такими неорганическими лигандами, как OH^- , NO_3^- , Cl^- , PO_4^{3-} (Percival et al., 1999; Cances et al., 2003; Khoshgoftar et al., 2004). В нейтральных и щелочных растворах характерно присутствие цинка в комплексах с карбонатами. При растворении цинксодержащих минералов в процессе выветривания образуется подвижный двухвалентный ион Zn^{2+} , который является доминирующей формой цинка, потребляемой растениями в широком диапазоне pH. Цинк в свободном ионном состоянии, являющемся легкодоступной формой для питания растений, составляет менее 1% от общего содержания цинка (Luo et al., 2006; Roy et al., 2006). Однако в такой ничтожно малой концентрации свободные ионы цинка не способны полностью удовлетворять потребности растений в цинке. Поэтому ионная форма цинка находится в динамичном равновесии с обменной и абсорбированной формами в почве, которые поддерживают содержание цинка в почвенном растворе на постоянном уровне и пополняют его запасы в почве при поглощении растениями (Ajayi et al., 2012).

2. Обменной формой являются катионы цинка, которые связаны электростатическими силами с различными почвенными компонентами: органическим веществом (1,5-20% от общего содержания цинка), глинистыми минералами (24-63%), гидроксидами алюминия, железа, марганца, кремния (14–38%) (Cances et al., 2003; Khoshgoftar et al., 2004). Обменная форма цинка определяет миграционную способность и биологическую доступность элемента вне зависимости от образующихся соединений с почвенными компонентами и пополняет запасы доступного цинка в почвенном растворе (Ладонин, 2016).

3. Специфически сорбированная форма цинка удерживается с помощью ковалентной и координационной связей на глинистых минералах, на поверхностях аморфных осадений кремнезема, алюмосиликатов, оксидов алюминия, железа, марганца, а также на поверхностях карбонатов, фосфатов

и окристаллизованных осадений оксидов (Плеханова, Бамбушева, 2010; Ладонин, 2016). Эта форма цинка является доступной для растений и пополняет запасы цинка в почве.

4. Форма цинка, связанная с органическим веществом, представлена нерастворимыми комплексными соединениями с гуминовыми кислотами и в составе живых организмов (Бауэр и др., 2013; Rutkowska et al., 2014). Данная форма соединений цинка становится биодоступной в результате минерализации почвенного органического вещества (Калентьева, Панин, 2011).

5. Форма цинка в составе несиликатных соединений железа представлена металлом, адсорбированным гидратированными оксидами железа (Водяницкий, 2008; Stephan et al., 2008; Калентьева, Панин, 2011).

6. Кислоторастворимая форма представлена цинком, связанным с различными почвенными компонентами: глинистыми минералами, гуминовыми соединениями, оксидами железа, алюминия, марганца, первичными минералами. Данная форма используется для характеристики общего запаса подвижных форм тяжелых металлов, а также для ориентировочной оценки степени техногенного загрязнения почв (Калентьева, Панин, 2011; Ajayi et al., 2012).

7. К остаточной форме цинка относятся ионы, прочно закрепленные в кристаллических решетках первичных и вторичных минералов и которые являются потенциальным источником цинка (Плеханова, Бамбушева, 2010; Ладонин, 2016).

Среднее содержание цинка в поверхностных горизонтах почв изменяется в пределах 17–125 мг/кг почвы. Установлено, что наибольшие запасы цинка характерны для некоторых аллювиальных почв, солончаков и каштаноземов, самые низкие – для светлых минеральных и органических почв (Kabata-Pendias, 2010). В загрязненных избыточными концентрациями цинка почвах его содержание может достигать в отдельных случаях 150-300

мг/кг почвы (Warne et al., 2008). Содержание обменного цинка в почве варьирует в диапазоне 2–25 мг/кг почвы (Katyal, Randhawa, 1983).

В классификации почв Нечерноземной зоны по обеспеченности почв общим запасом подвижных форм микроэлементов, извлекаемых 1 н. HCl, приводится следующая градация содержания цинка: очень низкое <0,2 мг/кг, низкое 0,3-1,0 мг/кг, среднее 1,0-3,0 мг/кг, высокое 3,0-5,0 мг/кг и очень высокое >5,0 мг/кг (Церлинг, 1990).

Концентрация подвижных форм цинка в почве в пределах 1,1–2,0 мг/кг является оптимальной для роста растений, содержание менее 0,5 мг/кг оценивается как недостаточное (Li et al., 2007; Zhu, Liu, 2015). ПДК подвижных форм цинка в почве составляет 23 мг/кг почвы (ГН 2.1.7.2041-06).

1.7. Методы оценки содержания микроэлементов в почвах

Валовое содержание химического элемента занимает ведущее положение в системе параметров оценки химического состояния почв. Включение валового содержания элементов как некоего “абсолютного” стандарта сравнения является обязательным для исследований поведения элементов в природной среде в длительной перспективе, поскольку оно не подвержено динамическим изменениям по сравнению с содержанием подвижных форм элементов. Определение валового содержания элементов позволяет установить потенциальные риски загрязнения почвы высокими концентрациями ТМ (Карпова, Минеев, 2015). Однако определение лишь валового содержания элементов недостаточно для изучения поведения элементов в компонентах биосферы. Подобные исследования могут отражать только направление некоторых процессов, например, миграции (Минкина и др., 2009; Ладонин, 2016).

В агрохимических исследованиях наиболее информативным показателем состояния микроэлементов в системе почва – растение является содержание их подвижных форм в почве (Цыганок, 1994; Практикум по

агрохимии, 2001; Shahid et al., 2015). В сельском хозяйстве содержание подвижных форм элементов в почве отражает их доступность растениям. На основании данных о доле связанных и подвижных (свободных) форм, распределении их по фракциям судят о химической реакционной и миграционной способностях элементов в почве (Практикум по агрохимии, 2001).

Методы, используемые для оценки запаса растворимых (доступных) микроэлементов в почвах, основаны преимущественно на извлечении их различными растворами: минеральными кислотами в различных концентрациях; хелатами - например, ЭДТА; буферными солями – например, ацетатом аммония; нейтральными солями CaCl_2 , MgCl_2 , $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$, NH_4NO_3 и другими экстрагентами. Для эффективного извлечения элементов в почвенный раствор экстрагенты должны обладать рядом специфических свойств: относительно слабым взаимодействием с компонентами почвы, растворением элементов в количествах, поглощаемых большинством сельскохозяйственных культур, и по возможности, независимостью от свойств почвы (Ладонин, 2016).

Установление «универсального раствора» для извлечения доступных соединений микроэлементов затруднено сложностью организации почвы и большим разнообразием химических свойств почв и микроэлементов (Voss, 1998). В нашей стране для оценки уровня подвижности биогенных микроэлементов и ТМ в кислых и нейтральных почвах наиболее широко используют раствор $\text{CH}_3\text{COOH} + \text{CH}_3\text{COONa}$ с pH 4,8 и 1 М раствор HCl (Обухов, Плеханова, 1991; Практикум по агрохимии, 2001).

В настоящее время накоплен большой экспериментальный материал о способах выделения соединений микроэлементов и ТМ из почв в жидкую фазу. Эти методы имеют как преимущества, так и некоторые недостатки. Посредством данных методов возможно определение содержания отдельного элемента или одновременное определение нескольких элементов в одной вытяжке. При одновременном выделении ряда элементов могут быть

использованы два подхода: методы, предусматривающие последовательное выделение нескольких разных форм нахождения ТМ (метод последовательных экстракций, или фракционирования), и методы, позволяющие выделение из почвы какой-либо одной формы нахождения ТМ (метод параллельного извлечения) (Ладонин, 2016). Считается, что при использовании метода параллельного извлечения элементов (при экстрагировании металлов из разных почвенных навесок) более «сильный» экстрагент выделяет и менее подвижные соединения, извлекаемые «слабыми» экстрагентами, поэтому результаты могут получиться искаженные (Калентьева, Панин, 2011). Методы, основанные на последовательных экстракциях элементов (например, метод Тессьера, метод BCR, разработанный в 1994 г. Бюро эталонов ЕС, схема фракционирования по McLaren, Crawford и др.), также не лишены определенного несовершенства (низкая селективность вытяжек), однако, по-видимому, они позволяют подробно изучать поведение ТМ в почвах (McLaren, Crawford, 1973; Tessier et al., 1979; Плеханова, Бамбушева, 2010; Sungur et al., 2014; Ладонин, 2016).

Минкина и др. (2008) предлагают определять подвижность ТМ в почве на основе выделения их в две группы соединений: прочно и непрочно связанные с почвой. Согласно данной схеме, подвижные соединения металлов составляют группу непрочносвязанных соединений (НС) металлов. Группа НС соединений элементов может характеризовать запас металлов, способных переходить в сопредельные среды (природные воды, растения и т.д.). В данную группу входят обменные, комплексные органические и специфически сорбированные формы металлов.

1 н. ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8 (ААБ) извлекает обменные соединения (Бауэр и др., 2013). Подвижная (обменная) форма элемента описывает миграционную способность и биологическую доступность элемента и представлена ионами, которые удерживаются электростатическими силами с различными почвенными компонентами:

глинистыми минералами, органическим веществом, гидроксидами алюминия, железа, кремния, марганца (Плеханова, Бамбушева, 2010; Калентьева, Панин, 2011; Ладонин, 2016). Смешанный экстрагент, состоящий из ААБ и 1% ЭДТА с рН 4,8 (ААБ+ЭДТА), предположительно извлекает обменные и связанные в органоминеральные комплексы металлы. Разница между формами металлов, экстрагируемых вытяжками ААБ и ААБ+ЭДТА, характеризует металлы, находящиеся в почве в составе органоминеральных комплексов. Раствор 1 н. HCl переводит в раствор обменные и специфически сорбированные формы элементов, связанные с различными почвенными компонентами: гуминовыми соединениями, глинистыми минералами, оксидами железа, алюминия, марганца, первичными минералами (Минкина и др., 2008, 2011; Манджиева и др., 2014). Данная форма элементов используется для ориентировочной оценки техногенного загрязнения почв и составляет запас потенциально доступных элементов (Носовская и др., 2000; Практикум по агрохимии, 2001; Копек, Przetaczek-Kaczmarczyk, 2006). Содержание металлов в форме специфически сорбированных соединений определяют по разнице между их количествами, извлекаемыми растворами 1 н. ААБ и 1 н. HCl. Специфически сорбированные соединения следует рассматривать как переходные к прочносвязанным (ПС) формам металлов в почве (Минкина и др., 2011). Расчет содержания металлов в составе ПС соединений проводят по разности между валовым содержанием металлов и содержанием их в группе НС соединений в почве (Минкина и др., 2008).

Одним из способов изучения форм элементов с различными уровнями подвижности и доступности растениям, а также механизмов их закрепления в почве является последовательная экстракция, которая позволяет получать информацию о содержании в почве «форм соединений элементов» или «форм нахождения химических элементов», которые связаны с определенным типом реакционных центров почвенных компонентов (Зырин и др., 1979; Плеханова, Бамбушева, 2010; Sungur et al., 2014; Ладонин, 2016).

Одни из первых методов последовательного фракционирования были предложены McLaren, Crawford (1973) и Tessier et al. (1979). В настоящее время большинство ученых предпочитают пользоваться методикой фракционирования, разработанной Бюро эталонов Европейского Союза (схема BCR) (Ure et al., 1993; Sungur et al., 2014). Использование этих схем фракционирования основано на предположении, что в почве ТМ присутствуют в определенных фракциях, таких как водорастворимые, обменные, специфически сорбированные различными почвенными компонентами, связанные с органическим веществом, связанные с оксидами/гидроксидами железа и марганца, прочно связанные в кристаллических решетках устойчивых минералов ионы (остаточная фракция). По мере движения к последней фракции в списке – остаточной – происходит уменьшение подвижности и биологической доступности элементов во фракции, а также увеличение прочности связи фракции ТМ с почвенными компонентами (Ладонин, 2016). Несмотря на ряд недостатков, главным из которых, по мнению Ладонина (2016), является отсутствие отдельной фракции техногенных соединений ТМ, а по Водяницкому (2008) – низкая селективность вытяжек, метод последовательного фракционирования для изучения элементов в почве и сопредельных средах широко используется отечественными и зарубежными исследователями (Плеханова, Бамбушева, 2010).

Из всего многообразия существующих в настоящее время методов последовательного фракционирования предпочтение следует отдавать тем из них, которые обеспечивают наименьшее перераспределение ТМ по фракциям в ходе проведения анализа и наименьшее вторичное поглощение. Это достигается правильным подбором экстрагирующих растворов и условий выделения фракций ТМ. Таким методом может служить метод McLaren, Crawford в модификации Ладонина (McLaren, Crawford, 1973; Ладонин, 2006, 2016).

1.8. Механизмы поступления и транспорта меди и цинка в растениях

Питательные элементы поступают в растения через корневую систему и листья. Фолиарное (листовое) поглощение состоит из двух фаз: неметаболической и метаболической. При неметаболическом поглощении, считающимся основным способом поступления химических элементов при некорневом поглощении, элементы поступают через кутикулу. Поступление металлов во время метаболического поглощения происходит противоположно действию градиента концентрации (Карпова, 2008). Поглощение микроэлементов корнями осуществляется в ходе катионного обмена с корневой системой. После абсорбции хелатообразующие вещества или другие носители транспортируют и перераспределяют элементы внутри клеток корня в стебли по сосудам ксилемы и флоэмы (Алехина и др., 2005; Adrees et al., 2015).

Растения могут поглощать элементы питания посредством активной и пассивной адсорбции. Считается, что пассивная адсорбция играет преобладающую роль в растении, особенно в интервале токсичных концентраций элементов в растворе (Kabata-Pendias, 2010). В тканях корней медь почти целиком присутствует в комплексных соединениях, однако более вероятно, что в клетки корневой системы она проникает в диссоциированных формах. Поглощение цинка осуществляется в форме двухвалентного катиона, также он может потребляться в виде комплексов с органическими лигандами (Marschner, 1995; Broadley et al., 2007; Zhao et al., 2015).

Перемещение меди между различными частями растения играет главную роль в её утилизации. Медь менее подвижна в растениях по сравнению с другими элементами. Особенно четко это свойство меди проявляется в характере её содержания в корнях, где она в основном связана с клеточными стенками (Adrees et al., 2015). Наибольшее количество меди обнаруживается в фазе интенсивного роста при оптимальном её поступлении в растения. В ходе жизненного цикла растения только малые количества меди способны переместиться в молодые органы. Вследствие этого именно с

молодых органов растения обычно развиваются симптомы дефицита меди (Marschner, 1995; Yruela, 2005).

Растения хорошо адаптируются к изменению условий выращивания. Они развивают определенные механизмы поглощения питательного вещества, содержащегося в недостаточном количестве, и могут ограничивать поглощение элемента при его высоких концентрациях. Механизмы, участвующие в процессах ограничения избыточного поступления, намного слабее, чем те, что выработаны корнями для поглощения дефицитных количеств микроэлементов. Таким образом, избыток микроэлементов в почвах создает более сильную стрессовую ситуацию для растений, чем их недостаток (Zhao et al., 2015).

Высокая реакционная способность микроэлементов, особенно меди, делает её токсичной даже при небольших концентрациях (Алехина и др., 2005). Поэтому в растениях должны существовать механизмы, защищающие клетки от токсичного влияния элементов и в то же время удовлетворяющие требованиям растений в питательных веществах. За последние десятилетия транспорт ТМ в растительных организмах является интенсивно развивающейся областью исследований в биологии растений (Yruela, 2005). Перераспределение абсорбированной меди к местам использования или реутилизации, где она будет включена в состав специфических медьсодержащих белков, осуществляется в виде комплекса со специфическими цитоплазматическими белками-шаперонами посредством пассивного (неметаболического) и активного (метаболического) транспорта (Marschner, 1995). Известны несколько групп транспортеров ТМ: АТФазные транспортеры меди Р-типа, Cu-транспортеры СОРТ, Cu-шапероны, ZIP белки (Fox, Guerinot, 1998; Himelblau, Amasino, 2000; Williams et al., 2000; Markossian, Kurganov, 2003). Шапероны переводят медь в нереактивную форму и при участии транспортных белков доставляют медь к местам, где благодаря шаперонам обеспечивается сборка необходимой пространственной структуры медьсодержащего фермента (Алехина и др., 2005).

В целом механизмы поглощения цинка и меди схожи. Вследствие своей гидрофильности и высокого заряда цинк не способен проникнуть через клеточную мембрану посредством пассивной диффузии и аналогично меди он должен быть перенесен внутрь клетки транспортерами (Guerinot, Eide, 1999).

1.9. Факторы, определяющие запасы и подвижность микроэлементов в почвах и доступность растениям

Содержание подвижных соединений микроэлементов и степень их доступности растениям является постоянно изменяющимся динамичным показателем и зависит от множества биохимических параметров и процессов, происходящих в почве (Roy et al., 2006; Карпова, Минеев, 2015).

Состав микроэлементов в почве и их доступность для питания растений определяется минералами, содержащимися в материнской породе, и процессами выветривания. Параметры почвы и способность растений к поглощению - основные факторы, которые управляют биодоступностью элементов питания (Мотузова, 2009). Наиболее важными показателями почв, регулирующими доступность элемента, являются рН, окислительно-восстановительный потенциал, гранулометрический состав, количественный и качественный состав органического вещества, содержание кальция и доступных форм фосфора, минеральный состав, температурный и водный режимы почвы. Многие авторы полагают, что активность элементов в почвенном растворе является главным фактором при определении их биодоступности растениям (Weng et al., 2001; Cances et al., 2003; Degryse et al., 2009).

Мотузова (2009) включает в число ключевых абиотических факторов, контролирующих поведение микроэлементов в наземных экосистемах, наличие частиц, богатых железом, марганцем и сероводородом, а также воздействие почвенных микроорганизмов и ферментов на реакции окисления-восстановления и осаждения-растворения в почве.

Подвижность меди в почве регулируется процессами её растворимости, адсорбции и десорбции на поверхности коллоидных частиц, хелато- и комплексообразованием (Hogg et al., 1993; Cances et al., 2003; Perez-Novo et al., 2011). Адсорбция меди почвенными частицами увеличивается при высоком содержании оксидов и гидроксидов железа, которые способны связывать ионы фосфора и освобождать OH^- , тем самым повышая уровень pH и сорбционные свойства почвы (Perez-Novo et al., 2009, 2011).

Реакция среды – главный фактор, определяющий активность свободных ионов меди и цинка в почве, и, следовательно, их доступность растениям. Растворимость катионных и анионных форм меди в почве уменьшается при достижении pH 7,0-8,0. Наибольшая подвижность меди в почве наблюдается при pH 4,5-6,0 (Kabata-Pendias, 2010). Установлено, что при повышении реакции среды доступность цинка для растений уменьшается: при достижении уровня pH более 6,5 он становится дефицитным (Stephan, 2008; Li et al., 2010; Калентьева, Панин, 2011; Adrees et al., 2015). В щелочном интервале подвижность цинка вновь увеличивается, что связано с образованием цинкатов (Ермохин и др., 2016).

Как правило, выщелоченные песчаные почвы теплых влажных регионов с плохой аэрацией по сравнению с почвами прохладных сухих областей, а также почвы с высоким содержанием органического вещества характеризуются недостаточным содержанием доступных соединений меди (Li et al., 2007; Манджиева, 2009; Ладонин, Карпухин, 2011).

Множество органических соединений образуют растворимые и нерастворимые комплексы с медью, поэтому способность почв связывать медь или содержать её в растворенном виде в значительной степени зависит от характера и количества органического вещества в почвах (Cances et al., 2003; Водяницкий, 2008; Zhang et al., 2013; Ладонин, 2016). Доступность цинка повышается под воздействием определенных хелатирующих агентов, образующихся при разложении органического вещества почв. Таким образом, почвы с низким содержанием органического вещества обычно

бедны доступным цинком (Li et al., 2007; Kabata-Pendias, 2010). Однако торфяные и перегнойные почвы являются исключениями, поскольку доступные формы цинка присутствуют в них в недостаточных количествах (Katyal, Randhawa, 1983; Voss, 1998).

Системы севооборота и удобрения также влияют на подвижность микроэлементов в почве. Внесение полного минерального удобрения, в особенности азотных удобрений, способствует повышению содержания подвижных форм микроэлементов в почвенном растворе (Cances et al., 2003; Li et al., 2007). Однако в редких случаях дефицит меди может наблюдаться в почвах с интенсивным внесением азотных, фосфорных и калийных удобрений (Voss, 1998). При известковании почв содержание микроэлементов в растениях имеет тенденцию снижаться вследствие осаждения микроэлементов в виде карбонатов металлов (Шильников и др., 2008; Rutkowska et al., 2014).

Доступность микроэлементов зависит от присутствия в почвенном растворе других питательных элементов и явлений синергизма и антагонизма (Плеханова, Бамбушева, 2010). Ввиду важной роли меди в составе ферментов и её переменной валентности другие ионы, обладающие сходным сродством к белкам и другим органическим соединениям, могут проявлять по отношению к меди антагонистическое действие (Alloway, 2008; Kabata-Pendias, 2010). Это наблюдается в ризосфере почвы и при протекании процессов поглощения и переноса. Часто наблюдается взаимодействие цинка и меди в почве. Вероятно, механизм поглощения этих металлов сходен, каждый из них может вследствие взаимной конкуренции ингибировать поглощение другого корневой системой (Voss, 1998). Наиболее сильно в питании растений взаимодействуют медь и азот. Концентрации этих двух элементов сильно коррелируют в растениях широкого спектра видов, что может быть следствием образования прочных комплексов меди с протеинами. С другой стороны, сравнительно быстрый рост растений при высокой обеспеченности азотом может приводить к появлению симптомов

дефицита меди (Kabata-Pendias, 2010). Известно о способности высокой концентрации фосфатов в почве подавлять адсорбцию меди микоризой. В свою очередь активность фосфатазы также ингибируется при избытке меди, результатом чего является снижение доступности фосфора для растений (Mateos-Naranjo, 2008). Взаимоотношения меди с кальцием в большей степени зависят от pH среды. Дефицит меди в почвах с щелочной реакцией среды или высокой концентрацией свободных карбонатов возникает прежде всего по причине осаждения меди в присутствии известковых пород (Rutkowska et al., 2014). Установлены взаимоотношения меди и магния в хлоропластах: в частности, медь может замещать ионы магния в хлорофилле (Mateos-Naranjo, 2008).

Длительное применение фосфорных удобрений, особенно при совместном известковании почвы, приводит к образованию нерастворимых фосфатов цинка и обуславливает дефицит цинка в почве (Li et al., 2010; Zhu, Liu, 2015). Предположительно, механизм взаимоотношений цинка и фосфора связан с тем, что высокие концентрации фосфора в растениях ограничивают движение цинка по тканям растений, что является причиной накопления цинка в корнях и препятствует его движению к верхушкам растения (Voss, 1998; Kabata-Pendias, 2010). По Li et al. (2007), применение фосфорных удобрений в сбалансированных дозах существенно уменьшает содержание цинка в комплексных соединениях с карбонатами, органическим веществом и оксидами железа и одновременно увеличивает количество цинка в обменных позициях и в составе аморфных оксидов железа. Взаимодействие цинка и азота выражается главным образом во вторичном эффекте разбавления, связанном с ростом биомассы при внесении больших количеств азотных удобрений (Kabata-Pendias, 2010).

1.10. Источники поступления микроэлементов в агроценозы

Источники поступления микроэлементов (ТМ) в агроценозы можно условно разделить на природные, сельскохозяйственные, промышленные,

бытовые (коммунальные), атмосферные и др. Загрязнение компонентов агроценоза ТМ является следствием непосредственного (например, применение агрохимических средств) и косвенного (в случае атмосферных выпадений) воздействия на них источников загрязнения (Yesilonis et al., 2008).

Микроэлементы, такие как Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Hg и Pb, содержатся в земной коре, поэтому их естественное поступление в почву происходит в процессе выветривания материнской почвообразующей породы. Состав и концентрация ТМ зависят от типа материнской породы и климатических условий, активирующих процессы выветривания (Pouyat et al., 2007). Считается, что почвообразование протекает в основном при выветривании осадочных горных пород, однако доля их участия в поступлении микроэлементов в почвы незначительна, так как для их выветривания требуется относительно большое количество времени и энергии. При выветривании многих магматических пород, например, оливина, авгита и роговой обманки в почвы поступают существенные количества Mn, Co, Ni, Cu и Zn. В группе осадочных пород наибольшие концентрации Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, Cd, Sn, Hg и Pb встречаются в сланцах, затем следуют известняк и песчаник (Nagajyoti et al., 2010).

Под действием извержений вулканов почва обогащается Al, Zn, Mn, Pb, Ni, Cu, Hg и токсическими газами. Пыль, переносимая ветрами с обширных пустынных пространств, морские аэрозоли, лесные пожары, выделения растений в процессе жизнедеятельности также составляют определенную часть вносимых микроэлементов в почвы агроценозов (Ross, 1994).

Среди сельскохозяйственных источников поступления микроэлементов в почвы лидирующее место занимают минеральные и органические удобрения. Кроме того, при интенсификации сельского хозяйства микроэлементы могут попадать в почвы в ходе известкования, в составе сточных и поливных вод, пестицидов и фунгицидов (Yanqun et al., 2005;

Sharma et al., 2008; Li et al., 2010). Масштабы загрязнения почв токсичными концентрациями ТМ зависят от применяемых доз, элементного состава удобрений и свойств удобряемой почвы (Nagajyoti et al., 2010).

По данным большинства авторов, содержание примесей в калийных и азотных удобрениях невелико (Овчаренко, 1997, 2000; Li et al., 2010; Shahid et al., 2015). Из минеральных удобрений особую опасность представляет длительное применение фосфорных удобрений, в составе которых содержится в основном фтор, стронций и большинство микроэлементов, таких как цинк, медь, кадмий (Nicholson et al., 2003; Azimi et al., 2004; Nziguheba, Smolders, 2008; Ajayi et al., 2012). По Kabata-Pendias (2010), повышение содержания меди и цинка в почвах связано главным образом с применением полного минерального удобрения.

Применение органических удобрений во многих случаях приводит к положительному балансу некоторых микроэлементов в агроэкосистеме. Особенно существенен их вклад в поступление цинка, меди, мышьяка и никеля (Adriano, 2001; McBride, Spiers, 2001; Dach, Starmans, 2005; Ali-Khodja et al., 2008; Shahid et al., 2015). Содержание микроэлементов в органических удобрениях изменяется в широких пределах. С навозом в расчете на гектар почвы может поступать от 50 до 1000 г меди, от 3000 до 5000 г цинка при дозе внесения 50 т/га (Kabata-Pendias, 2010).

В группу промышленных источников поступления ТМ в почвы входят горнодобывающая промышленность, тепловые и атомные электростанции, предприятия по добыче и переработке нефти, транспорт (автомобильный, дизельный и авиационный), предприятия черной и цветной металлургии (плавление, металлообработка и переработка металлов), а также предприятия по добыче и изготовлению строительных материалов (UNEP/GRA, 2004; Алексеев, 2008; Yesilonis et al., 2008; FAO UN, ITPS, 2015). Самыми мощными поставщиками отходов, обогащенных металлами, являются предприятия по выплавке (алюминиевые, глиноземные, медно-цинковые, свинцово-плавильные, никелевые, титано-магниевого, ртутные и др.) и

переработке цветных металлов (радиотехнические, электротехнические, приборостроительные, гальванические и пр.) (Джувеликян, 2009; Ладонин, 2016).

В ходе добычи руд и полезных ископаемых на поверхность почвы попадают различные металлы в зависимости от типа добываемой руды, в том числе медь и цинк (Lenntech Water Treatment and Air Purification, 2004; Yesilonis et al., 2008). В процессе металлообработки металлы подвергаются воздействию высоких температур, что приводит к распространению микроэлементов в твердой и газообразной формах. Испарения, содержащие As, Cd, Cu, Pb, Sn и Zn, образуют аэрозоли. Эти соединения могут переноситься ветром (сухой осадок) или в виде дождевых осадков поступать на поверхность почв и водных объектов (INECAR, 2000; FAO UN, ITPS, 2015). Загрязнение почв микроэлементами также может быть следствием образования пыли при коррозиях металлов (Yesilonis et al., 2008).

Бытовые источники попадания металлов в агроценозы включают главным образом осадки сточных вод, моющие средства и др. (Nagajyoti et al., 2010).

Другими не менее опасными источниками поступления ТМ являются полигоны для сбрасывания и хранения отходов промышленности и человеческой деятельности, сжигание отходов (UNEP/GRA, 2004; Yesilonis et al., 2008).

В результате загрязнения почв в верхнем слое почв может накапливаться экстремально высокое количество меди и цинка вплоть до 53000 мг/кг сухой массы (Kabata-Pendias, 2010).

Методы обезвреживания загрязненных ТМ почв основаны главным образом на внесении извести, торфа (в качестве органического вещества) и фосфатов (Овчаренко, 2000; Копцик, 2014). Органическое вещество почв и известь могут вовлекаться в химические реакции и образовывать труднорастворимые соединения с ТМ, уменьшая их токсичное влияние и

доступность растениям, а также повышая почвенное плодородие (Карпова, 2005; Zhu, Liu, 2015).

Анализ результатов многочисленных исследований позволяет сделать заключение, что длительное применение минеральных удобрений из отечественного сырья не приводит к накоплению токсичных количеств большинства микроэлементов в агроэкосистемах на почвах, сформированных на лессовидных, покровных суглинках и флювиогляциальных отложениях - почвообразующих породах, как правило, с низким содержанием микроэлементов (Карпова, Минеев, 2015).

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

2.1. Объекты исследований

Экспериментальные исследования почвы проводили в 2014-2016 и 2018 гг., растений – в 2014-2016 гг. в длительном полевом опыте СШ-27, заложенном в 1966 г. на Центральной опытной станции ВНИИ агрохимии имени Д.Н. Прянишникова (ЦОС ВНИИА) (пос. Барыбино, Московская обл.). Опыт входит в Географическую сеть опытов с удобрениями, созданную в 1941 г. по инициативе Д.Н. Прянишникова (рис. 1).



Рисунок 1. Опытное поле стационарного опыта СШ-27 (ЦОС ВНИИА)

Почва. Опыт развернут на дерново-подзолистой пылевато-тяжелосуглинистой почве на покровном суглинке. Агрохимическая характеристика поверхностного слоя (0-20 см) почвы до закладки опыта приведена в табл. 1.

Таблица 1. Основные агрохимические показатели почвы до закладки опыта в 1966 г. (Дильмухаметова и др., 2017)

pH _{KCl}	3,9-4,1	очень сильнокислая - сильнокислая
H _Г , мг-экв/100 г почвы	4,9-5,2	среднекислая - сильнокислая
H _{ОБМ.} , мг-экв/100 г почвы	0,56	кислая
S, мг-экв/100 г почвы	7,8-8,2	низкая
V, %	62,0	средняя
P ₂ O ₅ ПОДВ., мг/кг почвы	70,0	средняя
K ₂ O _{ОБМ.} , мг/кг почвы	100,0-115,0	средняя
C _{ОРГ.} , %	0,97	слабогумусированная

Опыт проводится на 2 полях в четырехкратной повторности. Площадь каждого поля составляет 1 га, размер опытных делянок – 99 м². Рельеф опытного участка – склон крутизной 1-3° северо-восточной экспозиции.

Удобрения. Ежегодные средние дозы минеральных удобрений, использованных в опыте, составляли: аммиачная селитра – 90, суперфосфат двойной гранулированный (Pcd) – 60, калий хлористый – 120 кг д.в./га. Азотные и калийные удобрения вносили ежегодно в качестве фона как в период прямого действия фосфорных удобрений, так и в период их последствия. Фосфорные удобрения применяли в течение первых пяти ротаций, с 1993 года не вносили, изучали их последствие. Известкование почвы проводили магниальной известняковой мукой тонкого помола под культивацию в начале первых трех ротаций и в восьмую ротацию (2006 год) (Кирпичников и др., 1990, 2008). Удобрения вносили весной перед посевом под вспашку.

Севооборот. До 1992 г. исследования в опыте проводили в пятипольном севообороте: озимая пшеница (*Triticum aestivum* L.) – картофель (*Solanum tuberosum* L.) – ячмень (*Hordeum vulgare* L.) с подсевом клевера (*Trifolium pratense* L.) – клевер 1-го года пользования – клевер 2-го года пользования. С 1992 г. из севооборота был исключен картофель; с 2013 г. клевер был заменен на горох (*Pisum sativum* L.). В 2014-2016 гг.

возделывание озимой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) и ячменя (*Hordeum vulgare* L.) проводили в звене 12-й ротации севооборота.

Почвенные образцы и схема опыта. Для исследований осенью 2014-2016 гг. и весной 2018 г. с каждой опытной делянки отбирали по 1 почвенному образцу: образец состоял из 5 элементарных проб, взятых с использованием «метода конверта». Отбор почвенных проб осуществляли с поверхностного 15-сантиметрового слоя почвы по следующим причинам: при антропогенном поступлении микроэлементы концентрируются в приповерхностном слое, большинство из них закрепляются в гумусовом горизонте; элементы, фиксированные в пахотном горизонте, вовлекаются в трофическую цепь (Ермохин и др., 2016). Пробы отобраны в соответствии с требованиями ГОСТ 17.4.3.01-83 и ГОСТ 17.4.4.02-84 в семи вариантах опыта (табл. 2).

Таблица 2. Варианты длительного полевого опыта СШ-27

Год	2014	2015	2016
Культуры опыта	Озимая пшеница сорта «Московская 39» (зерно)	Яровой ячмень сорта «Нур» (зерно, солома)	
Варианты опыта	контроль (без удобрений)		
	НК (фон)		
	НК+ известь по 1,5 г.к.		
	НК+Рсд		
	НК+ известь по 1,5 г.к.+Рсд		
	НК+ известь по 2,5 г.к.		
	НК+ известь по 2,5 г.к.+Рсд		

Исследуемые культуры. В опыте использовались районированные сорта сельскохозяйственных культур. Пробы зерна озимой пшеницы сорта «Московская 39» были отобраны в 2014 году, зерна и соломы ячменя сорта «Нур» в 2015 и 2016 гг. Учет урожая сплошной поделяночный.

Характеристика сорта озимой пшеницы. Озимая пшеница сорта «Московская 39» включена в Госреестр допущенных для возделывания по Центральному региону в 1999 г. Сорт отличается хорошей зимостойкостью,

не поражается пыльной и твердой головней, септориозом, восприимчив к бурой ржавчине (5–25%) и мучнистой росе (5-15%). Основное достоинство сорта – отличные хлебопекарные качества: превосходит стандарт по содержанию белка на 1,5–2%, по клейковине - на 6–8%. Средняя урожайность по Центральному региону – 28,6 ц/га, на 1,0 ц/га ниже среднего стандарта. Максимальная урожайность – 59,4 ц/га получена в Тульской области. Сорт «Московская 39» отзывчив на традиционные минеральные удобрения (ФГБУ «Госсорткомиссия»: [сайт]. URL: <https://reestr.gossort.com>).

Характеристика сорта ячменя ярового. Ячмень яровой сорта «Нур» включен в Госреестр допущенных к возделыванию по Центральному и Средневолжскому регионам в 2002 г. Средняя урожайность в регионах допуска составляет 34,2 ц/га, на уровне стандартных сортов. Максимальная урожайность 81 ц/га получена в Республике Татарстан в 2001 г. Включен в список ценных по качеству сортов. Устойчив к пыльной и каменной головне, умеренно восприимчив к корневым гнилям и стеблевой ржавчине, восприимчив к полосатой пятнистости, сильно восприимчив к гельминтоспориозу (ФГБУ «Госсорткомиссия»: [сайт]. URL: <https://reestr.gossort.com>).

Пробоподготовка. Почвенные и растительные образцы были подготовлены к агрохимическому анализу общепринятыми методами (Практикум по агрохимии, 2001).

2.2. Метеорологические условия

Основные агрометеорологические показатели в районе расположения опыта - среднемесячные температура воздуха и сумма атмосферных осадков - в период с сентября 2013 г. по август 2018 г. отличались от среднемноголетних данных (1966-2018 гг.) (рис. 2, 3, табл. 9 прил.).

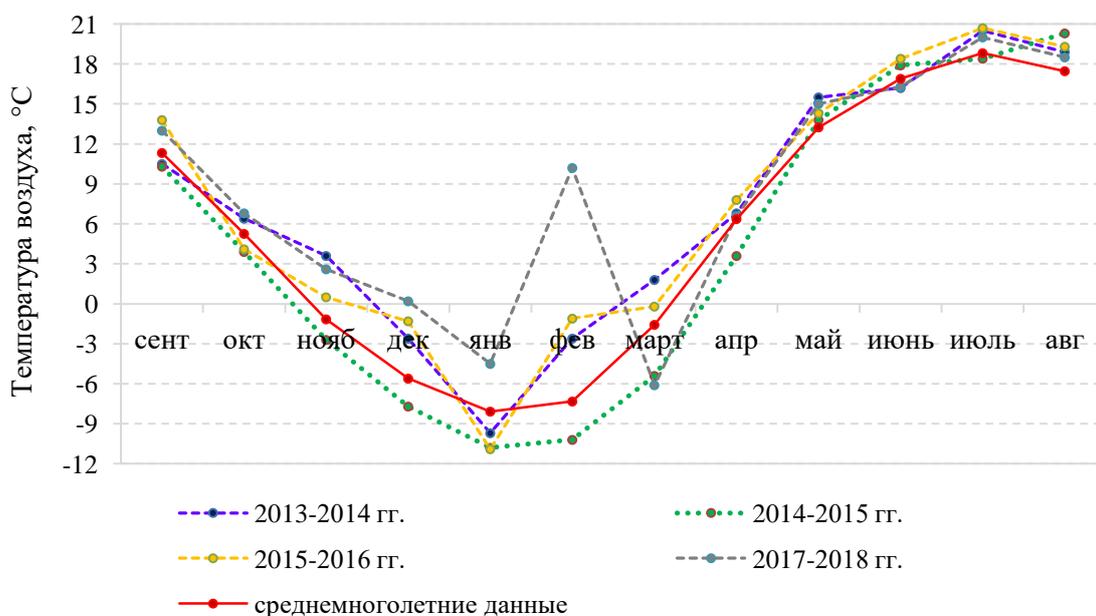


Рисунок 2. Среднемесячная температура воздуха в 2013-2018 гг.

В 2013-2018 гг. особенно сильному варьированию по месяцам в течение одного года была подвержена среднемесячная температура воздуха. Коэффициенты вариации (v) среднемесячной температуры воздуха (от 107,0 в 2017-2018 гг. до 271,9% в 2014-2015 гг.) превышали аналогичные коэффициенты для атмосферных осадков (от 54,5 в 2017-2018 гг. до 124,3% в 2013-2014 гг.) (табл. 10 прил.). Относительно высокая изменчивость среднемесячной температуры в 2014-2015 гг., вероятно, была связана с более низкой температурой воздуха в холодные месяцы. Можно предположить, что это не повлияло на урожайность ярового ячменя, период вегетации которого охватывал май, июнь, июль, август 2015 г. Высокое варьирование атмосферных осадков в 2013-2014 гг., по-видимому, объясняется влажным сентябрем 2013 г., в месяц посева озимой пшеницы. Этот результат может указывать на более заметное влияние осадков по сравнению с температурой воздуха на показатели продуктивности изучаемой культуры.

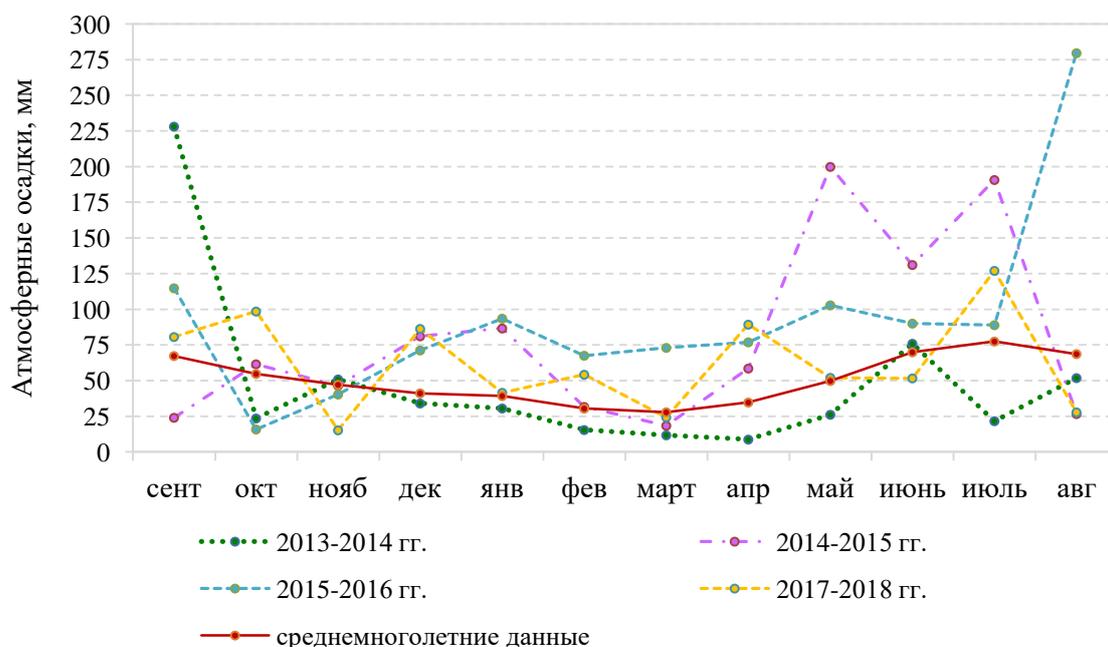


Рисунок 3. Среднемесячное количество осадков в 2013-2018 гг.

Сумма атмосферных осадков сильнее изменялась по месяцам за период исследования по сравнению со среднемесячной температурой воздуха. Коэффициенты вариации суммы осадков по месяцам изменялись в пределах от 34,6% в декабре до 127,2% в августе, вероятно, за счет экстремально влажного августа 2016 г. (табл. 11 прил.). В целом для среднемесячных температур отмечалось относительно невысокое колебание по месяцам (в пределах $v = 3,5-29,4\%$), не учитывая сильное варьирование показателя в сезонные смены осени на зиму и зимы на весну: в ноябре ($v = 357,4\%$), декабре ($v = 112,2\%$), феврале ($v = 810,2\%$) и марте ($v = 158,9\%$) (табл. 11 прил.).

В агрометеорологии наиболее известным показателем для оценки погодных условий с использованием количества атмосферных осадков и суммы активных температур является гидротермический коэффициент Селянинова (ГТК) (Селянинов, 1966; Муратов, 2015). ГТК рассчитывали по формуле:

$$ГТК = \frac{\sum R}{0,1 \times \sum t},$$

где $\sum R$ – сумма атмосферных осадков за период со среднесуточными температурами воздуха $> 10^\circ\text{C}$, мм,

$\sum t$ – сумма температур за период со среднесуточными температурами воздуха $> 10^{\circ}\text{C}$, $^{\circ}\text{C}$.

Среднегодовое количество осадков за 1966-2018 гг. в районе расположения опыта составило 1,4, что совпадало с нормой в Московском регионе, равной 1,4 (табл. 3) (Сеянинов, 1966). В период вегетации озимой пшеницы в 2013-2014 гг. ГТК практически соотносился с уровнем нормы и составил 1,6. ГТК в годы возделывания ярового ячменя составили 2,3 в 2014-2015 и 2,6 в 2015-2016 гг., что превышало норму и среднегодовое количество осадков в 1,6-1,9 раз. ГТК в 2017-2018 гг. совпадал с многолетними данными и нормой в Москве и составил 1,4 (табл. 3).

Таблица 3. Метеорологические условия в 2013-2018 гг.

Метеорологический показатель	Месяц со среднесуточной t воздуха $> 10^{\circ}\text{C}$	2013-2014 гг. (озимая пшеница)	2014-2015 гг. (яровой ячмень)	2015-2016 гг. (яровой ячмень)	2017-2018 гг.	Среднегодовые данные
Среднемесячная температура воздуха, $^{\circ}\text{C}$	сентябрь	10,5	10,3	13,8	13,0	11,3
	февраль	-	-	-	10,2	-
	май	15,5	13,8	14,3	15,0	13,2
	июнь	16,2	17,9	18,4	16,3	16,9
	июль	20,5	18,4	20,7	20,0	18,8
	август	18,9	20,3	19,3	18,5	17,5
Сумма атмосферных осадков, мм	сентябрь	228,1	24,0	114,8	80,6	67,3
	февраль	-	-	-	54,2	-
	май	26,1	199,9	102,8	52,0	49,8
	июнь	75,9	131,1	90,0	51,6	69,9
	июль	21,6	190,7	88,9	127,0	77,4
	август	51,8	26,6	279,6	27,8	68,7
Гидротермический коэффициент		1,6	2,3	2,6	1,4	1,4

В 2013-2014 гг. ГТК соответствовал повышенной влагообеспеченности, в 2014-2015 и 2015-2016 гг. - избыточной (Муратов, 2015).

Среднемесячная температура в период вегетации озимой пшеницы в мае, июле и августе 2014 г., ярового ячменя в мае-августе 2015 и 2016 гг. была выше среднемноголетних данных на 1-3°C (рис. 2).

Вегетационный период в 2013-2014 гг. характеризовался более засушливыми летними месяцами по сравнению с аналогичным периодом в 2015 и 2016 гг. и среднемноголетними данными. Экстремально высокое количество осадков выпало в сентябре 2013 г. (228,1 мм), а также в период активной вегетации ярового ячменя в мае (199,9 мм), июне (131,1 мм), июле (190,7 мм) 2015 г. и августе 2016 г. (279,6 мм). Метеорологические условия в 2017-2018 гг. соответствовали норме, кроме выпадения повышенного количества осадков в июле (127,0 мм) и недостаточного - в августе (27,8 мм) 2018 г. (рис. 3, табл. 9 прил.).

Таким образом, вегетационные условия длительного опыта в годы проведения исследования отличались повышенными среднемесячными температурами, а в 2015 и 2016 гг. – повышенным количеством осадков по сравнению со среднемноголетними данными.

2.3. Методы исследований

Агрохимические свойства почвы

В почвенных образцах в 2014-2016 и 2018 гг. определяли основные агрохимические показатели почвы по общепринятым методам (Практикум по агрохимии, 2001):

1. pH солевой вытяжки (pH_{KCl}) по методу ЦИНАО согласно ГОСТ 26483 на иономере “inoLab” (WTW GmbH, ФРГ);
2. гидролитическую кислотность (Нг) по Каппену в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26212-91);
3. сумму поглощенных оснований (S) по Каппену-Гильковицу (ГОСТ 27821-88);
4. содержание подвижных форм фосфора (P_2O_5) по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26207-91) фотометрически

- (спектрофотометр КФК-3, ОАО “Загорский оптико-механический завод”, Россия);
5. содержание обменного калия (K_2O) по Кирсанову в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26207-91) на пламенном фотометре FP640 (Hinodek Group Limited, КНР);
 6. содержание гумуса по методу Тюринга в модификации Никитина (ГОСТ 26213-91) фотометрически (спектрофотометр КФК-3, ОАО “Загорский оптико-механический завод”, Россия).
 7. Степень насыщенности почвы основаниями (V) рассчитывали по формуле (Минеев, 2017):

$$V = \frac{S \times 100\%}{S + Hг},$$

где S – сумма поглощенных оснований, мг-экв/100 г почвы;

$Hг$ – гидролитическая кислотность, мг-экв/100 г почвы.

Содержание соединений меди и цинка в почве

Определение валового содержания меди и цинка проводили кислотным разложением почвы плавиковой кислотой в присутствии азотной кислоты ($HF+HNO_3$) методом атомно-абсорбционной спектрометрии (ААС).

Для параллельного извлечения подвижных соединений меди и цинка в почве использовали:

1. вытяжку 1н. ацетатно-аммонийного буферного раствора (CH_3COONH_4) с рН 4,8 (ААБ),
2. вытяжку ААБ и 1% этилендиаминтетрауксусной кислоты ЭДТА (ААБ+ЭДТА),
3. вытяжку 1М соляной кислоты (1М HCl).

Содержание извлеченных в почвенный раствор подвижных (биодоступных) форм микроэлементов определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Hitachi (Япония) (Практикум по агрохимии, 2001).

Фракционный состав соединений меди и цинка в почве по схеме Минкиной с соавторами (2008) в 2014, 2015, 2016 и 2018 гг. рассчитывали по результатам с использованием следующих параллельных вытяжек:

1. обменные соединения – ААБ;
2. комплексные органические соединения - рассчитывали как разность между количеством металла в ААБ и ЭДТА (ААБ+ЭДТА) и его содержанием в вытяжке ААБ;
3. специфически сорбированные соединения – определяли как разность между содержанием металла, извлекаемого вытяжками 1М HCl и ААБ.

Определение концентрации микроэлементов в вытяжках проводили на атомно-абсорбционном спектрофотометре Hitachi (Япония) (Практикум по агрохимии, 2001).

Фракционно-групповое распределение соединений меди и цинка в почве весной 2018 г. изучили методом последовательного фракционирования ТМ по McLaren, Crawford в модификации Ладонина (McLaren, Crawford, 1973; Ладонин, 2016). Использовали следующие экстрагенты (рис. 4):

1. водорастворимая фракция – бидистиллированная вода H₂O,
2. фракция обменных ионов - 0,05М раствор Ca(NO₃)₂,
3. фракция специфически сорбированных ионов - 2,5% CH₃COOH,
4. фракция ионов, связанных с органическим веществом (ОВ) - 0,1М раствор K₄P₂O₇ с pH 11,
5. фракция ионов, связанных с железисто-марганцевыми минералами - реактив Тамма при облучении ультрафиолетом, pH 3,3,
6. фракция ионов, связанных с глинистыми минералами (остаточная) – кислотное разложение остатка.

Измерения проводили на эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой 720 ICP-OES.

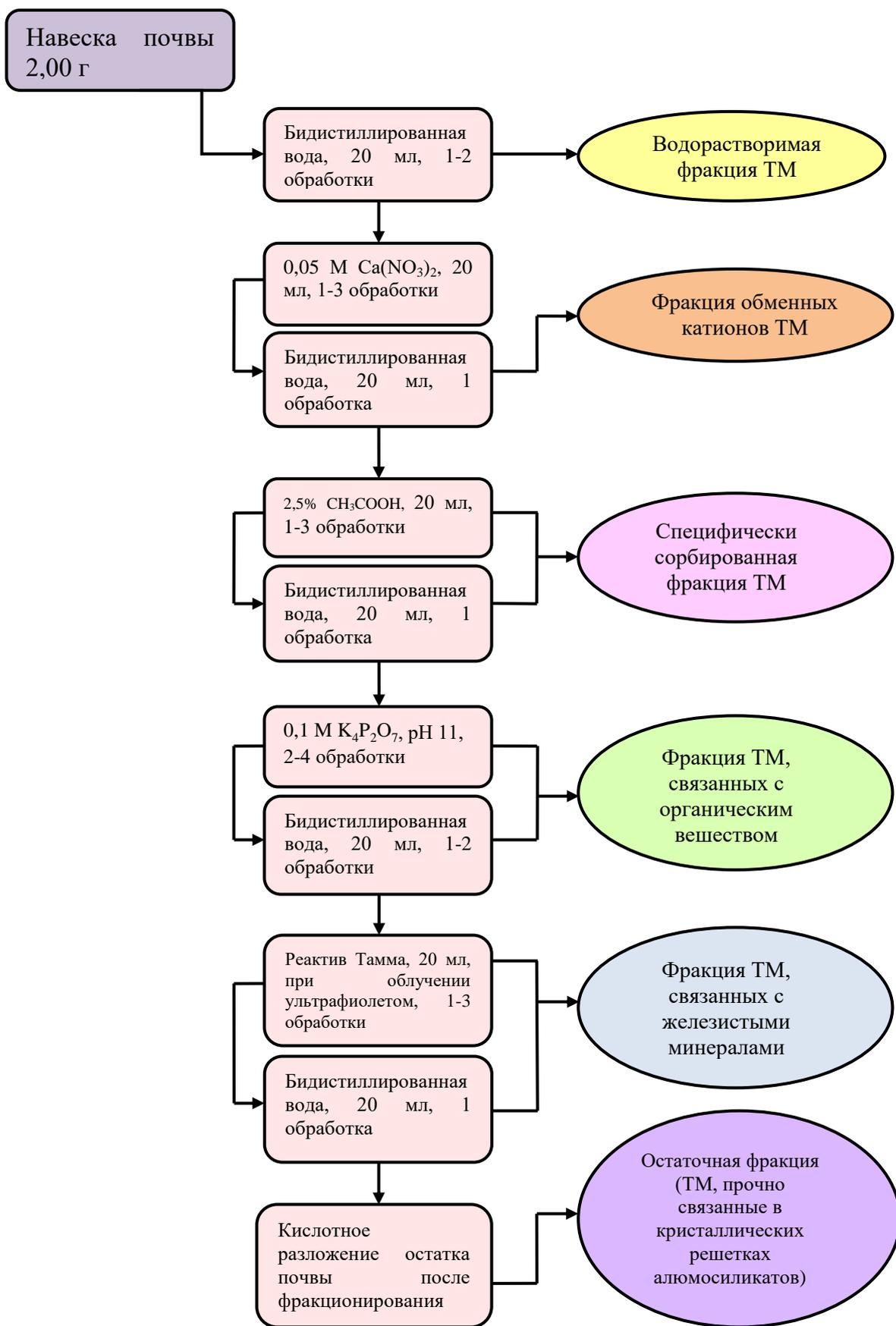


Рисунок 4. Схема проведения последовательного фракционирования соединений ТМ в почвах по McLaren, Crawford в модификации Ладонина (Ладонин, 2016)

Коэффициенты подвижности меди и цинка в почве

Коэффициенты подвижности (КП) рассчитывали по формуле (Манджиева и др., 2014):

$$КП = \frac{C_{ААБ}}{C_{вал.}},$$

где $C_{ААБ}$ – содержание элемента в вытяжке ААБ, мг/кг почвы,

$C_{вал.}$ – валовое содержание элемента в почве, мг/кг почвы.

Коэффициенты защитных свойств почвы по отношению к меди и цинку

Коэффициенты защитных свойств почвы (КЗ) рассчитывали по формуле (Карпухин, Бушуев, 2007):

$$КЗ = 100 - \frac{C_{подв.}}{C_{вал.}} \times 100\%,$$

где $C_{подв.}$ – содержание кислоторастворимой формы металла, извлекаемой 1М HCl, мг/кг почвы,

$C_{вал.}$ – валовое содержание металла в почве, мг/кг почвы.

Показатели урожайности культур

В растительных образцах озимой пшеницы в 2014 г., ячменя в 2015 и 2016 гг. определяли количество зерен в колосе (шт.) и массу 1000 зерен (г). Урожайность зерна и соломы оценивали в ц/га посевной площади.

Элементный химический состав культур

Определяли основные показатели качества зерна озимой пшеницы в 2014 г. и зерна и соломы ячменя в 2015-2016 гг. по общепринятым в агрохимии методам (Практикум по агрохимии, 2001).

1. Для определения меди и цинка в растениях проводили сухое озоление в муфельной печи, затем после растворения золы в смеси соляной и азотной кислот ($HCl+HNO_3$) определяли концентрации микроэлементов на атомно-абсорбционном спектрофотометре Hitachi (Япония).

2. Общее содержание азота в растениях определяли после мокрого озоления по Гинзбург по методу Кьельдаля с использованием системы для программируемой дистилляции “Vapodest 30” (C. Gerhardt GmbH&Co. KG, ФРГ).
3. Определение белкового азота в растительных образцах проводили осаждением белка трихлоруксусной кислотой по методу Кьельдаля после мокрого озоления по Гинзбург.
4. Общее содержание фосфора в растениях определяли после мокрого озоления по Гинзбург колориметрическим методом с окраской по Дениже (спектрофотометр КФК-3, ОАО “Загорский оптико-механический завод”, Россия).
5. Содержание калия определяли после мокрого озоления растительных проб по Гинзбург методом пламенной фотометрии на фотометре FP640 (Hinodek Group Limited, КНР).
6. Для анализа растений на содержание дисахаридов и моносахаридов использовали метод Бертрана.

Коэффициенты биологического поглощения меди и цинка растениями

Коэффициенты биологического поглощения (КБП) рассчитывали по формуле (Перельман, 1975):

$$КБП = \frac{C_{раст.}}{C_{вал.}},$$

где $C_{раст.}$ – содержание элемента в золе растений, мг/кг сухого вещества,

$C_{вал.}$ – валовое содержание элемента в почве, мг/кг почвы.

Баланс меди и цинка в агроценозе

Хозяйственный баланс меди в агроценозе в 2016 г. рассчитывали по формуле:

$$B_{Cu} = C_{и,y} - C_{и,в},$$

где Cu_y – поступление меди с удобрениями, г/га,

Cu_6 – вынос меди урожаем, г/га.

Хозяйственный баланс цинка в агроценозе в 2016 г. рассчитывали по формуле:

$$B_{Zn} = Zn_y - Zn_6,$$

где Zn_y – поступление цинка с удобрениями, г/га,

Zn_6 – вынос цинка урожаем, г/га.

Статистическая обработка результатов

Статистическая обработка результатов проведена с использованием программ Microsoft Excel и STATISTICA. Проведены дисперсионный, кластерный и корреляционно-регрессионный анализы данных. Для определения корреляционных зависимостей между изучаемыми показателями рассчитывали коэффициент корреляции Пирсона, для оценки тесноты корреляций использовали шкалу Чеддока. Достоверные отличия по сравнению с контрольным вариантом определяли при помощи LSD-теста (НСР). Для установления различий между значениями данных совокупности рассчитывали коэффициент вариации. Был рассчитан доверительный интервал для среднего при уровне вероятности 95% ($p < 0,05$) (Quirk et al., 2016).

3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ¹

3.1. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на агрохимические свойства дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы

Многочисленными исследованиями установлено, что длительное применение агрохимических средств существенным образом изменяет физико-химические свойства почвы (Marsh et al., 1987; Иванов и др., 2010; Sakmak et al., 2010; Hemalatha, Chellamuthu, 2013; Карпова, Минеев, 2015; Муратов, 2015; Brar et al., 2015). В свою очередь, изменения свойств почвы влияют на состояние микроэлементов в агроценозе: их миграционную способность, фракционное распределение в почве и доступность растениям (Tu et al., 2001; Li et al., 2007; Steiner et al., 2007).

В данной главе рассматривается изменение агрохимических свойств почвы осенью 2014-2016 гг. и весной 2018 г. в условиях систематического внесения аммиачной селитры и калия хлористого и последствия двойного суперфосфата и известкования. Полученная информация позволила проследить влияние изменяющихся почвенных свойств на динамику соединений меди и цинка в агроценозе на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве.

3.1.1. Кисотно-основные показатели

Кислотный режим почвы опытного участка оценивали на основании комплекса показателей: рН солевой вытяжки (pH_{KCl}), гидролитической кислотности (H_f), суммы поглощенных оснований (S), степени насыщенности почвы основаниями (V).

¹В данной главе обсуждаются результаты, изложенные в основных публикациях автора:

1. Дильмухаметова И.К., Дильмухаметова Л.К., Кирпичников Н.А., Морачевская Е.В., Егоров В.С. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на агрохимические свойства дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы // Проблемы агрохимии и экологии. 2017. № 1. С. 36-42.

2. Назарова Л.К., Дильмухаметова И.К., Егоров В.С., Кирпичников Н.А., Морачевская Е.В., Карпунин М.М. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на состояние и баланс свинца в агроценозе на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве Московской области // Проблемы агрохимии и экологии. 2018. № 2. С. 18-23.

3. Дильмухаметова И.К., Назарова Л.К., Романенков В.А., Кирпичников Н.А. Фракционное распределение соединений меди и цинка в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве при длительном применении минеральных удобрений и известковании // Агрохимия. 2019. № 4. С. 39-45.

В момент закладки опыта в 1966 г. величина pH_{KCl} изменялась в пределах 3,9-4,1, что согласно принятым градациям почвенной кислотности, определяемой в солевой вытяжке 0,1н. KCl, характеризовало почву как очень сильнокислую и сильнокислую (табл. 1 в разделе 2.1) (Методические указания..., 2003). В период проведения исследований осенью 2014-2016 гг. и весной 2018 г. было отмечено повышение величины pH почвы вариантов с последствием известкования в дозе по 2,5 г.к. и сочетанием последствия суперфосфата и известкования в дозах по 1,5 и 2,5 г.к. до значения 5,37, соответствующего слабокислой почве (рис. 5).

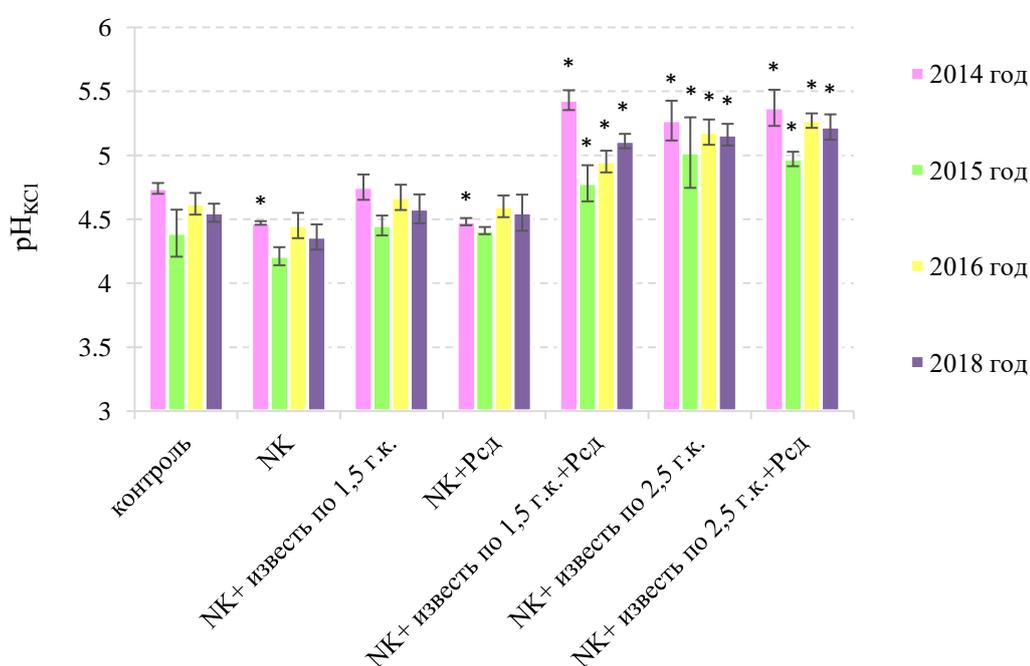


Рисунок 5. pH солевой вытяжки почвы (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Внесение фоновых азотно-калийных удобрений (аммиачной селитры и калия хлористого) в варианте НК и последствие суперфосфата в варианте НК+Рсд приводили к статистически достоверному понижению величины pH_{KCl} на градацию – со средне- до сильнокислой по сравнению с контрольным вариантом в 2014 г. (рис. 5). В последующие годы величина pH_{KCl} в этих вариантах находилась на уровне контроля и также соответствовала сильнокислой почве (Методические указания..., 2003). Полученный результат соотносится с данными большинства исследований, в

которых отмечено подкисление почвенной среды при систематическом применении минеральных удобрений без известкования (Liu et al., 1996; Benbi, Brar, 2009; Li et al., 2010; Brar et al., 2015; Czarnecki, During, 2015; FAO UN, ITPS, 2015). При применении аммонийных азотных удобрений, например, аммиачной селитры, механизм подкисления почвы заключается в образовании H^+ ионов - источников почвенной кислотности – в процессе окисления NH_4^+ с последующим выщелачиванием NO_3^- (Liu et al., 1996; Magdoff et al., 1997; Cakmak et al., 2010).

Известкование является главным приемом мелиорации кислых почв. Катионы кальция и магния в составе известковых удобрений нейтрализуют отрицательное действие ионов водорода, алюминия и марганца на рост и развитие растений, способствуют коагуляции почвенных коллоидов и предотвращают их от вымывания (Шильников и др., 2008; Kovacevic, Rastija, 2010; FAO UN, ITPS, 2015; Zhao et al., 2015). Величина pH в вариантах с последствием известкования в дозе по 2,5 г.к. и совместным последствием с суперфосфатом была наиболее близка к оптимуму pH почвенного раствора для озимой пшеницы и ячменя, составляющему 5,5 – 7,0 (Roy et al., 2006; Державин, 2007). При последствии известкования в дозе по 2,5 г.к. почва характеризовалась как слабокислая в 2014-2016 и 2018 гг. (Методические указания..., 2003).

Динамика гидролитической кислотности, суммы поглощенных оснований и степени насыщенности почвы основаниями соответствовали изменениям величины pH солевой вытяжки и также подтвердили эффективность многолетнего использования и последствия известкования в дозе по 2,5 г.к. и совместного последствия двойного суперфосфата и известкования в дозах по 1,5 и 2,5 г.к. для улучшения кислотно-основной обстановки почвы.

В момент закладки опыта гидролитическая кислотность почвы составляла 4,9-5,2 мг-экв/100 г почвы (табл. 1 в разделе 2.1). В годы проведения исследования Нг достоверно понижалась на 18-45% со значений

4,89-5,75 на контроле до уровня 3,17-4,03 мг-экв/100 г почвы в вариантах с известкованием по 2,5 г.к. с/без применения суперфосфата (рис. 6).

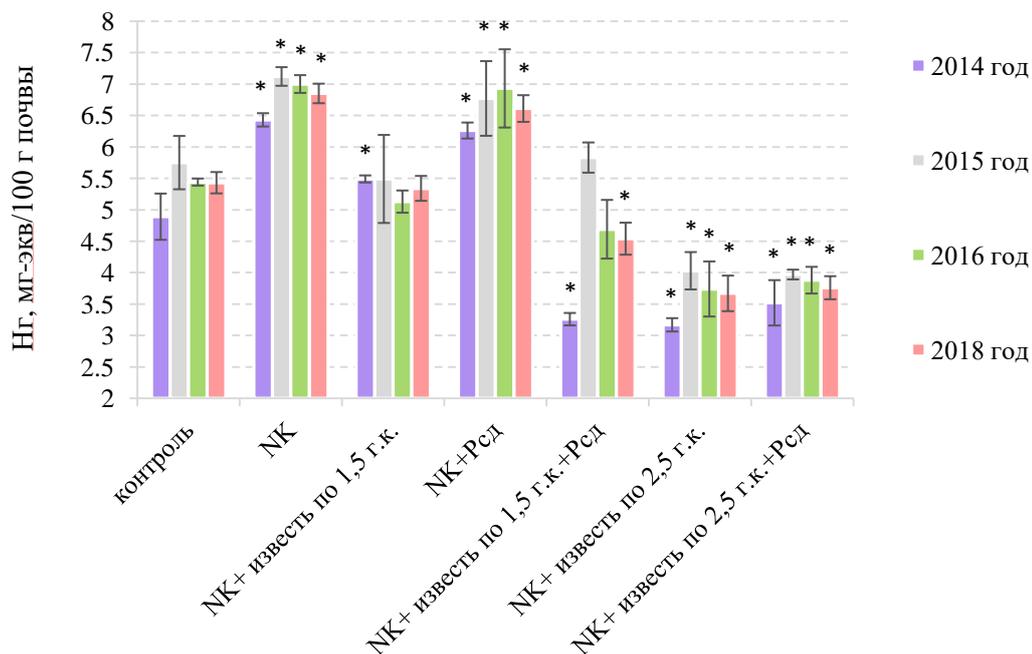


Рисунок 6. Гидролитическая кислотность почвы (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Состав обменных оснований в почвенном поглощающем комплексе (ППК) наряду с основными показателями кислотности выполняет важную роль для характеристики реакции среды, буферной способности и питательного режима почвы. Почва до закладки опыта характеризовалась низким содержанием поглощенных оснований (7,8–8,2 мг-экв/100 г почвы) (табл. 1 в разделе 2.1). В годы проведения исследования содержание обменных катионов в почве контрольного варианта, оставаясь в той же градации, понизилось до значений 5,50-6,37 мг-экв/100 г почвы (рис. 7) (Методические указания..., 2003).

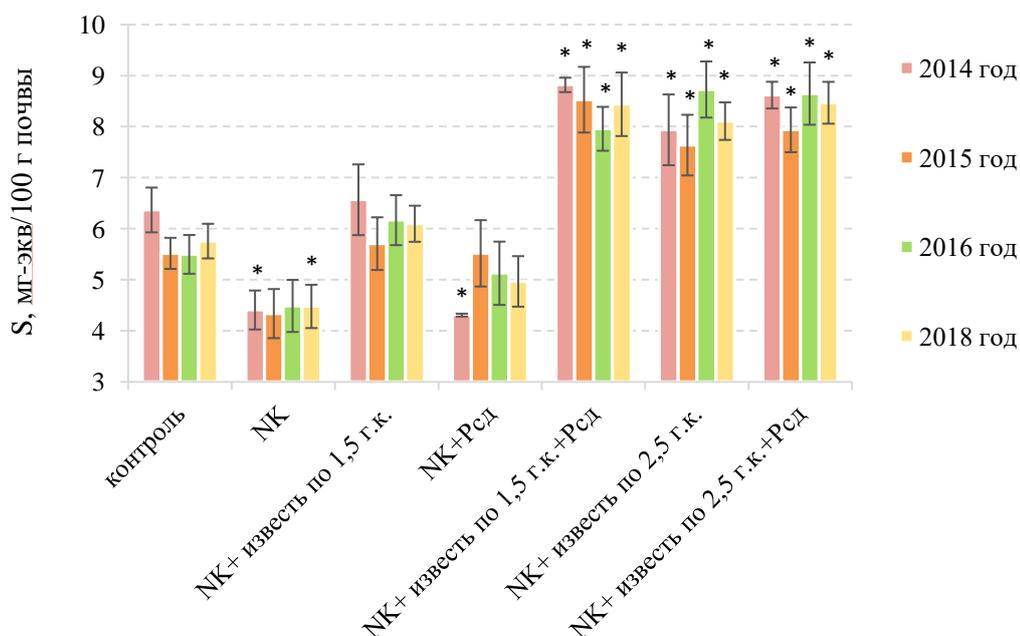


Рисунок 7. Сумма поглощенных оснований (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

В вариантах с применением аммиачной селитры и калия хлористого и последствием двойного суперфосфата на известкованном фоне отмечалось уменьшение S на 32% по сравнению с контролем и снижение на одну градацию до очень низкой (рис. 7) (Методические указания..., 2003). Это связано с тем, что минеральные удобрения резко увеличивают концентрацию ионов в почвенном растворе, что приводит к вытеснению и вымыванию катионов ППК в нижележащие почвенные горизонты. В результате при применении минеральных удобрений в верхней части почвенного профиля понижается концентрация обменных катионов кальция и магния (Murawska, Szychaj-Fabisiak, 2002).

Таким образом, наблюдалась линейная зависимость между снижением суммы поглощенных оснований в ППК и ростом кислотности: коэффициент корреляции между S и pH_{KCl} составил 0,91 в 2014-2016, 2018 гг. (рис. 8).

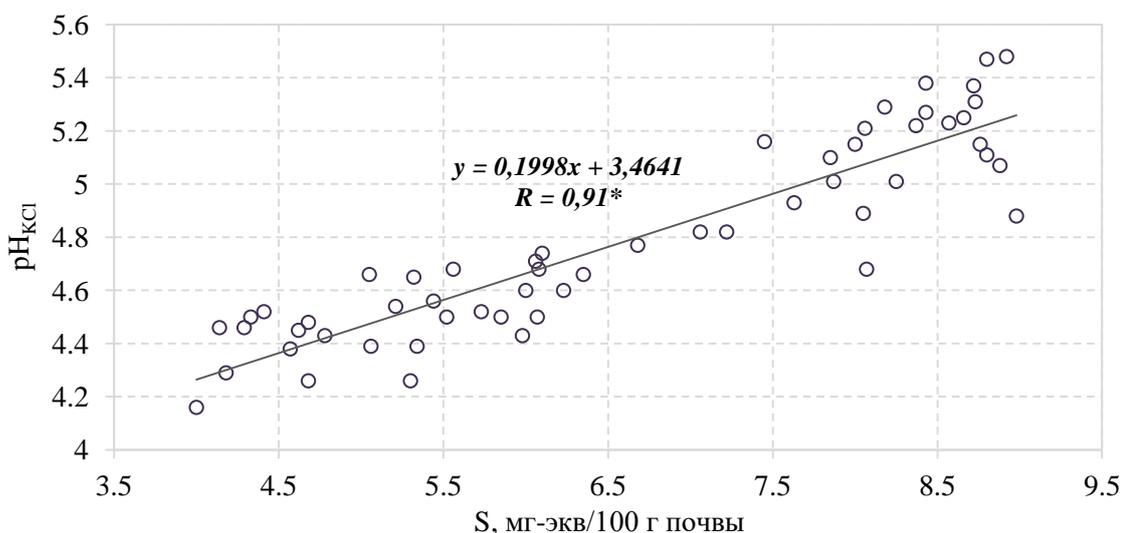


Рисунок 8. Зависимость между pH солевой вытяжки и суммой поглощенных оснований в почве (* - достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$)

Степень насыщенности почвы основаниями (V) показывает, какая часть емкости катионного обмена (ЕКО) приходится на поглощенные основания, и характеризует устойчивость почвы к различным видам техногенной и антропогенной нагрузки (Кидин, 2011; Минеев, 2017).

В момент закладки опыта доля катионов в ППК составляла 62% (табл. 1 в разделе 2.1), что характеризует средний уровень насыщенности (Методические указания..., 2003). Во время проведения исследования S и V были максимальными в вариантах с последствием известкования в дозе по 2,5 г.к. и сочетанием последствия двойного суперфосфата и известкования в дозах по 1,5 и 2,5 г.к. (рис. 7, 9). Содержание обменных оснований в этих вариантах составляло 7,64-8,82 мг-экв/100 г почвы, что совпадало с уровнем до закладки опыта (низкое содержание); степень насыщенности основаниями изменялась в пределах 59,36-73,01% (средняя степень) (Методические указания..., 2003). Согласно литературным данным, известкование и фосфоритование усиливают процессы гумусообразования и гумусонакопления в почве, что приводит к увеличению дополнительных обменных позиций для катионов в ППК (Subehia et al., 2011).

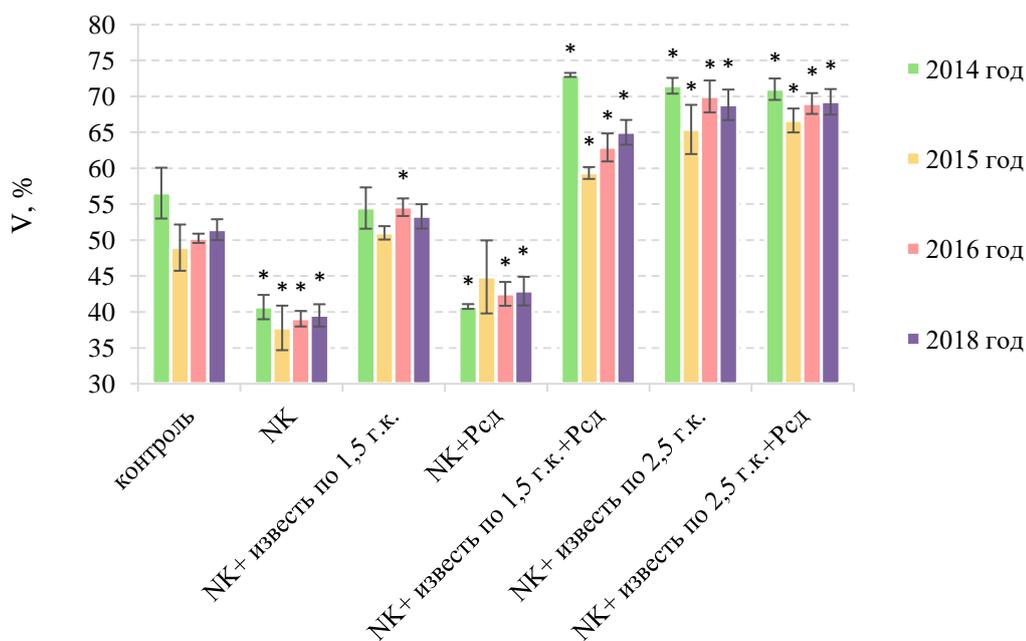


Рисунок 9. Степень насыщенности почвы основаниями (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Таким образом, многолетнее известкование в дозе по 2,5 г.к. и его последствие, а также последствие двойного суперфосфата и известкования в дозах по 1,5 и 2,5 г.к. являлись ключевыми факторами для улучшения кислотного режима почвы опытного участка при систематическом длительном применении азотных и калийных удобрений. Аналогичные изменения кислотно-основной обстановки почв при длительном применении минеральных удобрений и последствии известкования и фосфорного удобрения отмечаются во многих исследованиях в длительных полевых опытах на дерново-подзолистых почвах (Кирпичников и др., 2004; Гомонова, 2010; Карпова, Минеев, 2015; Li et al., 2007, 2010).

3.1.2. Подвижные формы фосфора, обменный калий, гумус

Динамику фосфатного режима почвы под влиянием длительного применения минеральных удобрений и известкования оценивали по содержанию подвижных фосфатов. Фосфорные удобрения в опыте вносили в среднем по 56 кг P_2O_5 ежегодно в течение 25 лет до 1993 г., то есть в период

проводившегося по всей стране фосфоритования полей в 1964-1990 гг. (Кирпичников и др., 2004; Кидин, 2011).

Содержание подвижных форм фосфора в почве в 1966 г. составляло 70,0 мг/кг почвы, что соответствовало среднему уровню обеспеченности дерново-подзолистых почв фосфором (табл. 1 в разделе 2.1) (Методические указания..., 2003). В течение 48-52 лет проведения исследований в опыте уровень подвижных фосфатов в почве контрольного варианта понизился на одну градацию – до низкой обеспеченности - и составил 25,6-34,0 мг/кг почвы в 2014-2016 и 2018 гг. В варианте НК с применением фоновых минеральных удобрений и вариантах с последствием известкования в дозах по 1,5 и 2,5 г.к. без последствия суперфосфата содержание фосфора в почве достоверно не изменилось по сравнению с контролем (рис. 10).

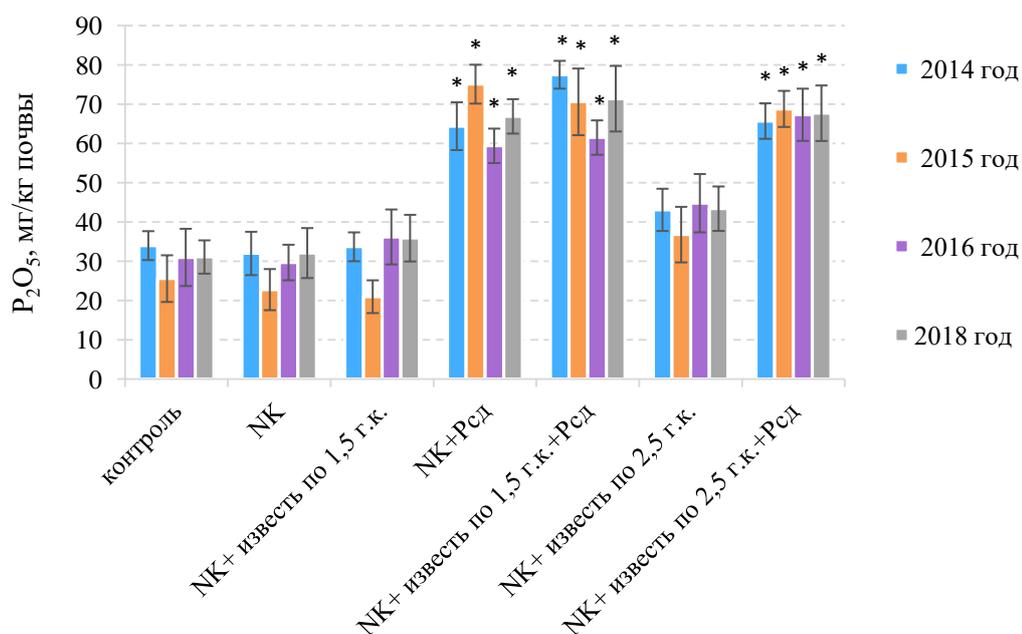


Рисунок 10. Содержание подвижных форм фосфора в почве (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Невысокое содержание подвижных форм фосфора на известкованном фоне без последствия двойного суперфосфата, по-видимому, было связано с усилением связывания фосфатов кальцием под влиянием известкования (Гомонова, 2010; Кидин, 2011), в варианте НК – с уменьшением растворимости соединений фосфора в кислой среде (Marsh et al., 1987).

Увеличение содержания усвояемых форм фосфора напрямую зависело от применения фосфорсодержащего удобрения. Аккумуляция фосфора в вариантах с суперфосфатом происходила за счет его длительного действия. В вариантах с совместным последствием суперфосфата и известкования содержание подвижного фосфора также повышалось. Количество подвижных фосфатов в данных вариантах возрастало на 45-67% с уровня 25,6-34,0 на контроле до значений 61,5-77,5 мг/кг почвы (рис. 10). Полученный результат объясняется тем, что известкование кислых почв повышает доступность растениям фосфатов почвы, хотя фосфорное питание растений можно улучшать только при совместном внесении фосфорных удобрений (Kovacevich, Rastija, 2010; Кидин, 2011). Таким образом, в вариантах с последствием суперфосфата и сочетанием последствия суперфосфата и известкования содержание подвижного фосфора повышалось до контрольного уровня в 1966 г. (70,0 мг/кг).

Согласно группировке почв по содержанию P_2O_5 в дерново-подзолистых почвах, почва вариантов опыта с последствием суперфосфата характеризовалась средним уровнем обеспеченности фосфором как на фоне последствия известкования, так и без применения известки, варианты без последствия суперфосфата характеризовались низким количеством фосфора (Методические указания..., 2003).

Содержание обменного калия в почве в год закладки опыта (1966 г.) характеризовалось средней обеспеченностью и составляло 100,0–115,0 мг/кг почвы (табл. 1 в разделе 2.1) (Методические указания..., 2003). С 1966 г. содержание подвижного калия в контроле уменьшилось вплоть до уровня 77,1 мг/кг почвы в 2015 году, что характеризовало почву как низкообеспеченную калием (Методические указания..., 2003). При длительном применении минеральных удобрений и последствии двойного суперфосфата и известкования содержание обменного калия в почве опытного участка было выше по сравнению с контролем во все годы исследования (рис. 11).

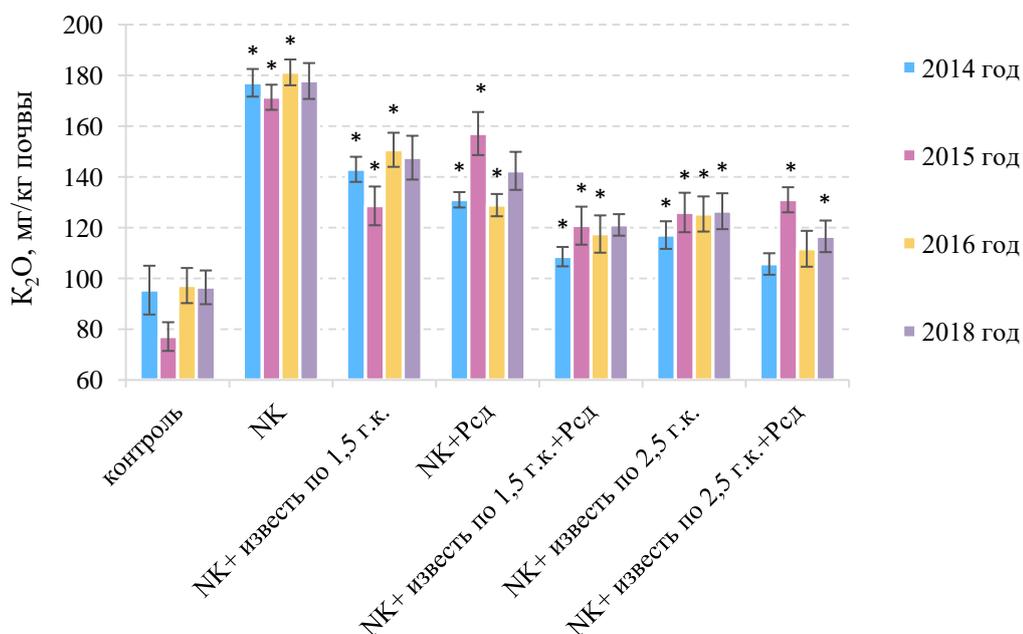


Рисунок 11. Содержание обменного калия в почве (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

В варианте НК с применением физиологически кислых азотно-калийных удобрений прослеживалось наибольшее повышение содержания обменного калия на 43-57% с уровня 77,1-97,2 в контроле до 171,4-181,2 мг/кг почвы (рис. 11). Содержание рассматриваемого элемента достигало уровня высокой обеспеченности растений (Методические указания..., 2003). Систематическое применение минеральных удобрений подкисляет почвенный раствор, что может быть причиной мобилизации и аккумуляции подвижного калия в пахотном и подпахотном горизонтах почвы. Механизм данного явления в дерново-подзолистых почвах объясняется отсутствием условий для необменной фиксации калия в почве (избыточное увлажнение, низкая температура, кислая реакция и др.) (Минеев, 2017).

В вариантах с последствием известкования и двойного суперфосфата наблюдалась тенденция понижения содержания калия относительно варианта НК (рис. 11). Запасы усвояемых форм рассматриваемого элемента в данных вариантах соответствовали уровню повышенной обеспеченности растений калием (Методические указания..., 2003). Известно, что по мере нейтрализации кислой реакции среды при известковании повышается

содержание кальция – антагониста калия – и усиливается фиксация калия в необменной форме в почве (Кидин, 2011; Ghosal et al., 2016).

Обеспеченность почвы азотом определяется содержанием гумуса (Державин, 2007). В момент закладки почва опыта характеризовалась слабой степенью обеспеченности гумусом (1,67%) (табл. 1 в разделе 2.1). В целом в годы исследования (2014-2016, 2018 гг.) гумусированность почвы опыта понизилась по сравнению с уровнем в 1966 г. По вариантам опыта содержание гумуса изменялось статистически недостоверно и составляло 0,88–1,59%, что характеризует почву как очень низко- и низкогумусированную (рис. 12).

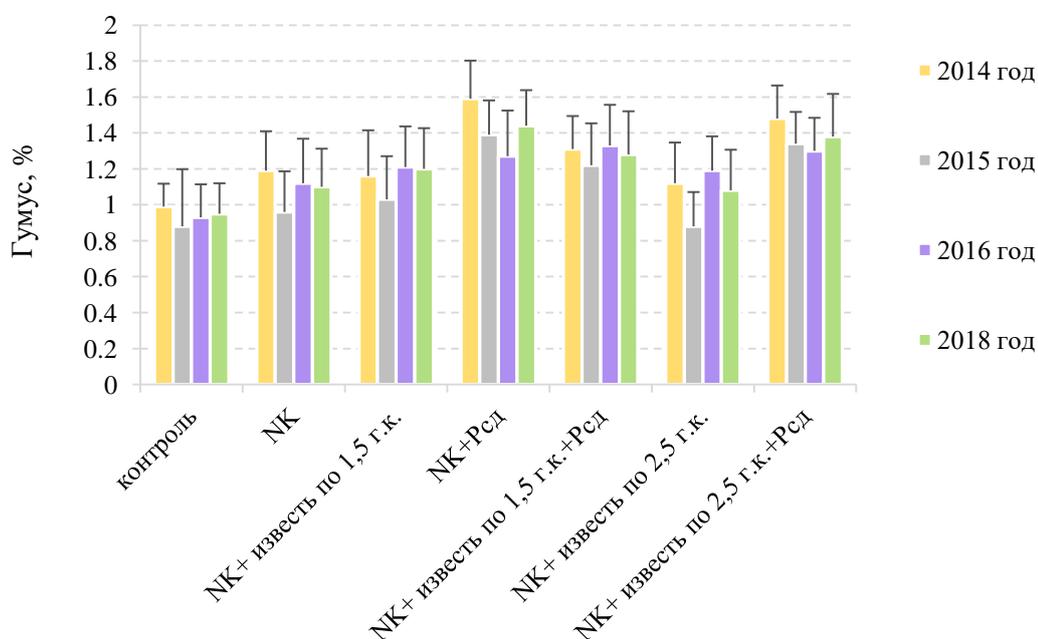


Рисунок 12. Содержание гумуса в почве ($p < 0,05$)

В вариантах с последствием суперфосфата содержание гумуса в почве было наиболее высоким по сравнению с контролем. В варианте НК+Рсд почва соответствовала слабогумусированной в 2014 г. (Методические указания..., 2003). Была обнаружена прямая зависимость между содержанием подвижных форм фосфора и гумуса в почве в 2014-2016 и 2018 гг. ($R = 0,60$) (рис. 13).

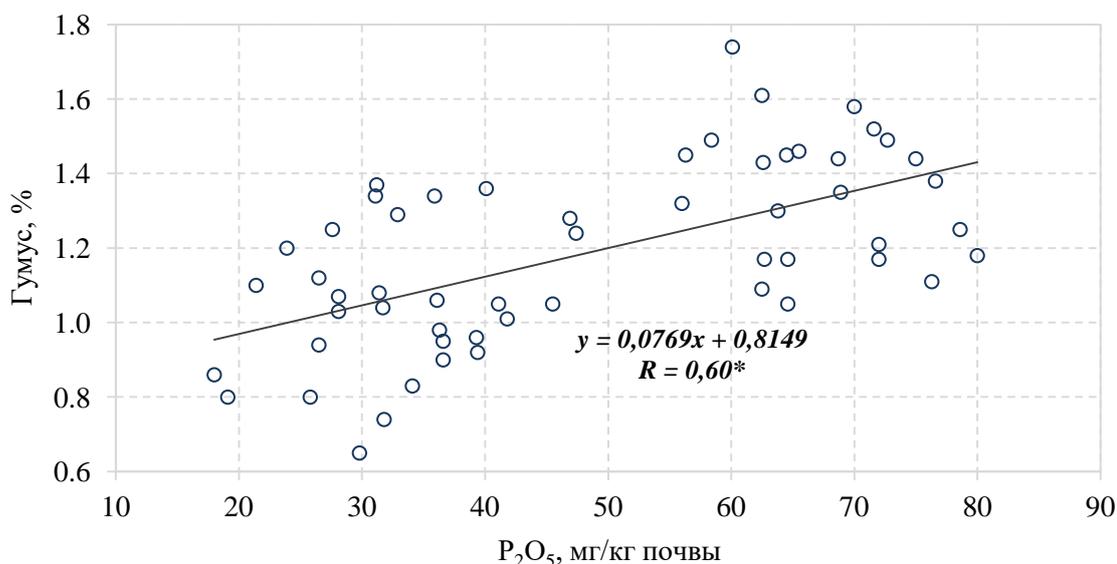


Рисунок 13. Зависимость между содержанием гумуса и содержанием подвижных форм фосфора в почве (* - достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$)

Таким образом, последствие суперфосфата и совместное последствие суперфосфата и известкования в дозах по 1,5 и 2,5 г.к. на фоне систематического внесения азотно-калийных удобрений повышали по сравнению с контролем содержание подвижных фосфатов, последствие известкования и сочетание последствия известкования и суперфосфата – обменного калия, последствие суперфосфата – гумуса.

3.2. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на содержание меди и цинка в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве

Содержание соединений микроэлементов в почве и степень их доступности растениям подвержены постоянным изменениям под влиянием множества факторов среды (Ягодин и др., 1989; Roy et al., 2006; Карпова, Минеев, 2015). ТМ могут поступать в агроценозы в составе используемых средств химизации (Franklin et al., 2005; Державин, 2007; Ajayi et al., 2012; Shahid et al., 2015; Mazur, Mazur, 2016). Другая сторона действия удобрений - активизация внутрипочвенного выветривания в зонах распространения обогащенных микроэлементами почвообразующих пород, в результате которого происходит усиление мобилизации металлов и почвенной

дифференциации (Карпова, 2005; Карпова, Минеев, 2015). Фосфорные и известковые удобрения создают в почве условия для химического связывания микроэлементов (Иванов и др., 2010; Копцик, 2014). Косвенное влияние применения агрохимических средств на подвижность и почвенный фонд микроэлементов в целом проявляется через изменение физико-химических свойств почвы (реакции среды, содержания гумуса, соотношения ионов и т.д.) (Tu et al., 2001; Li et al., 2007; Steiner et al., 2007; Карпова, Минеев, 2015; Ермохин и др., 2016).

В данной главе описывается динамика валовых и подвижных форм, фракционное распределение, изменение миграционной способности меди и цинка в почве при длительном применении аммиачной селитры, калия хлористого и последствии двойного суперфосфата и известкования, а также при происходящих изменениях агрохимических свойств почвы.

3.2.1. Валовое содержание меди и цинка

Валовое содержание химических элементов занимает ведущее положение в системе параметров оценки химического состояния почв. Определение общего запаса элементов в почве необходимо как для сравнения с фоновыми уровнями содержания и ПДК, так и для установления доли форм соединений от общего количества (Ладонин, 2016).

Информация в литературе о влиянии удобрений и известкования на валовое содержание микроэлементов в дерново-подзолистых почвах является противоречивой. По данным ряда исследований, длительное внесение удобрений не оказывает существенного влияния на валовое содержание микроэлементов в почве (Овчаренко, 1997; Jones et al., 2002; Franklin et al., 2005; Li et al., 2007); другие авторы считают, что увеличение общего содержания микроэлементов без их значимого накопления в почве происходит при применении всех комбинаций минеральных удобрений (Ajayi et al., 2012; Czarnecki, Doring, 2015); по мнению третьих, валовое

содержание микроэлементов уменьшается при внесении минеральных удобрений (Li et al., 2010).

Валовое содержание меди в почве находилось в интервале 13,5-22,5 мг/кг (рис. 14), что превышало фоновое содержание по Московской области (15 мг/кг) в 1,5 раза (Волгин, 2009).

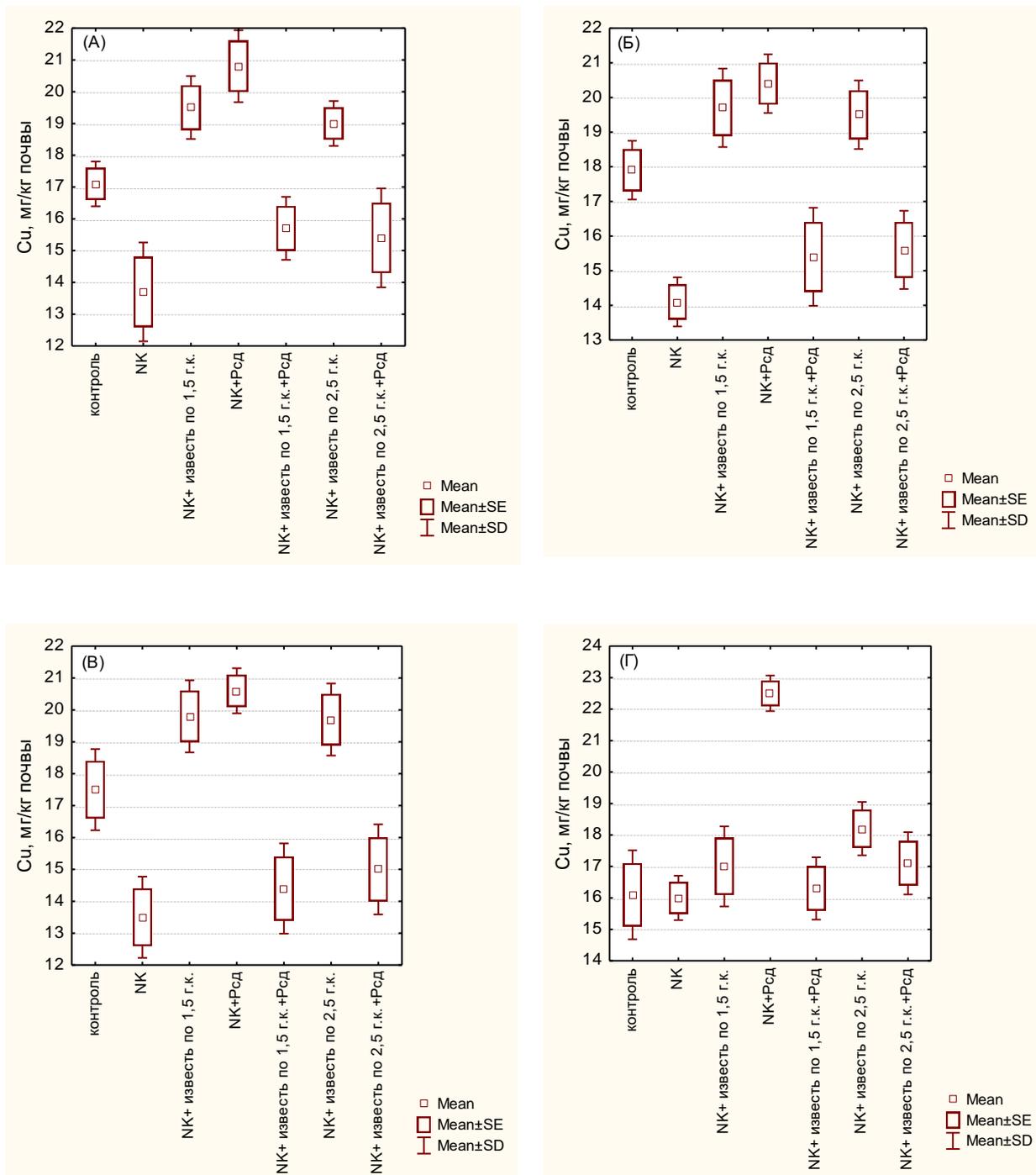


Рисунок 14. Валовое содержание меди в почве ($p < 0,05$): (А) – 2014 г.; (Б) – 2015 г.; (В) – 2016 г.; (Г) – 2018 г.

Валовое содержание меди в поверхностном 15-сантиметровом слое дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы опыта изменялось разнонаправленно в зависимости от форм применявшихся минеральных удобрений и в меньшей степени от последствия известкования (рис. 14).

Длительное применение и последствие суперфосфата в варианте НК+Рсд на фоне азотно-калийных удобрений сопровождалось поступлением в агроценоз дополнительных количеств меди и цинка. Согласно общепринятым представлениям в литературе, среди минеральных удобрений двойной суперфосфат содержит наибольшее количество примесей микроэлементов (ТМ) (Овчаренко, 1997; Lukowski, Wiater, 2009; Якименко, Конарбаева, 2017). В рассматриваемом варианте содержание валовой меди увеличивалось на 14-40% по сравнению с контролем и достигало наибольшего уровня - 20,4-22,5 мг/кг почвы в 2014-2016, 2018 гг. (рис. 14).

В 2014-2016 гг. достоверное уменьшение валового содержания меди отмечалось в варианте НК с применением физиологически кислых азотно-калийных удобрений до значений 13,5-14,1 по сравнению с уровнем на контроле, составлявшем 17,1-17,9 мг/кг почвы (рис. 14А, Б, В). В данном варианте валовое содержание меди в почве соответствовало пониженному уровню в 2014-2016 гг. (Методические указания..., 1976).

В вариантах с последствием известкования в дозах по 1,5 и 2,5 г.к. без последствия суперфосфата прослеживалась тенденция незначимого повышения содержания валовой меди в 2014-2016 гг. В аналогичных вариантах с совместным последствием суперфосфата (НК+известь по 1,5+Рсд и НК+известь по 2,5 г.к.+Рсд) отмечалось понижение валового содержания относительно контроля (рис. 14А, Б, В). В вариантах с совместным/отдельным последствием суперфосфата и известкования валовое содержание меди в почве соответствовало среднему уровню в 2014-2016 гг. (Методические указания..., 1976).

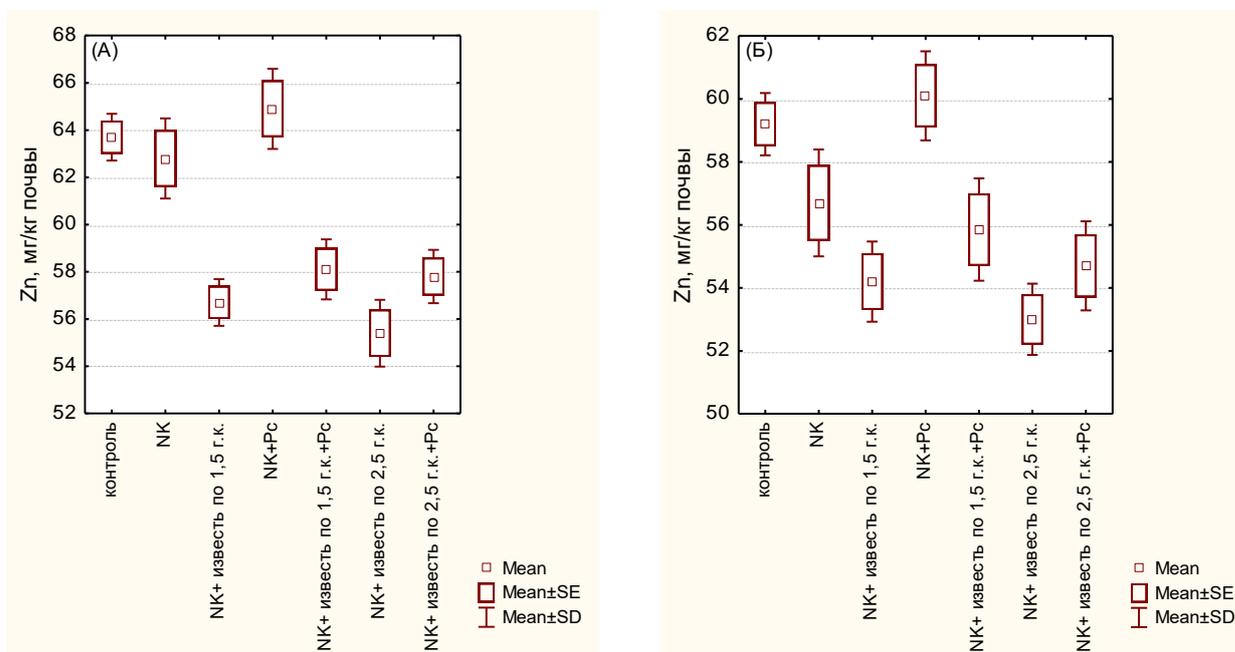
В 2018 г. валовое содержание меди находилось на уровне контроля. Достоверное повышение содержания элемента наблюдалось в варианте

NK+Pсд с последствием двойного суперфосфата, как было отмечено выше (рис. 14Г). Валовое содержание меди во всех вариантах соответствовало среднему уровню в 2018 г. (Методические указания..., 1976).

Несмотря на довольно высокую вариабельность валового содержания меди в почве под влиянием применявшихся удобрений, в исследовании не были обнаружены достоверные взаимосвязи элемента с изучаемыми физико-химическими показателями почвы (табл. 12, 13 прил.).

Валовое содержание цинка в почве составило 51,0-65,9 мг/кг почвы в 2014-2016, 2018 гг. (рис. 15), что в 1,5-1,9 раза превышало фоновый уровень по Московской области (35 мг/кг) и соответствовало повышенному уровню (Волгин, 2009; Методические указания..., 1976).

Достоверные изменения общего запаса цинка в почве в 2014-2016 гг. были обусловлены последствием известкования. Во всех вариантах с известкованием с/без суперфосфата валовое содержание элемента достоверно уменьшалось (в большей степени в вариантах с известкованным фоном без суперфосфата) (рис. 15).



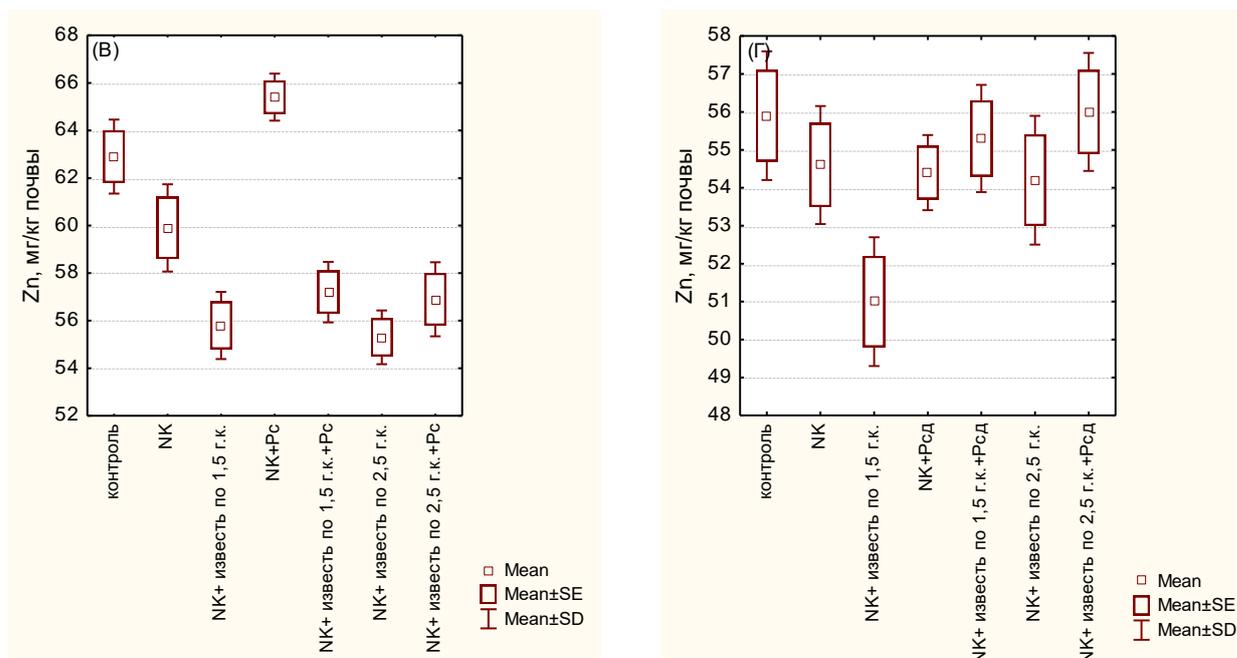


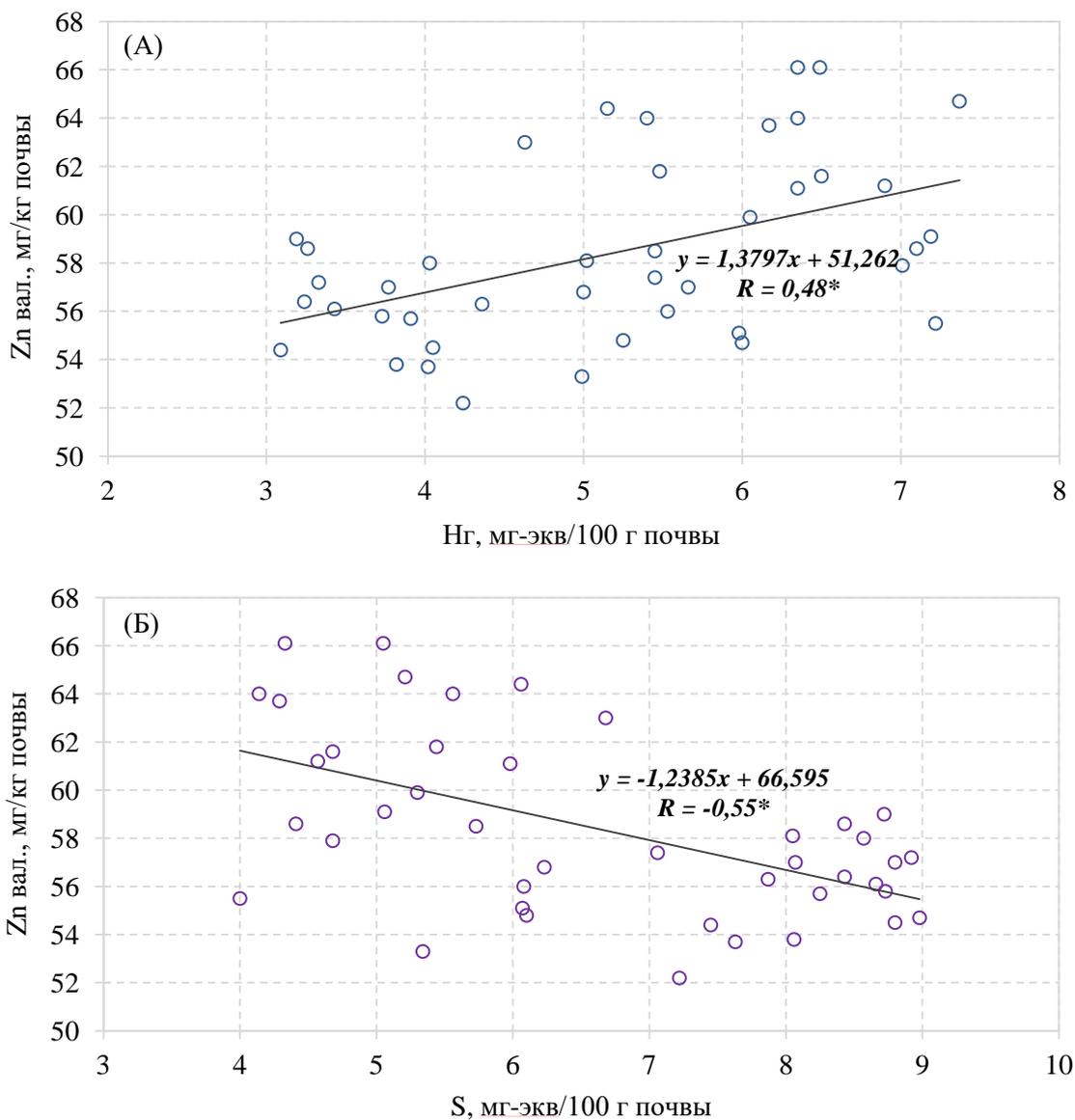
Рисунок 15. Валовое содержание цинка в почве ($p < 0,05$): (А) – 2014 г.; (Б) – 2015 г.; (В) – 2016 г.; (Г) – 2018 г.

Снижение общего запаса цинка в почве в вариантах с совместным последствием известкования и двойного суперфосфата, очевидно, происходило вследствие выноса данного биофильного микроэлемента возрастающим урожаем озимой пшеницы и ячменя. Были обнаружены корреляционные зависимости между содержанием валового цинка в почве и зерне озимой пшеницы ($R= 0,78$) и ячменя ($R= 0,65$) (табл. 14, 15 прил.).

В варианте НК+Рсд с последствием суперфосфата валовое содержание цинка возрастало статистически незначимо в 2014-2016 гг., вероятно, за счет дополнительного количества элемента, поступающего в почву в составе двойного суперфосфата (Якименко, Конарбаева, 2017) (рис. 15А, Б, В). Напротив, длительное систематическое внесение аммиачной селитры и калия хлористого в варианте НК сопровождалось статистически недостоверным уменьшением общего запаса элемента по сравнению с контролем. Похожие закономерности были обнаружены в динамике валовой меди в почве, как было описано ранее.

Очевидно, что колебания валового содержания цинка в почве опытного участка, проявившиеся особенно заметно в 2014-2016 гг., происходили за

счет изменения кислотных условий почвы в результате длительного применения минеральных удобрений и известкования. Статистически достоверные корреляции между содержанием валового цинка и гидролитической кислотностью почвы опыта, а также отрицательные зависимости с суммой поглощенных оснований и степенью насыщенности почвы основаниями были обнаружены в 2014-2016 гг. Коэффициенты корреляции составили 0,48, -0,55 и -0,51 соответственно (рис. 16).



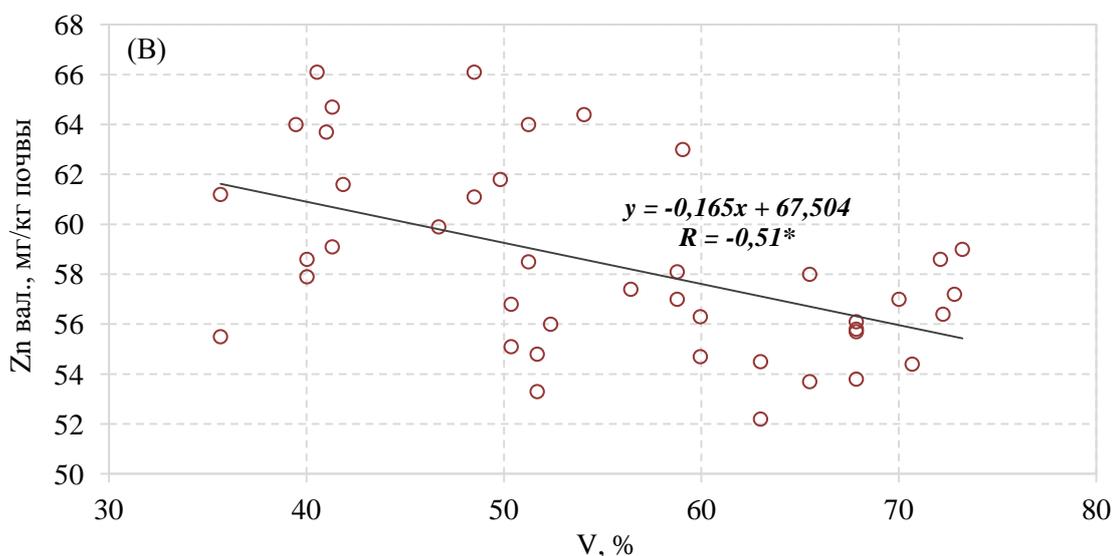


Рисунок 16. Зависимость между валовым содержанием цинка в почве и гидролитической кислотностью (А), суммой поглощенных оснований (Б), степенью насыщенности почвы основаниями (В) в 2014-2016 гг. (* - достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$)

В 2018 г. валовое содержание цинка в почве при совместном последствии двойного суперфосфата и известкования достоверно не изменялось по сравнению с контролем. Статистически значимое уменьшение содержания цинка произошло в варианте НК с внесением азотно-калийных удобрений до значения 51 мг/кг почвы относительно контроля - 55,9 мг/кг почвы. В 2018 г. валовое содержание цинка понизилось по всем вариантам опыта по сравнению с предыдущими годами исследования (рис. 15).

3.2.2. Содержание соединений меди и цинка, извлекаемых 1 М НСl

Соединения элементов, извлекаемые из почвы раствором 1М НСl, многие авторы определяют как кислоторастворимые. По Минкиной и др. (2008), исследуемый экстрагент выделяет обменные и специфически сорбированные ионы металлов. Катионы металлов, извлекаемые из почвы раствором 1М НСl, способны участвовать в биологическом круговороте и потенциально доступны растениям (Ринькис, 1972; Якименко, Конарбаева, 2017).

Содержание кислоторастворимых соединений меди в почве опыта изменялось в пределах от 5,7 до 8,0 (рис. 17), цинка – от 14,0 до 21,2 мг/кг

почвы (рис. 18), что соответствовало высокой обеспеченности за весь период проведения исследований (Методические указания..., 1976, 2003).

В варианте с фоновым применением аммиачной селитры и калия хлористого (НК) в 2014, 2015 и 2016 гг. количество кислоторастворимых соединений меди уменьшилось на 10-13%, в 2018 г. - увеличилось на 20% по сравнению с контролем (рис. 17). Можно предположить, что из-за повышенного содержания калия в данном варианте медь не могла закрепиться в занятых ионами калия специфических позициях в ППК в 2014-2016 гг. (Якименко, Конарбаева, 2017).

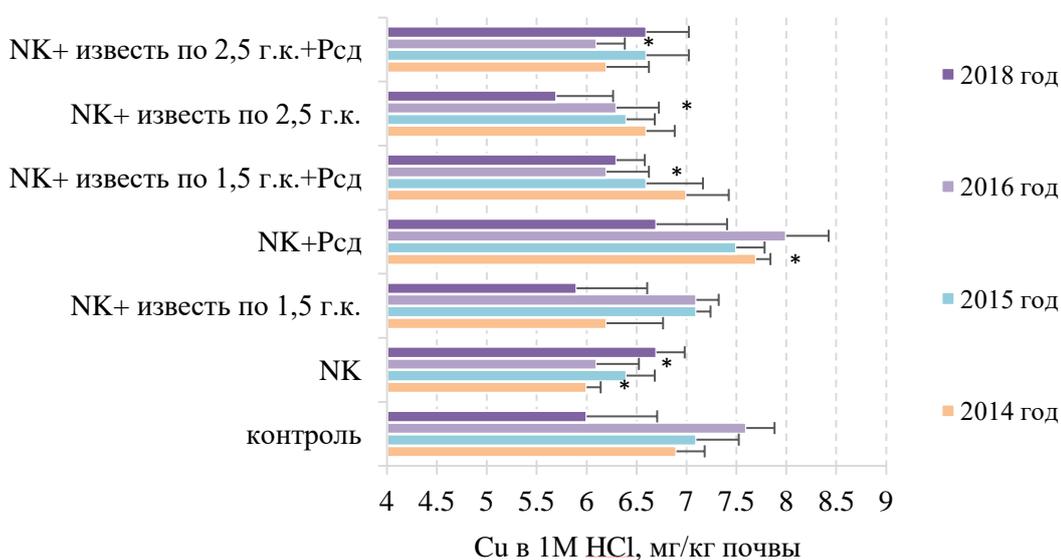


Рисунок 17. Содержание соединений меди в почве, извлекаемых 1М HCl (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Напротив, содержание цинка, извлекаемого 1М HCl, незначимо повышалось в варианте НК с длительным внесением аммиачной селитры и калия хлористого по сравнению с контролем в 2014-2016 гг. Достоверное возрастание содержания изучаемых соединений цинка произошло в 2018 г. (рис. 18).

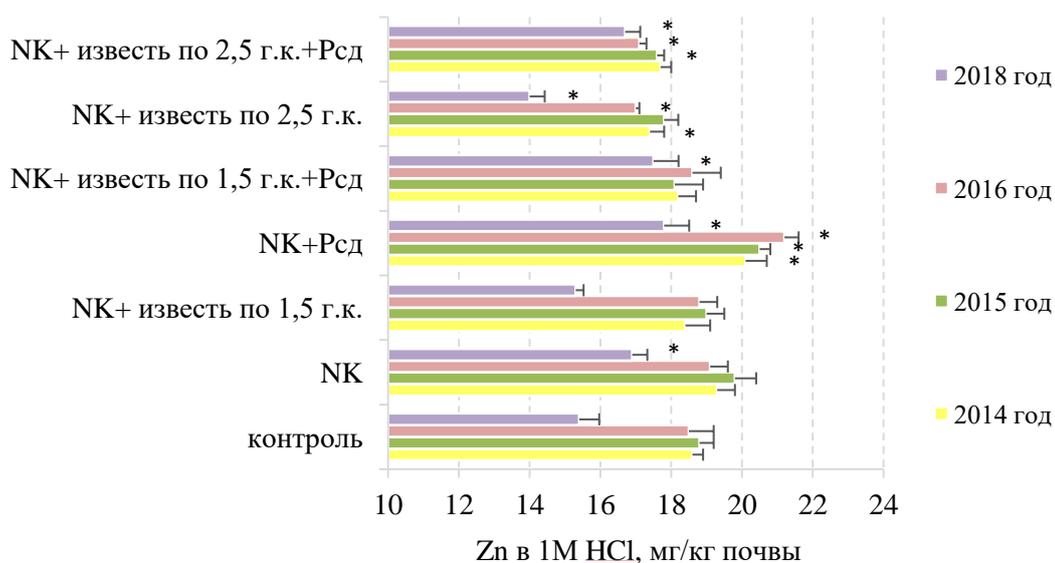


Рисунок 18. Содержание соединений цинка в почве, извлекаемых 1М HCl (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

При поступлении меди и цинка в составе двойного суперфосфата в варианте NK+Рсд содержание кислоторастворимых форм металлов в почве возрастало. Повышение содержания меди относительно контроля было статистически значимым в 2014 г. и составило 11%, цинка - 6-13% в 2014-2016, 2018 гг. (рис. 17, 18).

Последствие известкования с/без последствия суперфосфата достоверно уменьшало содержание кислоторастворимой формы меди в 2016 г. и недостоверно по сравнению с контролем - в 2014, 2015 гг. (рис. 17).

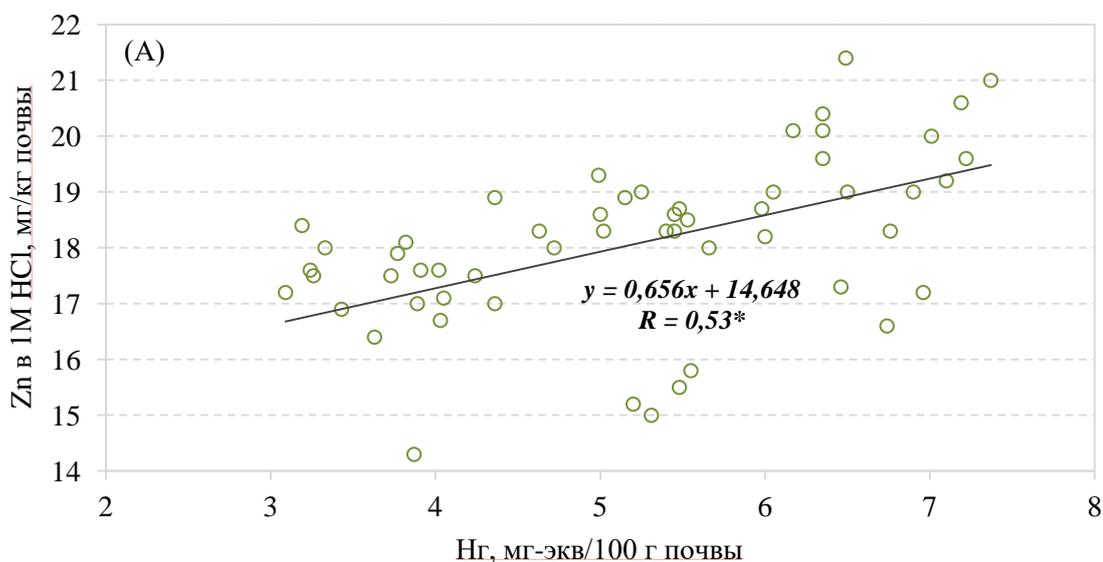
Статистически значимое уменьшение содержания кислоторастворимого цинка на 5-10% по сравнению с контролем происходило при последствии известкования в дозе по 2,5 г.к. с/без последствия двойного суперфосфата (варианты NK+ известь по 2,5 г.к. и NK+известь по 2,5 г.к.+Рсд) в 2014-2016 гг. (рис. 18).

В 2018 г. в вариантах с известкованным фоном без последствия суперфосфата происходило снижение содержания меди и цинка, с последствием суперфосфата – повышение (рис. 17, 18). Изменения содержания цинка в рассматриваемых вариантах были достоверные.

Пониженное содержание микроэлементов, особенно цинка, относительно контроля в вариантах с последствием суперфосфата и

известкования в дозе по 2,5 г.к. в 2014-2016 гг. и известкованных вариантах без последствия суперфосфата в 2018 г. могло быть связано с увеличением выноса элементов культурами вследствие возросшей продуктивности растений в результате оптимизации их питания при известковании (Карпова, Минеев, 2015). Об этом свидетельствуют корреляционные зависимости между содержанием кислоторастворимой формы цинка в почве и культурах опыта ($R = 0,45-0,84$) (табл. 14, 15, 16 прил.). Кроме того, уменьшение содержания соединений меди и цинка в почве, извлекаемых 1М НСl, вероятно, происходило вследствие их инактивации в результате образования малорастворимых карбонатов металлов (Цыганок, 1994; Rutkowska et al., 2014).

Анализ динамики кислоторастворимых форм исследуемых элементов в почве опыта позволяет сделать вывод, что кислотные условия почвы оказывали заметное влияние на содержание цинка. Были обнаружены статистически значимые корреляции между содержанием кислоторастворимых соединений элемента и показателями кислотного режима почвы в 2014-2016 и 2018 гг. (рис. 19).



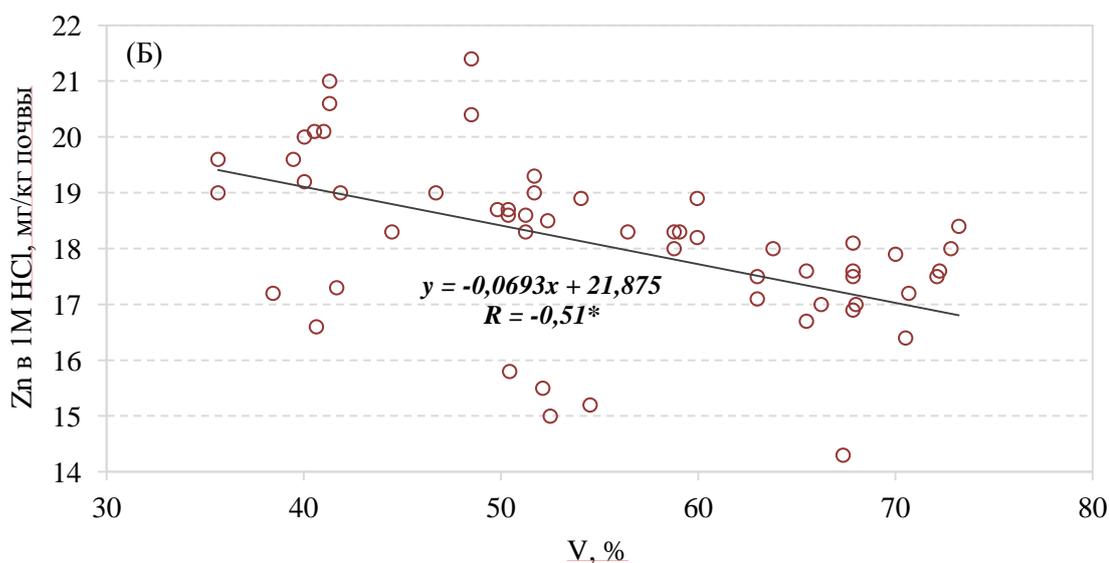


Рисунок 19. Зависимость между содержанием соединений цинка в почве, извлекаемых 1М НСl, и гидролитической кислотностью (А), степенью насыщенности почвы основаниями (Б) в 2014-2016, 2018 гг. (* - достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$)

Отмечалась достоверная взаимосвязь между содержанием соединений меди и цинка в почве, извлекаемых 1М НСl ($R = 0,59$) (табл. 18 прил.). Следовательно, мобильность кислоторастворимых соединений рассматриваемых элементов в почве была взаимообусловлена.

Анализ полученных результатов позволяет предположить, что колебания уровня кислоторастворимого цинка в почве происходили вследствие его поглощения культурами опыта, другими словами, содержание кислоторастворимой формы отражало питание растений изучаемым элементом.

Следует указать, что в 2018 г. наблюдалось понижение количества кислоторастворимых соединений цинка в почве, такая же тенденция была отмечена для динамики валового цинка (см. подраздел 3.2.1). Таким образом, доля ионов цинка, способных мигрировать и участвовать в формировании потока элементов в системе почва-растение, сократилась в 2018 г. (Якименко, Конарбаева, 2017).

3.2.3. Содержание соединений меди и цинка, извлекаемых ААБ

Соединения элементов, извлекаемые из почвы ацетатно-аммонийным буферным раствором с рН 4,8 (ААБ), считаются самой подвижной формой, по содержанию которых можно судить о доступности элементов для усвоения растениями. Данную форму металлов разные авторы называют подвижными, обменными, легкоподвижными, специфически сорбированными, мобильными, легкорастворимыми, доступными (Овчаренко, 1997; Калентьева, Панин, 2011). Обменные соединения элементов способны непосредственно участвовать в процессах миграции в сопредельные среды (Якименко, Конарбаева, 2017).

Содержание соединений меди и цинка, извлекаемых ААБ, в пахотном горизонте исследуемой дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы при длительном внесении минеральных удобрений и известковании приведено на рис. 20, 21.

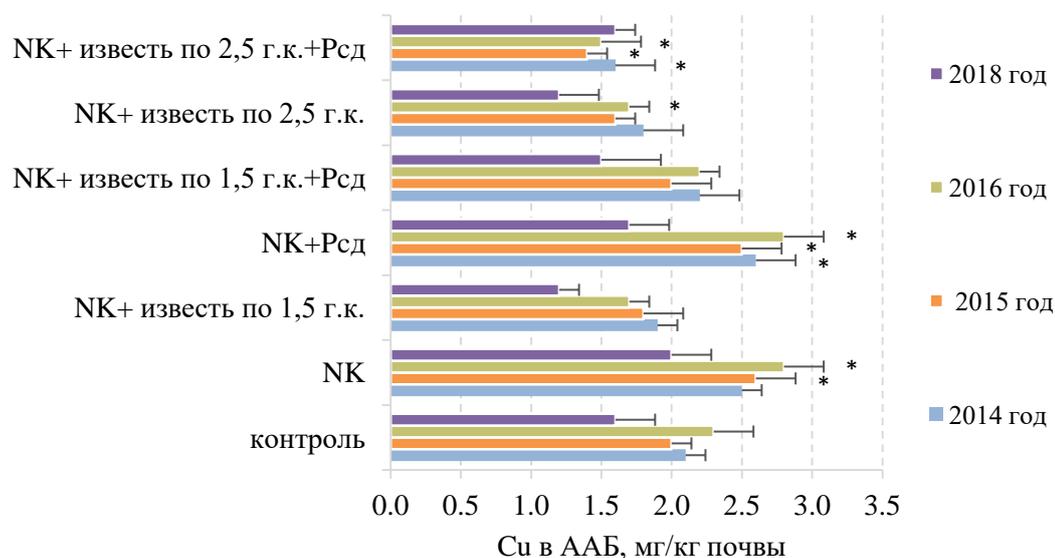


Рисунок 20. Содержание соединений меди в почве, извлекаемых ААБ (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

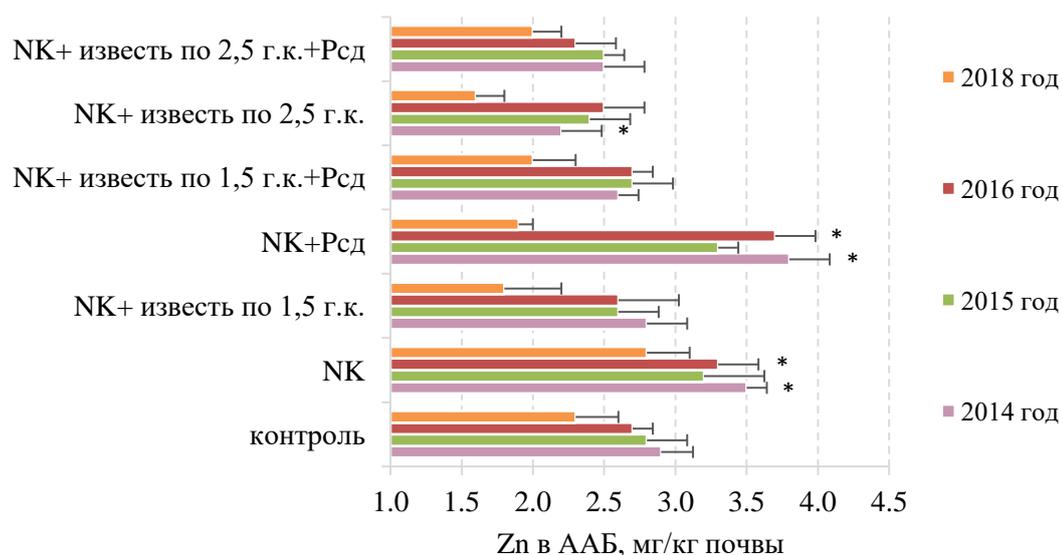


Рисунок 21. Содержание соединений цинка в почве, извлекаемых ААБ (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Обеспеченность почвы опыта подвижными соединениями меди, извлекаемыми ААБ, соответствовала очень высокому уровню во все годы исследования (Методические указания..., 1976, 2003).

Содержание цинка в почве контрольного варианта находилось на пониженном уровне обеспеченности в 2014-2016 и 2018 гг. (Методические указания..., 1976).

Систематическое применение фоновых азотно-калийных удобрений (НК) и суперфосфата (НК+Рсд) достоверно повысило количество обменных (подвижных) форм меди в почве на 7-29% по сравнению с контролем в 2014-2016 гг., цинка - на 12-23% в 2014, 2016 гг. Возрастание содержания меди в данных вариантах в 2018 г., цинка в 2015, 2018 гг. было статистически незначимым (рис. 20, 21). Содержание цинка в вариантах с применением минеральных удобрений НК и НК+ Рсд соответствовало среднему уровню обеспеченности в 2014-2016 гг. и пониженному – в варианте НК в 2018 г. (Методические указания..., 1976).

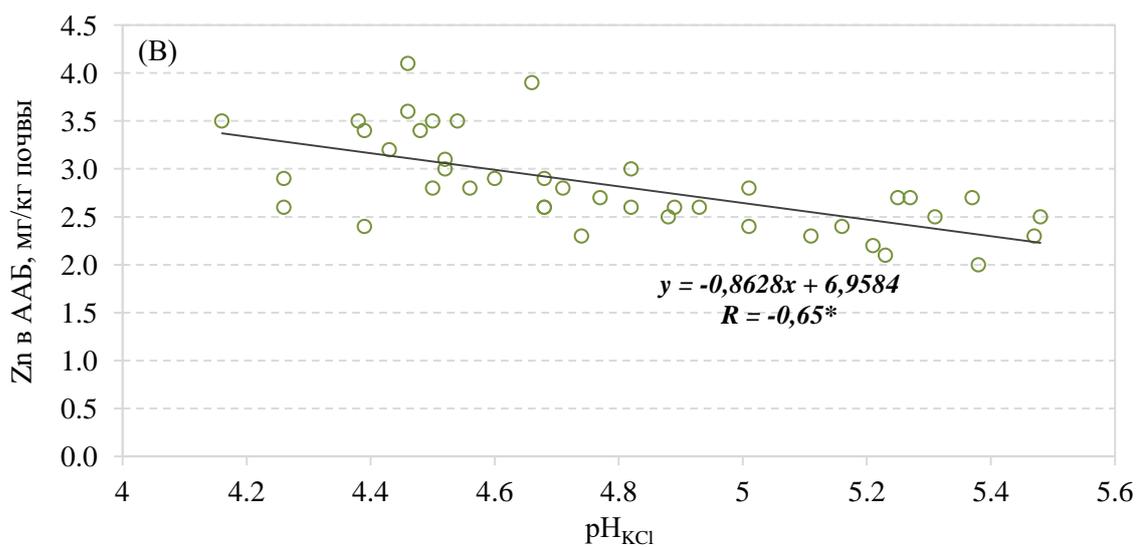
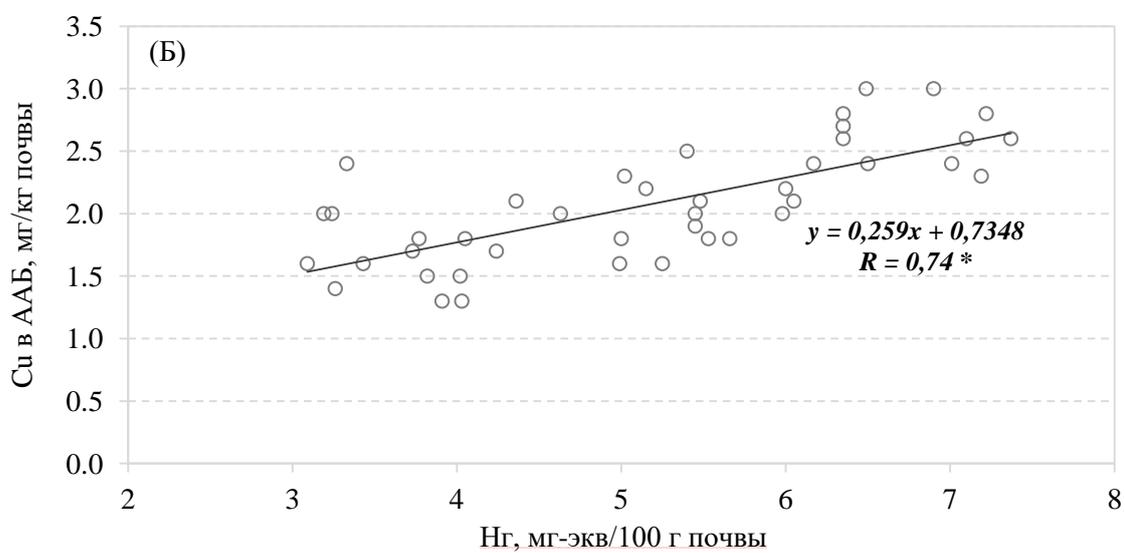
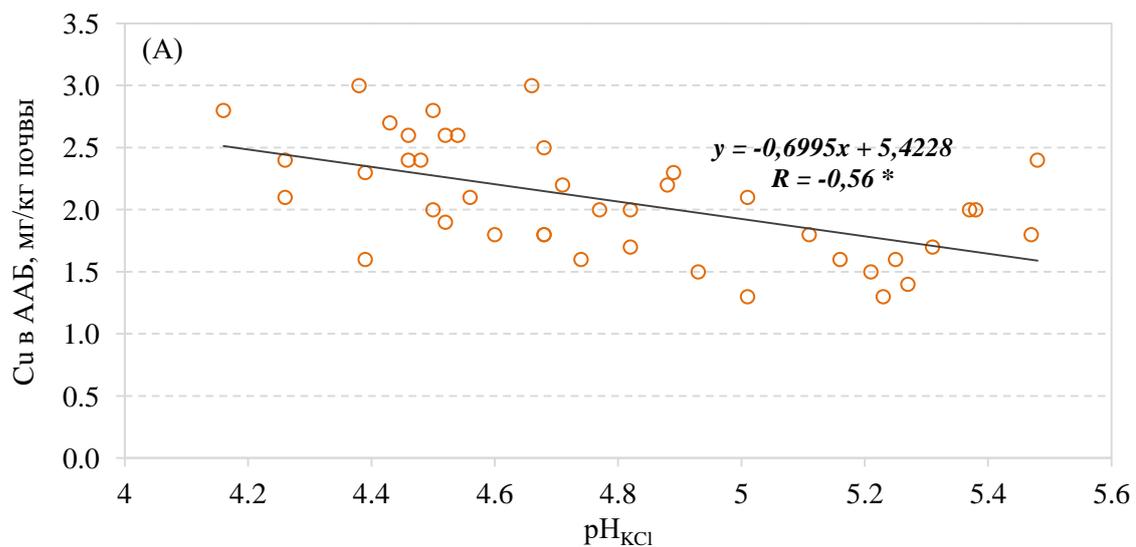
Полученный результат соответствует установленным представлениям о подкислении почвенного раствора при внесении физиологически кислых минеральных удобрений и мобилизации элементов в почве (Schwab et al.,

1990; Cances et al., 2003; Li et al., 2007; Uprety et al., 2009; Cakmak et al., 2010; Singh et al., 2010).

Известкование являлось фактором, понижающим содержание подвижных соединений меди и цинка в почве опыта. Последствие известкования и двойного суперфосфата в варианте NK+ известь по 2,5 г.к. + Рсд приводило к достоверному уменьшению содержания обменной меди на 24-35% по сравнению с контролем в 2014-2016 гг. Содержание обменного цинка в вариантах с известкованием уменьшилось на 14-31%. Статистически значимое понижение содержания обменной меди произошло в варианте NK+ известь по 2,5 г.к. в 2016 г., обменного цинка – в 2014 г. (рис. 20, 21). В вариантах с последствием известкования с/без суперфосфата содержание обменных соединений цинка было пониженным в 2014-2016 гг. и низким в 2018 г. (Методические указания..., 1976, 2003).

Очевидно, снижение содержания наиболее подвижных и доступных соединений меди и цинка в вариантах с последствием известкования связано с увеличением выноса питательных элементов за счет возросшей продуктивности культур опыта, а также иммобилизацией изучаемых металлов карбонатами при известковании (Плеханова, Бамбушева, 2010; Rutkowska et al., 2014).

Коэффициенты корреляции между содержанием обменных форм элементов и pH_{KCl} составили -0,56 для Cu и -0,65 для Zn, гидролитической кислотностью почвы 0,74 для Cu и Zn в 2014-2016 гг. (рис. 22).



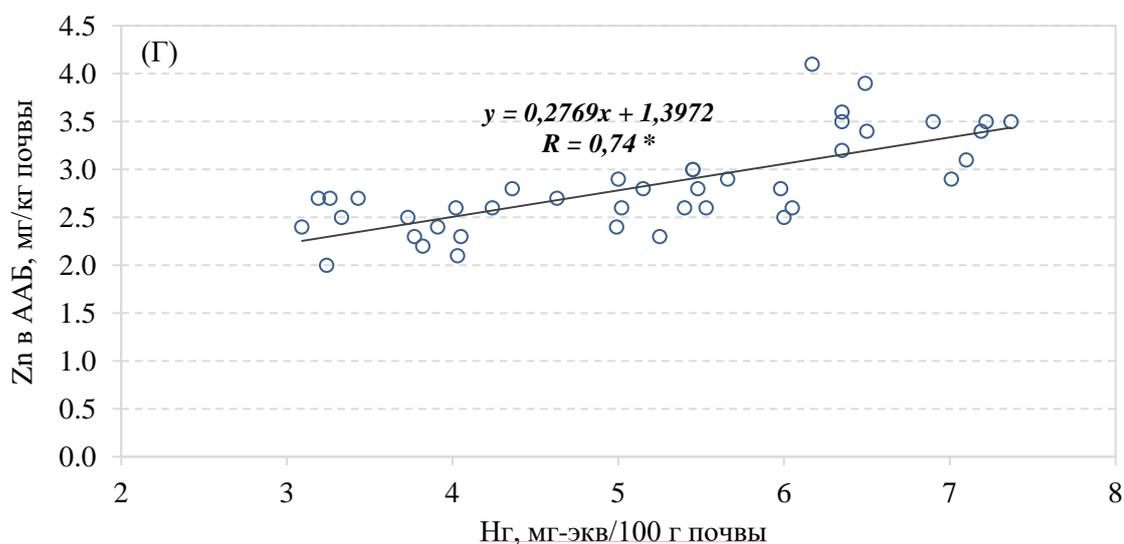


Рисунок 22. Зависимость между показателями кислотности и содержанием меди и цинка в почве, извлекаемых ААБ, в 2014-2016 гг.: (А) – медь и рН солевой вытяжки; (Б) – медь и гидролитическая кислотность; (В) – цинк и рН солевой вытяжки; (Г) – цинк и гидролитическая кислотность (* - достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$)

В динамике обменных соединений меди в 2018 г., цинка – в 2015 и 2018 гг. не произошло достоверных изменений относительно контроля при длительном внесении фоновых удобрений и последствии двойного суперфосфата и известкования (рис. 20, 21).

Между содержанием обменных форм меди и цинка в 2014-2016 и 2018 гг. была установлена достоверная корреляционная зависимость, указывающая на взаимообусловленность миграционной способности исследуемых элементов в почве ($R = 0,83$) (табл. 18 прил.).

Между содержанием обменной и валовой, а также обменной и кислоторастворимой формами цинка установлены положительные достоверные зависимости ($R = 0,68$ и $0,79$ соответственно). Достоверная положительная связь между содержанием валовой и обменной формами меди в почве опыта отсутствовала (табл. 18 прил.). Полученный результат говорит о том, что подвижность меди зависела от влияния различных физико-химических свойств почвы, в частности, кислотных, как было отмечено ранее, и природно-климатических условий (Ермохин и др., 2016).

В целом в 2018 г. содержание обменных соединений меди и цинка в почве опыта уменьшалось по сравнению с аналогичным показателем в

предыдущие годы исследования (2014-2016 гг.) (рис. 20, 21). Для цинка сходная тенденция наблюдалась для кислоторастворимых форм (см. подраздел 3.2.2). Такой результат свидетельствует о постепенном переходе системы соединений металлов в почве в сторону преобладания более стабильных, прочно связанных с почвенными компонентами форм, что характерно для незагрязненных контролируемых территорий (Минкина и др., 2008; Бауэр и др., 2013).

Однако, поскольку медь и цинк в умеренных количествах являются биологически важными микроэлементами, необходимо контролировать их содержание в конкретных типах почв в пределах оптимума для питания растений. В литературе отмечается, что дефицит питания растений медью возникает при содержании её подвижных форм в почве $< 0,2$, цинком – при содержании $< 0,5$ мг/кг почвы (Li et al., 2007; Zhu, Liu, 2015). В исследовании содержание обменных соединений меди и цинка в почве намного превышало дефицит. По шкале обеспеченности почв микроэлементами, извлекаемыми ААБ, в отношении сельскохозяйственных растений (Методические указания..., 1976), озимая пшеница и ячмень были высоко обеспечены медью и цинком.

3.2.4. Содержание соединений меди и цинка, извлекаемых ААБ и ЭДТА

Смешанный экстрагент, состоящий из ААБ и 1%-й этилендиаминтетрауксусной кислоты ЭДТА (ААБ+ЭДТА), предположительно извлекает обменные и органоминеральные комплексные соединения металлов (Носовская и др., 2000; Минкина и др., 2008). Катионы, приуроченные к почвенному органоминеральному комплексу, составляют подвижную фракцию пула микроэлементов почв (Якименко, Конарбаева, 2017).

Проведенные осенью 2014-2016 гг. и весной 2018 г. исследования почвы показали, что применение азотно-калийных удобрений и последствие суперфосфата в варианте НК+Рсд сопровождалось

наибольшим статистически значимым накоплением обменных и комплексных соединений меди в почве опытного участка. Увеличение количества данных форм меди составило 22-36% по сравнению с контролем (рис. 23).

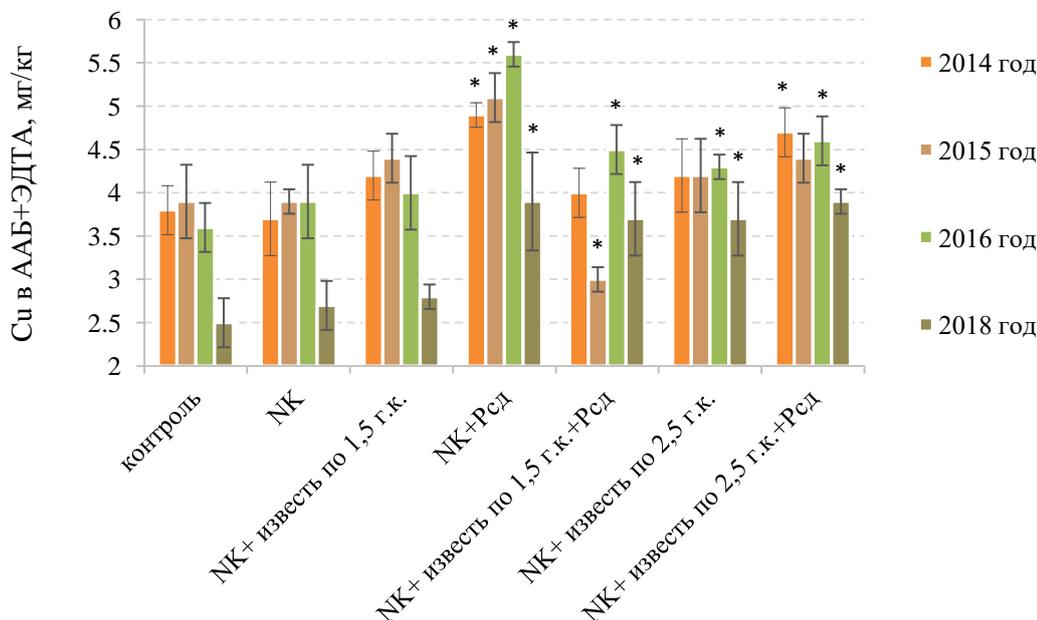


Рисунок 23. Содержание соединений меди в почве, извлекаемых ААБ+ЭДТА (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

В варианте НК и НК+известь по 1,5 г.к. содержание обменных и органоминеральных комплексных соединений меди достоверно не изменялось относительно контроля во все годы исследования (рис. 23).

В целом в почве вариантов с последствием известкования, особенно в дозе по 2,5 г.к., совместно и без последствия двойного суперфосфата содержание меди в составе комплексных соединений повышалось по сравнению с контролем в 2014-2016 и 2018 гг. Достоверное понижение содержания элемента наблюдалось в варианте НК+известь по 1,5 г.к.+Рсд в 2015 г. (рис. 23).

Увеличение количества изучаемых форм меди в вариантах с последствием известкования и суперфосфата соотносится с литературными данными, что внесение фосфорных удобрений и известкование в числе других агротехнических приемов мелиорации способствуют повышению окультуренности почвы. При этом увеличивается содержание ОБ и

происходит рост количества органических комплексов почвы. Во многих исследовательских работах отмечается сильное сродство меди с ОБ (Schwab et al., 1990; Водяницкий, 2008; Плеханова, Бамбушева, 2010; Black, 2010; Ладонин, 2016). В опыте установлены корреляционные зависимости между содержанием органоминеральных комплексов меди, определяемых в вытяжке ААБ+ЭДТА, и подвижного фосфора и гумуса в почве в 2014-2016, 2018 гг. (рис. 24).

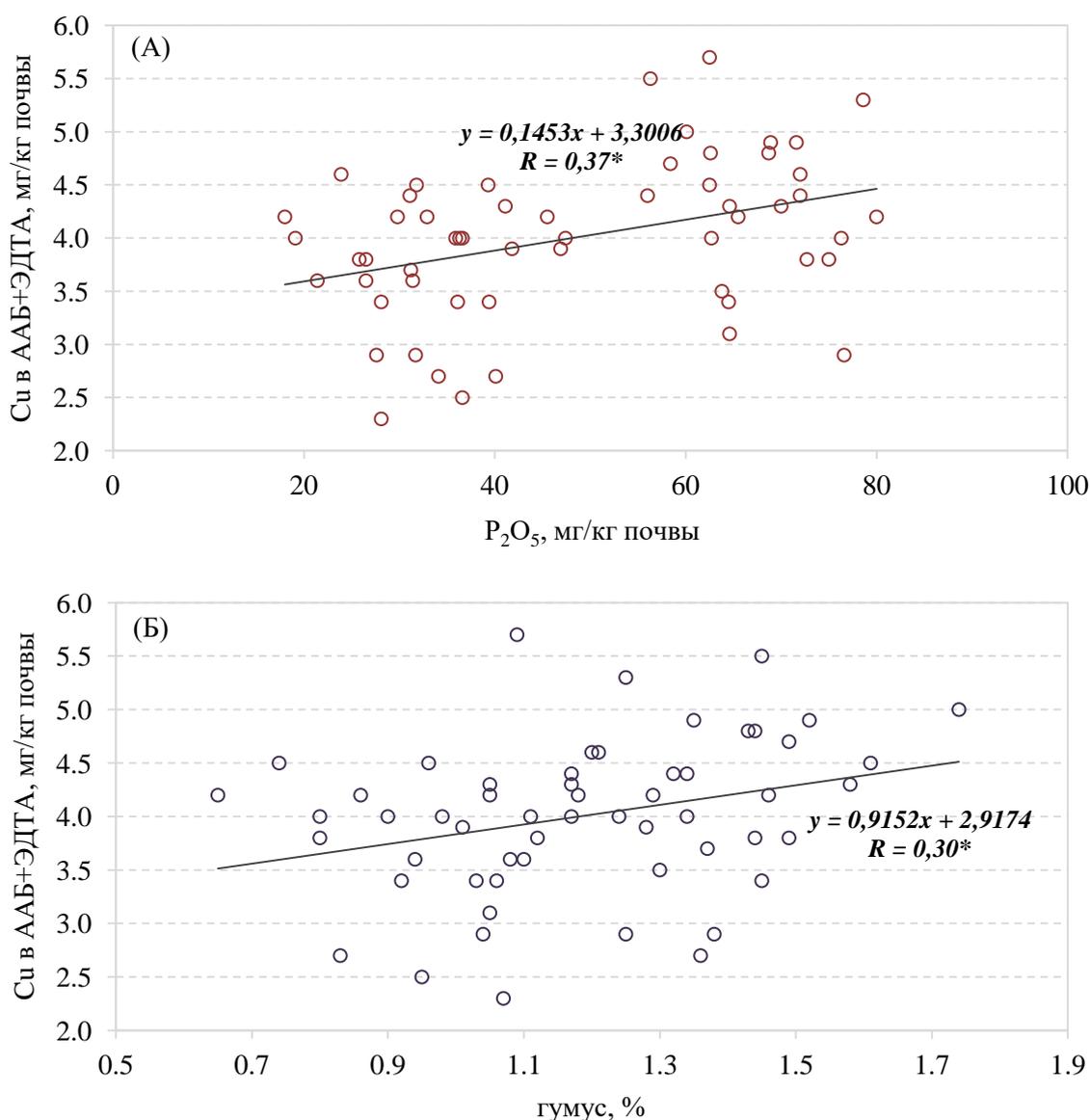


Рисунок 24. Зависимость между содержанием соединений меди, извлекаемых ААБ+ЭДТА, и подвижных форм фосфора (А) и гумуса (Б) в почве в 2014-2016 и 2018 гг. (* - достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$)

Аналогично меди, содержание обменных и органоминеральных комплексных соединений цинка повышалось в почве всех вариантов опыта в

2014-2016 и 2018 гг. Сходная динамика наблюдалась для содержания гумуса в почве, как было отмечено ранее (см. подраздел 3.1.2). Таким образом, длительное применение минеральных удобрений и последствие фосфорного и известкового удобрений приводили к увеличению содержания цинка в составе соединений, извлекаемых вытяжкой ААБ+ЭДТА (рис. 25).

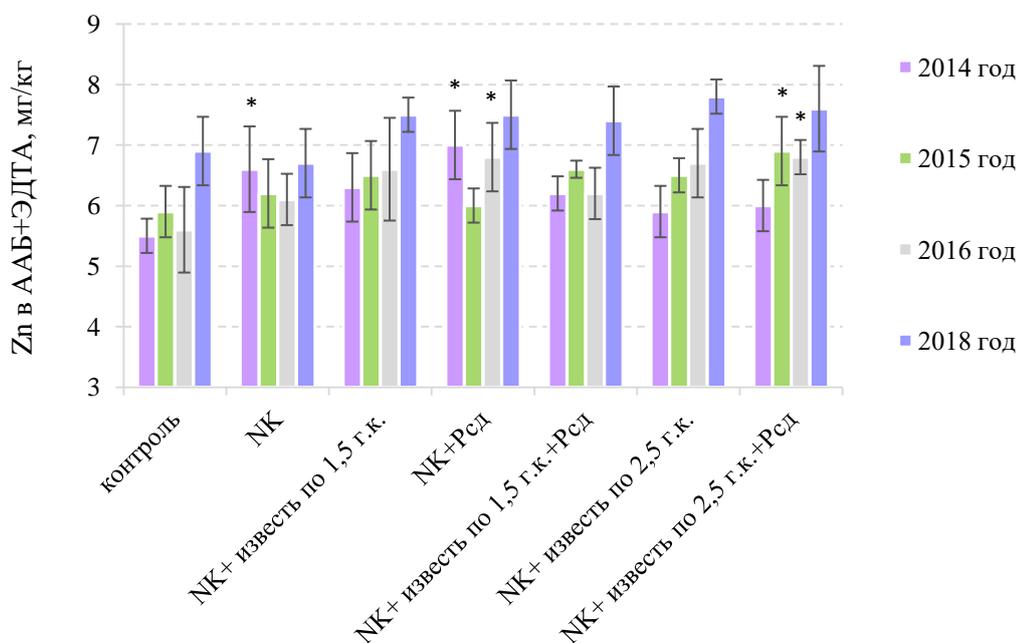


Рисунок 25. Содержание соединений цинка в почве, извлекаемых ААБ+ЭДТА (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

В отличие от меди достоверные корреляции между содержанием органических соединений цинка и подвижных фосфатов и гумуса в почве отсутствовали (табл. 12, 13 прил.). Считается, что в почве цинк в большей степени связывается минеральными компонентами (Водяницкий, 2008; Ладонин, 2016).

В 2018 г. содержание органоминеральных соединений цинка в почве увеличилось по сравнению с предыдущими годами на 2-25% с 5,5 до 7,8 мг/кг почвы. Понижение подвижности цинка в почве в 2018 г. диагностировано по вытяжкам 1М НСl и ААБ, извлекающим кислоторастворимые и обменные формы соответственно (см. подразделы 3.2.2, 3.2.3). Данные соединения, аналогично органическим комплексным соединениям, участвуют в процессах миграции в почве.

Напротив, в 2018 г. содержание органоминеральных соединений меди в почве, так же как обменных соединений, уменьшалось на 12-36% с 5,6 до 2,5 мг/кг почвы по сравнению с 2014-2016 гг. (см. подраздел 3.2.3). Снижение уровня данных соединений меди, приуроченных к подвижной фракции микроэлементов в почве, отображало уменьшение миграционной способности изучаемого металла.

В целом дерново-подзолистая тяжелосуглинистая почва опытного участка характеризовалась достаточно высокой вариабельностью как валового содержания, так и подвижных форм меди и цинка, особенно в 2014-2016 гг. В 2018 г. содержание валовых, кислоторастворимых и обменных соединений меди и валовых, обменных и органоминеральных соединений цинка в почве достоверно не изменялось относительно контроля. Этот результат может указывать на постепенное ослабление последствий суперфосфата и известкования в почве опытного участка в 2018 г. через 25 лет после прекращения внесения фосфорного удобрения и 12 лет - извести.

3.2.5. Фракционный состав соединений меди и цинка

Одним из разновидностей экстракционных методов изучения состояния элементов в почве, применяемых в химии почв и смежных отраслях науки, является определение фракционного (группового) состава соединений микроэлементов, ТМ методом их последовательного экстрагирования. Информация о фракционном распределении соединений металлов позволяет оценить вклад отдельных почвенных компонентов в фиксацию элементов почвой, изучить их подвижность в почве, прогнозировать способность почвы закреплять дополнительное количество металлов в условиях повышающейся антропогенной нагрузки на агроценозы, разделить техногенную и природную составляющие содержания металлов в почвах (Sungur et al., 2014; Ладонин, 2016). Определение форм металлов, выделенных методом последовательного экстрагирования, дает более полную информацию по сравнению с однократными селективными

вытяжками, поскольку экстрагирование ведется вплоть до извлечения самых консервативных фракций, содержащихся в кристаллических решетках минералов почв (Бауэр и др., 2013).

Весной 2018 г. фракционный состав соединений меди и цинка в почве опытного участка был определен методом последовательного фракционирования по McLaren, Crawford в модификации Ладонина (МПФ) (рис. 4 в разделе 2.3) (McLaren, Crawford, 1973; Ладонин, 2006, 2016). Исследуемый метод, разработанный в 1973 г. совместно Маклареном Р. и Кроуфордом Д., считается первой научно обоснованной методикой определения форм соединений меди в почве. Несмотря на достаточно высокую трудоемкость, среди множества существующих в настоящее время схем МПФ обеспечивает наименьшее перераспределение элементов по фракциям в ходе проведения анализа и наименьшее вторичное поглощение (Ладонин, 2016). Экстрагирование начинают с наиболее «слабого» экстрагирующего раствора и заканчивают наиболее «сильным», чтобы выявить фракцию соединений, связанных с определенным почвенным компонентом (Плеханова, Бамбушева, 2010). Таким образом, по мере движения к последней фракции возрастает прочность связи ионов металлов с почвенными компонентами и уменьшение подвижности и биологической доступности элементов во фракции (Ладонин, 2016).

МПФ предполагает определение водорастворимых (для сильно загрязненных почв), обменных, специфически сорбированных различными почвенными компонентами, связанных с органическим веществом (ОВ), связанных с оксидами/гидроксидами железа и марганца (железистыми минералами), прочно связанных в кристаллических решетках устойчивых (глинистых) минералов ТМ (остаточная фракция) (Ладонин, 2016).

В МПФ сумму трех фракций – водорастворимых, обменных и специфически сорбированных ионов металлов – определяют как группу непрочносвязанных (НС) соединений элементов. В данном исследовании не учитывали содержание фракции водорастворимых ионов меди и цинка в

почве, так как их содержание целесообразно определять в сильно загрязненных почвах, и кроме того, концентрация ионов металлов в рассматриваемой фракции была невысокой (<0,1 мг/кг почвы). Три фракции – связанные с ОВ, связанные с железистыми минералами и остаточная, представленная прочно связанными с глинистыми минералами ТМ, – составляют в совокупности прочносвязанные (ПС) соединения.

Для характеристики подвижности металлов рассчитывали долю фракции от валового содержания. Для определения роли различных почвенных компонентов в поведении металлов в почве рассчитывали относительное содержание фракции внутри группы НС или ПС соединений.

Фракции меди по МПФ в 2018 г. располагались в следующий убывающий ряд в зависимости от уменьшения абсолютного содержания: прочно связанные с глинистыми минералами ионы > специфически сорбированные ионы > связанные с ОВ ионы > связанные с железистыми минералами ионы > обменные ионы (рис. 26).

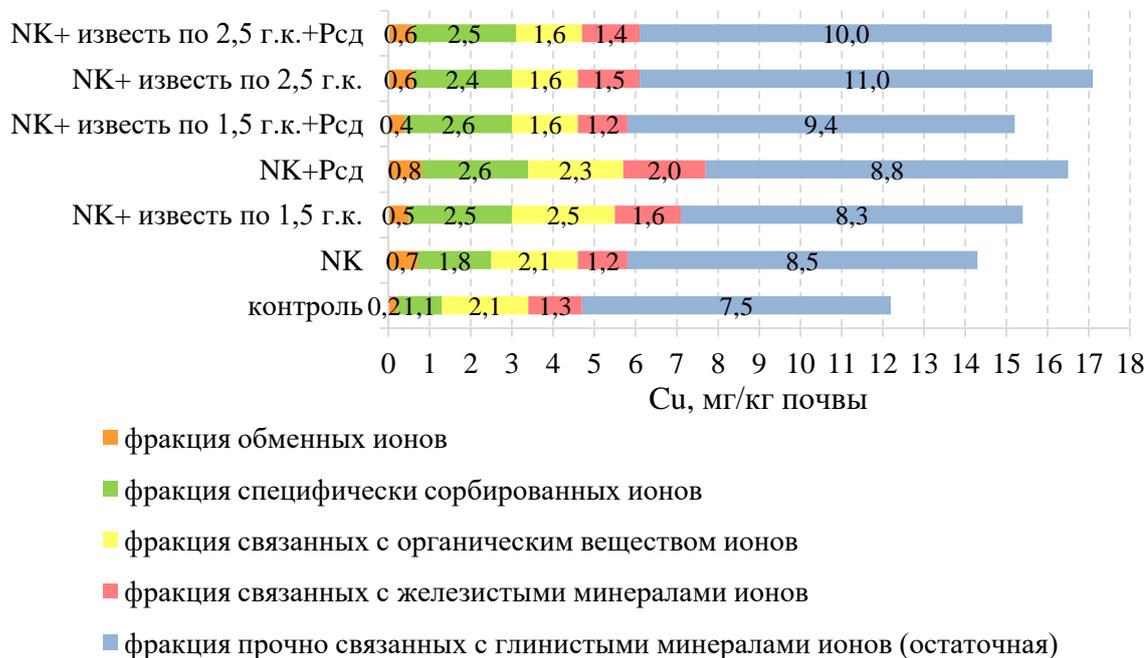


Рисунок 26. Фракционный состав соединений меди в почве по методу McLaren, Crawford в модификации Ладонина в 2018 г.

Содержание НС соединений меди в почве в 2018 г. изменялось в диапазоне 1,3-3,4 мг/кг, что составило 8,1-18,4% от валового содержания.

Преобладающая часть меди в пределах 10,9-14,1 мг/кг (58,2-77,5% от валового содержания) входила в группу ПС соединений (табл. 4). Полученный результат согласуется с данными Минкиной и др. (2011), что в незагрязненных почвах контролируемых территорий уровень общего содержания металлов на 80-89% обеспечивается их ПС соединениями.

Доля обменных (наиболее подвижных) ионов меди в группе НС соединений составила 13,3-28,0%, 1,6-4,9% от суммы фракций и 1,2-4,4% от валового содержания (табл. 4). Содержание обменных форм меди достоверно повышалось с уровня 0,2 мг/кг в контроле до 0,7 мг/кг в варианте НК с использованием азотно-калийных удобрений и до 0,8 мг/кг в варианте НК+Рсд с последствием двойного суперфосфата (рис. 26). Как отмечалось ранее, данный результат объясняется тем, что в результате применения всех видов минеральных удобрений происходит подкисление почвенной среды и последующее усиление мобильности микроэлементов в почве (Сакмак et al., 2010; Brar et al., 2015; Ермохин и др., 2016).

Установлена положительная зависимость между содержанием наиболее подвижной обменной формы меди и гумуса в почве ($R= 0,62$) (табл. 19 прил.). Как было описано ранее, аналогичная зависимость обнаружена для соединений меди в ААБ+ЭДТА, извлекающей обменные и органические соединения ТМ. Многими авторами отмечается, что сильное связывание микроэлементов с низкомолекулярным ОВ может заметно увеличивать их подвижность в почве (Плеханова, Бамбушева, 2010; Якименко, Конарбаева, 2017). Достоверная корреляционная связь обнаружена между содержанием обменной и валовой меди ($R= 0,57$) (табл. 20 прил.). Таким образом, миграционная способность меди определялась унаследованным от материнской породы содержанием в почве. Необходимо отметить, что аналогичная корреляция для обменных ионов элемента, извлекаемых вытяжкой ААБ, отсутствовала (табл. 17, 18 прил.).

Таблица 4. Фракционный состав соединений меди и цинка в почве по методу последовательного фракционирования McLaren, Crawford в модификации Ладонина в 2018 г.

	<i>валовое содержание</i>		<i>НС</i>		<i>ПС</i>	
	<i>НС/ПС</i>		<i>обменные / специфически сорбированные</i>		<i>связанные с ОВ/ с желез. минералами/ с глинис. минералами</i>	
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn
контроль	$\frac{16,1}{8,1/67,7}$	$\frac{55,9}{14,1/74,6}$	$\frac{1,3}{15,4/84,6}$	$\frac{7,9}{27,8/72,2}$	$\frac{10,9}{19,3/11,9/68,8}$	$\frac{41,7}{29,0/12,2/58,8}$
НК (фон)	$\frac{16,0}{15,6/73,8}$	$\frac{54,6}{14,8/75,3}$	$\frac{2,5}{28,0/72,0}$	$\frac{8,1}{29,6/70,4}$	$\frac{11,8}{17,8/10,2/72,0}$	$\frac{41,1}{29,2/12,2/58,6}$
НК+ известь по 1,5 г.к.	$\frac{17,0}{17,6/72,9}$	$\frac{51,0}{12,9/80,2}$	$\frac{3,0}{16,7/83,3}$	$\frac{6,6}{18,2/81,8}$	$\frac{12,4}{20,2/12,9/66,9}$	$\frac{40,9}{29,3/16,1/54,5}$
НК+Рсд	$\frac{22,5}{15,1/58,2}$	$\frac{54,4}{14,7/76,1}$	$\frac{3,4}{23,5/76,5}$	$\frac{8,0}{27,5/72,5}$	$\frac{13,1}{17,6/15,3/67,2}$	$\frac{41,4}{29,7/11,6/58,7}$
НК+ известь по 1,5 г.к.+Рсд	$\frac{16,3}{18,4/74,8}$	$\frac{55,3}{12,1/83,0}$	$\frac{3,0}{13,3/86,7}$	$\frac{6,7}{16,4/83,6}$	$\frac{12,2}{13,1/9,8/77,0}$	$\frac{45,9}{25,7/8,9/65,4}$
НК+ известь по 2,5 г.к.	$\frac{18,2}{16,5/77,5}$	$\frac{54,2}{11,3/81,7}$	$\frac{3,0}{20,0/80,0}$	$\frac{6,1}{11,5/88,5}$	$\frac{14,1}{11,3/10,6/78,0}$	$\frac{44,3}{26,2/9,5/64,3}$
НК+ известь по 2,5 г.к.+Рсд	$\frac{17,1}{18,1/76,0}$	$\frac{56,0}{12,3/82,3}$	$\frac{3,1}{19,4/80,6}$	$\frac{6,9}{17,4/82,6}$	$\frac{13,0}{12,3/10,8/76,9}$	$\frac{46,1}{27,5/9,5/62,9}$

Примечание: валовое содержание, НС и ПС, мг/кг; НС/ПС, % от валового содержания; обменные/специфически сорбированные, % от содержания НС; связанные с ОВ/с желез. минералами/с глинис. минералами, % от содержания ПС

В группе НС соединений меди в 2018 г. доминировали специфически сорбированные ионы (72,0-86,7%) (табл. 4). По Ладонину (2016), в первую очередь незагрязненная почва насыщается менее подвижными, чем обменные ионы, специфически сорбированными ионами, и по мере усиления загрязнения ионы металлов-загрязнителей занимают обменные позиции в почве. В 2018 г. содержание меди в изучаемой фракции увеличилось в вариантах с последствием двойного суперфосфата и известкования (рис. 26). Возможно, данный результат был связан с образованием свободных реакционных центров в сорбционно-обменном комплексе почвы вследствие длительного внесения суперфосфата и известкования, что приводило к образованию соединений меди с фосфатами, карбонатами, ОВ и др. по сорбционному механизму. Обнаружено, что содержание специфически сорбированной меди достоверно коррелировало с содержанием фосфора в почве ($R= 0,66$) и меди в вытяжке ААБ+ЭДТА, предположительно извлекающей, помимо обменных, органические комплексные соединения металлов ($R= 0,74$) (табл. 19, 21 прил.). По-видимому, механизмом удерживания меди в составе фосфатов и ОВ являлась адсорбция.

Содержание меди, связанной с ОВ почвы, колебалось в пределах 1,6-2,5 мг/кг и достоверно не изменялось по сравнению с контролем (рис. 26). Относительное содержание изучаемого элемента в данной фракции составило 11,3-20,2% от содержания ПС соединений (табл. 4), абсолютное содержание – 8,8-14,7% от валового содержания в почве. Сравнительно пониженное содержание связанной с ОВ меди не соотносится с данными в литературе о том, что медь обладает сильным сродством с ОВ, как было отмечено ранее (Плеханова, Бамбушева, 2010; Black, 2010). По-видимому, закрепление меди в составе ОВ по механизму адсорбции превосходило таковое по механизму комплексообразования, либо связывание изучаемого металла происходило с ОВ, которое экстрагировалось совместно с другими фракциями вследствие процессов реадсорбции, перераспределения, переосаждения ионов и др. (Плеханова, Бамбушева, 2010; Ладонин, 2016).

Наблюдалась закономерность незначимого уменьшения количества связанных с ОВ ионов меди в вариантах с совместным последствием суперфосфата и известкования, что подтвердилось наличием достоверных корреляционных зависимостей данной формы металла с pH_{KCl} ($R = -0,71$), S ($R = -0,65$), V ($R = -0,59$) и Hg почвы ($R = 0,59$) (табл. 19 прил.). Содержание органоминеральных соединений меди, определяемых в вытяжке ААБ+ЭДТА, также понижалось в вариантах с совместным последствием суперфосфата и известкования по сравнению с вариантом $NK+P_{сд}$ с последствием суперфосфата, в котором отмечалось подкисление почвенной среды (см. подраздел 3.2.4).

Содержание меди в составе железистых минералов варьировало в диапазоне 1,2-2,0 мг/кг, что составило 9,8-15,3% от суммы трех фракций в группе ПС соединений и 7,4-9,4% от валового содержания исследуемого элемента в почве (рис. 26, табл. 4). Таким образом, вопреки общепризнанному в литературе мнению, что одним из основных носителей ТМ в почве являются оксиды/гидроксиды железа, в исследовании для меди эта закономерность не обнаружилась (Perez-Novo et al., 2009, 2011; Плеханова, Бамбушева, 2010; Ермохин и др., 2016). Длительное ежегодное применение аммиачной селитры и калия хлористого и последствие суперфосфата и известкования не оказывали достоверного влияния на содержание меди в данной фракции по LSD-тесту. Статистически значимые корреляционные связи между содержанием элемента и изучаемыми показателями агрохимических свойств почвы отсутствовали (табл. 19 прил.). Необходимо отметить, что установлена положительная достоверная взаимосвязь между содержанием валовой и связанной с железистыми минералами меди ($R = 0,60$) (табл. 20 прил.). Данный результат позволяет предположить, что содержание меди в составе железисто-марганцевых минералов определялось унаследованным от почвообразующей породы общим запасом элемента.

Основная часть меди в группе ПС соединений находилась в остаточной фракции, представленной ионами, прочно закрепленными в кристаллических решетках алюмосиликатов (66,9-78,0% от содержания ПС соединений, 39,1-60,4% от валового содержания) (табл. 4). Полученный результат соотносится с данными в литературе, что глинисто-минеральный комплекс почвы обладает значительной способностью поглощать металлы, и содержание металлов, непосредственно связанных с глинистыми минералами, может достигать 50-60% (Минкина, 2008; Плеханова, Бамбушева, 2010; Бауэр, 2015). Возможно, преобладание меди в данной фракции связано с тем, что в нее также переходили металлы, оставшиеся в почве от неполного извлечения предыдущих фракций, в том числе в результате вторичного поглощения (Ладонин, 2016). Можно предположить, что невысокое содержание ионов меди в составе железистых минералов, как было описано ранее, являлось следствием их недоизвлечения и экстрагирования совместно с глинистыми минералами. Недостаточную селективность вытяжек относят к числу главных недостатков экстракционных методов изучения элементов в почве (Водяницкий, 2008; Плеханова, Бамбушева, 2010).

Статистически достоверное увеличение содержания ионов меди в составе глинистых минералов отмечалось в вариантах с совместным последствием суперфосфата и известкования (рис. 26). Значимые корреляционные зависимости установлены между содержанием элемента в исследуемой фракции и показателями кислотности почвы: коэффициенты корреляции изменялись (в абсолютных величинах) от 0,66 до 0,75 (табл. 19 прил.). Некоторые авторы отмечают усиление необменной (прочной) фиксации металлов глинистыми минералами в близкой к щелочной, а обменной фиксации – в сильноокислой среде (Плеханова, Бамбушева, 2010). Содержание меди во фракции глинистых минералов также достоверно коррелировало с содержанием металла в вытяжке ААБ+ЭДТА, извлекающей соединения металлов в составе комплексных органоминеральных соединений ($R= 0,70$) (табл. 21 прил.). Таким образом, в 2018 г. совместное

влияние последствий двойного суперфосфата и известкования, способствовавшее закреплению меди в кристаллических решетках алюмосиликатов, не уменьшилось.

В 2018 г. фракции цинка по МПФ располагались в порядке убывания абсолютного содержания следующим образом: прочно связанные с глинистыми минералами ионы > связанные с ОВ ионы > специфически сорбированные ионы > связанные с железистыми минералами ионы > обменные ионы (рис. 27).

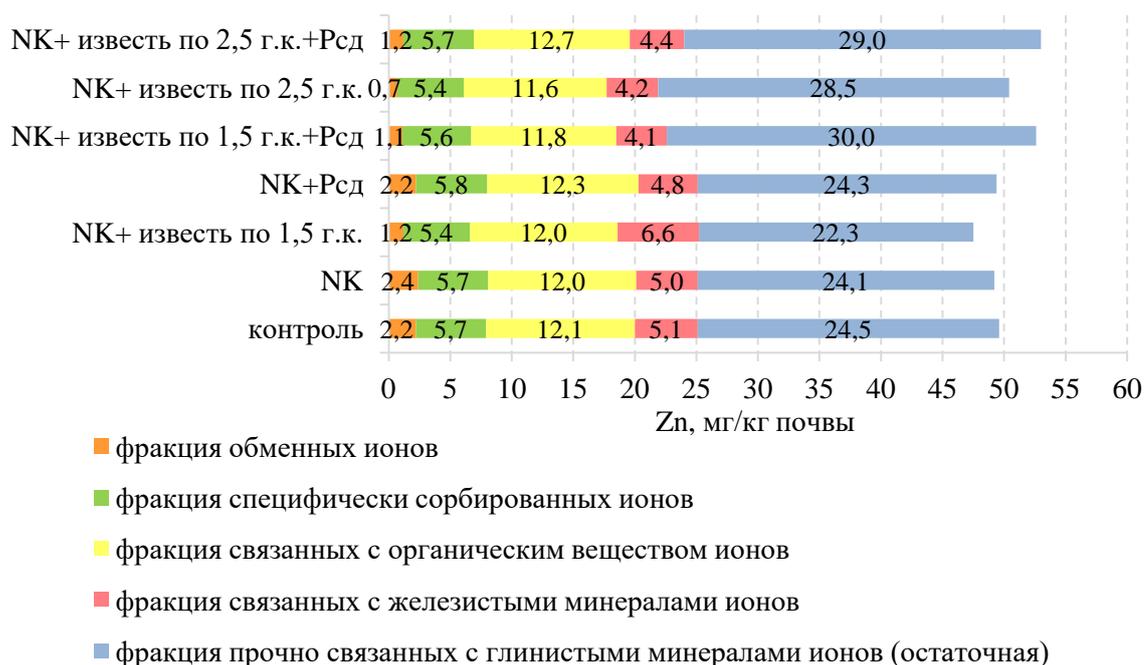


Рисунок 27. Фракционный состав соединений цинка в почве по методу McLaren, Crawford в модификации Ладонина в 2018 г.

Отличительной чертой фракционного распределения цинка в почве по сравнению с соотношением фракций меди являлось преобладание ионов, связанных с ОВ, над содержанием специфически сорбированных. Содержание НС соединений цинка варьировало в пределах 6,1-8,1 мг/кг, что составило 11,3-14,8% от валового содержания, количество ПС соединений изменялось от 40,9 до 46,1 мг/кг (74,6-83,0% от валового содержания) (рис. 27, табл. 4). Таким образом, во фракционном распределении цинка в 2018 г. наблюдалась аналогичная меди закономерность преобладания ПС соединений над НС. Такое соотношение соединений элементов в почве

указывает на установление равновесного, характерного для незагрязненных почв состояния, в котором содержание ПС соединений металлов превышает содержание НС (табл. 4).

Диапазон содержания обменных ионов цинка в почве составил 0,7-2,4 мг/кг почвы (рис. 27). На долю фракции приходилось 1,4-4,9% от суммы пяти фракций и 1,3-4,4% от валового содержания элемента в почве. Полученный результат совпадает с данными в литературе, что в незагрязненной почве отсутствует возникающая при загрязнениях необходимость дополнительно удерживать чрезмерно высокое количество элементов за счет обменных позиций, поэтому процентное соотношение элементов во фракции обменных ионов обычно составляет менее 2% от суммы всех фракций (Filgueiras et al., 2002; Ладонин, 2016).

Последствие известкования достоверно уменьшало содержание обменного цинка в почве, что подтвердилось наличием корреляционных зависимостей между содержанием обменных ионов элемента и показателями кислотного режима почвы: коэффициент корреляции с pH_{KCl} составил -0,83, Hg - 0,82, S - -0,84, V - -0,82 (табл. 19 прил.). Были выявлены линейные корреляции между содержанием обменного цинка, экстрагированного последовательно по МПФ, и меди и цинка - параллельной вытяжкой ААБ, также извлекающей наиболее подвижные обменные ионы металлов ($R= 0,69$ для меди и 0,64 для цинка соответственно) (табл. 21 прил.).

Количество цинка в специфически сорбированной форме варьировало в пределах от 5,4 до 5,8 мг/кг почвы (рис. 27). Содержание цинка в данной фракции (70,4-88,5% в группе НС соединений) намного превышало содержание обменных ионов элемента (11,5-29,6%) (табл. 4). Такое соотношение ионов цинка внутри группы НС соединений можно объяснить тем, что фракция специфически сорбированных ионов рассматривается в качестве переходной к группе ПС соединений, которые в незагрязненных почвах составляют основную часть от общего содержания металлов в почве (Минкина и др., 2011). Содержание специфически сорбированного цинка

достоверно не изменялось по сравнению с контролем под влиянием длительного внесения минеральных удобрений и последствия двойного суперфосфата и известкования. Значимые корреляционные связи между содержанием цинка в изучаемой фракции и агрохимическими показателями почвы опыта не найдены (табл. 19 прил.).

В 2018 г. содержание ионов цинка, связанных с ОВ, варьировало в диапазоне от 11,6 до 12,7 мг/кг (рис. 27), что составило по сравнению с аналогичными соединениями меди довольно высокую процентную долю в группе ПС соединений (26,2-29,7%) и 21,3-23,5% от валового содержания элемента в почве (табл. 4). Отсюда следует, что в исследуемой почве в поглощении цинка важную роль играло ОВ, что, согласно большинству исследователей, нехарактерно для соединений цинка (Плеханова, Бамбушева, 2010; Ладонин, 2016). Согласно данным, приводимым Водяницким (2008), цинк в почвах не проявляет определенного сродства к фазам-носителям. О повышенном содержании цинка в составе ОВ свидетельствовали обнаруженные достоверные корреляционные связи между содержанием элемента в исследуемой фракции и гумуса в почве ($R= 0,57$) (табл. 19 прил.). Ранее было показано отсутствие аналогичной связи для органоминеральных соединений цинка, извлекаемых смешанным экстрагентом ААБ+ЭДТА (см. подраздел 3.2.4). Необходимо отметить, что в динамике органических соединений цинка по МПФ не произошло статистически значимых изменений относительно контроля.

Содержание цинка в составе железисто-марганцевых минералов в почве опытного участка изменялось в диапазоне 4,1-6,6 мг/кг (рис. 27), что составило небольшую процентную долю 8,9-12,2% в группе ПС соединений и 7,4-12,9% от валового содержания в почве (табл. 4). Аналогичная тенденция наблюдалась для меди. Данный результат противоречит представлениям в литературе, что железисто-марганцевые минералы почвы связывают повышенное количество металлов благодаря высокому кларку железа в педосфере и распространенности его минералов (Водяницкий, 2008;

Плеханова, Бамбушева, 2010; Бауэр, 2015; Ладонин, 2016; Ермохин и др., 2016). Пониженное содержание ионов цинка в составе прочных железистых минералов можно объяснить перераспределением и извлечением элемента совместно с другими фракциями (Минкина и др., 2008; Black, 2010).

Достоверное повышение содержания цинка в исследуемой фракции произошло в варианте НК+известь по 1,5 г.к., достоверное понижение – в варианте НК+известь по 1,5 г.к.+Рсд (рис. 27). В опыте наблюдалась тенденция усиления закрепления ионов цинка железистыми минералами с повышением кислотности среды. Статистически достоверный коэффициент корреляции с pH_{KCl} составил -0,58, что соответствовало заметной корреляции по шкале Чеддока (табл. 19 прил.).

Содержание ионов цинка во фракции устойчивых глинистых минералов изменялось от 22,3 до 30,0 мг/кг почвы и намного превышало содержание в остальных фракциях (54,5-65,4% в группе ПС соединений и 43,7-54,2% от валового содержания в почве) (рис. 27, табл. 4). Такое распределение ионов цинка в почве совпадает с представлениями в литературе, что главной особенностью фракционного состава соединений металлов в незагрязненной почве является значительное преобладание остаточной фракции над всеми остальными (Водяницкий, 2008; Плеханова, Бамбушева, 2010; Бауэр, 2015). Отмечалось достоверное повышение содержания цинка в изучаемой фракции в вариантах с совместным последствием суперфосфата и известкования (рис. 27). Данный результат подтвердился наличием статистически значимых положительных корреляционных зависимостей между содержанием элемента во фракции и pH_{KCl} , S, V и P_2O_5 : коэффициенты корреляции составили 0,89, 0,83, 0,78 и 0,59 соответственно. Коэффициент корреляции с Нг составил -0,73 (табл. 19 прил.). Увеличение необменной (прочной) фиксации металлов почвенными компонентами по мере снижения кислотности почвенной среды отмечено Плехановой, Бамбушевой (2010).

Анализ результатов фракционного распределения меди и цинка по МПФ позволяет сделать вывод, что в 2018 г. основная доля изучаемых металлов в почве опыта была прочно закреплена в кристаллических решетках алюмосиликатов в группе ПС соединений (табл. 4). Согласно результатам многочисленных исследований, содержание металлов, непосредственно связанных с глинистыми минералами, может достигать 50-60% (Минкина, 2008; Плеханова, Бамбушева, 2010; Бауэр, 2015).

Железистые минералы фиксировали незначительное количество меди и цинка, вопреки существующим в литературе теоретическим представлениям, что одним из основных носителей ТМ в почве являются оксиды/гидроксиды железа (Perez-Novo et al., 2009, 2011; Плеханова, Бамбушева, 2010; Ермохин и др., 2016).

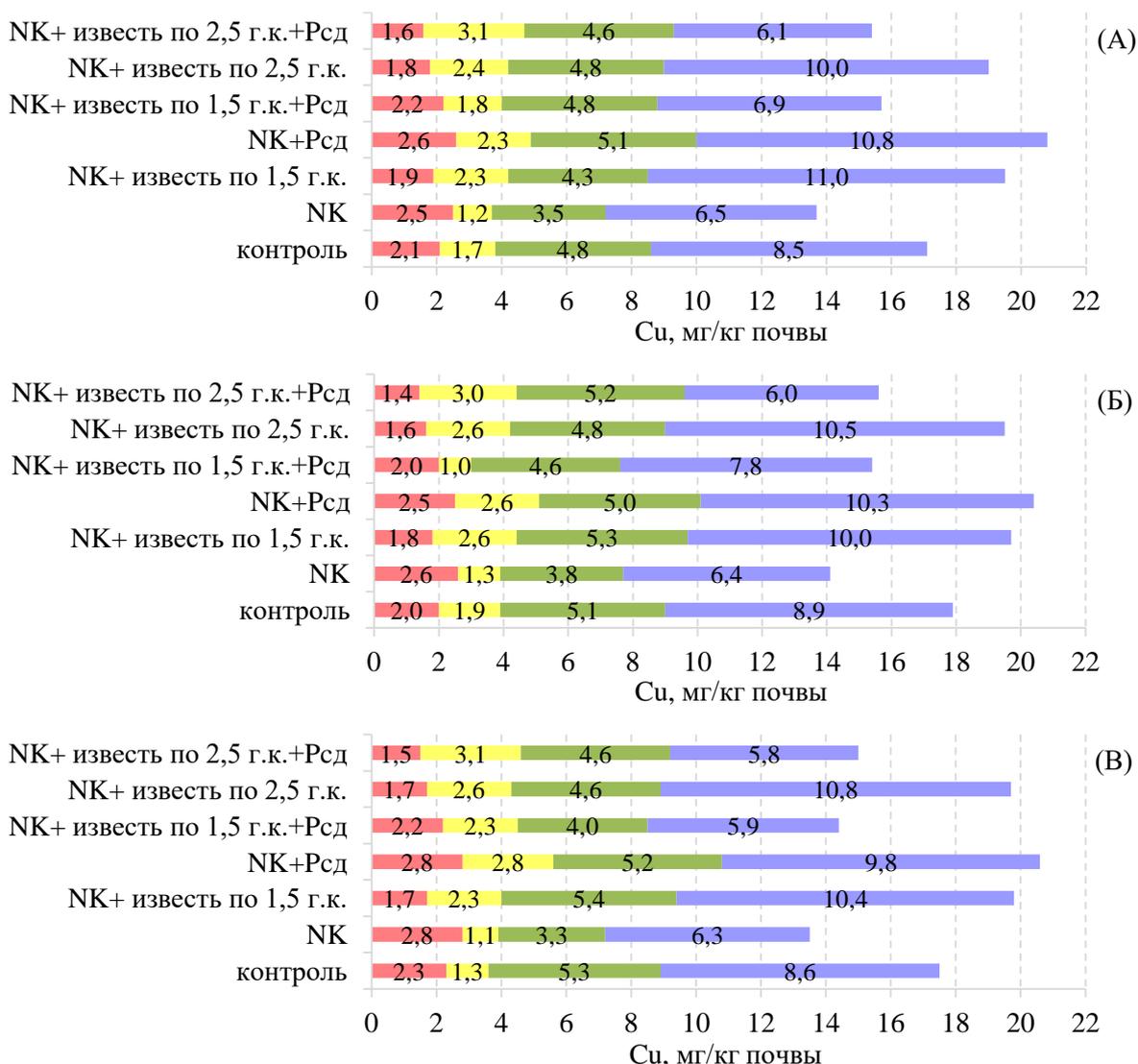
Доля ПС соединений цинка в почве превосходила аналогичный показатель для меди (табл. 4), следовательно, цинк характеризовался более прочным закреплением в почве, хотя этот элемент обычно считается сравнительно более подвижным в почве (Ruttens et al., 2006; Black, 2010). Вероятно, это произошло благодаря тому, что в исследуемой почве в поглощении цинка важную роль играло ОВ. Содержание обменных и органических соединений цинка, определяемых в вытяжке ААБ+ЭДТА, также повышалось в 2018 г. (см. подраздел 3.2.4).

В 2014, 2015, 2016 и 2018 гг. фракционно-групповой состав меди и цинка исследовали по комбинированной схеме фракционирования (КСФ), предложенной Минкиной с соавторами (2008). В схеме выделяются фракции обменных, связанных с ОВ и специфически сорбированных ионов металлов. Сумма данных трех фракций составляет в совокупности группу НС соединений. Содержание ПС соединений металла рассчитывают по разности между его валовым содержанием и содержанием НС соединений в почве.

Таким образом, в КСФ фракция элементов в составе ОВ относится к группе НС соединений. В МПФ фракцию связанных с ОВ ионов металлов включают в группу ПС соединений. Разный подход авторов к включению

ионов металлов в составе ОВ к НС или ПС соединениям, по-видимому, связан с тем, что микроэлементы, в том числе медь и цинк, проявляют противоречивое отношение к ОВ почвы. Соединения металлов в зависимости от прочности связи с ОВ можно разделить на растворимые, переходящие в водную вытяжку комплексы; удерживаемые гумусом с помощью ионных связей обменные соединения; определяемые совместно со специфически сорбированными ионами; прочные комплексные соединения с гумусовыми веществами (Водяницкий, 2008; Ладонин, 2016).

Соединения меди в почве опытного участка по КСФ осенью 2014, 2015, 2016 гг. и весной 2018 г. располагались по мере уменьшения доли от валового содержания в следующем порядке: специфически сорбированные > связанные с ОВ = обменные (рис. 28).



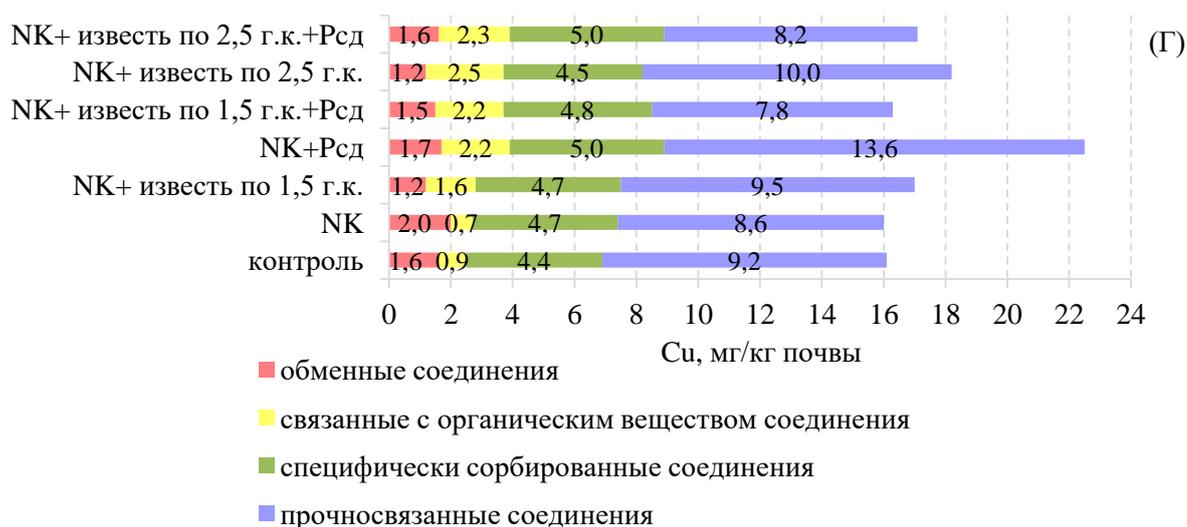


Рисунок 28. Фракционный состав соединений меди в почве по схеме Минкиной и др.: (А) – 2014 г.; (Б) – 2015 г.; (В) – 2016 г.; (Г) – 2018 г.

Суммарная доля НС соединений меди изменялась в диапазоне 43,6-60,4% в 2014 г., 46,2-61,5% в 2015 г., 45,2-61,3% в 2016 г. и 39,6-52,1% в 2018 г. На долю ПС соединений приходилось 39,6-56,5% в 2014 г., 38,5-50,8% в 2015 г., 38,7-54,8% в 2016 г. и 47,9-60,4% в 2018 г. от валового содержания (табл. 5). Таким образом, абсолютное содержание НС соединений меди превышало содержание ПС соединений в 2014-2016 гг., в 2018 г. равновесие сместилось в сторону некоторого преобладания ПС соединений над НС.

В 2014 г. НС соединения меди в почве на 17,2-34,7% были представлены обменными формами, в 2015 г. доля обменных соединений составила 14,6-33,8%, 2016 г. – 16,3-38,9% и 2018 г. - 14,6-27,0%. Таким образом, в 2018 г. количество обменных соединений меди в почве понизилось по сравнению с предыдущими годами (табл. 5).

Таблица 5. Фракционный состав соединений меди в почве по комбинированной схеме фракционирования Минкиной и др. в 2014, 2015, 2016 и 2018 гг.

	<i>валовое содержание</i>				<i>НС</i>			
	<i>НС/ПС</i>				<i>обменные / связанные с орг. веществом/специфически сорбированные</i>			
	2014	2015	2016	2018	2014	2015	2016	2018
	Cu							
контроль	$\frac{17,1}{50,3/49,7}$	$\frac{17,9}{50,3/49,7}$	$\frac{17,5}{50,9/49,1}$	$\frac{16,1}{42,9/57,1}$	$\frac{8,6}{24,4/19,8/55,8}$	$\frac{9,0}{22,2/21,1/56,7}$	$\frac{8,9}{25,8/14,6/59,6}$	$\frac{6,9}{23,2/13,0/63,8}$
НК (фон)	$\frac{13,7}{52,6/47,4}$	$\frac{14,1}{54,6/45,4}$	$\frac{13,5}{53,3/46,7}$	$\frac{16,0}{46,3/53,8}$	$\frac{7,2}{34,7/16,7/48,6}$	$\frac{7,7}{33,8/16,9/49,4}$	$\frac{7,2}{38,9/15,3/45,8}$	$\frac{7,4}{27,0/9,5/63,5}$
НК+ известь по 1,5 г.к.	$\frac{19,5}{43,6/56,4}$	$\frac{19,7}{49,2/50,8}$	$\frac{19,8}{47,5/52,5}$	$\frac{17,0}{44,1/55,9}$	$\frac{8,5}{22,4/27,1/50,6}$	$\frac{9,7}{18,6/26,8/54,6}$	$\frac{9,4}{18,1/24,5/57,4}$	$\frac{7,5}{16,0/21,3/62,7}$
НК+Рсд	$\frac{20,8}{48,1/51,9}$	$\frac{20,4}{49,5/50,5}$	$\frac{20,6}{52,4/47,6}$	$\frac{22,5}{39,6/60,4}$	$\frac{10,0}{26,0/23,0/51,0}$	$\frac{10,1}{24,8/25,7/49,5}$	$\frac{10,8}{25,9/25,9/48,1}$	$\frac{8,9}{19,1/24,7/56,2}$
НК+ известь по 1,5 г.к.+Рсд	$\frac{15,7}{56,1/43,9}$	$\frac{15,4}{49,4/50,6}$	$\frac{14,4}{59,0/41,0}$	$\frac{16,3}{52,1/47,9}$	$\frac{8,8}{25,0/20,5/54,5}$	$\frac{7,6}{26,3/13,2/60,5}$	$\frac{8,5}{25,9/27,1/47,1}$	$\frac{8,5}{17,6/25,9/56,5}$
НК+ известь по 2,5 г.к.	$\frac{19,0}{47,4/52,6}$	$\frac{19,5}{46,2/53,8}$	$\frac{19,7}{45,2/54,8}$	$\frac{18,2}{45,1/54,9}$	$\frac{9,0}{20,0/26,7/53,3}$	$\frac{9,0}{17,8/28,9/53,3}$	$\frac{8,9}{19,1/29,2/51,7}$	$\frac{8,2}{14,6/30,5/54,9}$
НК+ известь по 2,5 г.к.+Рсд	$\frac{15,4}{60,4/39,6}$	$\frac{15,6}{61,5/38,5}$	$\frac{15,0}{61,3/38,7}$	$\frac{17,1}{52,0/48,0}$	$\frac{9,3}{17,2/33,3/49,5}$	$\frac{9,6}{14,6/31,3/54,2}$	$\frac{9,2}{16,3/33,7/50,0}$	$\frac{8,9}{18,0/25,8/56,2}$

Примечание: валовое содержание и НС, мг/кг; НС/ПС, % от валового содержания; обменные/связанные с орг. веществом/специфически сорбированные, % от содержания НС

В 2014-2016 гг. содержание обменной меди достоверно повышалось в вариантах с применением минеральных удобрений (НК, НК+Рсд). Понижение рассматриваемого показателя происходило в вариантах с известкованным фоном, особенно в дозе по 2,5 г.к. В 2014, 2015 гг. содержание обменных форм элемента достоверно уменьшалось в варианте НК+известь по 2,5 г.к.+Рсд, в 2016 г. - в вариантах с последствием известкования и варианте с совместным последствием суперфосфата и известкования в дозе по 2,5 г.к. (рис. 28). Полученный результат совпадает с описанными ранее и литературными данными, что фосфорные удобрения и известкование иммобилизуют подвижные ионы металлов в почве (Державин, 2007; Минеев, 2017). Установлены достоверные корреляционные зависимости между содержанием обменных форм меди и показателями кислотности почв. Коэффициенты корреляции изменялись в пределах от -0,56 с рН до 0,74 с Нг, что соответствовало заметной корреляции по шкале Чеддока (табл. 12 прил.). В 2018 г. содержание обменных соединений меди в почве опыта достоверно не изменялось по сравнению с контролем (рис. 28Г).

Относительное содержание ионов меди, связанных с ОВ, в группе НС соединений изменялось в довольно широких пределах - от 16,7 до 33,3% в 2014 г., от 13,2 до 31,3% в 2015 г., 14,6-33,7% в 2016 г. и 9,5-30,5% в 2018 г. Таким образом, наибольшее количество меди в органо-минеральном комплексе почвы отмечалось в 2014 г., наименьшее – в 2018 г. (табл. 5). Совместное последствие двойного суперфосфата и известкования в дозе по 2,5 г.к. способствовало достоверному повышению содержания органических комплексов меди в 2014 и 2015 гг. В 2016 и 2018 гг. достоверное возрастание содержания элемента в составе ОВ произошло во всех вариантах с последствием суперфосфата и известкования по сравнению с контролем (рис. 28). Данный результат указывает на продолжительное последствие изучаемых удобрений в 2018 г. Взаимосвязи между показателями кислотности почв и содержанием меди, связанной с ОВ, характеризовались

заметными по шкале Чеддока коэффициентами корреляции, которые составили 0,50 с pH_{KCl} и -0,46 с Нг. Достоверная умеренная связь установлена между содержанием металла в данной фракции и подвижных фосфатов в почве ($R= 0,42$) (табл. 13 прил.).

НС соединения меди в почве преимущественно были представлены специфически сорбированной формой. Полученный результат совпадает с распределением фракций элемента в группе НС соединений, определенных по МПФ. Относительное содержание специфически сорбированных соединений меди составило 48,6-55,8% в 2014 г., 49,4-60,5% в 2015 г., 45,8-57,4% в 2016 г. и 54,9-63,8% в 2018 г. Как видно, в 2018 г. доля специфически сорбированных ионов элемента повышалась по сравнению с предыдущими годами (табл. 5). Полученный результат можно объяснить тем, что специфически сорбированные ионы металлов рассматриваются в качестве переходных к группе ПС, в 2018 г. ПС соединения меди преобладали над НС, как было отмечено ранее (Минкина и др., 2008).

В 2014-2016 гг. содержание меди во фракции специфически сорбированных ионов достоверно уменьшалось в варианте НК под влиянием длительного фонового внесения аммиачной селитры и калия хлористого (рис. 28). Таким образом, неблагоприятные кислотно-основные условия ($pH_{KCl}= 4,21-4,47$, Нг= 6,43-7,12 мг-экв/100 г почвы) в варианте НК понижали способность почвенных компонентов адсорбировать ионы меди (см. подраздел 3.1.1). В 2018 г. использование изучаемых в опыте удобрений достоверно не влияло на содержание специфически сорбированной меди.

Таким образом, уменьшение содержания НС соединений меди в почве в 2018 г. произошло за счет сокращения доли обменных и органических форм (табл. 5).

В 2014, 2015, 2016 и 2018 гг. фракции ионов цинка по КСФ располагались в следующий убывающий ряд в зависимости от уменьшения абсолютного содержания: специфически сорбированные > связанные с ОВ > обменные (рис. 29).

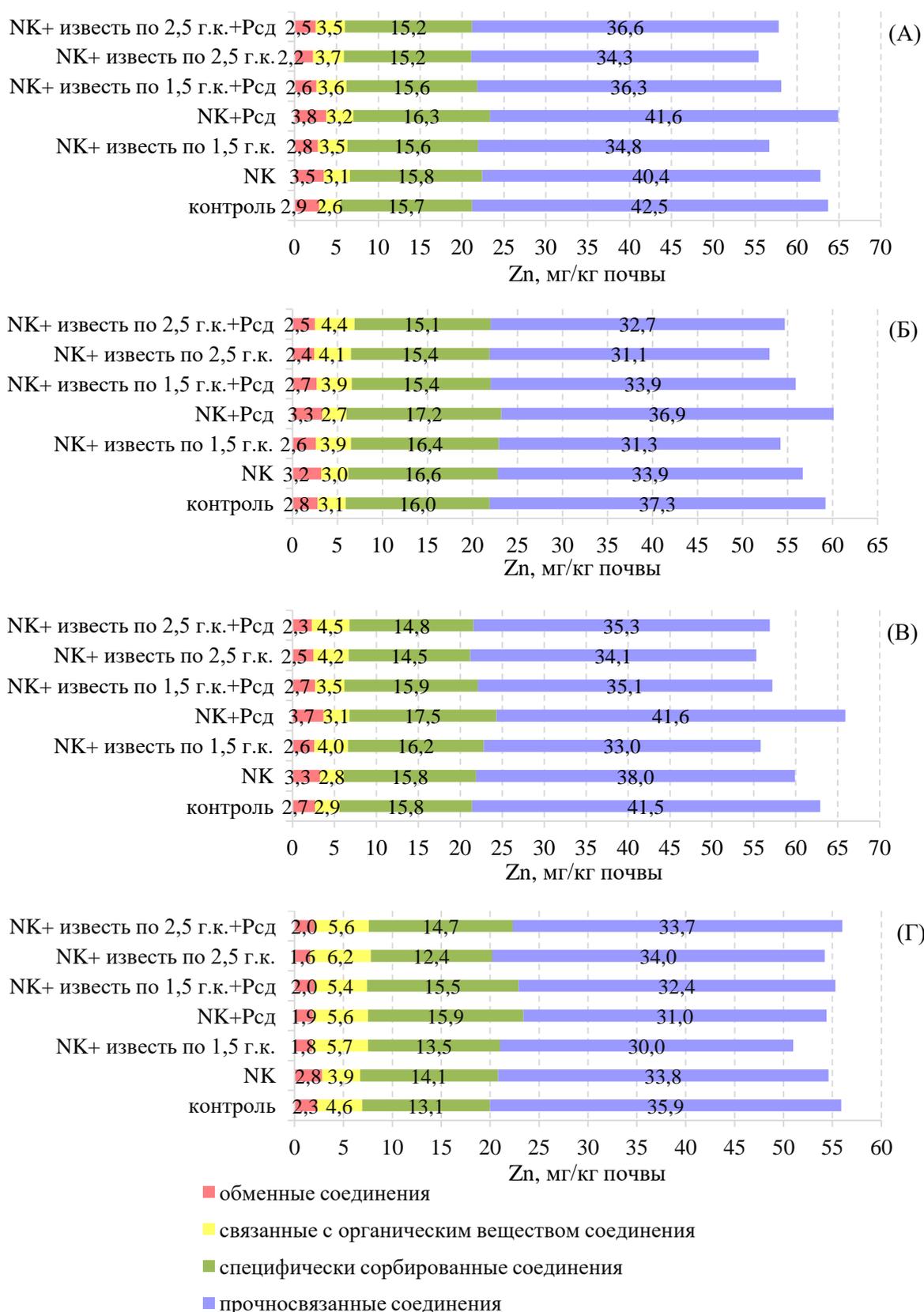


Рисунок 29. Фракционный состав соединений цинка в почве по схеме Минкиной и др.: (А) – 2014 г.; (Б) – 2015 г.; (В) – 2016 г.; (Г) – 2018 г.

Доля НС соединений цинка в 2014 г. изменялась в интервале 33,3-38,6%, 2015 г. – 37,0-41,3%, 2016 г. – 34,0-40,9%, 2018 г. - 35,8-43,0% от

валового содержания. Доля ПС соединений составила 61,4-66,7% в 2014 г., 57,7-63,0% в 2015 г., 59,1-66,0% в 2016 г., 57,0-64,2% в 2018 г. Таким образом, в отличие от соотношения ПС и НС соединений меди в 2014-2016 гг., преобладающая часть цинка была прочно закреплена почвенными компонентами во все годы исследования, 33,3-43,0% металла находилось в потенциально подвижном состоянии в группе НС соединений (табл. 6).

Содержание обменного цинка составляло наименьшую долю в группе НС соединений по сравнению с содержанием связанных с ОВ и специфически сорбированных ионов. Относительное содержание обменных ионов элемента изменялось в диапазоне 10,4-16,3% в 2014 г., 11,0-14,2% в 2015 г., 10,6-15,2% в 2016 г. и 7,9-13,5% в 2018 г. Таким образом, в 2018 г. произошло заметное сокращение доли обменного цинка в почве по сравнению с предыдущими годами (табл. 6).

Содержание обменного цинка в почве в 2014 и 2016 гг. значимо повышалось при длительном применении фоновых физиологически кислых азотно-калийных удобрений в варианте НК и последствии двойного суперфосфата в варианте НК+Рсд (рис. 29А, В). Увеличение содержания обменных ионов цинка в кислой почвенной среде подтвердилось заметными корреляциями с pH_{KCl} ($R = -0,65$) и Нг ($R = 0,74$) (табл. 12 прил.). В 2014 г. достоверное понижение содержания ионов цинка в данной фракции произошло в варианте с последствием известкования в дозе по 2,5 г.к. (НК+известь по 2,5 г.к.). Данный результат свидетельствует о продолжительном (с 2006 г. по 2014 г.) детоксикационном эффекте известкования в отношении ионов цинка в почве (Овчаренко, 2000; Копцик, 2014). В 2015 и 2018 гг. в динамике обменных форм цинка не произошло изменений относительно контроля под влиянием изучаемых удобрений (рис. 29Б, Г).

Таблица 6. Фракционный состав соединений цинка в почве опыта по комбинированной схеме фракционирования Минкиной и др. в 2014, 2015, 2016 и 2018 гг.

	<i>валовое содержание</i>				<i>НС</i>			
	<i>НС/ПС</i>				<i>обменные / связанные с орг. веществом/специфически сорбированные</i>			
	2014	2015	2016	2018	2014	2015	2016	2018
	Zn							
контроль	$\frac{63,7}{33,3/66,7}$	$\frac{59,2}{37,0/63,0}$	$\frac{62,9}{34,0/66,0}$	$\frac{55,9}{35,8/64,2}$	$\frac{21,2}{13,7/12,3/74,1}$	$\frac{21,9}{12,8/14,2/73,1}$	$\frac{21,4}{12,6/13,6/73,8}$	$\frac{20,0}{11,5/23,0/65,5}$
НК (фон)	$\frac{62,8}{35,7/64,3}$	$\frac{56,7}{40,2/59,8}$	$\frac{59,9}{36,6/63,4}$	$\frac{54,6}{38,1/61,9}$	$\frac{22,4}{15,6/13,8/70,5}$	$\frac{22,8}{14,0/13,2/72,8}$	$\frac{21,9}{15,1/12,8/72,1}$	$\frac{20,8}{13,5/18,8/67,8}$
НК+ известь по 1,5 г.к.	$\frac{56,7}{38,6/61,4}$	$\frac{54,2}{42,3/57,7}$	$\frac{55,8}{40,9/59,1}$	$\frac{51,0}{41,2/58,8}$	$\frac{21,9}{12,8/16,0/71,2}$	$\frac{22,9}{11,4/17,0/71,6}$	$\frac{22,8}{11,4/17,5/71,7}$	$\frac{21,0}{8,6/27,1/64,3}$
НК+Рсд	$\frac{64,9}{35,9/64,1}$	$\frac{60,1}{38,6/61,4}$	$\frac{65,9}{36,9/63,1}$	$\frac{54,4}{43,0/57,0}$	$\frac{23,3}{16,3/13,7/70,0}$	$\frac{23,2}{14,2/11,6/74,1}$	$\frac{24,3}{15,2/12,8/72,0}$	$\frac{23,4}{8,1/23,9/67,9}$
НК+ известь по 1,5 г.к.+Рсд	$\frac{58,1}{37,5/62,5}$	$\frac{55,9}{39,4/60,6}$	$\frac{57,2}{38,6/61,4}$	$\frac{55,3}{41,4/58,6}$	$\frac{21,8}{11,9/16,5/71,6}$	$\frac{22,0}{12,3/17,7/70,0}$	$\frac{22,1}{12,2/15,8/71,9}$	$\frac{22,9}{8,7/23,6/67,7}$
НК+ известь по 2,5 г.к.	$\frac{55,4}{38,1/61,9}$	$\frac{53,0}{41,3/58,7}$	$\frac{55,3}{38,3/61,7}$	$\frac{54,2}{37,3/62,7}$	$\frac{21,1}{10,4/17,5/72,0}$	$\frac{21,9}{11,0/18,7/70,3}$	$\frac{21,2}{11,8/19,8/68,4}$	$\frac{20,2}{7,9/30,7/61,4}$
НК+ известь по 2,5 г.к.+Рсд	$\frac{57,8}{36,7/63,3}$	$\frac{54,7}{40,2/59,8}$	$\frac{56,9}{38,0/62,0}$	$\frac{56,0}{39,8/60,2}$	$\frac{21,2}{11,8/16,5/71,7}$	$\frac{22,0}{11,4/20,0/68,6}$	$\frac{21,6}{10,6/20,8/68,5}$	$\frac{22,3}{9,0/25,1/65,9}$

Примечание: валовое содержание и НС, мг/кг; НС/ПС, % от валового содержания; обменные/связанные с орг. веществом/специфически сорбированные, % от содержания НС

Относительное содержание ионов цинка, связанных с ОВ, в группе НС соединений варьировало от 12,3 до 17,5% в 2014 г., 11,6-20,0% в 2015 г., 12,8-20,8% в 2016 г. и 18,8-30,7% в 2018 г. Таким образом, содержание цинка в составе ОВ превышало содержание обменных форм в годы проведения исследования, особенно в 2018 г. (табл. 6). Пониженное содержание цинка в составе ОВ почвы осенью 2014-2016 гг. по сравнению с весной 2018 г. могло быть следствием выноса элемента растениями. Обнаружены корреляционные зависимости между содержанием цинка в исследуемой фракции и выносом данного биогенного элемента ячменем в 2015 и 2016 гг. Коэффициенты корреляции составили 0,65 для зерна и 0,72 для соломы (табл. 15, 16 прил.). Необходимо отметить, что в целом вынос цинка определялся величинами урожайности растений (табл. 22, 23, 24 прил.). Корреляции между содержанием органических соединений цинка в почве и содержанием элемента в зерне озимой пшеницы, зерне и соломе ячменя были статистически незначимыми (табл. 14, 15, 16 прил.).

Во всех вариантах с последствием суперфосфата и известкования, особенно в дозе по 2,5 г.к., наблюдалось повышение содержания органических соединений цинка в 2014-2016 и 2018 гг. (рис. 29). Аналогичная закономерность была отмечена для динамики обменных и органоминеральных комплексных соединений элемента, определяемых в вытяжке ААБ+ЭДТА (см. подраздел 3.2.4). Таким образом, последствие суперфосфата и известкования повышало окультуренность почвы и увеличивало содержание цинксодержащих органических комплексных соединений. В вариантах с известкованием и суперфосфатом происходило статистически недостоверное увеличение содержания гумуса почвы (см. подраздел 3.1.2). Содержание соединений цинка в составе ОВ не коррелировало значимо с содержанием подвижных фосфатов и гумуса в почве (табл. 12, 13 прил.). По Плехановой, Бамбушевой (2010), прямой корреляции между содержанием металлов в почвах и содержанием ОВ, как правило, не наблюдается. Незначимое понижение содержания ионов цинка в

рассматриваемой фракции относительно контроля происходило в варианте НК с длительным внесением аммиачной селитры и калия хлористого.

Специфически сорбированные ионы цинка, так же как меди, представляли основную часть НС соединений элемента в почве. Относительное содержание ионов цинка в данной фракции внутри группы НС соединений варьировало в интервале 70,0-74,1% в 2014 г., 68,6-74,1% в 2015 г., 68,4-73,8% в 2016 г., 61,4-67,9% в 2018 г. Как видно, содержание специфически сорбированных ионов цинка в почве понизилось в 2018 г. по сравнению с аналогичным показателем в 2014-2016 гг. (табл. 6).

В динамике специфически сорбированных соединений цинка не произошло достоверных изменений относительно контроля в 2014 г. В 2015, 2016 и 2018 гг. последствие суперфосфата в варианте НК+Рсд достоверно увеличивало адсорбцию цинка почвенными компонентами (рис. 29Б, В, Г). В 2018 г. достоверное увеличение содержания цинка в изучаемой фракции произошло в вариантах с совместным последствием суперфосфата и известкования в дозах по 1,5 и 2,5 г.к. (рис. 29Г). Напротив, в большинстве исследовательских работ отмечается связывание цинка в малорастворимые соединения в присутствии фосфатов и карбонатов (Li et al., 2010; Zhu, Liu, 2015). В вариантах с известкованием в дозе по 2,5 г.к. доля специфически сорбированного элемента уменьшалась в 2016 г. (рис. 29В). Следовательно, решающим фактором для адсорбции ионов цинка на поверхностях различных почвенных компонентов являлось последствие двойного суперфосфата во все годы исследования, а также его сочетание с известкованием в 2018 г.

В КСФ в 2018 г. наблюдалось повышение доли ПС соединений меди и понижение – цинка относительно предыдущих лет. Содержание ПС соединений меди повышалось за счет сокращения доли обменных и связанных с ОВ ионов. Понижение количества ПС форм цинка произошло за счет увеличения доли подвижных органических соединений (табл. 5, 6).

В целом содержание НС и ПС соединений меди и цинка в почве по КСФ находилось практически на одинаковом уровне. Включение фракции ионов, связанных с ОВ, в группу непрочносвязанных (НС) соединений в КСФ могло привести к увеличению содержания НС соединений и некоторому выравниванию количества НС и ПС соединений элементов в почве. В МПФ значительное преобладание ПС соединений меди и цинка над НС, по-видимому, объясняется также и тем, что органические соединения металлов в составе ОВ включены в группу ПС соединений.

Кроме того, использование в КСФ реакционно более сильных экстрагирующих растворов для извлечения НС соединений, предположительно, могло стать одной из причин завышенных результатов по сравнению с МПФ. Так, в КСФ обменные соединения металлов, извлекаемые ААБ, по мнению Ладонина (2016), не вполне соответствуют понятию «подвижные соединения», так как ААБ затрагивает и достаточно прочно связанные с почвой соединения. Помимо этого, при использовании ААБ происходит извлечение дополнительного количества металлов из почвы за счет комплексообразующей способности ацетат-анионов ААБ (Плеханова, Бамбушева, 2010). В МПФ обменные соединения элементов в почве экстрагируют слабым раствором нейтральной соли - 0,05 М $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$. В КСФ специфически сорбированные ионы элементов извлекают 1М раствором сильной соляной кислоты, в МПФ аналогичные ионы экстрагируют 2,5% раствором слабой уксусной кислоты (см. раздел 2.3).

Кластерный анализ показывает, что одинаковые фракции меди и цинка в двух схемах фракционирования не сгруппировались в единые кластеры, кроме фракции обменных ионов цинка (рис. 30). Полученный результат указывает на разную степень извлекающей способности экстрагентов в МПФ и КСФ в 2018 г. и, как результат, разное абсолютное содержание ионов микроэлементов во фракциях с одинаковыми связями ионов с почвенными компонентами. В один и тот же кластер входят фракции меди и цинка с похожим абсолютным содержанием в почве.

Сопоставление характера расположения фракций в двух схемах фракционирования меди и цинка в почве показывает сходные результаты (рис. 31).



Рисунок 31. Средняя доля (% от валового содержания) соединений меди (А) и цинка (Б) в почве по методу McLaren, Crawford в модификации Ладонина в 2018 г., соединений меди (В) и цинка (Г) в почве по схеме Минкиной и др. в 2014, 2015, 2016 и 2018 гг.

В КСФ более половины соединений меди в почве в 2018 г., цинка во все годы исследования и существенно преобладающая часть исследуемых металлов по МПФ в 2018 г. были прочно закреплены почвенными компонентами (рис. 31, табл. 4, 5, 6). Полученный результат хорошо согласуется с данными Минкиной и др. (2011), что в незагрязненных почвах контролируемых территорий уровень общего содержания металлов на 80-89% обеспечивается их ПС соединениями.

Согласно обеим схемам, подвижность элементов в почве определялась в первую очередь специфически сорбированными формами (рис. 31). Фракция специфически сорбированных ионов элементов рассматривается в качестве переходной к группе ПС соединений (Минкина и др., 2011). Наиболее подвижные обменные соединения меди и цинка в почве занимали наименьшую долю как внутри группы НС соединений, так и от валового содержания (рис. 31, табл. 4, 5, 6).

В целом доля ПС соединений цинка в почве в годы исследования в обеих схемах превосходила аналогичный показатель для меди (рис. 31). Следовательно, цинк характеризовался более прочным закреплением в почве, хотя этот элемент считается сравнительно более подвижным по сравнению с медью (Ruttens et al., 2006; Black, 2010). В МПФ это произошло благодаря тому, что в исследуемой почве в поглощении цинка важную роль играло ОВ. В 2018 г. по КСФ также наблюдалось увеличение доли органических соединений цинка, приуроченных к запасу подвижных ионов металла в почве.

3.2.6. Коэффициенты подвижности меди и цинка, коэффициенты защитных свойств почвы по отношению к меди и цинку

Детальный мониторинг почв, находящихся в длительном сельскохозяйственном обороте, проводят с использованием показателей, способных корректно отражать динамику и изменение состояния элементов в агроценозе. Одним из таких показателей является коэффициент подвижности (КП) микроэлементов (ТМ), характеризующий меру подвижности элементов в почве (Манджиева и др., 2014). КП представляет собой отношение содержания наиболее подвижных соединений элементов, извлекаемых ААБ, к их валовому содержанию в почве:

$$КП = \frac{C_{ААБ}}{C_{вал.}}$$

где $C_{ААБ}$ – содержание элемента в вытяжке ААБ, мг/кг почвы,

C вал. – валовое содержание элемента в почве, мг/кг почвы.

Коэффициент подвижности, основанный на фракционно-групповом составе соединений металлов в почве, рассчитывается как соотношение содержания их НС и ПС соединений с почвенными компонентами (Минкина и др., 2011):

$$КП = \frac{C_{НС}}{C_{ПС}},$$

где *C НС* – содержание непрочносвязанных соединений элемента в почве, мг/кг почвы,

C ПС – содержание прочносвязанных соединений элемента в почве, мг/кг почвы.

По Минкиной с соавторами (2011), в незагрязненных почвах контролируемых территорий КП элементов составляет около 0,1–0,3, так как валовое содержание металлов в них на 80-90% обеспечивается ПС соединениями. В загрязненных почвах этот показатель может достигать 7–10.

В почве опыта КП меди варьировали в пределах 0,09–0,19 в 2014-2016 гг., 0,07–0,13 в 2018 г. КП цинка изменялись в диапазоне 0,04–0,06 в 2014-2016 гг. и 0,03–0,05 в 2018 г. (рис. 32, 33).

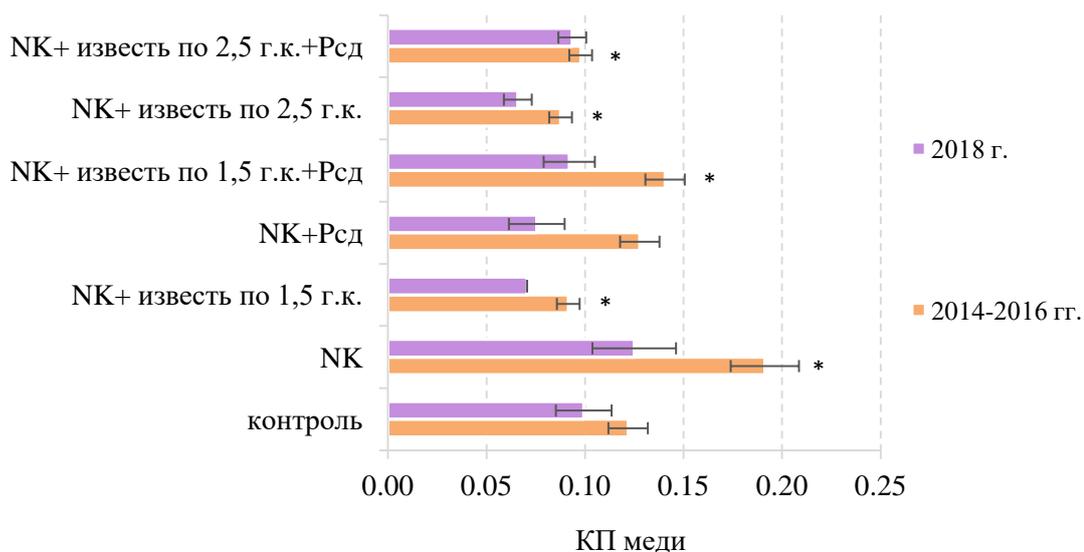


Рисунок 32. Коэффициенты подвижности меди в почве (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

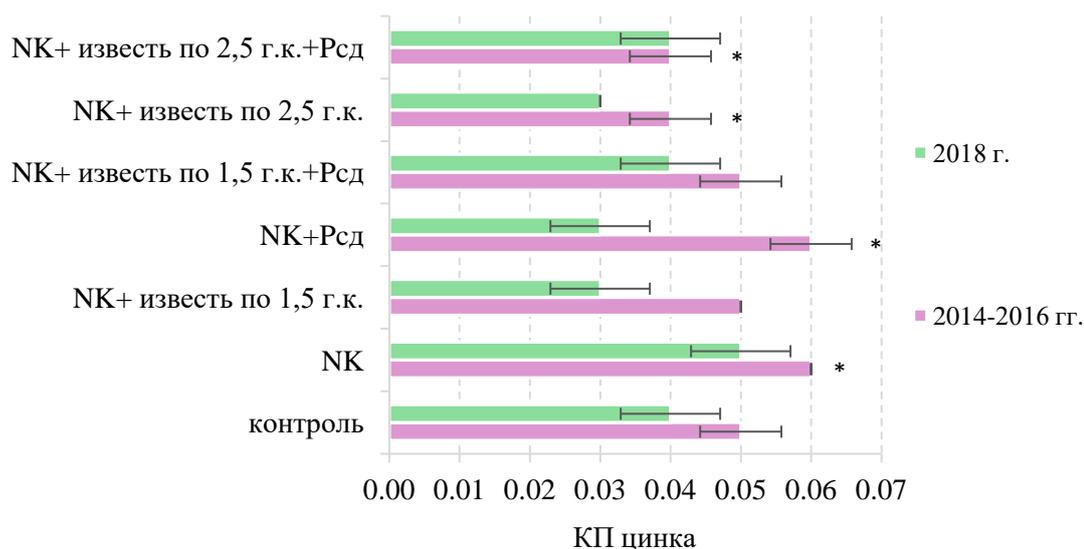


Рисунок 33. Коэффициенты подвижности цинка в почве (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

В 2014-2016 гг. применение минеральных удобрений без известкования в вариантах НК и НК+Рсд сопровождалось статистически значимым увеличением подвижности меди и цинка в почве. Увеличение КП меди в варианте НК составило 37%, в варианте НК+Рсд – 8% (рис. 32), КП цинка в данных вариантах – 17% по сравнению с контролем (рис. 33). Согласно литературным данным, это было связано с подкислением почвенной среды и, как следствие, повышением мобильности элементов в почве при внесении минеральных удобрений (Uprety et al., 2009; Cakmak et al., 2010; Singh et al., 2010; FAO UN, ITPS, 2015).

Во всех вариантах с последствием известкования величины КП меди уменьшались на 20-28% в 2014-2016 гг. и на 6-34% относительно контроля в 2018 г. (рис. 32). Снижение подвижности цинка происходило в вариантах с последствием известкования в дозе по 2,5 г.к. (НК+известь по 2,5 г.к. и НК+известь по 2,5 г.к.+Рсд) на 20% в 2014-2016 гг. и на 25% в 2018 г. (рис. 33). В 2014-2016 гг. уменьшение подвижности изучаемых микроэлементов в почве данных вариантов было достоверным. По всей вероятности, это происходило вследствие иммобилизации меди и цинка известняковой мукой, применявшейся в опыте в качестве известкового удобрения (Шильников и др., 2008; Rutkowska et al., 2014).

В 2018 г. подвижность элементов в почве вариантов опыта достоверно не изменялась по сравнению с контролем. Кроме того, в 2018 г. величины КП металлов уменьшались по сравнению с аналогичными показателями в 2014-2016 гг. (рис. 32, 33). Полученный результат соотносится с описанными ранее данными, что уровень ПС соединений меди повышался в 2018 г. за счет снижения доли подвижных соединений, а большая часть ионов цинка изначально была прочно закреплена в почве. Таким образом, в почве опыта со временем постепенно установилось равновесное состояние, при котором ПС соединения микроэлементов преобладали над НС (Минкина и др., 2008, 2011; Манджиева и др., 2014).

Вопреки мнению многих авторов, что цинк является наиболее подвижным в ряду таких металлов, как Cu, Cd, Ni (Ruttens et al., 2006; Black, 2010), в условиях опыта цинк по сравнению с медью характеризовался пониженной подвижностью в почве. Возможно, это связано с тем, что помимо высокого сродства цинка с минеральными компонентами почвы (Ладонин, 2016; Бауэр, 2015), в прочном закреплении цинка в почве опытного участка заметную роль играло ОВ (см. подраздел 3.2.5).

Карпухиным и Бушуевым (2007) предложен коэффициент защитных свойств (КЗ) почвы по отношению к металлам:

$$KЗ = 100 - \frac{C_{подв.}}{C_{вал.}} \times 100\% ,$$

где $C_{подв.}$ – содержание кислоторастворимой формы металла, извлекаемой 1М HCl, мг/кг почвы,

$C_{вал.}$ – валовое содержание металла в почве, мг/кг почвы.

Коэффициент защитных свойств почвы (КЗ) показывает, какая часть химического элемента от общего его содержания находится в прочносвязанной, недоступной для растений форме (Карпухин, Бушуев, 2007).

По результатам расчета КЗ следует, что в почве опыта преобладающая часть изучаемых элементов находилась в труднодоступной для растений форме, особенно в 2018 г. (рис. 34, 35).

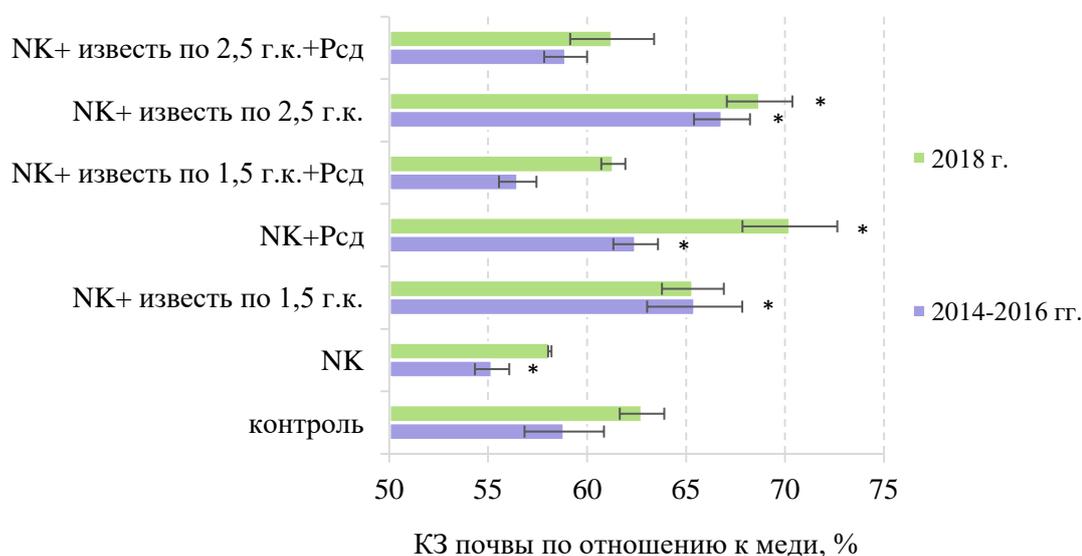


Рисунок 34. Коэффициенты защитных свойств почвы по отношению к меди (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

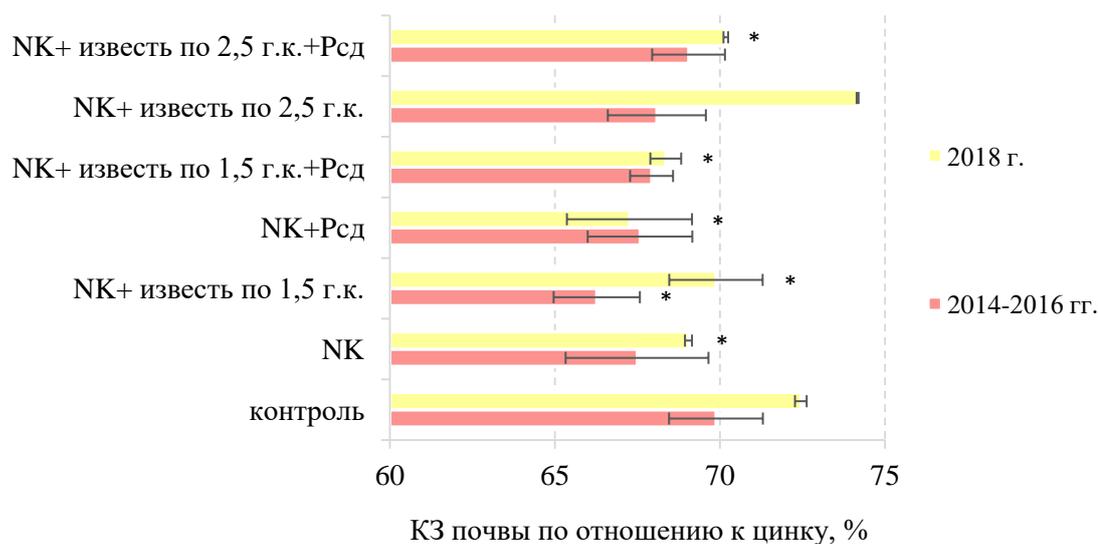


Рисунок 35. Коэффициенты защитных свойств почвы по отношению к цинку (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Применение минеральных удобрений в варианте НК приводило в 2014-2016 гг. к достоверному, в 2018 г. – незначимому понижению величин КЗ меди. Достоверное повышение данного показателя наблюдалось в варианте НК+Рсд и вариантах с последствием известкования в дозах по 1,5 и 2,5 г.к. без последствия суперфосфата во все годы исследования (рис. 34).

Вероятно, это было связано с иммобилизацией меди в результате образования малорастворимых карбонатов и фосфатов элемента при проявлении эффекта последействия известкования и двойного суперфосфата (Li et al., 2007; Якименко, Конарбаева, 2017). В вариантах с совместным последействием известкования и суперфосфата величины КЗ меди не изменялись по сравнению с контролем (рис. 34).

Преобладающая доля соединений цинка изначально была прочно закреплена почвенными компонентами, поэтому КЗ цинка были повышены в контрольном варианте. Во всех вариантах величины КЗ цинка уменьшались относительно контроля. В 2018 г. данное понижение было достоверным (рис. 35).

В целом КЗ по отношению к цинку (66,27-74,17%) были повышены по сравнению с КЗ меди (55,21-70,25%). По результатам фракционирования изучаемых элементов значительная доля соединений цинка в почве была представлена ПС формами по сравнению с медью. Помимо этого, компоненты почвы, такие как ОВ, обладали большей способностью удерживать ионы цинка (см. подраздел 3.2.5).

В исследовании КЗ меди и цинка увеличивались в 2018 г., что также свидетельствует о хорошей сходимости результатов исследования: в 2018 г. общий запас металлов преимущественно обеспечивался ПС формами в составе почвенных компонентов различного генезиса (см. раздел 3.2).

3.3. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на урожайность и качество озимой пшеницы и ячменя

Формирование урожая и накопление элементов в сельскохозяйственных культурах зависит от биологических особенностей растений (генетический фактор) и условий окружающей среды (экологический фактор) (Карпова, Потатуева, 2005; Витковская, 2016; Ермохин и др., 2016). Установление региональных закономерностей влияния различных факторов на накопление микроэлементов сельскохозяйственными

культурами необходимо для оценки и прогнозирования качества растительной продукции, выноса элементов питания растениями в конкретном агроценозе (Витковская, 2016).

В данной главе рассматривается влияние изменяющихся агрохимических свойств почвы и состояния соединений меди и цинка в почве при длительном применении физиологически кислых азотно-калийных удобрений и совместном последствии фосфорного удобрения и известкования на сельскохозяйственные культуры как компонент агроценоза. Для оценки качества и обеспеченности озимой пшеницы и ячменя питательными элементами проанализировали показатели урожайности, определили содержание общего и белкового азота, фосфора, калия, моно- и дисахаридов в изучаемых зерновых культурах, содержание меди и цинка и рассчитали коэффициенты их биологического поглощения (КБП).

3.3.1. Показатели урожайности

По результатам стационарного полевого опыта вносимые азотно-калийные удобрения и последствие суперфосфата и известкования оказали многостороннее и по ряду показателей весьма существенное влияние на плодородие дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы, что отразилось на урожайности возделываемых культур. Если рассматривать урожайность сельскохозяйственных культур в качестве основного показателя плодородия почвы, через 8-10 лет после известкования и 21-23 года после внесения суперфосфата на фоне систематического использования аммиачной селитры и калия хлористого их положительное действие на показатели урожайности озимой пшеницы в 2014 г., ячменя в 2015 и 2016 гг. не ослабело. В вариантах с сочетанием последствия двойного суперфосфата и известкования величины урожайности зерна исследуемых культур превышали средние значения, составляющие для озимой пшеницы сорта «Московская 39» 28,6, для ячменя сорта «Нур» – 34,2 ц/га в Центральном регионе (рис. 36) (ФГБУ «Госсорткомиссия»: [сайт]. URL: <https://reestr.gossort.com>).

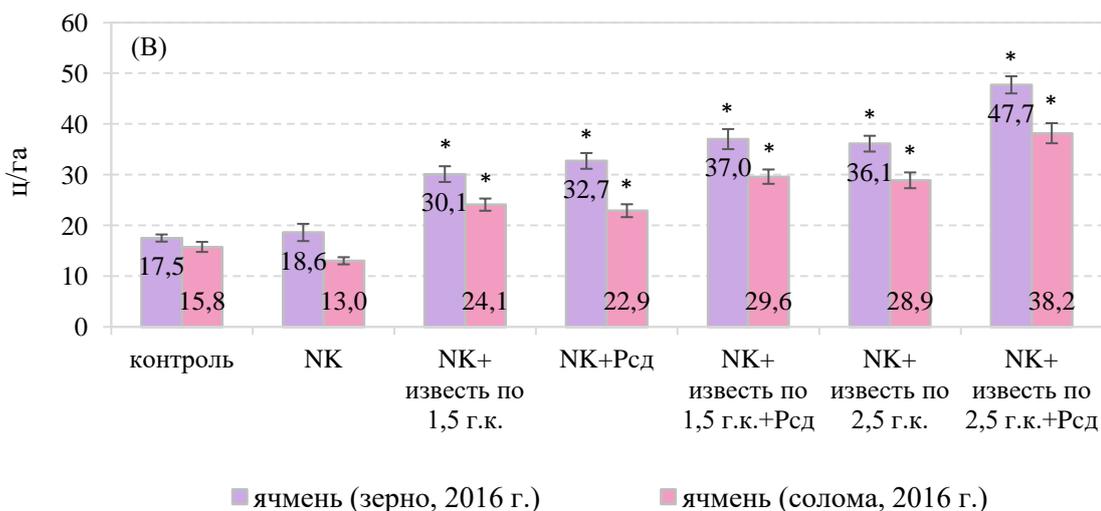
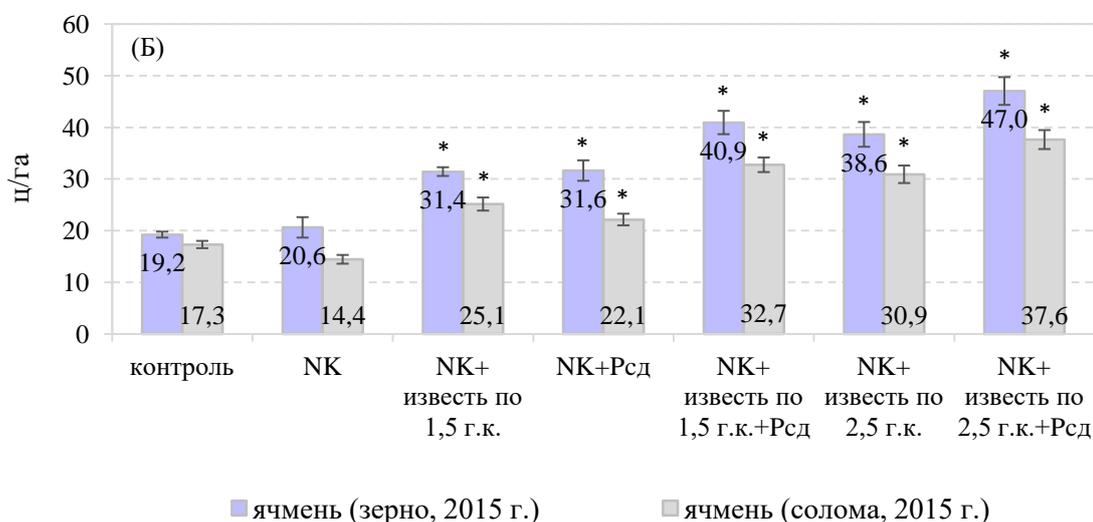
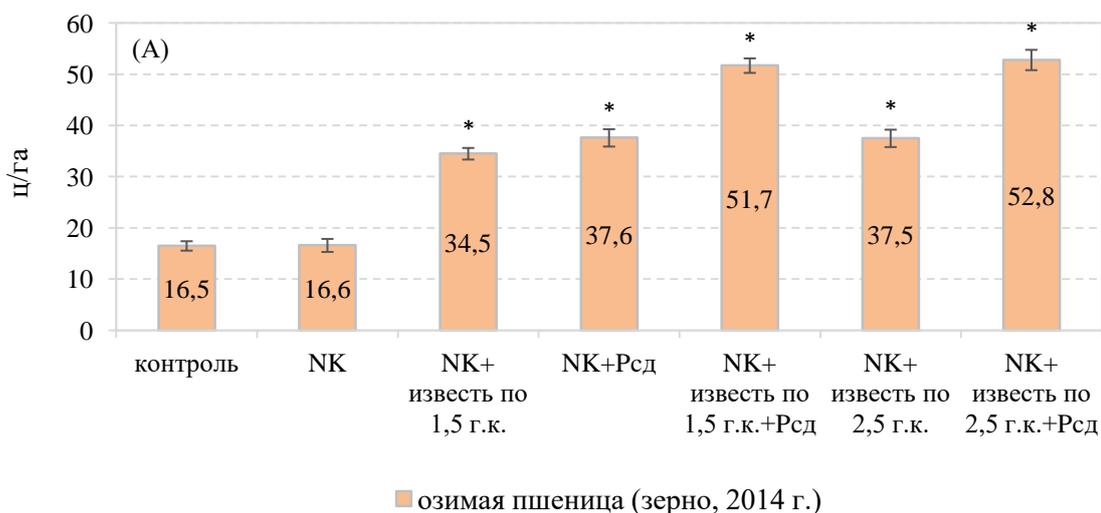


Рисунок 36. Урожайность культур: (А) – озимая пшеница (2014 год); (Б) – ячмень (2015 год); (В) – ячмень (2016 год) (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Агрометеорологические условия в период вегетации озимой пшеницы в 2013-2014 гг. были более благоприятными по сравнению с вегетационным

периодом ярового ячменя в 2015 и 2016 гг. ГТК в 2013-2014 гг., равный 1,6, практически соответствовал норме по Московскому региону и среднемноголетнему ГТК в районе расположения опыта, составляющим 1,4. ГТК в 2014-2015 гг. находился на уровне 2,3, в 2015-2016 гг. – 2,6 (табл. 3 в разделе 2.2). ГТК в 2013-2014 гг. соответствовал повышенной влагообеспеченности района, в 2014-2015 и 2015-2016 гг. – избыточной (Муратов, 2015). При метеоусловиях, отличных от среднемноголетних, величины урожайности озимой пшеницы и ячменя были выше средних.

В варианте НК с применением фоновых азотно-калийных удобрений низкий урожай зерна и неудовлетворительные показатели структуры урожая культур были обусловлены невысоким плодородием почвы (преимущественно повышенной кислотностью - $pH_{KCl} = 4,21-4,47$, $N_g = 6,43-7,12$ мг-экв/100 г почвы) (рис. 36, табл. 7). Растения опыта являются культурами с повышенной чувствительностью к кислой среде: оптимальный уровень pH для озимой пшеницы составляет 6,0-7,0, ярового ячменя – 6,3-7,0 (Державин, 2007; Гомонова, 2010; Минеев, 2017). Величины урожайности в варианте НК составили 16,6 ц/га для зерна озимой пшеницы по сравнению с продуктивностью в контроле 16,5 ц/га, 19,2 и 17,5 ц/га для зерна ячменя в 2015 и 2016 гг. по сравнению с уровнем в контроле 20,6 и 18,6 ц/га соответственно. Формированию неудовлетворительного урожая озимой пшеницы и ячменя в данном варианте, очевидно, способствовали несбалансированность питания и обеспеченность азотом в дозах, превышающих физиологическую потребность культур в данном элементе (Schwab et al., 1990; Муртазина и др., 2010).

Корреляционный анализ позволил установить значимое отрицательное влияние кислой реакции среды на урожайность озимой пшеницы и ячменя. Коэффициенты корреляции между показателями кислотного режима почвы и урожайностью зерна озимой пшеницы изменялись (в абсолютных величинах) в диапазоне 0,75-0,78, урожайностью зерна ячменя - 0,68-0,82 и соломы ячменя – 0,81-0,87 (табл. 14, 15, 16 прил.).

При последствии двойного суперфосфата на фоне внесения азотных и калийных удобрений в варианте НК+Рсд наблюдалось увеличение урожая культур в 1,5-2 раза относительно контроля до 37,6 ц/га для зерна озимой пшеницы в 2014 г., 31,6 и 32,7 ц/га для зерна ячменя в 2015 и 2016 гг. соответственно (рис. 36).

Озимая пшеница и ячмень хорошо отзывались на последствие известняковой муки. Повышение урожая и улучшение показателей структуры урожайности (количества зерен в колосе, массы 1000 зерен) изучаемых культур происходили по мере возрастания доз извести и при последствии двойного суперфосфата (рис. 36, табл. 7).

Таблица 7. Показатели структуры урожая озимой пшеницы и ячменя

Вариант	озимая пшеница (2013-2014 гг.)		ячмень (2015 г.)		ячмень (2016 г.)	
	количество зерен в колосе, шт.	масса 1000 зерен, г	количество зерен в колосе, шт.	масса 1000 зерен, г	количество зерен в колосе, шт.	масса 1000 зерен, г
Контроль	21,0±2,3	27,0±0,8	11,3±1,8	40,0±0,9	19,2±2,3	45,6±0,8
НК	20,8±1,7	27,6±0,7	10,9±2,4	40,2±0,9	20,0±2,1	46,0±0,6
НК+ известь по 1,5 г.к.	25,0±2,0	28,4±0,6	20,8*±2,1	44,8*±1,3	21,4±0,6	47,3*±0,1
НК+Рсд	28,0*±1,6	28,7±1,0	19,0*±1,7	46,0*±0,6	23,1*±0,7	49,2*±0,3
НК+ известь по 1,5 г.к.+Рсд	31,0*±2,9	30,1*±0,5	23,0*±1,6	48,5*±1,1	25,6*±0,9	51,3*±0,4
НК+ известь по 2,5 г.к.	27,2*±2,0	30,0*±0,4	21,4*±2,3	45,0*±1,0	24,5*±0,5	50,0*±0,8
НК+ известь по 2,5 г.к.+Рсд	33,4*±0,8	31,3*±0,9	23,7*±2,0	49,8*±1,2	28,2*±0,8	52,0*±1,3
НСР _{0,05}	4,7	1,8	4,7	2,5	3,2	1,7

* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$

Максимальный урожай и наилучшие показатели урожайности культур формировались при сочетании последствия известкования в дозе по 2,5 г.к. и двойного суперфосфата на фоне внесения азотно-калийных удобрений (НК+ известь по 2,5 г.к.+ Рсд). Масса 1000 зерен озимой пшеницы в данном варианте составила 31,3 г и практически достигла нижней границы средних

значений для сорта «Московская 39» (34-42 г). Аналогичный показатель для ячменя сорта «Нур» в рассматриваемом варианте составил 49,8-52,0 г и превышал средние значения (39-47 г) на 11-33% (табл. 7) (ФГБУ «Госсорткомиссия»: [сайт]. URL: <https://reestr.gossort.com>). Продуктивность зерна озимой пшеницы в варианте НК+ известь по 2,5 г.к. + Рсд увеличилась в 3,2 раза до 52,8 ц/га (прибавка продуктивности составила 36,3 ц/га), зерна ячменя – в 2,7 раза до 47,0-47,7 ц/га (прибавка продуктивности – 30,2 ц/га), соломы – в 2,4 раза до 37,6-38,2 ц/га по сравнению с контролем (прибавка продуктивности - 22,4 ц/га) (рис. 36).

Возрастание урожайности растительной продукции было связано с улучшением агробиологической обстановки и повышением эффективности азотно-калийных удобрений и последействия фосфорного удобрения в вариантах с последействием известкования.

Положительное последействие суперфосфата в формировании урожая культур подтвердилось высокими по шкале Чеддока корреляциями между урожайностью и содержанием P_2O_5 в почве опытного участка: для зерна озимой пшеницы коэффициент корреляции составил 0,81, зерна ячменя – 0,76 и соломы ячменя – 0,68 (табл. 14, 15, 16 прил.).

Совместное последействие известкования и двойного суперфосфата оказало двойное положительное действие на улучшение кислотно-основной обстановки дерново-подзолистой почвы опыта: остаточные фосфаты и известняковая мука иммобилизовали ионы алюминия в неподвижные соединения и способствовали увеличению количества обменных катионов в ППК, что выражалось повышением окультуренности почвы и увеличением продуктивности произрастающих растений. Коэффициент корреляции урожайности зерна озимой пшеницы с S составил 0,78, зерна ячменя – 0,82, соломы ячменя – 0,89, что соответствовало высоким значениям по шкале Чеддока (табл. 14, 15, 16 прил.).

Урожайность зерна ячменя также зависела от гумусированности почвы как одного из главных показателей почвенного плодородия ($R= 0,44$) (табл.

15 прил.). Наличие корреляций между урожайностью культур и показателями кислотности и содержанием подвижных фосфатов в почве указывает на продолжительный эффект последствия известкования и двойного суперфосфата в опыте.

Статистический анализ данных по величине урожайности зерновых культур и содержанию исследуемых микроэлементов в почве свидетельствует, что на урожайность зерна озимой пшеницы в 2014 г. достоверное положительное влияние оказывало содержание связанной с ОБ ($R=0,64$) и специфически сорбированной меди ($R=0,61$) (табл. 14 прил.).

Обнаружена корреляционная зависимость между урожайностью зерна и соломы ячменя в 2015-2016 гг. и содержанием обменных и комплексных органических соединений меди и цинка, выделяемых ААБ+ЭДТА ($R=0,49$ для меди, $R=0,55-0,63$ для цинка), и в составе ОБ почвы ($R=0,82-0,86$ для меди, $R=0,75-0,77$ для цинка) (табл. 15, 16 прил.). Коэффициенты корреляции между урожайностью ячменя и содержанием ионов меди и цинка в составе ОБ соответствовали высоким значениям по шкале Чеддока. Обнаруженные корреляции косвенно указывают на прямую зависимость окультуренности почвы, выраженную содержанием комплексов микроэлементов с ОБ, и продуктивности культур.

Напротив, содержание обменных форм меди и цинка, выделяемых ААБ, обнаружило отрицательную корреляцию с показателями продуктивности зерна и соломы ячменя. Коэффициенты корреляции между данными показателями составили (в абсолютных значениях) $0,64-0,73$ для меди и $0,45-0,57$ для цинка. Кроме того, величины урожайности зерна и соломы ячменя статистически достоверно коррелировали с содержанием кислоторастворимого цинка в 1М НСl ($R=-0,46$ для зерна, $R=-0,58$ для соломы), валовыми ($R=-0,46$ для зерна, $R=-0,51$ для соломы) и специфически сорбированными формами металла ($R=-0,40$ для зерна, $R=-0,51$ для соломы) (табл. 15, 16 прил.). Данные корреляции могут косвенно указывать на снижение продуктивности культур при росте почвенной

кислотности, поскольку содержание кислоторастворимого цинка, валовых и специфически сорбированных форм элемента, а также обменных соединений меди и цинка достоверно коррелировали с показателями кислотности почвы (табл. 12 прил.).

Таким образом, сравнительно высокий уровень окультуренности почвы, создаваемый за счет совместного последствия двойного суперфосфата и известкования при длительном фоновом внесении азот- и калийсодержащих удобрений, и обеспеченность растений соединениями меди и цинка в составе ОВ позволяли получать урожай озимой пшеницы и ячменя до двух раз выше среднего в Центральном регионе. Результаты отечественных и зарубежных исследований и данные мирового производственного опыта также свидетельствуют, что накопленные в почве за счет удобрений запасы фосфора и калия более важны для формирования высокой урожайности культур, чем повышенные дозы соответствующих удобрений, вносимые на бедных почвах непосредственно под культуры текущего года (Державин, 2007; Кидин, 2011).

3.3.2. Содержание общего азота

В годы исследования содержание азота в зерне озимой пшеницы составило 1,47-2,56, в зерне и соломе ячменя 1,41-2,42 и 0,38-0,86% соответственно (рис. 37).

Длительное применение физиологически кислых аммонийной селитры и калия хлористого в варианте НК и последствие двойного суперфосфата в варианте НК+Рсд приводили к подкислению почвы опыта (см. подраздел 3.1.1). В результате в данных вариантах доступность азота и потребление его озимой пшеницей и ячменем находились на уровне контроля (рис. 37). Очевидно, в отсутствие известкования эффективность минеральных удобрений была пониженной (Минеев, 2017).

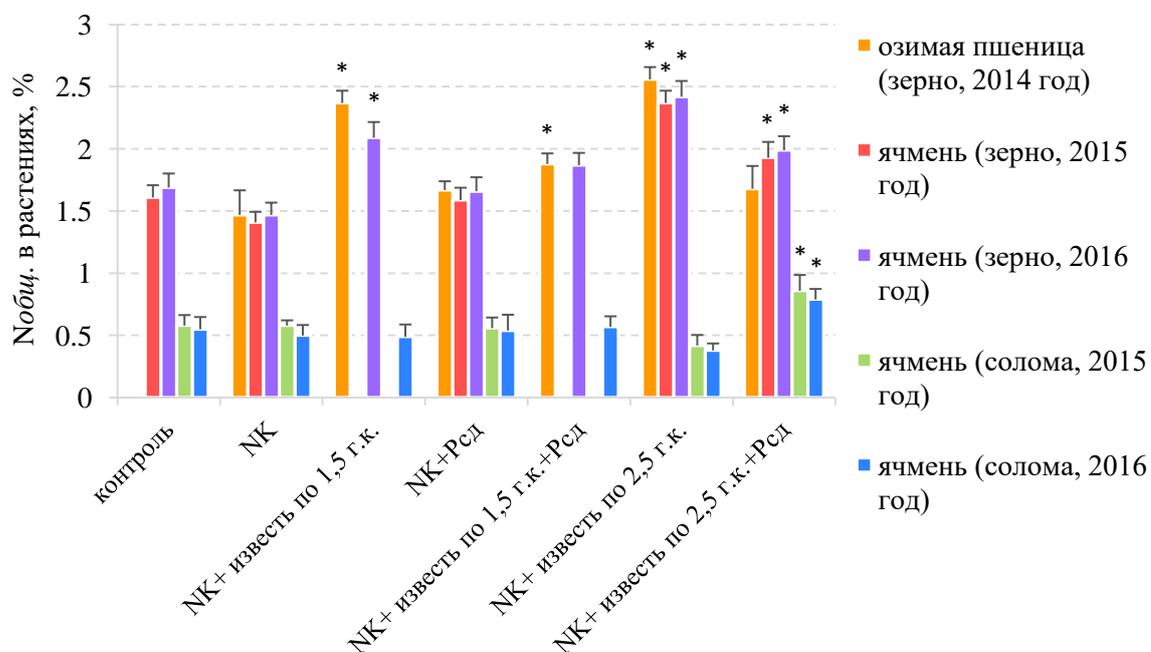


Рисунок 37. Содержание общего азота в основной и побочной продукции культур (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Определяющим фактором повышения содержания азота в зерне культур являлось последствие известкования, особенно в дозе по 2,5 г.к. Применение известняковой муки устраняло кислотность почвы, что сопровождалось повышением содержания азота в зерне культур на данных вариантах. Имеющиеся в литературе данные свидетельствуют о том, что известкование повышает использование азота из минеральных удобрений на кислых почвах (Лапа и др., 2011; Минеев, 2017). Сочетание последствия двойного суперфосфата на известкованных вариантах снижало накопление азота в зерне (рис. 37).

В исследовании установлены корреляционные зависимости между показателями кислотности и содержанием общего азота в зерне озимой пшеницы и ячменя. Достоверные коэффициенты корреляции между содержанием азота в зерне ячменя и pH_{KCl} составили 0,78, Нг - -0,81 (табл. 15 прил.).

В динамике общего азота в соломе ячменя наблюдалась противоположная закономерность. В вариантах с последствием известкования по мере увеличения дозы известняковой муки содержание азота в соломе ячменя уменьшалось относительно контроля. Напротив, при

повышении дозы извести в вариантах с сочетанием последействия суперфосфата и известкования поступление азота в солому возрастало (рис. 37). Данные изменения были незначимы по сравнению с контролем и проявились в виде тенденции. Между содержанием общего азота в соломе ячменя и подвижных фосфатов в почве обнаружена умеренная корреляция ($R=0,39$) (табл. 16 прил.).

По количеству выносимого азота урожаем озимая пшеница и ячмень, произрастающие в известкованных вариантах, значительно превосходили контрольные. Совместное последействие суперфосфата и известкования обеспечивало существенный рост продуктивности растений и выноса рассматриваемого элемента (рис. 38).

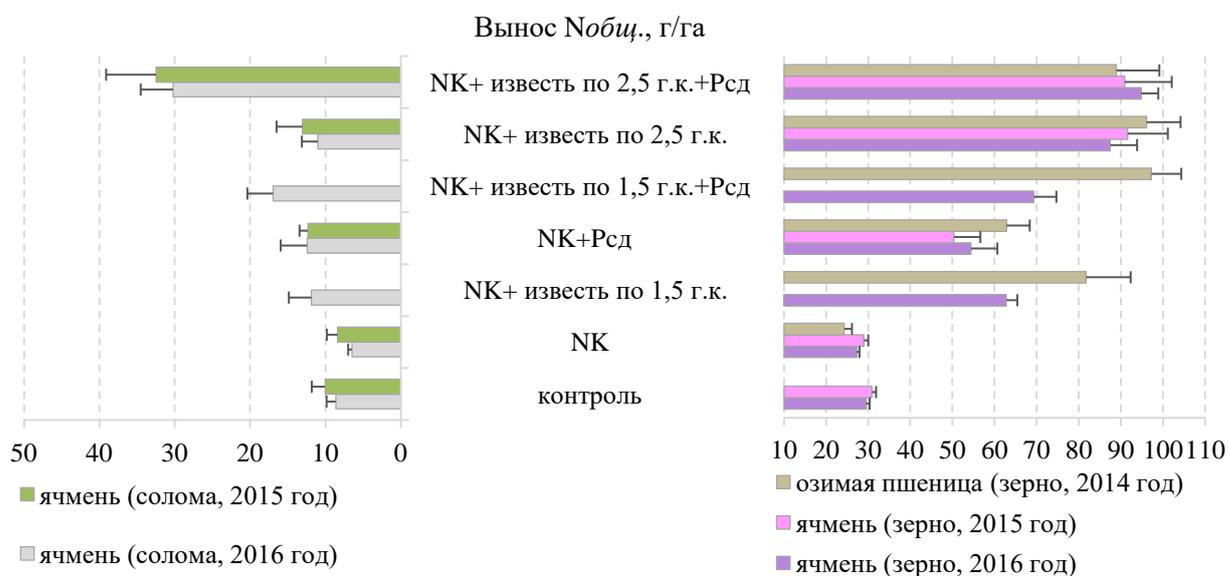


Рисунок 38. Вынос общего азота основной и побочной продукцией культур ($p < 0,05$)

Накопление общего азота в зерне озимой пшеницы в 2014 г. не зависело от обеспеченности культуры медью. Установлена отрицательная корреляция между содержанием азота в культуре и валовым содержанием цинка, а также содержанием обменных и кислоторастворимых соединений элемента в почве (табл. 14 прил.).

Отмечена положительная корреляционная связь между содержанием меди и цинка в составе ОВ и содержанием азота в зерне ячменя в 2015-2016 гг. Коэффициенты корреляции между рассматриваемыми показателями

составили 0,55 для связанной с ОВ меди, 0,73 для аналогичных соединений цинка, 0,43 для органических комплексных соединений цинка в ААБ+ЭДТА (табл. 15 прил.). Обменные соединения меди и цинка в вытяжке ААБ обнаруживали отрицательную корреляцию с накоплением азота в зерне ячменя ($R = -0,74$ для меди, $R = -0,65$ для цинка). Аналогичные корреляции обнаружены для валового содержания, содержания кислоторастворимых и специфически сорбированных соединений цинка: коэффициенты корреляции изменялись в диапазоне от $-0,58$ до $-0,66$ (табл. 15 прил.).

Содержание меди и цинка в почве достоверно не влияло на накопление общего азота в соломе ячменя (табл. 16 прил.).

Отрицательные корреляционные зависимости установлены между содержанием азота и цинка в зерне озимой пшеницы ($R = -0,65$), а также между содержанием азота и меди ($R = -0,79$) и цинка ($R = -0,83$) в зерне ячменя (табл. 22, 23 прил.). Данный результат указывает на существование антагонистических взаимодействий между азотом и изучаемыми металлами при поступлении в озимую пшеницу и ячмень.

Таким образом, содержание ионов меди и цинка, связанных с ОВ, обнаруживало положительную корреляцию с накоплением азота в зерне ячменя. Полученный результат можно объяснить тем, что количество комплексных соединений металлов в составе ОВ находится в прямой зависимости от запасов гумуса в почве, который характеризует обеспеченность почвы азотом (Державин, 2007).

3.3.3. Содержание белкового азота

Содержание белкового азота варьировало в пределах 1,32-2,30 в зерне озимой пшеницы, 1,27-2,18 в зерне и 0,29-0,65% соломе ячменя (рис. 39).

В целом для динамики содержания белка в озимой пшенице и ячмене наблюдались аналогичные для общего азота закономерности. При длительном использовании азотно-калийного удобрения (НК) и его сочетания с фосфорным удобрением (НК+Рсд) содержание белкового азота в

основной и побочной продукции культур находилось на уровне контроля (рис. 39). Данный результат был связан со снижением доступности азота растениям в кислой почвенной среде при длительном внесении минеральных удобрений (Кидин, 2011).

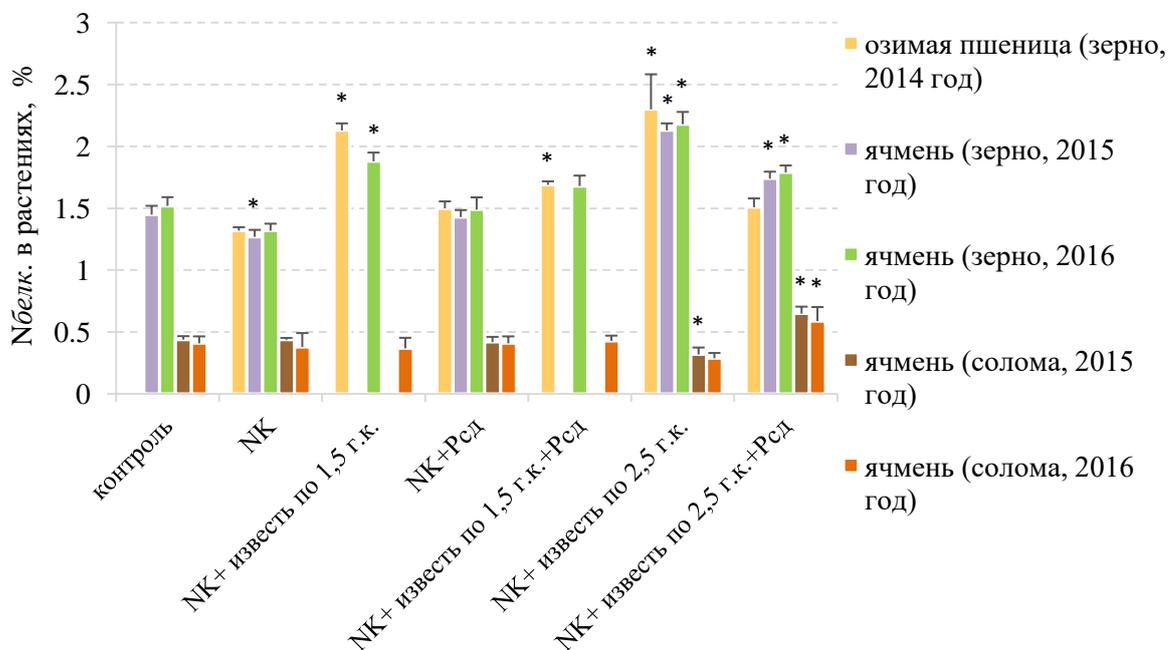


Рисунок 39. Содержание белкового азота в основной и побочной продукции культур (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Последствие известкования в дозе по 1,5 и 2,5 г.к. на фоне азотно-калийных удобрений позволило достоверно увеличить содержание белка в зерне озимой пшеницы относительно варианта НК и зерне ячменя относительно контроля. В варианте НК+известь по 2,5 г.к. наблюдалось наибольшее содержание белка в зерне культур: в зерне озимой пшеницы повышение достигло 43%, ячменя – 40% относительно варианта НК (рис. 39).

Сочетание последствия суперфосфата и известкования снижало образование белка в зерне культур по сравнению с вариантами с последствием известкования (рис. 39).

Для динамики белкового азота в вегетативной массе ячменя отмечалась противоположная тенденция. Содержание белка в соломе незначимо возрастало в вариантах с сочетанием известкования и суперфосфата по мере увеличения дозы извести. В вариантах с последствием известкования без

суперфосфата накопление белка уменьшалось (рис. 39). В общем, количество белка в соломе характеризовалось невысокой вариабельностью по вариантам опыта. Полученный результат противоречит многочисленным данным в литературе, что вегетативные органы растений обладают менее стабильным химическим составом по сравнению с репродуктивными органами (Черных и др., 2001; Карпова, Минеев, 2015).

Как было отмечено ранее, известкование вариантов опыта устраняло отрицательное действие азота и калия на соотношение белковых фракций в зерне. Это отразилось на максимальном выходе белкового азота в вариантах с последствием известкования (рис. 40).

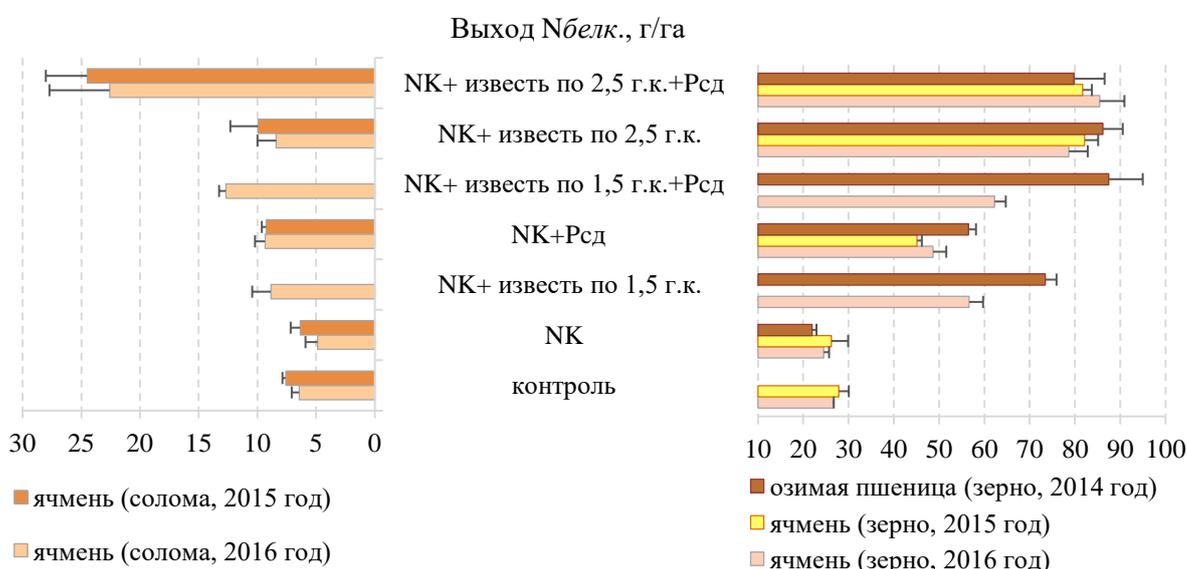


Рисунок 40. Выход белкового азота с основной и побочной продукцией культур ($p < 0,05$)

Корреляции между содержанием меди и цинка в почве и растениях и содержанием белкового азота в культурах опыта были схожими с таковыми для общего азота. Отличием являлось то, что между содержанием белка в зерне озимой пшеницы и содержанием цинка, связанного с ОВ, обнаружена положительная корреляция ($R= 0,62$) (см. подраздел 3.3.2., табл. 14 прил.).

Анализ растений на усвоение ими азота и образование белка показал, что для наибольшего накопления рассматриваемого элемента в зерне ключевым фактором являлось известкование, а в соломе культур - сочетание известкования и двойного суперфосфата. Было обнаружено, что в условиях опыта подвижные соединения цинка обнаруживали намного более сильную

отрицательную корреляцию, а органические соединения элемента – более заметную положительную корреляцию с накоплением азота и образованием белка в зерне культур по сравнению с аналогичными соединениями меди.

3.3.4. Содержание фосфора

В условиях опыта фосфор накапливался в количестве 0,59-1,12 в зерне озимой пшеницы, 0,56-1,22 в зерне и 0,20-0,37% соломе ячменя (рис. 41).

Содержание фосфора в зерне озимой пшеницы и зерне и соломе ячменя при длительном применении физиологически кислых аммиачной селитры и калия хлористого в варианте НК в годы исследования достоверно не изменилось по сравнению с контрольным вариантом и находилось на уровне 0,59-0,69% в зерне и 0,26-0,28% в соломе (рис. 41).

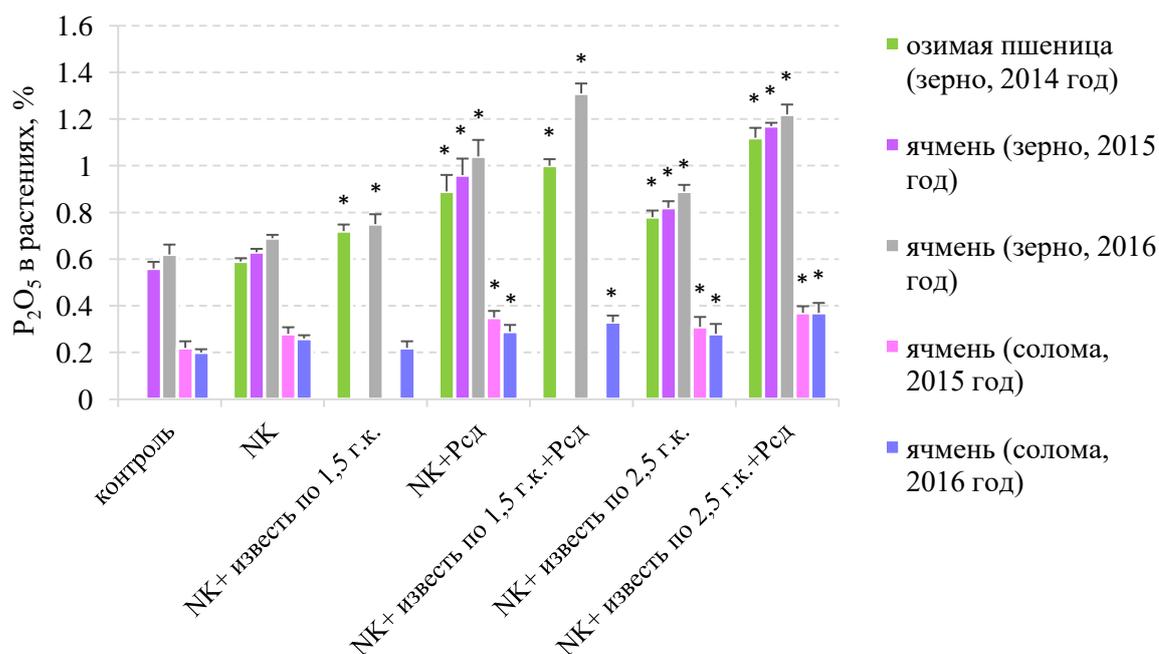


Рисунок 41. Содержание P₂O₅ в основной и побочной продукции культур (* - достоверно значимое отличие от контроля при p < 0,05)

Слабое усвоение фосфора культурами в варианте НК с применением физиологически кислых удобрений было связано со снижением доступности фосфора растениям и низким содержанием растворимых подвижных фосфатов при повышенной кислотности почвы (см. подраздел 3.1.2) (Marsh et al., 1987; Sakmak et al., 2010; Brar et al., 2015). Отрицательное влияние понижения величины рН на накопление фосфора в культурах подтвердилось

наличием достоверных корреляционных зависимостей между содержанием фосфора в растениях и показателями кислотности. Коэффициенты корреляции для зерна озимой пшеницы с pH_{KCl} , H_T , S и V изменялись (в абсолютных значениях) от 0,60 до 0,68, для зерна ячменя с pH_{KCl} , H_T , S и V - от 0,42 до 0,65, для соломы ячменя с pH_{KCl} , S и V - от 0,43 до 0,50 (табл. 14, 15, 16 прил.).

Достоверное повышение накопления фосфора растениями происходило в варианте $NK+P_{сд}$ с последствием двойного суперфосфата (рис. 41). В данном варианте наблюдалось возрастание содержания в почве доступных для растений фосфатов (см. подраздел 3.1.2).

Известкование, снижая кислотность почвы и улучшая её физико-химические свойства, также способствовало достоверному увеличению содержания фосфора в зерне озимой пшеницы и зерне и соломе ячменя. По мере увеличения дозы извести происходило закономерное возрастание потребления фосфора растениями (рис. 41).

Растения усваивали наибольшее количество фосфора в вариантах с сочетанием последствия суперфосфата и известкования. Прибавка накопления фосфора в зерне озимой пшеницы составила 47% по сравнению с вариантом NK , в зерне ячменя - 49-52, в соломе ячменя – 41-46% по сравнению с контролем (рис. 41). Повышенное содержание фосфора в культурах в вариантах с совместным последствием суперфосфата и известкования связано с тем, что в почве данных вариантов количество подвижных фосфатов возрастало на 45-67% по сравнению с контролем (см. подраздел 3.1.2). Полученный результат соотносится с многочисленными данными в агрохимической литературе, что на кислых почвах фосфор, как и азот, плохо используется растениями из минеральных удобрений. При известковании увеличивается поглощение растениями фосфора как из почв, так и из удобрений (Овчаренко и др., 2004; Кирпичников, Сычев, 2009; Кидин, 2011; Лапа и др., 2011).

Полученные данные позволяют заключить, что последствие остаточных фосфатов в опыте не прекратилось в течение 21-23 лет после прекращения внесения двойного суперфосфата в 1993 г. Об этом свидетельствовали достоверные корреляционные зависимости между содержанием фосфора в культурах и подвижных фосфатов в почве опыта. Коэффициенты корреляции для зерна озимой пшеницы и ячменя составили 0,87, соломы ячменя – 0,71 (табл. 14, 15, 16 прил.).

Таким образом, сочетание последствия суперфосфата и известкования, особенно в дозе по 2,5 г.к., оказывало наиболее благоприятное влияние на накопление фосфора в зерне и соломе сельскохозяйственных культур. Вынос элемента растениями находился в соответствии с биологическим урожаем культур и возрастал в вариантах с совместным последствием известкования и суперфосфата (рис. 42).

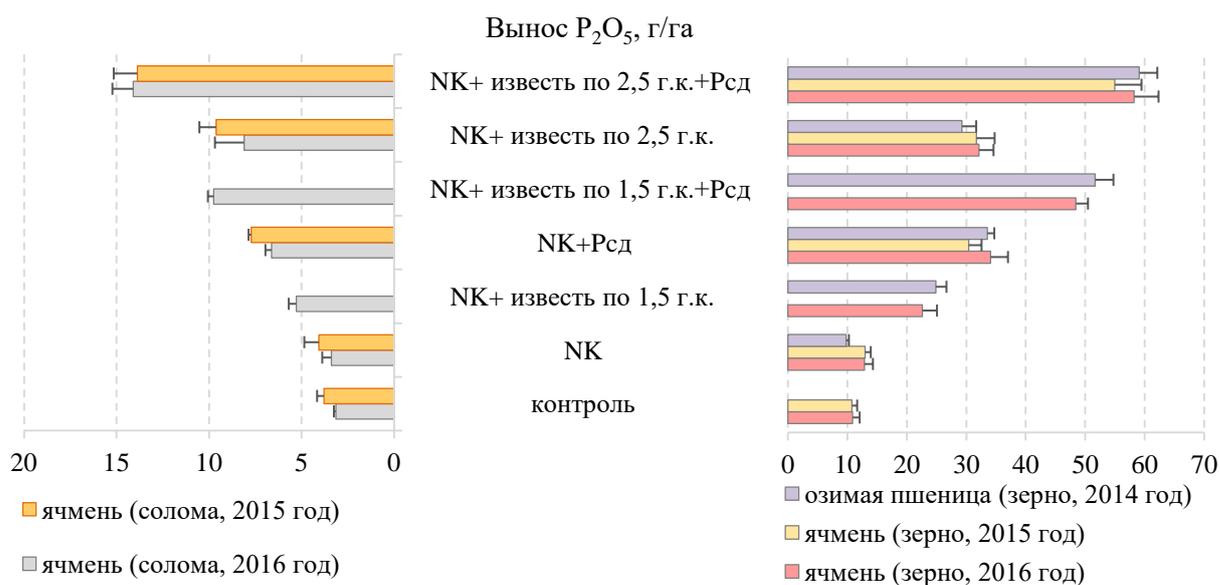


Рисунок 42. Вынос фосфора основной и побочной продукцией культур ($p < 0,05$)

В результате проведенного статистического анализа выявлена положительная корреляция между содержанием фосфора в озимой пшенице и содержанием связанных с ОВ ионов меди. Коэффициент корреляции составил 0,59 (табл. 14 прил.).

Установлена корреляционная зависимость между накоплением фосфора в зерне ячменя и содержанием меди и цинка в обменных и

органических комплексных соединениях, извлекаемых ААБ+ЭДТА ($R= 0,60$ для меди и $0,45$ для цинка), а также в составе ОВ ($R= 0,71$ для меди и $0,45$ для цинка). Положительная корреляционная связь присутствовала между содержанием фосфора в соломе ячменя и содержанием меди в ААБ+ЭДТА ($R= 0,52$) и в составе ОВ ($R= 0,58$). Содержание микроэлементов в органоминеральных комплексных соединениях, извлекаемых ААБ+ЭДТА и закрепленных ОВ, опосредованно указывает на уровень окультуренности почвы. Наличие достоверных корреляционных связей между содержанием фосфора в ячмене и гумуса в почве ($R= 0,60$ для зерна и $0,50$ для соломы) также позволяет сделать вывод о том, что накопление фосфора в ячмене возрастало по мере повышения окультуренности почвы (табл. 15, 16 прил.).

Таким образом, понижение величины рН оказывало отрицательное влияние на накопление фосфора в зерне изучаемых культур. Озимая пшеница и ячмень являются культурами с повышенной чувствительностью к кислой реакции среды (Roy et al., 2006; Гомонова, 2010; Минеев, 2017). Наличие положительных корреляционных зависимостей между содержанием фосфора в растениях и содержанием подвижных фосфатов, гумуса, органических соединений меди и цинка в почве указывает на то, что, во-первых, последствие суперфосфата и известкования продолжает оказывать положительное влияние на обеспеченность зерновых культур опыта фосфором, во-вторых, усвоение фосфора растениями возрастает в окультуренной почве. Согласно полученным результатам, органические соединения меди оказывали более заметное влияние на накопление фосфора в культурах по сравнению с аналогичными соединениями цинка.

3.3.5. Содержание калия

Аналогично динамике обменного калия в почве (см. подраздел 3.1.2), под действием применяемых в опыте удобрений содержание калия в изучаемых культурах было выше по сравнению с контролем. В зерне выращиваемых растений диапазон содержания калия был довольно узким -

от 0,43 до 0,52% в озимой пшенице, от 0,51 до 0,71% в ячмене. Содержание калия в соломе ячменя изменялось в пределах от 1,30 до 1,84% (рис. 43).

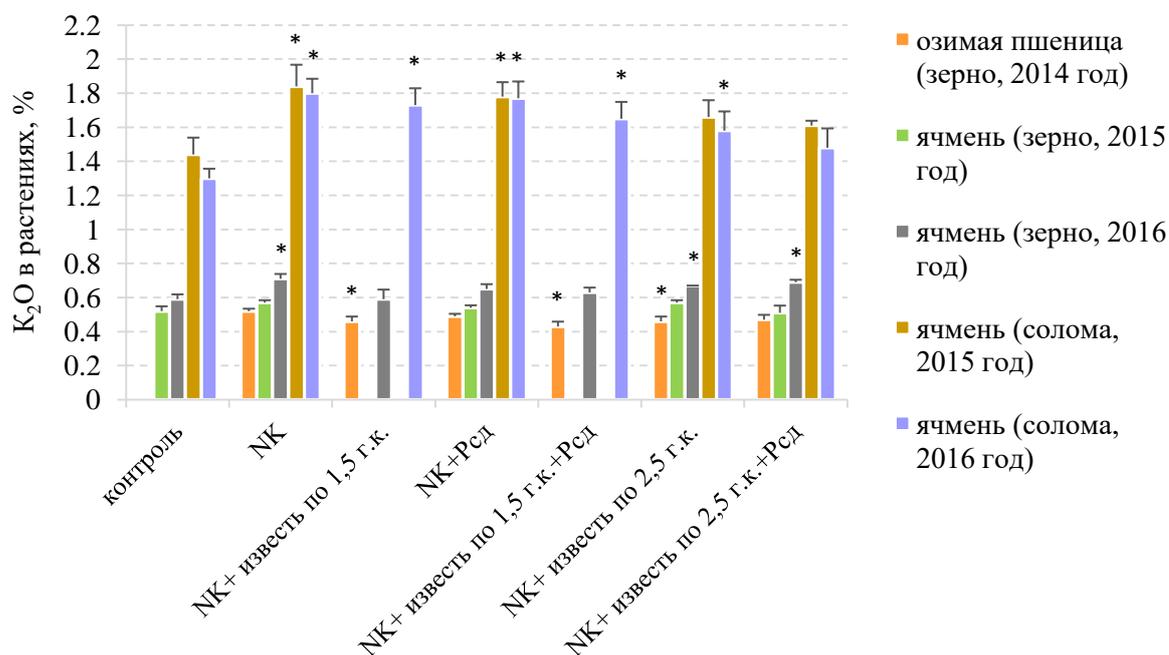


Рисунок 43. Содержание калия в основной и побочной продукции культур (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Наибольшее накопление калия отмечалось в растениях, произраставших в варианте НК с внесением физиологически кислых фоновых удобрений, что было обусловлено непосредственным поступлением калия в составе калия хлористого и высоким уровнем калия в почве данного варианта (см. подраздел 3.1.2). Установлены корреляционные зависимости между содержанием обменного калия в почве опыта и калия в зерне озимой пшеницы ($R= 0,71$) и соломе ячменя ($R= 0,79$) (табл. 14, 16 прил.). Повышение уровня фосфорного питания растений в варианте НК+Рсд также усиливало накопление калия в культурах опыта, в соломе ячменя в рассматриваемом варианте произошло достоверное повышение содержания элемента (рис. 43).

Наблюдавшееся в опыте усиление усвоения калия растениями в кислой среде подтвердилось корреляциями между содержанием калия в зерне озимой пшеницы и pH_{KCl} , H_T , S и V ($R=$ от 0,64 до -0,71). Для зерна и соломы ячменя аналогичные корреляции были статистически недостоверны за

исключением умеренной корреляции между содержанием калия в соломе культуры и Нг ($R=0,45$) (табл. 14, 15, 16 прил.).

В условиях опыта в соломе ячменя происходило более интенсивное накопление калия, чем в зерне. Содержание калия в соломе по сравнению с зерном в большей степени возрастало в кислой среде (рис. 43).

В вариантах с последствием известкования наблюдалась тенденция к уменьшению содержания калия в зерне озимой пшеницы, зерне и соломе ячменя по сравнению с вариантом НК (рис. 43). Это объясняется снижением усвоения калия растениями по мере устранения кислотности среды под влиянием известкования (проявляется антагонизм ионов Ca^{2+} и K^+) (Лапа и др., 2011).

Вынос калия, аналогично азота и фосфора, был прямо пропорционален биомассе основной и побочной продукции озимой пшеницы и ячменя. В варианте НК+ известь по 2,5 г.к.+ Рсд растения формировали наибольший урожай и, соответственно, выносили наибольшее количество калия (рис. 44).

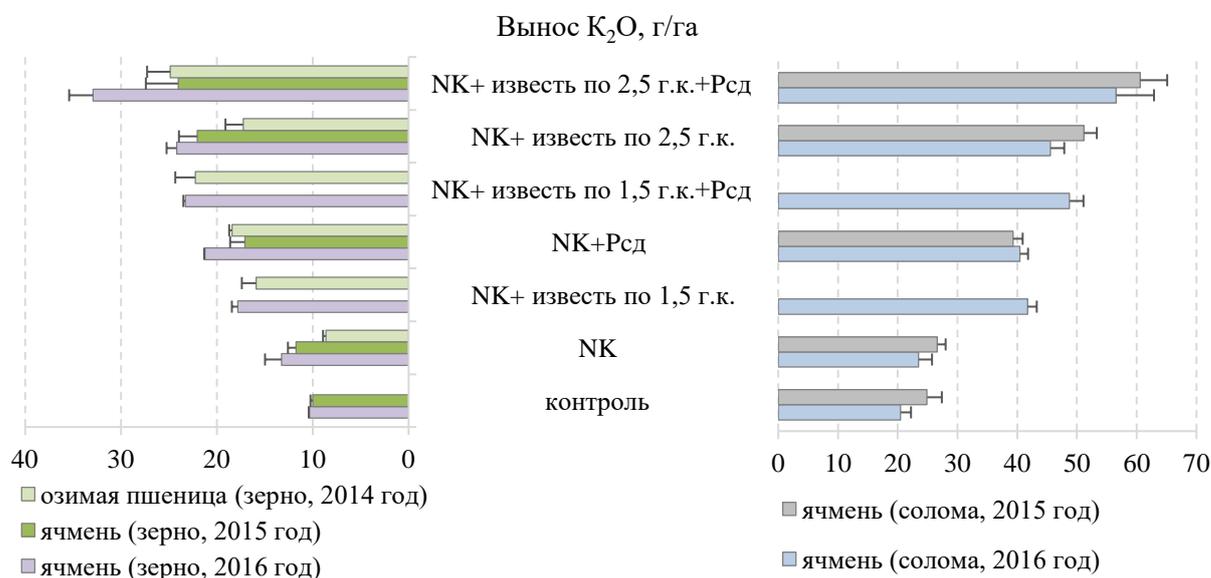


Рисунок 44. Вынос калия основной и побочной продукцией культур ($p < 0,05$)

В исследовании установлена положительная корреляция между содержанием калия в зерне озимой пшеницы и валовым содержанием цинка, отрицательная - с содержанием связанных с ОВ ионов цинка (табл. 14 прил.).

Обнаружена корреляционная зависимость между накоплением калия в соломе ячменя и содержанием обменных соединений меди и цинка в вытяжке ААБ ($R= 0,43$ для меди и $R= 0,52$ для цинка), а также содержанием кислоторастворимого цинка, извлекаемого 1М HCl ($R= 0,48$). Коэффициенты корреляции соответствовали умеренным значениям по шкале Чеддока (табл. 16 прил.). Таким образом, установлены положительные корреляционные зависимости между накоплением калия в озимой пшенице и соломе ячменя и увеличением содержания подвижных соединений исследуемых металлов, особенно цинка, в кислых условиях.

Между содержанием калия в зерне ячменя и изучаемыми в опыте показателями достоверная связь отсутствовала (табл. 15 прил.). В целом для динамики калия в зерне культуры наблюдалась невысокая вариабельность по сравнению с контролем, особенно в 2015 г. (рис. 43).

Оценка калийного режима почвы показала, что содержание обменного калия в почве в вариантах с последствием суперфосфата и известкования соответствовало повышенному уровню обеспеченности растений. Продуктивность изучаемых культур была наибольшей в вариантах с известкованным фоном (см. подразделы 3.1.2, 3.3.1). Отсюда следует, что калийное питание чувствительных к кислой среде озимой пшеницы и ячменя было оптимизированным при последствии известкования и двойного суперфосфата на фоне длительного внесения минеральных удобрений.

3.3.6. Содержание углеводов

Содержание моносахаридов в зерновых культурах опыта изменялось в более узком диапазоне по сравнению с содержанием дисахаридов. В зерне озимой пшеницы содержание моносахаридов варьировало в пределах 0,84-1,08, зерне ячменя - 0,82-1,11, соломе ячменя - 1,72-2,01%. Содержание дисахаридов в зерне озимой пшеницы составило 2,78-3,96, зерне ячменя – 2,94-4,89, соломе ячменя – 1,36-1,68% (рис. 45А, Б).

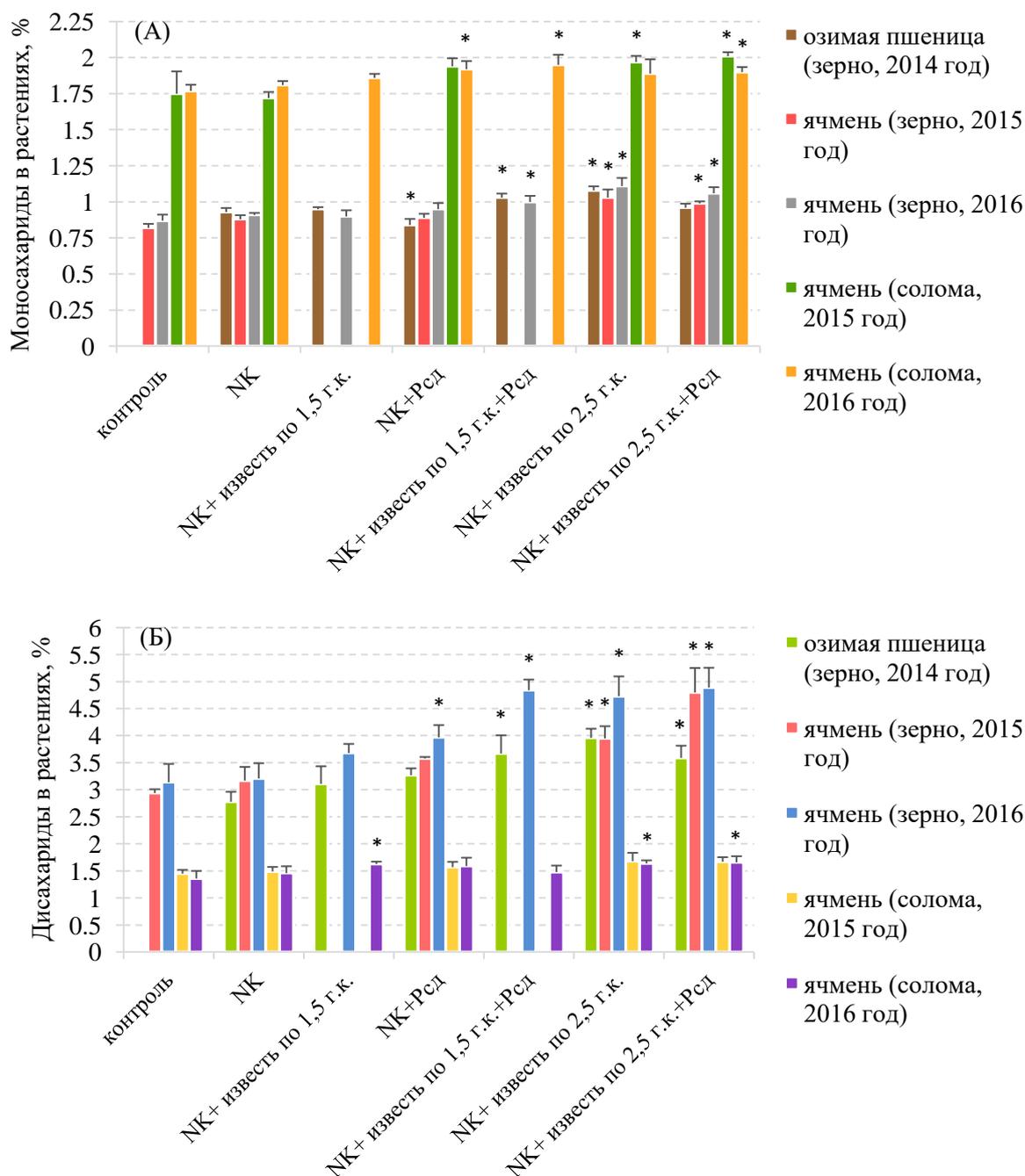


Рисунок 45. Содержание моносахаридов (А) и дисахаридов (Б) в основной и побочной продукции культур (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Как видно, содержание углеводов в культурах изменялось разнонаправленно: повышенное количество моносахаридов образовалось в соломе, дисахаридов – в зерне (рис. 45А, Б).

Систематическое использование физиологически кислых азотно-калийных удобрений в варианте НК и последствие известкования в дозе по 1,5 г.к. в варианте НК+известь по 1,5 г.к. не приводили к достоверному

изменению содержания углеводов в растительной продукции опыта по сравнению с контролем (рис. 45А, Б).

Последствие двойного суперфосфата и известкования оказывало значимое влияние на содержание углеводов в зерне озимой пшеницы и ячменя. Содержание углеводов повышалось в зависимости от дозы известкового удобрения и совместного/раздельного последствия суперфосфата и известкования (рис. 45А, Б).

Было обнаружено, что в кислой среде содержание углеводов в озимой пшенице и ячмене, особенно зерне, снижалось. Коэффициенты корреляции между $pH_{КСЛ}$, N_G , S , V и содержанием углеводов в зерне озимой пшеницы изменялись (в абсолютных величинах) от 0,69 до 0,83, зерне ячменя – от 0,65 до 0,85, соломе ячменя – от 0,41 до 0,55 (табл. 14, 15, 16 прил.).

Установлены достоверные корреляционные зависимости между содержанием подвижных фосфатов в почве и углеводов в зерне ($R= 0,45$ для моносахаридов, $0,70$ для дисахаридов) и соломе ячменя ($R= 0,67$ для моносахаридов, $0,42$ для дисахаридов). Кроме того, обнаружена положительная корреляция содержания гумуса в почве и дисахаридов в зерне ($R= 0,49$) и моносахаридов в соломе ячменя ($R= 0,57$) (табл. 15, 16 прил.). Данный результат позволяет предположить, что последствие двойного суперфосфата и гумусированность почвы играли ключевую роль для образования дисахаридов в зерне и моносахаридов в соломе культур.

Содержание обменного калия в почве обнаруживало отрицательную корреляцию с содержанием дисахаридов в зерне озимой пшеницы ($R= -0,77$) (табл. 14 прил.), аналогично урожайности и содержанию фосфора в культуре. Как неоднократно отмечалось, полученный результат может указывать как на прямое действие калийного удобрения в качестве дополнительного источника калия, так и на косвенное влияние, которое проявилось в повышении кислотности среды в вариантах с применением калийсодержащих минеральных удобрений без известкования.

Установлены отрицательные зависимости между содержанием моносахаридов в зерне озимой пшеницы и содержанием цинка во всех изучаемых параллельных вытяжках, извлекающих подвижные ионы металлов. Коэффициенты корреляции составили от -0,66 до -0,85 (табл. 14 прил.). Обнаружены положительные корреляции между содержанием дисахаридов в зерне культуры и содержанием специфически сорбированной меди ($R= 0,58$), отрицательные – с содержанием соединений цинка, определяемых в ААБ и 1М НСl ($R= -0,71$ и $-0,63$ соответственно) (табл. 14 прил.).

Отрицательная корреляция отмечена между содержанием углеводов в зерне ячменя и содержанием обменных соединений меди и цинка в вытяжке ААБ ($R=$ от $-0,47$ до $-0,52$ для меди, $R=$ от $-0,46$ до $-0,48$ для цинка), содержанием кислоторастворимых ($R=$ от $-0,52$ до $-0,61$) и специфически сорбированных форм цинка ($R= -0,48$ до $-0,60$). Кроме того, наблюдалась отрицательная корреляционная зависимость между содержанием дисахаридов в зерне ячменя и содержанием кислоторастворимой меди ($R= -0,48$) и валового цинка в почве ($R= -0,43$) (табл. 15 прил.). Возможно, содержание соединений изучаемых микроэлементов, особенно цинка, в почве препятствовало усиленному образованию моносахаридов в зерне культур по сравнению с дисахаридами, поскольку содержание дисахаридов превышало таковое моносахаридов в зерне (рис. 45).

Обнаружены отрицательные корреляции между содержанием дисахаридов в соломе ячменя и содержанием наиболее подвижных обменных соединений меди в вытяжке ААБ ($R= -0,53$) (табл. 16 прил.).

Наблюдались положительные корреляционные зависимости между содержанием углеводов в зерне и соломе ячменя и содержанием органоминеральных комплексных соединений цинка, определяемых в вытяжке ААБ+ЭДТА, а также цинка и меди, связанных с ОВ (табл. 15, 16 прил.).

Таким образом, в исследовании обнаружено положительное влияние уровня окультуренности почвы, в частности, количества подвижных фосфатов и гумуса в почве на образование углеводов в культурах, что также отмечается в литературе (Кидин, 2011). Подвижные соединения цинка обнаруживали более сильную отрицательную корреляцию с образованием углеводов в растениях опыта по сравнению с аналогичными соединениями меди. Похожая тенденция наблюдалась для динамики общего и белкового азота в растениях (см. подразделы 3.3.2, 3.3.3).

Была обнаружена положительная корреляционная связь между содержанием органических комплексных соединений меди и цинка в почве и накоплением углеводов, так же как общего и белкового азота, фосфора и в целом урожайностью растений. Более сильная корреляция содержания углеводов в растениях наблюдалась с органическими соединениями цинка. Этот результат закономерен, поскольку в результате последовательного фракционирования исследуемых элементов установлено повышенное участие ОВ почвы в поглощении цинка по сравнению с медью (см. подраздел 3.2.5).

3.3.7. Содержание меди

В изучаемом опыте концентрация меди в зерне озимой пшеницы варьировала в пределах 3,31-5,61, в зерне ячменя – 3,45-5,82, в соломе ячменя – 1,32-2,94 мг/кг сухого вещества, что, согласно Кабата-Пендиас (1989), Черных (1995), соответствует диапазону фонового содержания для обеих культур (рис. 46).

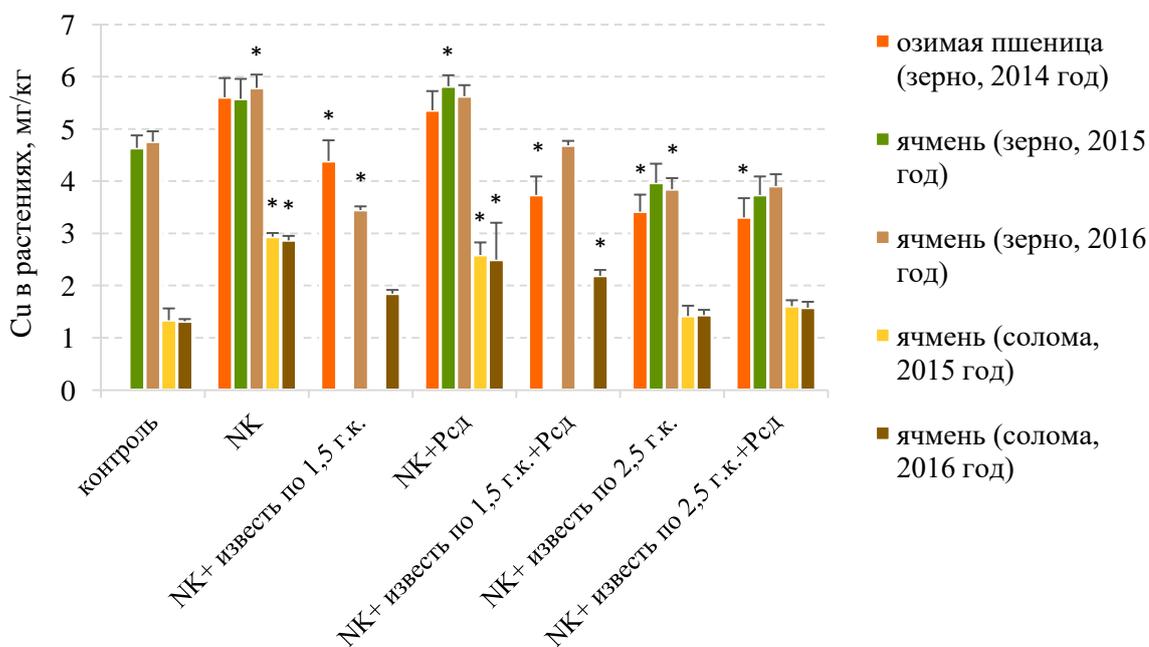


Рисунок 46. Содержание меди в основной и побочной продукции культур (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

При длительном применении азотно-калийных удобрений в варианте НК и сочетании с последствием суперфосфата в варианте НК+Рсд наблюдалось наибольшее содержание меди в зерновых культурах опыта относительно контроля. Содержание меди в зерне озимой пшеницы в данных вариантах составило 5,36-5,61 мг/кг в 2014 г.; в зерне ячменя изменялось в диапазоне 5,58-5,82 мг/кг относительно контроля (4,64-4,76 мг/кг), в соломе ячменя – в пределах 2,50-2,94 мг/кг по сравнению с контролем (1,32-1,34 мг/кг) в 2015 и 2016 гг. (рис. 46).

Подкисление почвенной среды при применении физиологически кислых минеральных удобрений в вариантах НК и НК+Рсд приводило к повышению содержания наиболее подвижных обменных форм и коэффициентов подвижности меди и цинка в почве, и, очевидно, усиливало доступность элементов для питания растений (см. раздел 3.2). По данным многочисленных исследований, на кислых почвах идет более интенсивное накопление микроэлементов в растениях (Зырин и др., 1979; Черных и др., 2001). Подтверждением этому являлись статистически достоверные корреляционные зависимости между содержанием меди в растениях и показателями кислотности почвы опыта: pH_{KCl} ($R=$ от -0,51 до -0,91), $Hг$ ($R=$

0,71-0,91), S (R= от -0,57 до -0,93) и V (R= от -0,66 до -0,94) (табл. 14, 15, 16 прил.).

Обнаружена положительная корреляционная зависимость между накоплением меди в зерне озимой пшеницы и соломе ячменя и содержанием обменного калия в почве. Коэффициенты корреляции составили 0,82 для зерна озимой пшеницы и 0,75 для соломы ячменя соответственно (табл. 14, 16 прил.). Полученный результат мог быть связан как с непосредственным действием калийного удобрения в качестве источника поступления калия в почву, так и его косвенным влиянием, способствовавшим подкислению почвенной среды и усиливавшим подвижность и биодоступность меди растениям, как было отмечено ранее.

Последствие известкования в дозах по 1,5 и 2,5 г.к., а также сочетание последствия двойного суперфосфата и известкования достоверно снижали содержание меди в зерне озимой пшеницы в 2014 г. и ячменя в 2016 г. (рис. 46). Пониженное содержание меди в растениях, произраставших в данных вариантах, объясняется, с одной стороны, снижением подвижности и доступности элемента в присутствии известкового удобрения, с другой - эффектом вторичного разбавления, поскольку, несмотря на сравнительно низкое содержание меди в почве и растениях, вынос изучаемого элемента на данных вариантах возрастал за счет увеличения урожая культур (Кабата-Пендиас, 1989; Носовская и др., 2000).

Вынос меди зерновыми культурами опыта определялся величинами их урожайности (рис. 47). Коэффициент корреляции между выносом элемента и урожайностью растений составил 0,76 для зерна озимой пшеницы, 0,81 для зерна и 0,66 для соломы ячменя (табл. 22, 23, 24 прил.).

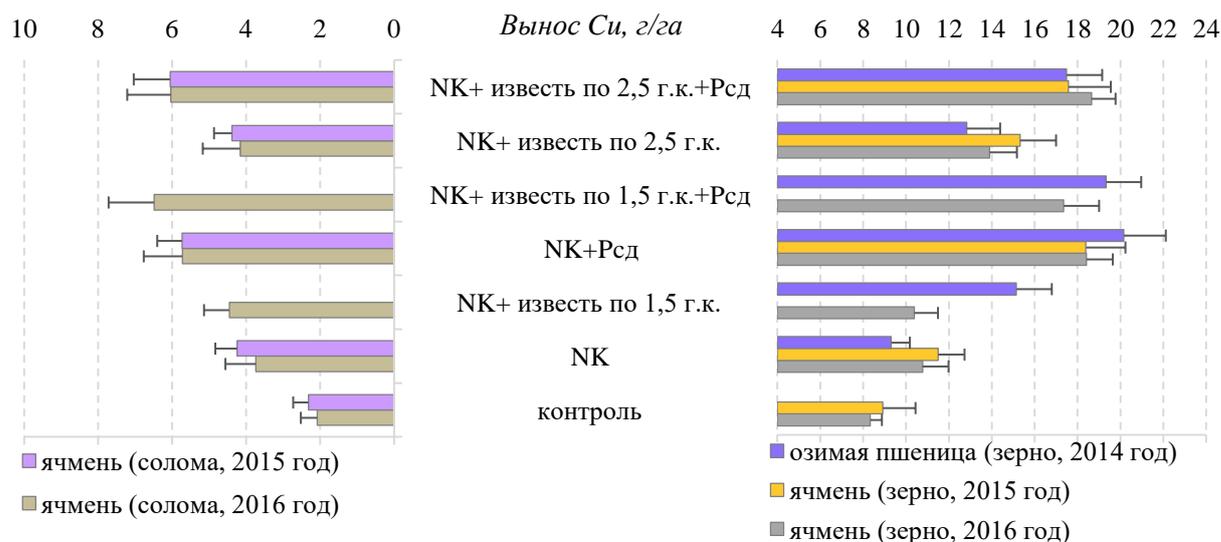


Рисунок 47. Вынос меди основной и побочной продукцией культур ($p < 0,05$)

Снижение содержания меди в растениях в вариантах с сочетанием фосфорного и известкового удобрения, по всей вероятности, произошло также благодаря усилению влияния остаточных фосфатов и известкования при их совместном последствии. Как известно, фосфорные удобрения наряду с известью, торфом, цеолитом, сапропелями и др. успешно используются для ремедиации почв (Овчинников, 2000; Xu et al., 2018).

Пониженное содержание меди в почве при последствии известкования приводило к снижению накопления исследуемого элемента в культурах, произраставших на вариантах с известкованным фоном (см. раздел 3.2). Данный результат подтверждается обратной линейной зависимостью между содержанием меди в растениях и величиной рН почвы, как отмечено ранее. Коэффициенты корреляции между содержанием меди в культурах и содержанием обменных форм элемента, определяемых в вытяжке ААБ ($R=$ от 0,74 до 0,85), также свидетельствовали о повышении содержания элемента в растениях в кислой среде (рис. 48, табл. 14, 15, 16 прил.).

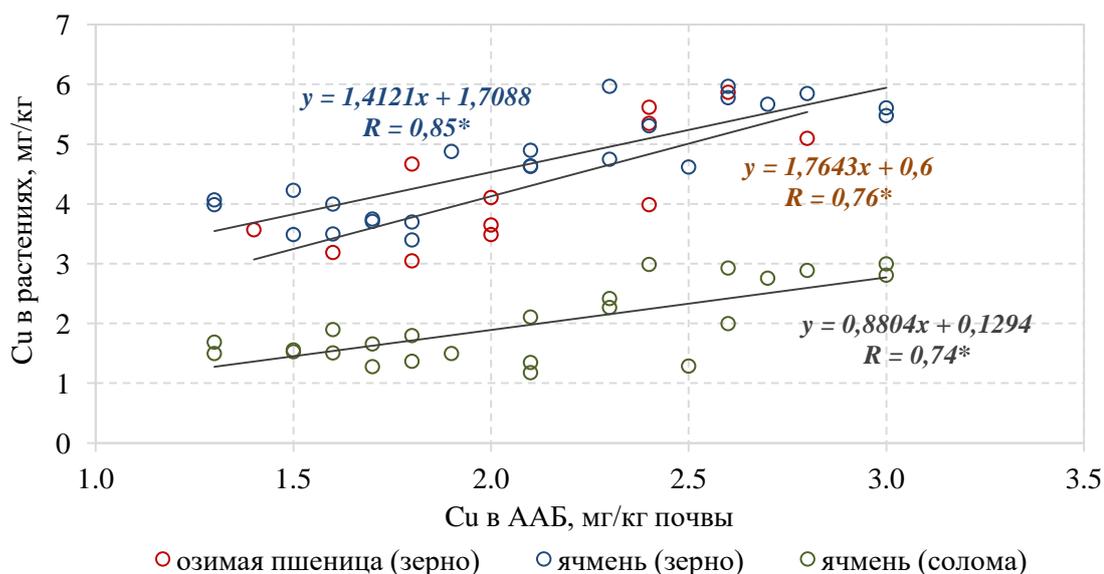


Рисунок 48. Зависимость между содержанием меди в культурах и содержанием соединений меди в почве, извлекаемых ААБ (* - достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$)

Линейная зависимость между содержанием меди в растениях и вытяжке ААБ указывает на то, что питание возделываемых культур опыта медью зависело от содержания обменных, наиболее доступных соединений элемента в почве. Между содержанием меди в составе ОБ и зерне ячменя, содержанием специфически сорбированных ионов элемента в почве и соломе ячменя отмечена умеренная отрицательная корреляционная зависимость. Коэффициенты корреляции составили -0,41 и -0,53 соответственно (табл. 15, 16 прил.).

В вариантах с минеральными удобрениями (НК и НК+Рсд) наблюдалось достоверное, с последствием известкования с/без суперфосфата – статистически незначимое увеличение накопления меди в соломе ячменя по сравнению с контролем (рис. 46). Таким образом, последствие суперфосфата и известняковой муки не снижало содержание меди в вегетативных органах ячменя. Хотя в целом солома характеризовалась пониженным накоплением меди по сравнению с зерном, что не соотносится с показанной в большинстве работ закономерностью преобладания содержания микроэлементов (ТМ) в соломе по сравнению с зерном (Якименко, Конарбаева, 2017).

Были обнаружены достоверные корреляционные зависимости между содержанием меди и цинка в культурах опыта. Коэффициенты корреляции составили 0,85 для зерна озимой пшеницы и ячменя и 0,87 для соломы ячменя (табл. 22, 23, 24 прил.). Данный результат, возможно, связан с явлением синергизма между медью и цинком в растениях (Voss, 1998; Бобренко и др., 2017). Обнаруженные положительные корреляционные зависимости между содержанием меди и цинка в вытяжках ААБ и 1М НСІ, извлекающих доступные и потенциально доступные ионы металлов, очевидно, также отражали наличие тесных взаимосвязей между изучаемыми микроэлементами в исследуемых культурах (табл. 17, 18 прил.).

Необходимо отметить, что несмотря на то, что более половины соединений меди в почве находились в труднодоступных (ПС) формах, растения не испытывали дефицит элемента, возникающий при содержании меди < 0,2 мг/кг почвы (Li et al., 2007; Zhu, Liu, 2015).

3.3.8. Содержание цинка

В исследуемом опыте при длительном применении аммиачной селитры и калия хлористого и совместном последствии двойного суперфосфата и известкования содержание цинка в зерне озимой пшеницы изменялось в пределах от 22,67 до 28,43, в зерне ячменя - от 21,65 до 27,75, в соломе ячменя – от 14,82 до 20,97 мг/кг сухого вещества (рис. 49). Концентрация цинка в растениях входила в интервал средних значений для обеих зерновых культур (Кабата-Пендиас, 1989; Черных, 1995).

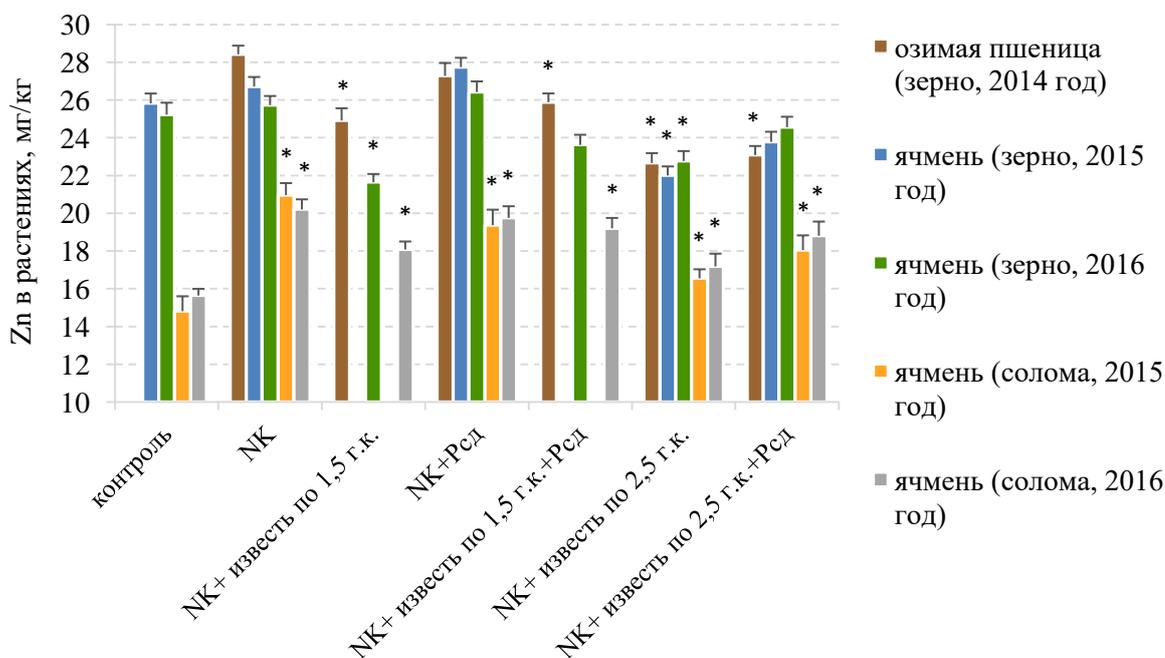


Рисунок 49. Содержание цинка в основной и побочной продукции культур (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Накопление цинка, так же как меди, в растениях контрольного варианта подтверждает, что изучаемые биомикроэлементы в той или иной степени требуются растительному организму для нормального протекания процессов метаболизма (рис. 49).

Аналогично динамике меди, наибольшее содержание цинка в основной продукции культур прослеживалось в вариантах НК с длительным внесением азотно-калийных удобрений и НК+Рсд с последствием двойного суперфосфата (рис. 49). Данный результат соотносится с общепринятым мнением, что понижение величины рН при длительном применении минеральных удобрений усиливает мобильность элементов в почве и их доступность растениям (FAO UN, ITPS, 2015). Очевидно, что повышенное накопление цинка в растениях в вариантах с минеральными удобрениями, было связано с непосредственным поступлением элемента в почву в составе двойного суперфосфата, поскольку из традиционных минеральных удобрений фосфорные удобрения характеризуются наибольшим содержанием примесей микроэлементов (ТМ) (Овчаренко, 2000; Nziguheba, Smolders, 2008; Джувеликян и др., 2009; Ajayi et al., 2012).

Корреляционный анализ обнаруживает зависимость между параметрами кислотности почвенной среды и содержанием цинка в основной продукции озимой пшеницы и ячменя. Коэффициенты корреляции между изучаемыми показателями изменялись (в абсолютном выражении) от 0,73 до 0,80 для зерна озимой пшеницы, от 0,62 до 0,74 для зерна ячменя. Для соломы ячменя положительная корреляционная связь наблюдалась с Нг ($R=0,42$) (табл. 14, 15, 16 прил.).

Аналогично меди, установлена положительная корреляционная зависимость между накоплением цинка в зерне озимой пшеницы в 2014 г. и соломе ячменя в 2015, 2016 гг. и содержанием обменного калия в почве ($R=0,70$ для озимой пшеницы, $R=0,76$ для соломы ячменя) (табл. 14, 16 прил.). Полученный результат указывает, вероятно, на опосредованное влияние калийного удобрения, поскольку применяемые фоновые физиологически кислые удобрения (аммиачная селитра и калий хлористый) способствовали понижению величины рН и тем самым повышали доступность микроэлементов растениям (см. подраздел 3.1.1).

В вариантах с совместным последствием известкования и суперфосфата происходило сравнительно менее интенсивное накопление цинка в культурах по сравнению с вариантами с минеральными удобрениями (рис. 49). Это согласуется с данными в литературе о том, что с повышением окультуренности слабо- и неокультуренных почв при удобрении и известковании подвижность, следовательно, биодоступность микроэлементов в них снижается (Овчаренко, 2000; Копчик, 2014).

Как и в динамике меди, в вариантах с известкованием отмечена тенденция к уменьшению накопления цинка в зерне растений. Во всех вариантах с последствием известкования содержание элемента в зерне озимой пшеницы значительно снижалось на 9-20% относительно варианта НК. Содержание цинка в зерне ячменя в вариантах с известкованным фоном достоверно снижалось в 2016 г. (рис. 49). Это было связано с пониженным содержанием валовых, обменных и кислоторастворимых форм цинка в

рассматриваемых вариантах под действием известкового удобрения, приводящего к снижению подвижности микроэлементов в почве и их доступности растениям (см. раздел 3.2) (Овчаренко и др., 2005; Копцик, 2014).

Содержание цинка в соломе ячменя повышалось во всех вариантах опыта по сравнению с контролем (рис. 49). Накопление элемента в соломе под влиянием известкования понижалось относительно вариантов с применением минеральных удобрений. Это может объясняться связыванием подвижных соединений металлов в почве в нерастворимые карбонаты при длительном последствии известкования (Овчаренко и др., 2005; Потатуева, Игнатов, 2011).

Аналогично меди, большее количество цинка накапливалось в зерне культур по сравнению с соломой (рис. 49). Это противоречит литературным данным, что в надземных органах растений присутствуют механизмы, защищающие репродуктивные органы от неконтролируемого накопления металлов (Гармаш, 1987; Черных и др., 2001). С другой стороны, под влиянием известкования и совместного последствия суперфосфата накопление меди и цинка в зерне снижалось, в отличие от соломы (рис. 46, 49).

Данные по выносу цинка озимой пшеницей и ячменем позволяют заключить, что за вегетационный период масштабы отчуждения цинка из почвы довольно значительны, несмотря на относительно невысокое содержание элемента в органах растений. Возрастание выноса цинка озимой пшеницей и ячменем в вариантах с сочетанием последствия известкования и двойного суперфосфата происходило за счет увеличения продуктивности культур на данных вариантах (рис. 50). Таким образом, аналогично азоту, фосфору, калию и меди, вынос цинка культурами опыта определялся уровнем их урожайности. Коэффициенты корреляции между урожайностью и выносом элемента растениями составили 0,97 для зерна озимой пшеницы, зерна и соломы ячменя (табл. 22, 23, 24 прил.).

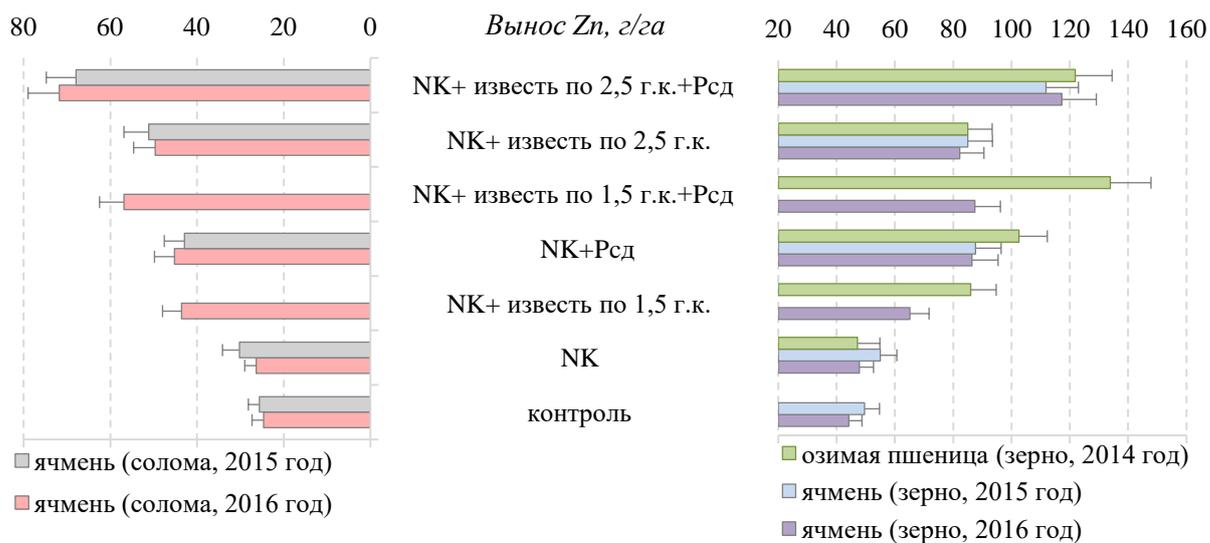


Рисунок 50. Вынос цинка основной и побочной продукцией культур ($p < 0,05$)

Обнаружены корреляционные зависимости между накоплением цинка в зерне озимой пшеницы и зерне ячменя и валовым содержанием, содержанием обменных, кислоторастворимых и специфически сорбированных ионов элемента в почве. Коэффициенты корреляции варьировали в пределах 0,67-0,83 для озимой пшеницы и 0,56-0,69 для зерна ячменя. Накопление цинка в соломе ячменя зависело от содержания соединений металла в почве, извлекаемых ААБ ($R = 0,52$) и НС1 ($R = 0,45$) (табл. 14, 15, 16 прил.). Полученный результат показывает, что питание зерновых культур опыта цинком в равной степени зависело от содержания наиболее подвижных обменных, кислоторастворимых, специфически сорбированных форм и валового содержания элемента в почве. Доступность растениям не только обменных соединений цинка, но также менее подвижных форм, например, связанных с (гидр)оксидами железа и марганца, отмечали в своих работах Кабата-Пендиас (1989), Tehrani (2004).

Длительное систематическое внесение аммиачной селитры и калия хлористого при сочетании последействия двойного суперфосфата и известкования и преобладание ПС (труднодоступных) соединений цинка в почве не приводило к дефициту питания растений, возникающему при содержании данного биогенного элемента $< 0,5$ мг/кг почвы (Li et al., 2007; Zhu, Liu, 2015).

Улучшение режима питания при оптимизации кислотно-основных условий и длительном последствии двойного суперфосфата и известкования на фоне систематического внесения азотно-калийных удобрений снижало накопление меди и цинка в зерне озимой пшеницы и ячменя. Таким образом, уровень окультуренности почвы является важнейшим условием для регулирования содержания подвижных форм микроэлементов в почве и их поступления в растения.

Концентрации меди и цинка в растениях входили в диапазон средних значений для обеих зерновых культур (Кабата-Пендиас, 1989; Черных, Овчаренко, 2002). По шкале обеспеченности почв микроэлементами, извлекаемыми ААБ, в отношении сельскохозяйственных растений (Методические указания..., 1976), озимая пшеница и ячмень были высоко обеспечены медью и цинком. Тем не менее в вариантах с известкованным фоном содержание меди и цинка в зерне озимой пшеницы находилось на нижней границе оптимума для данной культуры (Церлинг, 1990). Отсюда следует, что в описываемых конкретных условиях опыта необходимость внесения медь- и цинксодержащих микроудобрений отсутствовала.

3.3.9. Коэффициенты биологического поглощения меди и цинка

Одним из критериев доступности для растений почвенных запасов того или иного химического элемента, сравнительной характеристики эффективности поглощения элементов из почвы при их различном абсолютном содержании является коэффициент биологического поглощения (КБП), предложенный А.И. Перельманом (Перельман, 1975; Якименко, Конарбаева, 2017). КБП представляет собой отношение содержания элемента в золе растительного материала к его валовому содержанию в почве:

$$КБП = \frac{C_{раст.}}{C_{вал.}},$$

где $C_{раст.}$ – содержание элемента в золе растений, мг/кг сухого вещества,

C вал. – валовое содержание элемента в почве, мг/кг почвы.

КБП является важным показателем при рассмотрении вопросов, связанных с биогенной миграцией и накоплением химических элементов в агроценозе за счет растений (Томаровский и др., 2016).

В естественных условиях озимая пшеница и ячмень характеризуются невысокими уровнями аккумуляции металлов. Рассматриваемые культуры относятся к растениям с отражательным типом накопления ТМ (Головатый, 2002). Наибольшее количество металлов накапливают такие технические культуры и травы, как подсолнечник, кукуруза, люцерна, гречиха, соя, клевер, вико-овсяная смесь и др. (Лисецкий и др., 2008; Карпова, Минеев, 2015).

По степени накопления элементов растениями А.И. Перельман выделил 5 рядов, согласно которым, медь входит в группу слабого накопления и среднего захвата ($КБП = n \cdot 10^{-1} - n \cdot 10^0$), цинк – в группу сильного накопления ($n \cdot 10^0 - n \cdot 10$) (Перельман, 1975).

В исследуемом опыте величины КБП меди озимой пшеницей составили 0,18-0,41, зерном и соломой ячменя – 0,08–0,41 (рис. 51).

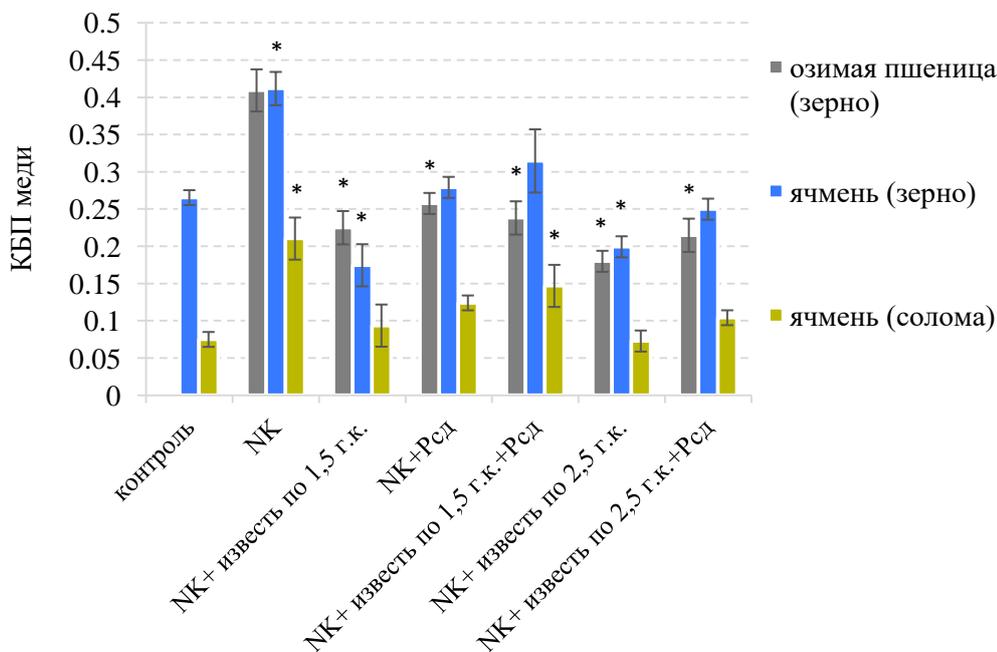


Рисунок 51. Коэффициенты биологического поглощения меди культурами (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Таким образом, медь входила в группу слабого и очень слабого захвата культурами (Перельман, 1975).

Анализ величин КБП цинка показал, что озимая пшеница (КБП= 0,40–0,45) и ячмень (КБП= 0,25–0,45) в условиях изучаемого опыта характеризовались слабым поглощением цинка (рис. 52). Согласно классификации Перельмана (1975), цинк перешел из группы сильного накопления в группу слабого захвата.

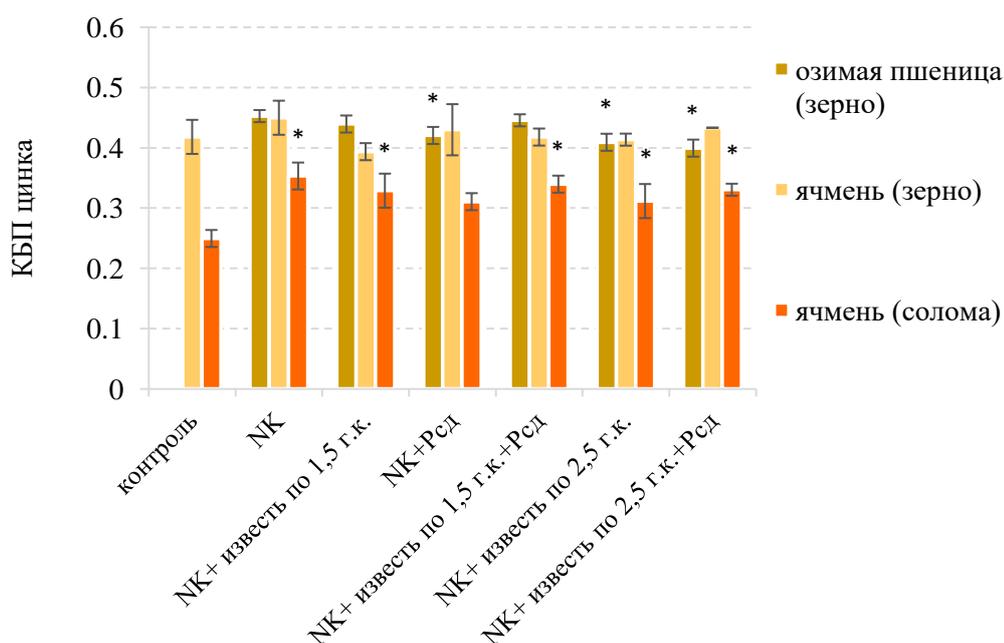


Рисунок 52. Коэффициенты биологического поглощения цинка культурами (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Таким образом, под влиянием последействия двойного суперфосфата и известкования на фоне длительного внесения минеральных удобрений происходило ослабление биологической аккумуляции меди и цинка зерновыми культурами севооборота по сравнению с исходным расположением элементов в группах поглощения по Перельману (1975).

Применение азотно-калийных удобрений в варианте НК сопровождалось достоверным повышением КБП меди культурами опыта (рис. 51), что указывает на увеличение доступности микроэлементов при использовании физиологически кислых минеральных удобрений. Величины КБП меди озимой пшеницей достоверно понижались в вариантах с последействием двойного суперфосфата и известкования относительно

варианта НК, зерном ячменя – в вариантах с последствием известкования по сравнению с контролем (рис. 51). Полученные данные объясняются повышенным содержанием меди в почве и растениях в варианте с фоновым внесением азотно-калийных удобрений (НК) и пониженным - при последствии известкования и совместного последствия с суперфосфатом (см. раздел 3.2, подраздел 3.3.7).

Величины КБП цинка зерном ячменя достоверно не изменялись по сравнению с контролем. Поглощение цинка зерном озимой пшеницы уменьшалось в варианте НК+Рсд с последствием суперфосфата и в вариантах с известкованием в дозе по 2,5 г.к. по сравнению с вариантом НК. Величины КБП цинка соломой ячменя увеличивались относительно контроля во всех вариантах с применением изучаемых удобрений (рис. 52), что объясняется повышенным накоплением элемента в соломе по сравнению с контролем в условиях опыта (см. подраздел 3.3.8).

По результатам расчета КБП интенсивность поглощения цинка была выше по сравнению с медью. Очевидно, цинк являлся более значимым элементом для озимой пшеницы и ячменя. На это указывает то, что питание растений цинком в равной степени зависело от содержания валовых, наиболее подвижных обменных, кислоторастворимых и специфически сорбированных соединений элемента, медью – от обменных форм в почве (см. подразделы 3.3.7, 3.3.8).

Вместе с тем полученный результат противоречит данным по фракционному распределению изучаемых элементов в почве, в котором содержание ПС (труднодоступных) соединений цинка превосходило содержание аналогичных соединений меди (см. подраздел 3.2.5). Кроме того, обеспеченность почвы обменными соединениями цинка была ниже таковой медью, и КП цинка в почве были также понижены по сравнению с КП меди (см. подразделы 3.2.3, 3.2.6).

По-видимому, такое расположение элементов в ряду поглощения объясняется изначально разным уровнем их общих запасов в почве.

Содержание цинка в почве превышало содержание меди в 2,9-3,7 раза (см. подраздел 3.2.1). Немаловажным является и то, что порог токсичности ТМ различается для разных культур (Umebese, Motajo, 2008).

3.4. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на баланс меди и цинка в агроценозе

Для оценки экологической обстановки, складывающейся в конкретных естественных биоценозах, необходимо учитывать баланс (поступление и вынос) элементов в агроценозе. Метод балансовых расчетов позволяет изучать происходящие в почве изменения за условный промежуток времени, прогнозировать перспективу изменения экологической обстановки при применении агрохимических средств, оценивать обеспеченность возделываемых культур питательными элементами и устанавливать перспективную потребность в удобрении с учетом сохранения и повышения плодородия почвы при росте урожайности сельскохозяйственных культур (Овчаренко, 2000; Тишков, 2003).

Балансы меди и цинка в агроценозе на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве опытного участка были рассчитаны за 2016 г. В исследовании были рассчитаны хозяйственные балансы меди и цинка, учитывающие их вынос основной и побочной продукцией ячменя и компенсацию за счет внесения удобрений. Считается, что хозяйственный баланс элементов дает объективную агроэкономическую оценку системе удобрений в агроценозе (Минеев, 2017). Полный расчет и анализ всех статей баланса затруднителен, потому что многие из них варьируют в весьма широких пределах в зависимости от постоянно меняющихся условий среды (Тишков, 2003).

В приходную часть баланса включили поступление изучаемых микроэлементов в составе аммиачной селитры и калия хлористого (табл. 8). Внесение двойного суперфосфата и известкование не учитывали, так как они не применялись в течение последних двух (известкование) и пяти (двойной

суперфосфат) ротаций севооборота. В связи с тем, что удобрения вносились длительное время, использовали литературные данные по среднему содержанию меди и цинка в удобрениях, применяющихся в Московской области (Овчаренко, 1997, 2000). Расходная часть баланса включала вынос микроэлементов урожаем зерна и соломы ячменя в 2016 г. (табл. 8).

Таблица 8. Приходная и расходная части хозяйственного баланса меди и цинка в агроценозе в 2016 г.

Варианты	Внесено с удобрениями, г/га	Вынос урожаем, г/га	Внесено с удобрениями, г/га	Вынос урожаем, г/га
	Cu		Zn	
Контроль	0	10,40	0	69,89
НК	3,00	14,48	6,08	75,42
НК+ известь по 1,5 г.к.	3,00	14,84	6,08	109,55
НК+Рсд	3,00	24,20	6,08	129,15
НК+ известь по 1,5 г.к.+Рсд	3,00	23,85	6,08	145,24
НК+ известь по 2,5 г.к.	3,00	18,09	6,08	133,87
НК+ известь по 2,5 г.к.+Рсд	3,00	24,72	6,08	188,76

Во все варианты опыта, кроме контроля, поступало одинаковое количество меди и цинка в составе азотно-калийных удобрений, поскольку аммиачная селитра и калий хлористый применялись в опыте ежегодно в качестве фоновых удобрений (табл. 8, см. раздел 2.1).

Наибольшее количество меди и цинка выносилось в варианте с совместным последствием суперфосфата и известкования в дозе по 2,5 г.к. на фоне азотно-калийных удобрений (НК+известь по 2,5 г.к. +Рсд), меди - также в варианте НК+Рсд с применением азотно-калийных удобрений и последствием суперфосфата (табл. 8). Сочетание последствия известкования, особенно в дозе по 2,5 г.к., и суперфосфата способствовало увеличению продуктивности культур и закономерному повышению выноса

меди и цинка растениями, произраставшими в данных вариантах, что приводило к повышению дефицита изучаемых биомикроэлементов.

Биологический вынос меди ячменем в значительной степени был обусловлен величиной урожайности. Коэффициенты корреляции между выносом меди и урожайностью ячменя варьировали в пределах 0,70-0,83 (рис. 53).

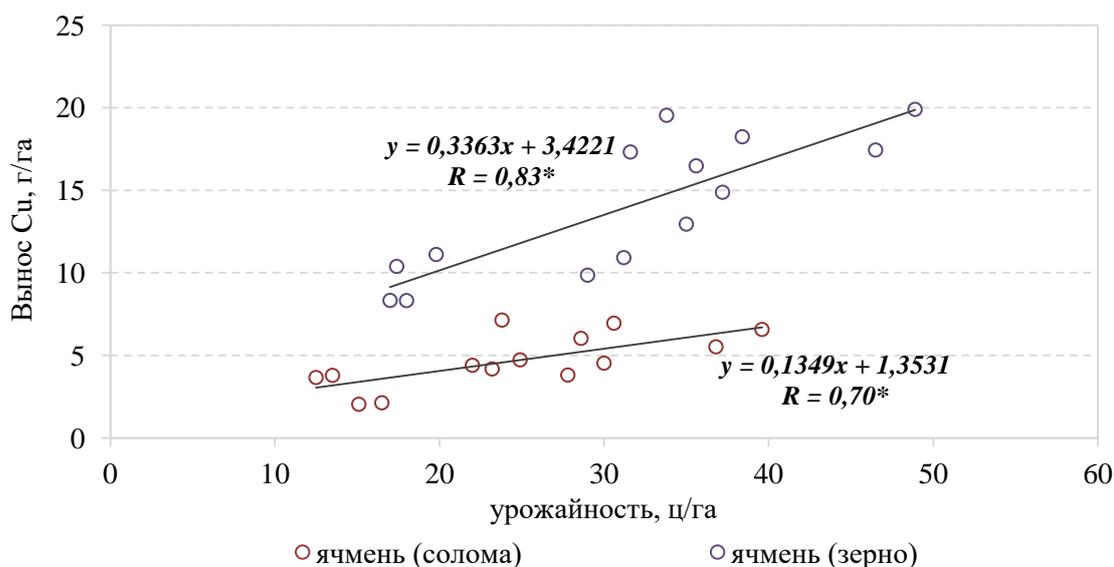


Рисунок 53. Зависимость между урожайностью и выносом меди основной и побочной продукцией ячменя в 2016 г. (* - достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$)

Аналогично меди, вынос цинка определялся урожайностью побочной и основной продукции ячменя. Были установлены достоверные корреляционные зависимости между выносом элемента и урожайностью культуры: коэффициенты корреляции для зерна и соломы составили 0,98 в 2016 г. (рис. 54).

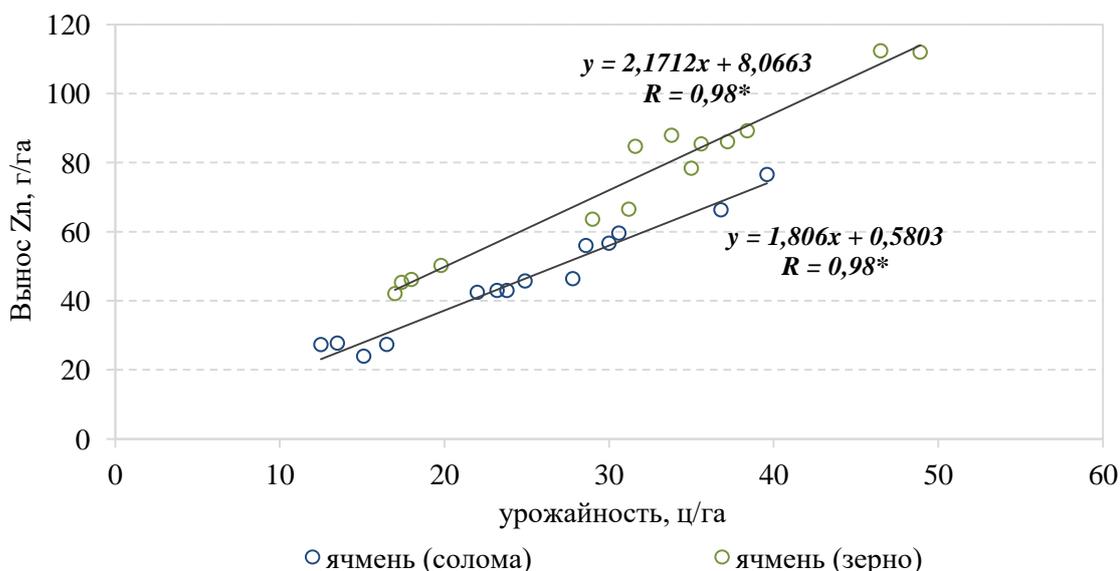


Рисунок 54. Зависимость между урожайностью и выносом цинка основной и побочной продукцией ячменя в 2016 г. (* - достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$)

В изучаемом опыте вынос меди и цинка ячменем превышал поступление элементов в агроценоз (табл. 8). Во всех вариантах опыта баланс меди был слабо дефицитным, цинка – сильно дефицитным в 2016 г. (рис. 55).

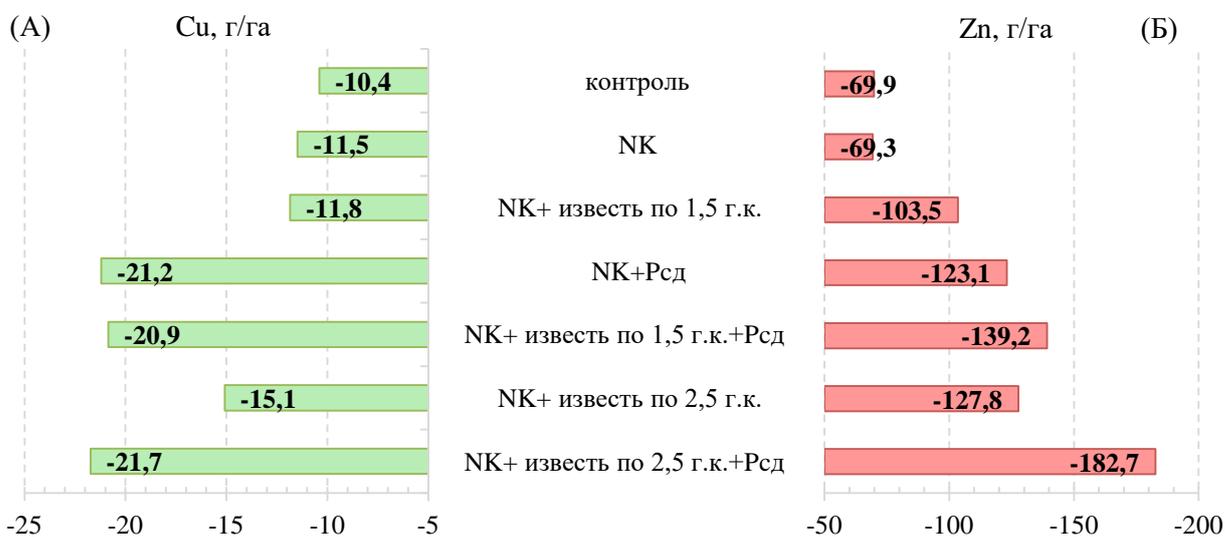


Рисунок 55. Баланс меди (А) и цинка (Б) в агроценозе в 2016 г.

Анализ результатов расчета баланса исследуемых микроэлементов позволяет сделать вывод, что цинк по сравнению с медью являлся относительно более востребованным элементом питания для ячменя. КБП цинка были повышены по сравнению с КБП меди, что показывает хорошую сходимость результатов исследования (см. подраздел 3.3.9). Между тем,

полученный результат не соотносится с обнаруженной закономерностью о прочном закреплении преобладающей доли соединений исследуемых металлов почвенными компонентами в недоступной для растений форме (см. подраздел 3.2.5).

Отрицательный баланс меди и цинка в условиях опыта объясняется тем, что медь и цинк являются биогенными микроэлементами, необходимыми для питания растений в умеренных количествах. Они активно выносились урожаем ячменя, что привело к их отрицательному балансу в агроценозе в 2016 г.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты проведенной работы в стационарном полевом опыте показывают, что при длительном применении азотно-калийных удобрений и последствии двойного суперфосфата и известкования изменялись агрохимические свойства почвы, состояние биогенных микроэлементов в почве и их доступность растениям.

Показано, что при последствии двойного суперфосфата и известкования на фоне длительного внесения азотно-калийных удобрений кислотный, фосфатный и калийный режимы почвы в течение 4 лет проведения исследования обеспечивали оптимальные условия для получения урожая культур с наилучшими представленными в опыте показателями качества и продуктивности, вдвое превышающие средние показатели по Центральному региону.

Длительное внесение азотно-калийных удобрений повышало содержание обменных форм меди и цинка, а также кислоторастворимых соединений цинка, снижало содержание валовых соединений меди и цинка и кислоторастворимых форм меди в почве. Последствие суперфосфата увеличивало содержание валовых, кислоторастворимых, обменных соединений меди и цинка и комплексных органических соединений меди в почве. Совместное последствие суперфосфата и известкования повышало содержание комплексных органических соединений меди и цинка в почве. В вариантах с совместным последствием суперфосфата и известкования снижалось содержание валовых и обменных соединений меди, с последствием известки с/без суперфосфата – содержание валовых и кислоторастворимых соединений цинка в почве.

В результате последовательного фракционирования меди и цинка выявлено, что большая часть соединений исследуемых металлов в почве прочно закреплена компонентами различного генезиса, особенно в 2018 г.

Цинк характеризовался более прочным закреплением в почве по сравнению с медью. Установлено, что в исследуемой почве в поглощении

цинка важную роль играло ОВ. Обеспеченность почвы обменными соединениями цинка была ниже таковой медью, и КП цинка в почве были также понижены по сравнению с КП меди.

В 2018 г. содержание валовых, кислоторастворимых и обменных соединений меди и валовых, обменных и органоминеральных соединений цинка в почве достоверно не изменялось относительно контроля. В 2018 г. подвижность меди и цинка уменьшалась, защитные свойства почвы по отношению к изучаемым металлам увеличивались по сравнению с аналогичными показателями в 2014-2016 гг. Равновесие в системе соединений элементов в почве в 2018 г. перешло в сторону более заметного преобладания стабильных ПС форм.

Связывание меди и цинка в ПС (труднодоступные) соединения не приводило к дефициту данных биомикроэлементов для питания растений. Концентрации меди и цинка в озимой пшенице и ячмене входили в диапазон средних значений для обеих культур. По шкале обеспеченности сельскохозяйственных растений подвижными соединениями микроэлементов, извлекаемыми ААБ, озимая пшеница и ячмень были высоко обеспечены медью и цинком.

По результатам расчета КБП интенсивность поглощения цинка была выше по сравнению с медью. Очевидно, цинк являлся более значимым элементом для озимой пшеницы и ячменя. На это также указывает то, что питание растений цинком зависело от уровня различных соединений элемента, медью – от обменных форм в почве.

Представляются перспективными дальнейшие исследования состояния и динамики биогенных микроэлементов в агроценозе при длительном применении минеральных удобрений и известковании.

ВЫВОДЫ

1. Длительное последствие известкования (12 лет) и его сочетание с последствием двойного суперфосфата (25 лет после внесения) на фоне длительного применения физиологически кислых азотно-калийных удобрений (52 года) являются решающими факторами в снижении почвенной кислотности. Длительное последствие двойного суперфосфата как на фоне применения извести, так и без проведения известкования позволяет поддерживать в почве начальный средний уровень обеспеченности подвижным фосфором.
2. Наилучшие показатели урожая зерновых культур (биомасса, содержание общего и белкового азота, фосфора, углеводов) формируются в варианте с последствием суперфосфата и известкования в дозе по 2,5 г.к. на фоне применения азотно-калийных удобрений.
3. При длительном действии и последствии удобрений складывается отрицательный баланс меди и цинка в агроценозе на дерново-подзолистой почве. Длительное внесение азотно-калийных удобрений повышает содержание обменных форм меди и цинка, а также кислоторастворимых соединений цинка, снижает содержание валовых соединений меди и цинка и кислоторастворимых форм меди в почве. Последствие суперфосфата увеличивает содержание валовых, кислоторастворимых, обменных соединений меди и цинка и комплексных органических соединений меди в почве. Совместное последствие суперфосфата и известкования повышает содержание комплексных органических соединений меди и цинка в почве. В вариантах с совместным последствием суперфосфата и известкования снижается содержание валовых и обменных соединений меди, с последствием извести с/без суперфосфата – содержание валовых и кислоторастворимых соединений цинка в почве.
4. Сопоставление полученных данных по двум схемам фракционирования меди и цинка в почве показывает сходные результаты. В комплексной

схеме фракционирования более половины соединений меди в 2018 г., цинка во все годы исследования и преобладающая часть исследуемых металлов в методе последовательного фракционирования прочно закреплены почвенными компонентами. Цинк характеризуется более прочным закреплением в почве по сравнению с медью. Преобладание труднодоступных соединений меди и цинка на фоне поддержания их содержания в почве на уровне, соответствующем высокой обеспеченности для зерновых культур, не приводит к их дефициту для питания растений. При длительном применении и последствии удобрений необходимость внесения медь- и цинксодержащих микроудобрений в агроценозе на дерново-подзолистой почве отсутствует.

5. Распределение обменных и комплексных органоминеральных форм микроэлементов в пахотном слое почвы зависит от уровня ее окультуренности: установлена достоверная корреляция между количеством меди, извлекаемой ААБ+ЭДТА, и содержанием ОБ и подвижного фосфора в почве, а также между содержанием органических форм цинка, выделяемых последовательно по методу McLaren, Crawford, и ОБ в почве. Обнаружена положительная корреляционная связь между содержанием органических комплексных соединений меди и цинка в почве и содержанием общего и белкового азота, фосфора, накоплением углеводов и в целом урожайностью растений.
6. На фоне последствия известкования подвижность меди и цинка в почве понижается, защитные свойства почвы по отношению к меди повышаются. Подкисление почвы приводит к повышению содержания наиболее подвижных обменных форм меди и цинка в почве и, как следствие, увеличивает усвоение элементов растениями.
7. Многолетние исследования микроэлементного режима в системе почва-растение показали, что поступление меди в зерновые культуры определяется содержанием обменных соединений, извлекаемых ААБ; питание растений цинком в равной степени зависит от содержания

наиболее подвижных обменных, кислоторастворимых, специфически сорбированных и валовых форм в почве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Adrees M., Ali S., Rizwan M. et al. The effect of excess copper on growth and physiology of important food crops: a review // *Environ. Sci. Pollut. Res.* 2015. Vol. 22, №11. P. 8148-8162.
2. Adriano D.C. Trace elements in terrestrial environments: biogeochemistry, bioavailability, and risks of metals. N.Y.: Springer, 2001. 867 p.
3. Ajayi S., Odesanya B., Avwioroko A., Okafor G.A.B. Effects of long-term fertilizer use on trace metal levels of soils in a farm settlement // *J. of Agricultural Research and Development.* 2012. Vol. 2(2). P. 44-51.
4. Ali-Khodja H., Belaala A., Demmane-Debbih W. et al. Air quality and deposition of trace elements in Didouche Mourad, Algeria // *Environ. Monit. Assess.* 2008. Vol. 138. P. 219–231.
5. Alloway B.J. Micronutrients and Crop Production: An Introduction. [In:] *Micronutrient Deficiencies in Global Crop Production* / Ed. B.J. Alloway. Springer Science+Business Media, B.V., 2008. P. 1-39.
6. Arnon D.J., Stout P.R. Molybdenum as an essential element for higher plants // *J. Plant Physiol.* 1939. Vol. 14. P. 599-602.
7. Azimi S., Cambier P., Lecuyer I., Thevenot D. Heavy metal determination in atmospheric deposition and other fluxes in northern France agrosystems // *Water, Air, Soil Pollut.* 2004. Vol. 157. P. 295–313.
8. Belay A., Claassens A.S., Wehner F.C. Effects of direct nitrogen and potassium and residual phosphorus fertilizers on soil chemical properties, microbiological components and maize yield under long-term crop rotation // *Biol. Fertil. Soils.* 2002. Vol. 35. P. 420-427.
9. Benbi D.K., Brar J.S. A 25-year record of carbon sequestration and soil properties in intensive agriculture // *Agron. Sustain. Dev.* 2009. Vol. 29. P. 257–265.
10. Bharadwaj V., Omanwar P.K. Long-term effects of continuous rotational cropping and fertilization on crop yields and soil properties. II. Effects on EC,

- pH, organic matter and available nutrients of soil // *J. Indian Soc. Soil Sci.* 1994. Vol. 42. P. 387–392.
11. Black A. Bioavailability of cadmium, copper, nickel and zinc in soils treated with biosolids and metal salts: a PhD thesis. 2010.
 12. Bodruzzaman M., Meisner C.A., Sadat M.A. Israil H.M. Long-term effects of applied organic manures and inorganic fertilizers on yield and soil fertility in a wheat-rice cropping pattern // *Materials from the 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World (1–6 August 2010, Brisbane, Australia)*, 2010.
 13. Brar B.S., Singh J., Singh G., Kaur G. Effects of long term application of inorganic and organic fertilizers on soil organic carbon and physical properties in maize–wheat rotation // *Agronomy*. 2015. Vol. 5. P. 220-238.
 14. Broadley R.M., White J.P., Zelko I., Lux A. Zinc in plants // *New Phytologist*. Tansley Review. 2007.
 15. Brown J.R., Osburn D.D., Redhage D., Gantzer C.J. Multi-crop comparisons on Sanborn Fields, Missouri, USA. *Agricultural Sustainability: Economic, Environmental and Statistical Considerations*. New York: Wiley, 1995. P. 111-132.
 16. Cakmak D., Saljnikov E., Perovic V., Jaramaz D., Mrvic V. Effect of long-term nitrogen fertilization on main soil chemical properties in Cambisol // *Materials from the 19th World Congress of Soil Science, Soil Solutions for a Changing World (1–6 August 2010, Brisbane, Australia)*, 2010.
 17. Cances B., Ponthieu M., Castrec-Pouelle M., Aubry E., Benedetti M.F. Metal ions speciation in a soil and its soil solution: experimental data and model results // *Geoderma*. 2003. Vol. 113. P. 341-355.
 18. Czarnecki S., Düring R.-A. Influence of long-term mineral fertilization on metal contents and properties of soil samples taken from different locations in Hesse, Germany // *Soil*. 2015. Vol. 1. P. 23-33.

19. Dach J., Starman D. Heavy metals balance in Polish and Dutch agronomy: actual state and previsions for the future // *Agric. Ecosyst. Environ.* 2005. Vol. 107. P. 309–316.
20. Darmody R.G., Peck T.R. Soil organic carbon changes through time at the University of Illinois morrow plots. In: Paul E.A., Paustian K., Elliott E.T., Cole C.V. *Soil Organic Matter in Temperate Agroecosystems*. CRC Press, Boca Raton, FL, 1997. P. 161-169.
21. Degryse F., Smolders E., Parker D.R. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications - a review // *European Journal of Soil Science*. 2009. Vol. 60. P. 590-612.
22. Demirevska-Kepova K., Simova-Stoilova L., Stoyanova Z., Holzer R., Feller U. Biochemical changes in barley plants after excessive supply of copper and manganese // *Environ. Exp. Bot.* 2004. Vol. 52. P. 253–266.
23. Dong W.Y., Zhang X.Y., Wang H.M., Dai X.Q., Sun X.M., Qiu W.W., Yang F.T. Effect of different fertilizer application on the soil fertility of paddy soils in Red soil region of Southern China // *PLOS ONE*. 2012. Vol. 7.
24. FAO, ITPS. *Status of the World's Soil Resources (SWSR) – Main Report / Food and Agriculture Organization of the United Nations and Intergovernmental Technical Panel on Soils*, Rome, Italy, 2015. 650 p.
25. Filgueiras A.V., Lavilla I., Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning in environmental soil samples. *Journal Environmental Monitoring*. 2002. No. 4. P. 823-857.
26. Fox T.C., Guerinot M.L. Molecular biology of cation transport in plants. *Annu. Rev. // Plant Physiol.* 1998. Vol. 49. P. 669-696.
27. Franklin R.E., Duis L., Brown R. Trace element content of selected fertilizers and micronutrient source material // *Communication in Soil Science and Plant Analysis*. 2005. Vol. 36. P. 1591-1609.
28. Ghosal S., Meena S.C., Ghosh J., Thamilarasi K. Strategy for application of macro-, micronutrients and liming in acid lateritic soils of Jharkhand for

- sustainable growth of *Flemingia Semialata* // *Indian Journal of Agricultural Sciences*. 2016. Vol. 86(2): 202-7.
29. Guan T.X., He H.B., Zhang X.D., Bai Z. Cu fractions, mobility and bioavailability in soil-wheat system after Cu-enriched livestock manure applications // *Chemosphere*. 2011. Vol. 82. P. 215–222.
30. Guerinot M.L., Eide D. Zeroing in on zinc uptake in yeast and plants // *Current Opinion in Biology*. 1999. Vol. 2. P. 244-249.
31. Hati K.M., Swarup A., Mishra B., Manna M.C., Wanjari R.H., Mandal K.G., Misra A.K. Impact of long-term application of fertilizer, manure and lime under intensive cropping on physical properties and organic carbon content of an Alfisol // *Geoderma*. 2008. Vol. 148. P. 173–179.
32. Hati K.M., Swarup A., Singh D., Misra A.K., Ghosh P.K. Long-term continuous cropping, fertilization and manuring effects on physical properties and organic carbon content of a sandy loam soil // *Aust. J. Soil Res.* 2006. Vol. 44. P. 487–495.
33. Haynes R.J., Naidu R. Influence of lime, fertilizer and manure applications on soil organic matter content and soil physical conditions: a review // *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 1998. Vol. 51. P. 123–137.
34. Heenan D.P., McGhie W.J., Thomson F.M., Chan K.Y. Decline in soil organic carbon and total nitrogen in relation to tillage, stubble management, and rotation // *Aust. J. Exp. Agric.* 1995. Vol. 35. P. 877–884.
35. Hemalatha S., Chellamuthu S. Impacts of long term fertilization on soil nutritional quality under finger millet, maize cropping sequence // *J. Environ. Res. Develop.* 2013. Vol. 7, No. 4A.
36. Himmelblau E., Amasino R.M. Delivering copper within plant cells // *Curr. Opin. Plant Biol.* 2000. Vol. 3. P. 205-210.
37. Hogg D.S., McLaren R.G., Swift R.S. Desorption of copper from some New Zealand soils // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1993. Vol. 57(2): 361–6.

38. Institute of Environmental Conservation and Research INECAR. Position paper against mining in Rapu-Rapu. Published by INECAR, Ateneo de Naga University, Philippines, 2000.
39. Johnston A.E., Powlson D.S. The setting-up, conduct and applicability of long-term, continuing field experiments in agricultural research. In: Greenland D.J., Szabolcs I. (Eds.) / Long-term, continuing field experiments in agricultural research: proceedings of the Symposium on Soil Resilience and Sustainable Land Use, (Budapest, 28 September-2 October 1992). CAB International, Wallingford, UK, 1994. P. 395-421.
40. Jones C.A., Jacobsen J., Lorbeer S. Metal concentration in three Montana soils following 20 years of fertilization and cropping // Communication in Soil Science and Plant Analysis. 2002. Vol. 33 (9 and 10). P. 1401-1414.
41. Kabata-Pendias A. Trace Elements in Soils and Plants. 4th edition. Boca Raton, FL: Crc Press, 2010. P. 548.
42. Karbozova-Saljnikov E. Soil organic matter status of Chernozem soil in North Kazakhstan: effects of summer fallow // Soil biol. biochem. 2004. Vol. 36. P. 1373-1381.
43. Katyal J.C., Randhawa N.S. Micronutrients. FAO Fertilizer and Plant Nutrition Bulletin. 1983.
44. Khoshgoftar A.H., Shariatmadari H., Karimian N., Kalbasi M., Van der Zee S.E.A.T.M., Parker D.R. Salinity and zinc application effects on phytoavailability of cadmium and zinc // Soil Science Society of America Journal. 2004. Vol. 68. P. 1885-1889.
45. Kopek M., Przetaczek-Kaczmarczyk M. Changes of soil abundance in microelements in long-term fertilizer experiment (Czarny Potok) // Polish J. Soil Sci. 2006. Vol. 39, No. 1. P. 91-96.
46. Kovacevic V., Rastija M. Impacts of liming by dolomite on the maize and barley grain yields // Poljoprivreda. 2010. Vol.16 (2). P. 3-8.
47. Lenntech Water Treatment and Air Purification. Water treatment. Lenntech, Rotterdamseweg, Netherlands, 2004.

48. Lewis S., Donkin M.E., Depledge M.H. Hsp 70 expression in *Enteromorpha intestinalis* (Chlorophyta) exposed to environmental stressors // *Aqua Toxicol.* 2001. Vol. 51. P. 277–291.
49. Li B.Y., Zhou D.M., Cang L., Zhang H.L., Fan X.H., Qin S.W. Soil micronutrient availability to crops as affected by long-term inorganic and organic fertilizer applications // *Soil and Tillage Research.* 2007. Vol. 96. P. 166–173.
50. Li B.Y., Huang S.M., Wei M.B., Zhang H.L., Shen A.L., Xu J.M., Ruan X.L. Dynamics of soil and grain micronutrients as affected by long-term fertilization in an Aquic Inceptisol // *Pedosphere.* 2010. Vol. 20 (6). P. 725–735.
51. Liang B., Yang X.Y., He X.H., Zhou J.B. Effects of 17-year fertilization on soil microbial biomass C and N and soluble organic C and N in loessial soil during maize growth // *Biol. Fertil. Soils.* 2011. Vol. 47. P. 121.
52. Liu X.L., Gao Z., Liu C.S., Si L.Z. Effect of combined application of organic manure and fertilizers on crop yield and soil fertility in a located experiment // *Acta Pedologica Sin.* 1996. Vol. 2. P. 138.
53. Liu X., Liu J., Xing B., Herbert S.J., Meng K., Han X., Zhang X. Effects of long-term continuous cropping, tillage, and fertilization on soil organic carbon and nitrogen of Black Soils in China // *Commun. Soil Sci. Plan.* 2005. Vol. 36. P. 1229–1239.
54. Lukowski A., Wiater J. The influence of fertilization on heavy metal fraction contents in soil. Part 2: copper and nickel // *Polish J. of Environ. Stud.* 2009. Vol. 18, No. 4. P. 645-650.
55. Luo X-S., Zhou D-M., Liu X-H., Wang Y-J. Solid/solution partitioning of heavy metals in the contaminated agricultural soils around a copper mine in eastern Nanjing city, China // *Journal of Hazardous Materials.* 2006. Vol. A131. P. 19-27.
56. Magdoff F., Lanyon L., Liebhardt B. Nutrient cycling, transformation and flows: Implications for a more sustainable agriculture // *Adv. Agron.* 1997. Vol. 60. P. 1-73.

57. Mandal B., Majumder B., Bandyopadhyay P.K. The potential of cropping systems and soil amendments for carbon sequestration in soils under long-term experiments in subtropical India // *Glob Chang Biol.* 2007. Vol. 13. P. 357–369.
58. Markossian K.A., Kurganov B.I. Copper chaperons. Intracellular copper trafficking proteins. Function, structure, and mechanisms of action // *Biochemistry (Mosc).* 2003. Vol. 68. P. 827-837.
59. Marschner H. Mineral nutrition of Higher Plants, ed. 2 / Boston: Academic Press, 1995.
60. Marsh K.B., Tillman R.W., Syers J.K. Charge relationship of sulfate sorption by soil // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1987. Vol. 51. P. 318-323.
61. Mateos-Naranjo E., Redondo-Gomez S., Cambrolle J., Figueroa E.M. Growth and photosynthetic responses to copper stress of an invasive cordgrass // *Marine Environmental Research*, Elsevier. 2008. Vol. 66 (4). P. 459.
62. Mazur Z., Mazur T. The influence of long-term fertilization with slurry, manure and NPK on the soil content of trace elements // *J. Elem.* 2016. Vol. 21(1). P. 131-139.
63. Mazzoncini M., Sapkota T.B., Barberi P., Antichi D., Risaliti R. Long-term effect of tillage, nitrogen fertilization and cover crops on soil organic carbon and total nitrogen content // *Soil Till. Res.* 2011. Vol. 114. P. 165–174.
64. McBride M.B., Spiers G. Trace element content in selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS // *Communication in Soil Science and Plant Analysis.* 2001. Vol. 32 (1, 2). P. 139-156.
65. McLaren R.G., Crawford D.W. Studies on soil copper. 1. The fractionation of copper in soils. *J. Soil Sci.* 1973. Vol. 24, No 2. P. 172-181.
66. Meharg A.A. Integrated tolerance mechanisms-constitutive and adaptive plant-responses to elevated metal concentrations in the environment // *Plant Cell Environ.* 1994. Vol. 17. P. 989-993.
67. Mengel K., Kirkby E.A. Principles of plant nutrition. 5th ed. / Kluwer Academic Publishers, Netherlands, 2001.

68. Messiga A.J., Ziadi N., Belanger G., Morel C. Soil nutrients and other major properties in grassland fertilized with nitrogen and phosphorus // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 2013. Vol. 77. P. 643–652.
69. Metwali M.R., Gowayed S.M., Al-Maghrabi O.A., Mosleh Y.Y. Evaluation of toxic effect of copper and cadmium on growth, physiological traits and protein profile of wheat (*Triticum aestivum* L.), maize (*Zea mays* L.) and sorghum (*Sorghum bicolor* L.) // *World Appl Sci J.* 2013. No. 21. P. 301–304.
70. Morari F., Lugato E., Berti A., Giardini L. Long-term effects of recommended management practices on soil carbon changes and sequestration in north-eastern Italy // *Soil Use Manage.* 2006. Vol. 22. P. 71–81.
71. Mukherjee A. In: *Metals in the Environment*. N.Y., 2001. P. 433-471.
72. Murawska B., Szychaj-Fabisiak E. Modification of sorption properties of light soils under long-term mineral fertilization // *Macro and Trace Elements*. Friedrich Schiller University Jena. Workshop, 2002. P. 90-95.
73. Nagajyoti P.C., Lee K.D., Sreekanth T.V.M. Heavy metals, occurrence and toxicity for plants: a review // *Environ Chem Lett.* 2010. Vol. 8. P. 199–216.
74. Nicholson F.A., Smith S.R., Alloway B.J., Carlton-Smith C., Chambers B.J. An inventory of heavy metals inputs to agricultural soils in England and Wales // *Sci. Total Environ.* 2003. Vol. 311. P. 205–219.
75. Nziguheba G., Smolders E. Inputs of trace elements in agricultural soils via phosphate fertilizers in European countries // *Sci Total Environ.* 2008. Vol. 390. P. 53–57.
76. Ogunwole J.O. Changes in an Alfisol under long-term application of manure and inorganic fertilizer // *Soil Use Manage.* 2005. Vol. 21. P. 260–261.
77. Percival H.J., Speir T.W., Parshotam A. Soil solution chemistry of contrasting soils amended with heavy metals // *Australian Journal of Soil Research.* 1999. Vol. 37. P. 993-1004.
78. Perez-Novo C., Bermudez-Couso A., Lopez-Periago E., Fernandez-Calvino D., Arias-Estevez M. The effect of phosphate on the sorption of copper by acid soils // *Geoderma.* 2009. 150(1–2): 166–70.

79. Perez-Novo C., Fernandez-Calvino D., Bermudez-Couso A., Lopez-Periago J.E., Arias-Estevez M. Influence of phosphorus on Cu sorption kinetics: Stirred flow chamber experiments // *J. Hazard. Mater.* 2011. Vol. 185(1): 220–6.
80. Pouyat R.V., Yesilonis I., Russell-Anelli J., Neerchal N.K. Soil chemical and physical properties that differentiate urban land-use and cover // *Soil Science Society of America Journal.* 2007. Vol. 71. P. 1010–1019.
81. Quirk T.J., Quirk M., Horton H.F. *Excel 2016 for Environmental Sciences Statistics: A Guide to Solving Practical Problems, Excel for Statistics.* Springer International Publishing, Switzerland, 2016.
82. Raven J.A., Evans M.C.W., Korb R.E. The role of trace metals in photosynthetic electron transport in O₂-evolving organisms // *Photosynth. Res.* 1999. Vol. 60. P. 111-149.
83. Reddy K.S., Singh M., Tripathy A.K., Swarup A., Dwivedi A.K. Changes in organic and inorganic sulfur fractions and S mineralization in a typic Haplustert after longterm cropping with different fertilizer and organic manure inputs // *Aust. J. Soil Res.* 2001. Vol. 39. P. 737–748.
84. Reeves D.W. The role of soil organic matter in maintaining soil quality in continuous cropping system // *Soil Tillage Res.* 1997. Vol. 43. P. 131–167.
85. Rehman H., Aziz T., Farooq M. Zinc nutrition in rice production systems: a review // *Plant Soil.* 2012. Vol. 361. P. 203–226.
86. Robinson C.A., Cruse R.M., Ghaffarzadeh M. Cropping system and nitrogen effects on Mollisol organic carbon // *Soil Sci. Soc. Am. J.* 1996. Vol. 60. P. 264–269.
87. Ross S.M. *Toxic metals in soil–plant systems.* Wiley, Chichester, 1994. 469 p.
88. Roy R.N., Finck A., Blair G.J., Tandon H.L.S. *FAO fertilizer and plant nutrition bulletin: plant nutrition for food security. A guide for integrated nutrient management.* Rome, 2006. 366 p.

89. Rutkowska B., Szulc W., Sosulski T., Stepień W. Soil micronutrient availability to crops affected by long-term inorganic and organic fertilizer applications // *Plant Soil Environ.* 2014. Vol. 60, No. 5. P. 198–203.
90. Ruttens A., Mench M., Colpaert J.V., Boisson J., Carleer R., Vangronsveld J. Phytostabilization of a metal contaminated sandy soil. I: Influence of compost and/or inorganic metal immobilizing soil amendments on phytotoxicity and plant availability of metals // *Environmental Pollution.* 2006. 144. P. 524-532.
91. Schwab A.P., Owensby C.E., Kulyingyong S. Changes in soil chemical properties due to 40 years of fertilization // *Soil Science.* 1990. Vol. 149, No. 1. P. 35-43.
92. Schellberg J., Moseler B.M., Kuhbauch W., Rademacher I.F. Long-term effects of fertilizer on soil nutrient concentration, yield, forage quality and floristic composition of a hay meadow in the Eifel mountains, Germany // *Grass and Forage Science.* 1999. Vol. 54. P. 195-207.
93. Schjonning P., Christensen B.T., Carstensen B. Physical and chemical properties of a sandy loam receiving animal manure, mineral fertilizer or no fertilizer for 90 years // *Eur. J. Soil Sci.* 1994. P. 257–268.
94. Shahid M., Shukla A.K., Bhattacharyya P., Tripathi R., Mohanty S., Kumar A., Lal B., Gautam P., Raja R., Panda B.B., Das B., Nayak A.K. Micronutrients (Fe, Mn, Zn and Cu) balance under long-term application of fertilizer and manure in a tropical rice-rice system // *J Soils Sediments.* 2015.
95. Sharma R.K., Agrawal M., Marshall F.M. Atmospheric deposition of heavy metals (Cu, Zn, Cd and Pb) in Varanasi City, India // *Environ Monit Assess.* 2008. Vol. 142. P. 269–278.
96. Singh A., Agrawal M., Marshall F.M. The role of organic vs. inorganic fertilizers in reducing phytoavailability of heavy metals in a wastewater-irrigated area // *Ecological Engineering.* 2010. Vol. 36. P. 1733–1740.
97. Srinivasarao C.H., Gayatri S.R., Venkateswarlu B., Jakkula V.S., Wani S.P., Kundu S., Sahrawat K.L., Rajasekha Rao B.K., Marimuthu S., Gopala Krishna G. Heavy metals concentration in soils under rainfed agro-ecosystems and their

- relationship with soil properties and management practices // *Int. J. Environ. Sci. Technol.* 2013. Vol. 1. P. 1-14.
98. Steiner C., Teixeira W.G., Lehmann J., Nehls T., Vasconcelos de Macêdo J.L., Blum W.E.H., Zech W. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil // *Plant Soil*. 2007. Vol. 291. P. 275–290.
99. Stephan C.H., Courchesne F., Hendershot W.H., McGrath S.P., Chaudri A.M., Sappin-Didier V., Sauve S. Speciation of zinc in contaminated soils // *Environmental Pollution*. 2008. Vol. 155 (2). P. 208-216.
100. Subehia S.K., Dhanika, Rana S.S. Effect of continuous cropping and fertilization on availability of nutrients in acidic soil // *Agropedology*. 2011. Vol. 21 (1). P. 18-22.
101. Sungur A., Soylak M., Ozcan H. Investigation of heavy metal mobility and availability by the BCR sequential extraction procedure: relationship between soil properties and heavy metals availability // *Chemical Speciation and Bioavailability*. 2014. Vol. 26 (4). P. 219-230.
102. Tehrani M.M. Fate of applied zinc and its distribution among organic matter and other pools using isotopic tracers // Abstracts “Environmental Significance of Mineral-Organic Component – Microorganism Interactions in Terrestrial Systems”. Wuhan, China. Sept. 20-23, 2004. P. 54.
103. Tessier A., Campbell P.G.C., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // *Analytical Chemistry*. 1979. Vol. 51. P. 844–851.
104. Thomas E.Y., Omueti J.A.I., Ogundayomi O. The effect of phosphate fertilizer on heavy metal in soils and *Amaranthus Caudatus* // *Agr. Biol. J. N. Am.* 2012. Vol. 3. P. 145–149.
105. Tu C., Zheng C., Chen H. Distribution of copper and zinc fractions in red soil as influenced by fertilizer application // *Communication in Soil Science and Plant Analysis*. 2001. Vol. 32 (5, 6). P. 661-673.

106. Umebese C.E., Motajo A.F. Accumulation, tolerance and impact of aluminium, copper and zinc on growth and nitrate reductase activity of *Ceratophyllum demersum* (Hornwort) // *Journal of environmental biology*. 2008. Vol. 29 (2). P. 197-200.
107. Uprety D., Hejcman M., Szakova J. Concentration of trace elements in arable soil after long-term application of organic and inorganic fertilizers // *Nutr Cycl Agroecosyst*. 2009. Vol. 85. P. 241–252.
108. Ure A.M., Quevauviller P., Muntau H., Griepink B. Speciation of heavy metals in soils and sediments. An account of the improvement and harmonization of extraction techniques undertaken under the auspices of the BCR of the Commission of the European Communities // *Int. J. Environ. Anal. Chem.* 1993. Vol. 51, No. 14. P. 135–151.
109. Van Assche F., Clijsters H. Effects of metals on enzyme activity in plants // *Plant Cell Environ.* 1990. Vol. 13. P. 195-206.
110. Vance E.D. Agricultural site productivity: principles derived from long-term experiments and their implications for intensively managed forests // *Forest Ecology and Management* (Elsevier). 2000. Vol. 138. P. 369-396.
111. Voss R. Micronutrients. Factors affecting availability. Iowa State University, 1998.
112. Warne M.S., Heemsbergen D., Stevens D., McLaughlin M., Cozens G., Whatmuff M., Broos K., Barry G., Bell M., Nash D., Pritchard D., Penney N. Modeling the toxicity of copper and zinc salts to wheat in 14 soils // *Environ Toxicol Chem.* 2008. Vol. 27. P. 786–792.
113. Weng L., Temminghoff E.J., Van Riemsdijk W.H. Determination of the free ion concentration of trace metals in soil solution using a soil column Donnan membrane technique // *European Journal of Soil Science*. 2001. Vol. 52. P. 629-637.
114. Williams L.E., Pittman J.K., Hall J.L. Emerging mechanisms for heavy metal transport in plants // *Biochim. Biophys. Acta*. 2000. Vol. 1465. P. 104-126.

115. Xu M., Zhou S., Chen S. Remediation of heavy metal-contaminated soils by phosphate fertilizers. In: Luo Y., Tu C. Twenty Years of Research and Development on Soil Pollution and Remediation in China. Springer, Singapore. 2018. P. 545-562.
116. Yanqun Z., Yuan L., Jianjun C., Haiyan C., Li Q., Schratz C. Hyper accumulation of Pb, Zn and Cd in herbaceous grown on lead-zinc mining area in Yunnan, China // *Environ Int.* 2005. Vol. 31. P. 755–762.
117. Yesilonis I.D., Pouyat R.V., Neerchal N.K. Spatial distribution of metals in soils in Baltimore, Maryland: role of native parent material, proximity to major roads, housing age and screening guidelines // *Environmental Pollution*. 2008. Vol. 156. P. 723–731.
118. Yruela I. Copper in plants // *Braz. J. Plant Physiol.* 2005. Vol. 17 (1). P. 145-156.
119. Yruela I. Copper in plants: acquisition, transport and interactions // *Funct Plant Biol.* 2009. Vol. 36. P. 409–430.
120. Yuan G. Copper, zinc and nickel in soil solution affected by biosolids amendment and soil management // *Australian Journal of Soil Research*. 2009. Vol. 47. P. 305-310.
121. Zang Y., Zang Y., Wei X., Hao M. Long-term effect of crop rotation and fertilisation on bioavailability and fractionation of copper in soil on the loess plateau in Northwest China // *PLOS ONE*. 2015. Vol. 10 (12).
122. Zhang X., Wang X., Wei D., Li B., Ma Y., Huang Z. The influence of soil solution properties on phytotoxicity of soil soluble copper in a wide range of soils // *Geoderma*. 2013. Vol. 211-212. P. 1-7.
123. Zhao C., Feng Y., Mathew R., Lawrence K., Fu S. Soil microbial community structure and activity in a 100-year-old fertilization and crop rotation experiment // *Journal of Plant Ecology*. 2015. Vol. 6. P. 623-632.
124. Zhu P., Liu F. Effects of long-term fertilization on bioavailability of heavy metals in Shajiang black soil // *Pol. J. Environ. Stud.* 2015. Vol. 24, No. 2. P. 863-870.

125. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат, 1987. 141 с.
126. Алексеев Ю.В. Тяжелые металлы в агроландшафте. СПб.: Изд-во ПИЯФ РАН, 2008. 216 с.
127. Алехина Н.Д., Балнокин Ю.В., Гавриленко В.Ф. и др. Физиология растений. М.: Изд-во «Академия», 2005. 640 с.
128. Аристархов А.Н., Лунев М.И., Павлихина А.В. Агрохимический мониторинг содержания микроэлементов в почвах и обоснование оптимизации применения микроудобрений в земледелии страны // Совершенствование программы и методов агрохимических исследований: матер. 8 симпозиума ученых агрохимиков и агроэкологов «Агрохимсодружества» (Белгород, 25-27 июня, 2013 г.). М.: ВНИИА, 2014. 376 с.
129. Бауэр Т.В., Минкина Т.М., Манджиева С.С., Сушкова С.Н., Чаплыгин В.А. Аккумуляция цинка и меди в черноземе обыкновенном в форме различных соединений при техногенном загрязнении // Науч. жур. КубГАУ. 2013. №91. С. 286-297.
130. Бауэр Т.В. Определение соединений цинка в почве модельного эксперимента методами последовательного фракционирования // Материалы конф. «Экологический мониторинг, моделирование и проектирование в условиях природных, городских и агроэкосистем». Москва, 2015. С. 90-93.
131. Битюцкий Н.П. Микроэлементы высших растений. СПб: Изд-во СПбГУ, 2011. 368 С.
132. Бобренко И.А., Болдышева Е.П., Гоман Н.В. Содержание микроэлементов в растениях озимой ржи при применении цинковых удобрений в условиях Западной Сибири // Материалы Всерос. конф. "Перспективы производства продуктов питания нового поколения». Омск, 2017. С. 191-194.

133. Валеев И.Г., Давлятшин И.Д., Фасхутдинов Ф.Ш. Почвенно-агрохимические основы формирования урожаев сельскохозяйственных культур в лесостепной зоне. Казань, 2003. 132 с.
134. Витковская С.Е. Распределение макро- и микроэлементов в системе почва-растение в зависимости от видовых особенностей вики (*Vicia Sativa*) и овса (*Avena Sativa*) // Агрохимия. 2016. №1. С. 27-37.
135. Водяницкий Ю.Н. Сродство тяжелых металлов и металлоидов к фазам-носителям в почвах // Агрохимия. 2008. №9. С. 87-94.
136. Волгин Д.А. Фоновый уровень и содержание тяжелых металлов в почвенном покрове Московской области // Вестник Московского государственного областного университета. Серия: Естественные науки. 2009. №3. С. 90-96.
137. Гармаш Г.А., Гармаш Н.Ю. Распределение тяжелых металлов по органам культурных растений // Агрохимия. 1987. №5. С. 40-47.
138. Глазовская М.А. Агрогенная трансформация факторов и механизмов изменения запасов гумуса в толще пахотных почв // Материалы 4 Всерос. конф. «Проблемы эволюции почв». Пущино, 2003. С. 201–210.
139. ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве. 2006. 8 с.
140. Головатый С.Е. Тяжелые металлы в агроэкосистемах. Минск, 2002. 239 с.
141. Гомонова Н.Ф. Эколого-агрохимические функции удобрений при их длительном применении (50 лет) в агроценозе на дерново-подзолистой почве. Автореферат докт. дисс. ... биол. наук. М., 2010. 46 с.
142. Гольдшмит В.М. Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах // Геохимия редких элементов. М.-Л.: ГОНТИ НКТП СССР, 1930. С. 215-242.
143. Державин Л.М. Интегрированное применение агрохимических средств в сельском хозяйстве // Агрохимия. 2007. №12. С. 3-17.

144. Джувеликян Х.А., Щеглов Д.И., Горбунова Н.С. Загрязнение почв тяжелыми металлами. Способы контроля и нормирования загрязненных почв: уч.-метод. пос. для ВУЗов. Воронеж: Изд-во ВГУ, 2009. 22 с.
145. Дильмухаметова И.К., Дильмухаметова Л.К., Кирпичников Н.А., Морачевская Е.В., Егоров В.С. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на агрохимические свойства дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы // Проблемы агрохимии и экологии. 2017. № 1. С. 36-42.
146. Дильмухаметова И.К., Назарова Л.К., Романенков В.А., Кирпичников Н.А. Фракционное распределение соединений меди и цинка в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве при длительном применении минеральных удобрений и известковании // Агрохимия. 2019. № 4. С. 39-45.
147. Доспехов Б.А., Кирюшин Б.Д., Братерская А.Н. Изменение агрохимических свойств дерново - подзолистой почвы по профилю под влиянием 62-летнего применения удобрений и периодического известкования // Известия ТСХА. 1975. № 6. С.30-40.
148. Ермохин Ю.И., Красницкий В.М., Синдирева А.В. Микроэлементы (Cd, Ni, Zn) в основных типах почв Омской области // Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах: матер. 2 Междунар. школы-семинара (Тюмень, 16-20 мая 2016 г.). Тюмень: Изд-во ТюмГУ, 2016. С. 86-93.
149. Жуков А.И., Попов П.Д. Регулирование баланса гумуса в почве. М.: Росагропромиздат, 1988. 39 с.
150. Зырин Н.Г., Мотузова Г.В., Симонов В.Д., Обухов А.И. Микроэлементы (бор, марганец, медь, цинк) в почвах Западной Грузии. В кн. Содержание и формы соединений микроэлементов в почвах. М.: Изд-во МГУ, 1979. С. 3-159.
151. Ильин В.Б. Элементный химический состав растений. Факторы, его определяющие // Изв. СО АН СССР. 1977. № 10 (вып. 2). С. 3-14.

152. Итоги Всероссийской сельскохозяйственной переписи 2016 г.: в 8 т. / Федеральная служба гос. статистики. М.: ИИЦ «Статистика России», 2018.
153. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
154. Калентьева Н.В., Панин М.С. Формы соединений цинка в светло-каштановой почве при моно- и полиэлементном видах загрязнений // Сиб. экол. ж. 2011. №5. С. 753-763.
155. Карпова Е.А. Роль удобрений в циклах микроэлементов в агроэкосистемах // Ж. Росс. хим. общ-ва им. Д.И. Менделеева. 2005. Т. 71. №3.
156. Карпова Е.А. Влияние аэротехногенной нагрузки на накопление тяжелых металлов сельскохозяйственными культурами вблизи мегаполиса // Теоретическая и прикладная экология. 2008. №3. С. 35-42.
157. Карпова Е.А., Потатуева Ю.А. Накопление тяжелых металлов растениями озимой ржи и овса при применении азотных, калийных и длительном последствии фосфорных удобрений на дерново-подзолистой почве // Агрохимия. 2005. №4. С. 59-66.
158. Карпова Е.А., Минеев В.Г. Тяжелые металлы в агроэкосистеме / М.: Изд-во «КДУ», 2015. 252 с.
159. Карпухин А.И., Бушуев Н.Н. Влияние применения удобрений на содержание тяжелых металлов в почвах длительных полевых опытов // Агрохимия. 2007. С. 76-84.
160. Кидин В.В. Система удобрения / М.: Изд-во РГАУ-МСХА им. К.А. Тимирязева, 2011. 535 с.
161. Кирпичников Н.А., Шильников И.А., Аканова Н.И., Ермолаев С.А. Доступность растениям и подвижность остаточных фосфатов фосфоритной муки при периодическом известковании дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы // Агрохимия. 2004. №12. С. 11-14.

162. Копцик Г.Н. Проблемы и перспективы фиторемедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. №9. С. 1113-1130.
163. Ладонин Д.В. Методы определения фракционного состава соединений тяжёлых металлов в почвах. В кн. Теория и практика химического анализа почв / под ред. Л. А. Воробьёвой. М.: ГЕОС, 2006. С. 293-309.
164. Ладонин Д.В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах. Автореф. дис. ... док. биол. наук. М., 2016. 42 с.
165. Ладонин Д.В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах. Дисс. ... док. биол. наук. М., 2016. 383 с.
166. Ладонин Д.В., Карпухин М.М. Фракционный состав соединений никеля, меди, цинка и свинца в почвах, загрязненных оксидами и растворимыми солями металлов // Почвоведение. 2011. № 8. С. 953–965.
167. Лапа В.В. Система применения удобрений: учебное пособие / под ред. В.В. Лапы. Гродно: ГГАУ, 2011. 418 с.
168. Лисецкий Ф.Н., Свиридова А.В., Кухарук Н.С., Голеусов П.В., Чепелев О.А. Аккумуляция тяжелых металлов в растениеводческой продукции зоны техногенеза // Вестник ОГУ. 2008. № 10 (92). С. 142-149.
169. Литвинович А.В., Небольсина З.П. Продолжительность действия известковых мелиорантов в почвах и эффективность известкования // Агрохимия. 2012. № 10. С. 79-94.
170. Лукин С.В. Мониторинг содержания микроэлементов в пахотных почвах // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. 2011. №5. С. 23-25.
171. Манджиева С.С. Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона как показатель их экологического состояния. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Ростов н/Д., 2009. 24 с.
172. Манджиева С.С., Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Головатый С.Е., Мирошниченко Н.Н., Лукашенко Н.К., Фатеев А.И. Фракционно-

- групповой состав соединений и цинка и свинца как показатель экологического состояния почв // Почвоведение. 2014. № 5. С. 632- 640.
173. Методические указания по агрохимическому обследованию и картографированию почв на содержание микроэлементов. М.: Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 1976. 80 с.
174. Методические указания по проведению комплексного мониторинга плодородия почв земель сельскохозяйственного назначения. М.: ФГНУ «Росинформагротех», 2003. 240 с.
175. Минакова А.В., Тамбовцева И.И., Громовин А.И. Влияние длительного применения минеральных удобрений и навоза на гумусовое и азотное состояние чернозема выщелоченного в зерносвекловичном севообороте Лесостепи ЦЧЗ // Агрохимия. 2011. №5. С.18-25.
176. Минеев В.Г. Агрохимия: учебное пособие / под ред. В.Г.Минеева. М.: ВНИИА им. Д.Н.Прянишникова, 2017. 854 с.
177. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Крыщенко В.С., Манджиева С.С. Формы соединений тяжелых металлов в почвах степной зоны // Почвоведение. 2008. №7. С. 810-818.
178. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г. Состав соединений тяжелых металлов в почвах. Ростов н/Д.: Изд-во «Эверест», 2009. 208 с.
179. Минкина Т.М., Назаренко О.Г., Мотузова Г.В., Манджиева С.С., Бурачевская М.В. Групповой состав соединений тяжелых металлов в почвах агроценозов, загрязненных аэрозольными выбросами Новочеркасской ГРЭС // Агрохимия. 2011. №6. С. 68-77.
180. Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: Системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: Изд-во Либроком, 2009.168 с.
181. Муратов М.Р. Влияние длительного применения удобрений и химических мелиорантов на агрохимическое состояние почв и урожайность сельскохозяйственных культур в условиях Предкамья Республики Татарстан. Дисс. ... канд. с.-х. наук. Казань, 2015. 234 с.

182. Муртазина С.Г., Билалова А.С., Муртазин М.Г. Влияние систематического применения минеральных удобрений на продуктивность севооборота и агрохимические показатели серой лесной почвы // Агрохимический вестник. 2010. №4. С. 18-20.
183. Назарова Л.К., Дильмухаметова И.К., Егоров В.С., Кирпичников Н.А., Морачевская Е.В., Карпухин М.М. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на состояние и баланс свинца в агроценозе на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве Московской области // Проблемы агрохимии и экологии. 2018. №2. С. 18-23.
184. Небольсин А.Н., Небольсина З.П. Известкование почв: результаты 50-летних полевых опытов. СПб., 2010. 254 с.
185. Носовская И.И., Соловьев Г.А., Егоров В.С. Влияние длительного систематического применения различных форм минеральных удобрений и навоза на накопление в почве и хозяйственный баланс меди и цинка // Агрохимия. 2000. №9. С. 50-56.
186. Нуриев С.Ш. Известкование - основа повышения плодородия почв и экологизация земледелия // Нива Татарстана. 2003. №4. С.10-12.
187. Обухов А.И., Плеханова И.О. Атомно-абсорбционный анализ в почвенно-биологических исследованиях. М.: Изд-во МГУ, 1991. 184 с.
188. Овчаренко М.М. Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение / под ред. М.М. Овчаренко. М., 1997. 290 с.
189. Овчаренко М.М. Тяжелые металлы в системе почва-растение-удобрение. Автореф. дис. ... док. биол. наук. М., 2000. 60 с.
190. Овчаренко М.М., Савич В.И., Рыбакова О.И., Куликов Ю.А. Эколого-агрохимическое обоснование приемов стабилизации кальциевого режима дерново-подзолистых почв // Агрохимический вестник. 2004. № 6. С. 21.
191. Овчаренко М.М., Шильников И.А., Комарова Н.А. Приемы детоксикации почв, загрязненных тяжелыми металлами // Агрохимический вестник. 2005. №3. С. 2-4.

192. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Изд-во Высшая школа, 1975. 344 с.
193. Плеханова И.О., Бамбушева В.А. Экстракционные методы изучения состояния тяжелых металлов в почвах и их сравнительная оценка // Почвоведение. 2010. №9. С. 1081-1088.
194. Потатуева Ю.А., Игнатов В.Г. Влияние длительного последствия известкования на агрохимические свойства почвы, продуктивность сельскохозяйственных культур и содержание микроэлементов, тяжелых металлов, токсичных элементов в почве и растениях // Агрохимия. 2011. №3. С. 63-71.
195. Практикум по агрохимии / под ред. В.Г. Минеева. М.: Изд-во МГУ, 2001. 687 с.
196. Прокошев В.В. Калийные удобрения. М.: Россельхозиздат, 1977. 48 с.
197. Прокошев В.В., Дерюгин И.П. Калий и калийные удобрения. М.: Ледум, 2000. 185 с.
198. Ринькис Г.Я. Оптимизация минерального питания растений. Зинатне, Рига, 1972. 355 с.
199. Романенков В.А. Динамика запасов почвенного углерода в агроценозах Европейской территории России (по данным длительных полевых агрохимических опытов). Автореф. дис. ... док. биол. наук. М., 2011. 47 с.
200. Селянинов Г.Т. Агроклиматическая карта мира. Л.: Гидрометеиздат, 1966. 12 с.
201. Синдирева А.В. Интегральный подход к оценке действия тяжелых металлов в системе почва-растение-животное // Тяжелые металлы в окружающей среде: матер. 2 Междунар. школы молодых ученых (Новосибирск, 9-11 октября 2017 г.). Новосиб.: Изд-во НГАУ, 2017. С. 17-28.
202. Соловьева Е.И. Изменение содержания макро- и микроэлементов в почвах дерново-подзолистого типа при систематическом применении

- удобрений в севообороте. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1986. 22 с.
203. Сычев В.Г., Кирпичников Н.А. Приемы оптимизации фосфатного режима почв в агротехнологиях. М.: Изд-во ВНИИА, 2009. 176 с.
204. Титова В.И., Добахова Е.В., Ветчинников А.А. Влияние различных видов органических удобрений на воспроизводство плодородия нарушенных почв // Агрехимия. 2011. №5. С.9-17.
205. Тишков Н.М. Влияние системы удобрений в зернопропашном специализированном севообороте на плодородие выщелоченного чернозема и продуктивность озимой пшеницы после клещевины // Научно-техн. бюллетень ВНИИ масличных культур. 2003. №1 (128). С. 82-93.
206. ФГБУ «Госсорткомиссия». URL: <https://reestr.gossort.com> (дата обращения 13.12.2018).
207. Церлинг В.В. Диагностика питания сельскохозяйственных культур: справ. М.: Агропромиздат, 1990. 235 с.
208. Цыганок С.И. Влияние длительного применения фосфорных и известковых удобрений на накопление тяжелых металлов в почве и растительной продукции. Автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 1994. 26 с.
209. Чеботарев Н.Т., Шморгунов Г.Т., Лаптева Е.М., Ермолина В.И., Кормановская В.М. Влияние длительного применения удобрений на содержание, фракционный состав и баланс гумуса в дерново-подзолистых почвах европейского Северо-Востока // Агрехимия. 2009. №310. С.11-16.
210. Черных Н.А. Закономерности поведения тяжелых металлов в системе почва-растение при различной антропогенной нагрузке. Дисс. ... док. биол. наук. М., 1995. 386 с.
211. Черных Н.А., Милащенко Н.З., Ладонин В.Ф. Экологическая безопасность и устойчивое развитие. Книга 5. Экотоксикологические

- аспекты загрязнения почв тяжелыми металлами. Пушино: ОНТИ ПНЦ РАН, 2001. 148 с.
212. Черных Н.А., Овчаренко М.М. Тяжелые металлы и радионуклиды в биогеоценозах. М.: Агроконсалт, 2002. 196 с.
213. Шевцова Л.К. Современные направления в исследовании органического вещества почв в длительных опытах // Проблемы агрохимии и экологии. 2009. № 3. С. 39-47.
214. Шильников И.А., Аканова Н.И., Темников В.Н. Значение известкования и потребность в известковых удобрениях // Агрохимический вестник. 2008. № 6. С.28-31.
215. Ягодин Б.А., Смирнов П.М., Петербургский А.В. и др. Агрохимия / под ред. Б.А. Ягодина. 2-ое изд., перераб. и доп. М.: Агропромиздат, 1989. 656 с.
216. Якименко В.Н., Конарбаева Г.А. Баланс тяжелых металлов в агроценозе при многолетнем интенсивном применении минеральных удобрений // Тяжелые металлы в окружающей среде: матер. 2 Междунар. школы молодых ученых (Новосибирск, 9-11 октября 2017 г.). Новосиб.: Изд-во НГАУ, 2017. С. 43-58.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ

ААБ – 1М ацетатно-аммонийный буферный раствор с рН 4,8;

ААБ+ЭДТА – раствор 1М ацетатно-аммонийного буферного раствора с рН 4,8 и 1% этилендиаминтетрауксусной кислоты ЭДТА;

ГТК – гидротермический коэффициент Селянинова;

КБП – коэффициент биологического поглощения элементов растениями;

КЗ – коэффициент защитных свойств почвы по отношению к элементам;

КП – коэффициент подвижности элементов в почве;

КСФ – комбинированная схема фракционирования ТМ по Минкиной с соавторами;

МПФ – метод последовательного фракционирования ТМ по McLaren, Crawford в модификации Ладонина;

НС – непрочносвязанные соединения металлов в почве;

ОВ – органическое вещество почвы;

ПС – прочносвязанные соединения металлов в почве;

ТМ – тяжелые металлы;

R – коэффициент корреляции Пирсона;

v – коэффициент вариации.

ПРИЛОЖЕНИЕ

Таблица 9. Метеорологические условия в годы исследования (данные метеопоста № 229 ЦОС ВНИИА)

Показатели / месяц	IX	X	XI	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Год
2013-2014 гг.													
Температура воздуха, °С	10,5	6,4	3,6	-2,6	-9,7	-2,6	1,8	6,8	15,5	16,2	20,5	18,9	7,1
Сумма осадков, мм	228,1	23,5	50,9	34,0	30,5	15,4	11,7	8,7	26,1	75,9	21,6	51,8	578,2
2014-2015 гг.													
Температура воздуха, °С	10,3	3,9	-2,7	-7,7	-10,8	-10,2	-5,4	3,6	13,8	17,9	18,4	20,3	4,3
Сумма осадков, мм	24,0	61,5	46,4	81,1	86,6	31,6	18,4	58,5	199,9	131,1	190,7	26,6	956,4
2015-2016 гг.													
Температура воздуха, °С	13,8	4,1	0,5	-1,3	-10,9	-1,1	-0,2	7,8	14,3	18,4	20,7	19,3	7,1
Сумма осадков, мм	114,8	15,8	40,3	71,2	93,5	67,5	73,0	76,9	102,8	90,0	88,9	279,6	1114,3
2016-2017 гг.													
Температура воздуха, °С	11,5	4,3	-4,9	-5,5	-8,5	-4,8	2,1	5,7	11,4	15,4	17,8	19,0	5,3
Сумма осадков, мм	173,8	34,7	127,0	17,7	42,4	34,0	67,1	57,1	92,0	148,1	231,8	125,6	1151,3
2017-2018 гг.													
Температура воздуха, °С	13,0	6,8	2,6	0,2	-4,5	10,2	-6,1	6,6	15,0	16,3	20,0	18,5	8,2
Сумма осадков, мм	80,6	98,5	15,2	86,3	41,5	54,2	24,3	89,3	52,0	51,6	127,0	27,8	748,3
Среднеголетние показатели (1966-2018 гг.)													
Температура воздуха, °С	11,3	5,3	-1,2	-5,6	-8,1	-7,3	-1,6	6,4	13,2	16,9	18,8	17,5	5,5
Сумма осадков, мм	67,3	54,7	47,1	41,1	39,2	30,4	27,8	34,7	49,8	69,9	77,4	68,7	608,1

Таблица 10. Варьирование метеорологических данных по месяцам одного года

Показатели / годы	Коэффициент вариации (v, %)				
	2013-2014 гг.	2014-2015 гг.	2015-2016 гг.	2016-2017 гг.	2017-2018 гг.
Температура воздуха, °С	133,8	271,9	142,2	184,3	107,0
Сумма осадков, мм	124,3	78,8	69,6	68,9	54,5

Таблица 11. Варьирование метеорологических данных по месяцам разных годов

Коэффициент вариации (v, %)													
Показатели / месяцы	IX	X	XI	XII	I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII	Год
Температура воздуха, °С	12,9	26,1	357,4	112,2	29,4	810,2	158,9	25,6	10,9	7,3	6,5	3,5	23,5
Сумма осадков, мм	76,9	76,5	41,7	34,6	50,2	55,0	87,6	60,7	80,6	38,2	66,1	127,2	27,6

Таблица 12. Корреляции между агрохимическими показателями и соединениями меди и цинка в почве опыта в 2014-2016 гг.

	pH _{KCl}	Hг	S	V	P ₂ O ₅	K ₂ O	гумус
pH _{KCl}	1,00	-0,89*	0,90*	0,93*	0,50*	-0,44*	0,18
Hг	-0,89*	1,00	-0,84*	-0,96*	-0,31*	0,54*	-0,07
S	0,90*	-0,84*	1,00	0,96*	0,51	0,48*	0,16
V	0,93*	-0,96*	0,96*	1,00	0,42*	-0,53*	0,12
P ₂ O ₅	0,50*	-0,31*	0,51	0,42*	1,00	-0,17	0,60*
K ₂ O	-0,44*	0,54*	0,48*	-0,53*	-0,17	1,00	0,12
Гумус	0,18	-0,07	0,16	0,12	0,60*	0,12	1,00
Cu _{обм.} (ААБ)	-0,56*	0,74*	-0,66*	-0,73*	-0,10	0,41*	0,06
Cu (ААБ+ЭДТА)	0,10	0,03	-0,04	-0,03	0,37*	0,02	0,34*
Cu (1М НСl)	-0,32*	0,30	-0,36*	-0,32*	0,11	-0,23	0,04
Cu _{вал.}	-0,09	0,02	-0,10	-0,05	-0,03	-0,16	-0,02
Cu _{орг.}	0,45*	-0,45*	0,39*	0,45*	0,38*	-0,25	0,24
Cu _{спец. сорб.}	0,07	-0,22	0,11	0,19	0,18	-0,49*	-0,01
Zn _{обм.} (ААБ)	-0,65*	0,74*	-0,74*	-0,78*	-0,01	0,45*	0,25
Zn (ААБ+ЭДТА)	0,04	0,01	0,05	0,01	0,26	0,20	0,36
Zn (1М НСl)	-0,71*	0,81*	-0,78*	-0,82*	-0,09	0,38*	0,05
Zn _{вал.}	-0,37*	0,48*	-0,55*	-0,54*	0,04	-0,02	0,22
Zn _{орг.}	0,44*	-0,49*	0,54*	0,53*	0,19	-0,11	0,10
Zn _{спец. сорб.}	-0,60*	0,68*	-0,64*	-0,67*	-0,12	0,26	-0,08

Примечание: *- достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$, $N = 42$

Таблица 13. Корреляции между агрохимическими показателями и соединениями меди и цинка в почве опыта в 2014-2016, 2018 гг.

	pH _{KCl}	Hг	S	V	P ₂ O ₅	K ₂ O	гумус
pH _{KCl}	1,00	-0,89*	0,91*	0,93*	0,51*	-0,45*	0,18
Hг	-0,89*	1,00	-0,86*	-0,96*	-0,30*	0,55*	-0,05
S	0,91*	-0,86*	1,00	0,95*	0,50*	-0,49*	0,15
V	0,93*	-0,96*	0,95*	1,00	0,42*	-0,54*	0,10
P ₂ O ₅	0,51*	-0,30*	0,50*	0,42*	1,00	-0,19	0,60*
K ₂ O	-0,45*	0,55*	-0,49*	-0,54*	-0,19	1,00	0,11
Гумус	0,18	-0,05	0,15	0,10	0,60*	0,11	1,00
Cu _{обм.} (ААБ)	-0,47*	0,61*	-0,55*	-0,60*	-0,08	0,31*	0,01
Cu (ААБ+ЭДТА)	0,19	-0,06	0,08	0,08	0,37*	-0,07	0,30*
Cu (1М НСl)	-0,27*	0,29*	-0,30*	-0,31*	0,11	-0,12	0,02
Cu _{вал.}	-0,08	0,07	-0,12	-0,08	0,06	-0,10	0,07
Cu _{орг.}	0,50*	-0,46*	0,45*	0,48*	0,42*	-0,27*	0,29*
Cu _{спец. сорб.}	0,08	-0,18	0,12	0,15	0,17	-0,36*	0,01
Zn _{обм.} (ААБ)	-0,51*	0,57*	-0,57*	-0,59*	-0,08	0,31*	0,08
Zn (ААБ+ЭДТА)	0,11	-0,08	0,13	0,09	0,22	0,15	0,25
Zn (1М НСl)	-0,42*	0,53*	-0,46*	-0,51*	0,04	0,21	0,11
Zn _{вал.}	-0,25	0,35*	-0,38*	-0,39*	0,05	-0,09	0,16
Zn _{орг.}	0,32*	-0,34*	0,37*	0,36*	0,17	-0,05	0,11
Zn _{спец. сорб.}	-0,31*	0,43*	-0,33*	-0,40*	0,09	0,12	0,11

Примечание: * - достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$, $N = 56$

Таблица 14. Корреляции между агрохимическими показателями, содержанием соединений меди и цинка в почве и показателями урожайности зерна озимой пшеницы (2014 г.)

	Урожайность	Cu	Zn	Нобиц.	Нбелк.	P	K	Моносахариды	Дисахариды	Вынос Cu	Вынос Zn
pH _{KCl}	0,78*	-0,91*	-0,73*	0,32	0,30	0,68*	-0,69*	0,71*	0,76*	0,26	0,68*
Hг	-0,75*	0,91*	0,79*	-0,43	-0,43	-0,60*	0,64*	-0,80*	-0,83*	-0,23	-0,63*
S	0,78*	-0,93*	-0,77*	0,41	0,37	0,63*	-0,71*	0,72*	0,69*	0,25	0,66*
V	0,76*	-0,94*	-0,80*	0,46	0,44	0,60*	-0,68*	0,79*	0,77*	0,22	0,63*

	Урожайность	Cu	Zn	Нобиц.	Нбелк.	Р	К	Моносахариды	Дисахариды	Вынос Cu	Вынос Zn
P ₂ O ₅	0,81*	-0,37	-0,08	-0,31	-0,27	0,87*	-0,47	0,02	0,46	0,78*	0,90*
K ₂ O	-0,95*	0,82*	0,70*	-0,27	-0,30	-0,86*	0,71*	-0,40	-0,77*	-0,64*	-0,89*
Гумус	0,32	0,14	0,07	-0,47	-0,35	0,43	-0,09	-0,53	0,01	0,56	0,38
Cu _{обм.} (ААБ)	-0,47	0,76*	0,85*	-0,50	-0,52	-0,31	0,28	-0,57	-0,43	0,01	-0,28
Cu (ААБ+ЭДТА)	0,45	-0,11	-0,30	-0,09	-0,12	0,52	-0,04	-0,47	0,17	0,58	0,43
Cu (1М НСl)	0,27	0,13	0,24	-0,01	0,02	0,30	-0,23	-0,22	0,25	0,64*	0,42
Cu _{вал.}	0,07	-0,01	-0,14	0,50	0,51	0,01	-0,22	-0,17	0,19	0,33	0,11
Cu _{орг.}	0,64*	-0,57	-0,78*	0,26	0,25	0,59*	-0,21	0,02	0,41	0,43	0,50
Cu _{спец. сорб.}	0,61*	-0,37	-0,31	0,30	0,34	0,53	-0,40	0,16	0,58*	0,67*	0,63*
Zn _{обм.} (ААБ)	-0,53	0,87*	0,80*	-0,61*	-0,57	-0,38	0,57	-0,82*	-0,71*	0,02	-0,37
Zn (ААБ+ЭДТА)	-0,36	0,63*	0,56	-0,50	-0,34	-0,26	0,11	-0,73*	-0,52	0,06	-0,23
Zn (1М НСl)	-0,47	0,88*	0,84*	-0,59*	-0,59*	-0,31	0,53	-0,85*	-0,63*	0,12	-0,29
Zn _{вал.}	-0,39	0,80*	0,78*	-0,70*	-0,73*	-0,17	0,60*	-0,77*	-0,53	0,12	-0,23
Zn _{орг.}	0,10	-0,21	-0,30	0,51	0,62*	-0,15	-0,64*	0,38	0,42	0,05	0,08
Zn _{спец. сорб.}	-0,28	0,67*	0,67*	-0,42	-0,46	-0,14	0,34	-0,66*	-0,37	0,22	-0,11

Примечание: *- достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$, $N = 12$

Таблица 15. Корреляции между агрохимическими показателями, содержанием соединений меди и цинка в почве и показателями урожайности зерна ячменя (2015-2016 гг.)

	Урожайность	Cu	Zn	Нобиц.	Нбелк.	Р	К	Моносахариды	Дисахариды	Вынос Cu	Вынос Zn
pH _{KCl}	0,79*	-0,69*	-0,62*	0,78*	0,79*	0,63*	0,31	0,79*	0,81*	0,47*	0,69*
Hг	-0,68*	0,87*	0,74*	-0,81*	-0,83*	-0,42*	-0,01	-0,65*	-0,68*	-0,21	-0,55*
S	0,82*	-0,74*	-0,65*	0,79*	0,80*	0,65*	0,11	0,80*	0,85*	0,47*	0,71*
V	0,77*	-0,83*	-0,71*	0,82*	0,84*	0,55*	0,05	0,74*	0,78*	0,36	0,65*

	Урожайность	Cu	Zn	Нобиц.	Нбелк.	Р	К	Моносахариды	Дисахариды	Вынос Cu	Вынос Zn
P ₂ O ₅	0,76*	-0,11	0,07	0,18	0,20	0,87*	0,06	0,45*	0,70*	0,85*	0,84*
K ₂ O	-0,12	0,36	0,16	-0,26	-0,25	-0,08	0,20	-0,03	-0,14	0,05	-0,09
Гумус	0,44*	-0,07	-0,02	0,08	-0,01	0,60*	0,10	0,35	0,49*	0,51*	0,49*
Cu _{обм.} (ААБ)	-0,64*	0,85*	0,70*	-0,74*	-0,73*	-0,30	0,20	-0,47*	-0,52*	-0,17	-0,51*
Cu (ААБ+ЭДТА)	0,49*	0,24	0,25	0,02	0,01	0,60*	0,17	0,18	0,38	0,80*	0,60*
Cu (1М НСl)	-0,29	0,30	0,33	-0,29	-0,27	-0,18	-0,27	-0,48*	-0,38	-0,04	-0,20
Cu _{вал.}	0,06	-0,10	-0,12	0,37	0,40	-0,12	-0,27	0,05	-0,06	0,12	0,05
Cu _{орг.}	0,86*	-0,41*	-0,30	0,55*	0,53*	0,71*	-0,01	0,48*	0,69*	0,78*	0,86*
Cu _{спец. сорб.}	0,18	-0,32	-0,18	0,26	0,26	0,04	-0,39	-0,11	0,01	0,08	0,17
Zn _{обм.} (ААБ)	-0,45*	0,79*	0,69*	-0,65*	-0,66*	-0,19	0,07	-0,48*	-0,46*	0,02	-0,30
Zn (ААБ+ЭДТА)	0,63*	-0,34	-0,27	0,43*	0,35	0,45*	0,07	0,52*	0,60*	0,51*	0,62*
Zn (1М НСl)	-0,46*	0,77*	0,67*	-0,66*	-0,69*	-0,18	-0,09	-0,61*	-0,52*	0,03	-0,32
Zn _{вал.}	-0,46*	0,63*	0,65*	-0,60*	-0,61*	-0,14	0,16	-0,43*	-0,37	-0,07	-0,32
Zn _{орг.}	0,75*	-0,75*	-0,64*	0,73*	0,68*	0,45*	0,01	0,69*	0,74*	0,37	0,65*
Zn _{спец. сорб.}	-0,40*	0,66*	0,56*	-0,58*	-0,61*	-0,16	-0,15	-0,60*	-0,48*	0,03	-0,28

Примечание: *- достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$, $N = 24$

Таблица 16. Корреляции между агрохимическими показателями, содержанием соединений меди и цинка в почве и показателями урожайности соломы ячменя (2015-2016 гг.)

	Урожайность	Cu	Zn	Нобиц.	Нбелк.	Р	К	Моносахариды	Дисахариды	Вынос Cu	Вынос Zn
pH _{KCl}	0,86*	-0,51*	-0,18	0,16	0,16	0,46*	-0,33	0,50*	0,55*	0,43*	0,82*
Hг	-0,81*	0,71*	0,42*	-0,15	-0,18	-0,33	0,45*	-0,40	-0,41*	-0,22	-0,72*
S	0,89*	-0,57*	-0,24	0,19	0,18	0,50*	-0,34	0,55*	0,49*	0,43*	0,84*
V	0,87*	-0,66*	-0,35	0,17	0,18	0,43*	-0,40	0,50*	0,47*	0,33	0,80*

	Урожайность	Cu	Zn	Нобц.	Нбелк.	Р	К	Моносахариды	Дисахариды	Вынос Cu	Вынос Zn
P ₂ O ₅	0,68*	0,01	0,25	0,39	0,39	0,71*	0,10	0,67*	0,42*	0,76*	0,72*
K ₂ O	-0,26	0,75*	0,76*	-0,13	-0,15	0,13	0,79*	-0,01	0,10	0,23	-0,11
Гумус	0,39	0,14	0,36	0,18	0,17	0,50*	0,10	0,57*	0,25	0,55*	0,50*
Cuобм. (ААБ)	-0,73*	0,74*	0,48*	-0,30	-0,29	-0,21	0,43*	-0,39	-0,53*	-0,10	-0,63*
Cu (ААБ+ЭДТА)	0,36	0,29	0,40	0,17	0,07	0,52*	0,32	0,50*	0,34	0,69*	0,41
Cu (1М НСl)	-0,32	-0,02	-0,20	-0,08	-0,07	-0,32	-0,08	-0,03	-0,15	-0,19	-0,37
Cувал.	0,04	-0,26	-0,35	-0,35	-0,36	-0,18	-0,02	0,21	0,22	-0,07	-0,06
Cуорг.	0,82*	-0,29	-0,01	0,36	0,26	0,58*	-0,05	0,68*	0,66*	0,64*	0,79*
Cуспец. сорб.	0,22	-0,53*	-0,51*	0,14	0,13	-0,14	-0,37	0,24	0,23	-0,10	0,10
Znобм. (ААБ)	-0,57*	0,72*	0,52*	-0,21	-0,15	-0,06	0,52*	-0,23	-0,28	0,05	-0,47*
Zn (ААБ+ЭДТА)	0,55*	-0,13	0,16	0,23	0,20	0,36	0,15	0,46*	0,65*	0,39	0,57*
Zn (1М НСl)	-0,58*	0,70*	0,45*	-0,16	-0,15	-0,12	0,48*	-0,17	-0,22	0,07	-0,50*
Zнвал.	-0,51*	0,31	0,10	-0,07	-0,03	-0,27	-0,08	-0,22	-0,44*	-0,14	-0,47*
Zнорг.	0,77*	-0,55*	-0,21	0,30	0,24	0,31	-0,21	0,49*	0,66*	0,26	0,72*
Zнспец. сорб.	-0,51*	0,59*	0,35	-0,12	-0,13	-0,13	0,40	-0,11	-0,16	0,08	-0,44*

Примечание: *- достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$, $N = 24$

Таблица 17. Корреляции между соединениями меди и цинка в почве в 2014-2016 гг.

	Cuобм. (ААБ)	Cu (ААБ+ЭДТА)	Cu (1М НСl)	Cувал.	Cуорг.	Cуспец. сорб.	Znобм. (ААБ)	Zn (ААБ+ЭДТА)	Zn (1М НСl)	Zнвал.	Zнорг.	Zнспец. сорб.
Cuобм. (ААБ)	1,00	0,12	0,24	-0,09	-0,55*	-0,44*	0,76*	-0,08	0,75*	0,67*	-0,61*	0,59*
Cu ААБ+ЭДТА	0,12	1,00	0,26	0,39*	0,77*	0,16	0,28	0,27	0,37*	0,20	-0,02	0,35*
Cu (1М НСl)	0,24	0,26	1,00	0,61*	0,06	0,76*	0,29	-0,14	0,54*	0,45*	-0,29	0,58*
Cувал.	-0,09	0,39*	0,61*	1,00	0,38*	0,62*	0,04	0,09	0,20	0,05	0,05	0,26

	Сuобм. (ААБ)	Сu (ААБ+ЭДТА)	Сu (1М НСl)	Сuвал.	Сuорг.	Сиспец. сорб.	Зnобм. (ААБ)	Зn (ААБ+ЭДТА)	Зn (1М НСl)	Зnвал.	Зnорг.	Зиспец. сорб.
Сuорг.	-0,55*	0,77*	0,06	0,38*	1,00	0,42*	-0,25	0,28	-0,17	-0,26	0,38*	-0,09
Сиспец. сорб.	-0,44*	0,16	0,76*	0,62*	0,42*	1,00	-0,24	-0,08	-0,01	-0,03	0,13	0,15
Зnобм. (ААБ)	0,76*	0,28	0,29	0,04	-0,25	-0,24	1,00	0,21	0,78*	0,67*	-0,52*	0,48*
Зn ААБ+ЭДТА	-0,08	0,27	-0,14	0,09	0,28	-0,08	0,21	1,00	-0,01	-0,12	0,69*	-0,14
Зn (1М НСl)	0,75*	0,37*	0,54*	0,20	-0,17	-0,01	0,78*	-0,01	1,00	0,60*	-0,56*	0,92*
Зnвал.	0,67*	0,20	0,45*	0,05	-0,26	-0,03	0,67*	-0,12	0,60*	1,00	-0,59*	0,44*
Зnорг.	-0,61*	-0,02	-0,29	0,05	0,38*	0,13	-0,52*	0,69*	-0,56*	-0,59*	1,00	-0,46*
Зиспец. сорб.	0,59*	0,35*	0,58*	0,26	-0,09	0,15	0,48*	-0,14	0,92*	0,44*	-0,46*	1,00

Примечание: *- достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$, $N = 42$

Таблица 18. Корреляции между соединениями меди и цинка в почве в 2014-2016, 2018 гг.

	Сuобм. (ААБ)	Сu (ААБ+ЭДТА)	Сu (1М НСl)	Сuвал.	Сuорг.	Сиспец. сорб.	Зnобм. (ААБ)	Зn (ААБ+ЭДТА)	Зn (1М НСl)	Зnвал.	Зnорг.	Зиспец. сорб.
Сuобм. (ААБ)	1,00	0,32*	0,39*	-0,08	-0,35*	-0,37*	0,83*	-0,42*	0,77*	0,70*	-0,72*	0,62*
Сu ААБ+ЭДТА	0,32*	1,00	0,36*	0,31*	0,78*	0,11	0,40*	-0,17	0,60*	0,40*	-0,35*	0,60*
Сu (1М НСl)	0,39*	0,36*	1,00	0,51*	0,09	0,71*	0,43*	-0,29*	0,59*	0,48*	-0,41*	0,57*
Сuвал.	-0,08	0,31*	0,51*	1,00	0,36*	0,57*	-0,05	0,12	0,12	-0,01	0,11	0,18
Сuорг.	-0,35*	0,78*	0,09	0,36*	1,00	0,35*	-0,16	0,11	0,08	-0,07	0,14	0,18
Сиспец. сорб.	-0,37*	0,11	0,71*	0,57*	0,35*	1,00	-0,20	0,03	0,01	-0,04	0,14	0,11
Зnобм. (ААБ)	0,83*	0,40*	0,43*	-0,05	-0,16	-0,20	1,00	-0,35*	0,79*	0,68*	-0,76*	0,56*
Зn ААБ+ЭДТА	-0,42*	-0,17	-0,29*	0,12	0,11	0,03	-0,35*	1,00	-0,46*	-0,37*	0,86*	-0,45*

	С _{иобм.} (ААБ)	С _и (ААБ+ЭДТА)	С _и (1М НСl)	С _{ивал.}	С _{иорг.}	С _{испец. сорб.}	З _{иобм.} (ААБ)	З _и (ААБ+ЭДТА)	З _и (1М НСl)	З _{ивал.}	З _{иорг.}	З _{испец. сорб.}
Zn (1М НСl)	0,77*	0,60*	0,59*	0,12	0,08	0,01	0,79*	-0,46*	1,00	0,65*	-0,73*	0,95*
Z _{ивал.}	0,70*	0,40*	0,48*	-0,01	-0,07	-0,04	0,68*	-0,37*	0,65*	1,00	-0,62*	0,54*
Z _{иорг.}	-0,72*	-0,35*	-0,41*	0,11	0,14	0,14	-0,76*	0,86*	-0,73*	-0,62*	1,00	-0,60*
Z _{испец. сорб.}	0,62*	0,60*	0,57*	0,18	0,18	0,11	0,56*	-0,45*	0,95*	0,54*	-0,60*	1,00

Примечание: *- достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$, $N = 56$

Таблица 19. Корреляции между агрохимическими показателями и фракциями меди и цинка в почве по методу McLaren, Crawford в модификации Ладонина в 2018 г.

	pH _{KCl}	Hг	S	V	P ₂ O ₅	K ₂ O	гумус
С _{иобм.}	-0,03	0,20	-0,15	-0,20	0,21	0,47	0,62*
С _{испец. сорб.}	0,43	-0,27	0,34	0,36	0,66*	0,15	0,47
С _{иорг.}	-0,71*	0,59*	-0,65*	-0,59*	-0,38	0,31	0,15
С _{ижел.}	-0,09	0,18	-0,19	-0,19	0,14	-0,14	0,11
С _{иглин.}	0,75*	-0,66*	0,66*	0,69*	0,44	-0,13	0,36
З _{иобм.}	-0,83*	0,82*	-0,84*	-0,82*	-0,26	0,29	-0,11
З _{испец. сорб.}	-0,19	0,22	-0,09	-0,18	-0,01	0,04	0,05
З _{иорг.}	-0,07	0,05	-0,04	-0,03	0,29	-0,17	0,57*
З _{ижел.}	-0,58*	0,40	-0,47	-0,44	-0,50	0,32	-0,22
З _{иглин.}	0,89*	-0,73*	0,83*	0,78*	0,59*	-0,44	0,16

Примечание: *- достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$, $N = 14$

Таблица 20. Корреляции между фракциями меди и цинка в почве по методу McLaren, Crawford в модификации Ладонина в 2018 г.

	С _{иобм.}	С _{испец. сорб.}	С _{иорг.}	С _{ижел.}	С _{иглин.}	З _{нобм.}	З _{испец. сорб.}	З _{норг.}	З _{нжел.}	З _{нглин.}
С _{иобм.}	1,00	0,37	0,19	-0,01	0,45	-0,04	0,03	0,32	-0,26	-0,03
С _{испец. сорб.}	0,37	1,00	-0,13	0,26	0,54*	-0,48	-0,19	-0,01	-0,15	0,34
С _{иорг.}	0,19	-0,13	1,00	0,16	-0,43	0,38	0,38	0,18	0,63*	-0,81*
С _{ижел.}	-0,01	0,26	0,16	1,00	-0,11	0,01	0,12	-0,16	0,37	-0,32
С _{иглин.}	0,45	0,54*	-0,43	-0,11	1,00	-0,70*	-0,11	0,08	-0,60*	0,66*
З _{нобм.}	-0,04	-0,48	0,38	0,01	-0,70*	1,00	0,27	0,22	0,18	-0,56*
З _{испец. сорб.}	0,03	-0,19	0,38	0,12	-0,11	0,27	1,00	0,31	0,01	-0,16
З _{норг.}	0,32	-0,01	0,18	-0,16	0,08	0,22	0,31	1,00	-0,03	-0,11
З _{нжел.}	-0,26	-0,15	0,63*	0,37	-0,60*	0,18	0,01	-0,03	1,00	-0,83*
З _{нглин.}	-0,03	0,34	-0,81*	-0,32	0,66*	-0,56*	-0,16	-0,11	-0,83*	1,00

Примечание: *- достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$, $N = 14$

Таблица 21. Корреляции между фракциями меди и цинка в почве по методу McLaren, Crawford в модификации Ладонина (МПФ) и по схеме Минкиной с соавторами (КСФ) в 2018 г.

КСФ	С _{иобм.} (ААБ)	С _и (ААБ+ЭДТА)	С _и (1М НСl)	С _{иорг.}	С _{испец. сорб.}	З _{нобм.} (ААБ)	З _и (ААБ+ЭДТА)	З _и (1М НСl)	З _{норг.}	З _{испец. сорб.}
МПФ	С _{иобм.}	С _и	С _и	С _{иорг.}	С _{испец. сорб.}	З _{нобм.}	З _и	З _и	З _{норг.}	З _{испец. сорб.}
С _{иобм.}	-0,02	0,30	0,33	0,69*	0,38	-0,17	-0,03	0,17	-0,01	0,24
С _{испец. сорб.}	-0,10	0,74*	0,09	-0,37	0,17	-0,42	0,27	0,25	0,07	0,41
С _{иорг.}	0,10	-0,37	0,08	0,21	0,02	0,19	-0,29	0,03	0,38	-0,03
С _{ижел.}	0,11	0,31	0,23	0,76*	0,18	-0,06	0,36	0,08	-0,27	0,11
С _{иглин.}	-0,32	0,70*	-0,16	-0,69*	0,03	-0,50	0,30	-0,22	0,25	-0,07
З _{нобм.}	0,69*	-0,43	0,31	-0,02	-0,12	0,64*	-0,49	0,42	0,43	0,23
З _{испец. сорб.}	0,22	0,09	0,56*	-0,11	0,48	0,25	0,07	0,30	-0,62*	0,23
З _{норг.}	0,06	0,21	0,13	0,16	0,11	-0,10	-0,13	0,31	-0,03	0,36

КСФ	Слюбм. (ААБ)	Сu (ААБ+ЭДТА)	Сu (1М НСl)	Сuорг.	Сиспец. сорб.	Злюбм. (ААБ)	Зn (ААБ+ЭДТА)	Зn (1М НСl)	Зnорг.	Зиспец. сорб.
МПФ										
Зnжел.	-0,07	-0,48	-0,15	-0,39*	-0,12	0,12	-0,04	-0,13	-0,09	-0,18
Зnглин.	-0,15	0,58*	-0,03	0,57*	0,07	-0,29	0,27	0,06	0,31	0,16

Примечание: *- достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$, $N = 14$

Таблица 22. Корреляции между урожайностью, выносом меди и цинка и содержанием химических элементов в зерне озимой пшеницы (2014 г.)

	Урожайность	Нобиц.	Нбелк.	Р	К	Моносахариды	Дисахариды	Сu	Зn	Вынос Сu	Вынос Зn
Урожайность	1,00	0,13	0,12	0,93*	-0,64*	0,29	0,68*	-0,73*	-0,59*	0,76*	0,97*
Нобиц.	0,13	1,00	0,94*	-0,16	-0,40	0,62*	0,45	-0,50	-0,65*	-0,09	0,01
Нбелк.	0,12	0,94*	1,00	-0,17	-0,52	0,62*	0,44	-0,51	-0,63*	-0,12	0,01
Р	0,93*	-0,16	-0,17	1,00	-0,48	0,08	0,56	-0,60*	-0,42	0,74*	0,92*
К	-0,64*	-0,40	-0,52	-0,48	1,00	-0,47	-0,52	0,69*	0,46	-0,36	-0,63*
Моносахариды	0,29	0,62*	0,62*	0,08	-0,47	1,00	0,61*	-0,74*	-0,58*	-0,24	0,17
Дисахариды	0,68*	0,45	0,44	0,56	-0,52	0,61*	1,00	-0,67*	-0,69*	0,43	0,60*
Сu	-0,73*	-0,50	-0,51	-0,60*	0,69*	-0,74*	-0,67*	1,00	0,85*	-0,15	-0,59*
Зn	-0,59*	-0,65*	-0,63*	-0,42	0,46	-0,58*	-0,69*	0,85*	1,00	-0,12	-0,39
Вынос Сu	0,76*	-0,09	-0,12	0,74*	-0,36	-0,24	0,43	-0,15	-0,12	1,00	0,85*
Вынос Зn	0,97*	0,01	0,01	0,92*	-0,63*	0,17	0,60*	-0,59*	-0,39	0,85*	1,00

Примечание: *- достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$, $N = 12$

Таблица 23. Корреляции между урожайностью, выносом меди и цинка и содержанием химических элементов в зерне ячменя (2015-2016 гг.)

	Урожайность	Нобиц.	Нбелк.	Р	К	Моносахариды	Дисахариды	Сu	Зn	Вынос Сu	Вынос Zn
Урожайность	1,00	0,61*	0,61*	0,84*	0,06	0,74*	0,89*	-0,55*	-0,43*	0,81*	0,97*
Нобиц.	0,61*	1,00	0,94*	0,28	0,10	0,71*	0,59*	-0,79*	-0,83*	0,22	0,45*
Нбелк.	0,61*	0,94*	1,00	0,28	0,09	0,73*	0,58*	-0,79*	-0,84*	0,21	0,44*
Р	0,84*	0,28	0,28	1,00	0,20	0,60*	0,86*	-0,22	-0,16	0,87*	0,88*
К	0,06	0,10	0,09	0,20	1,00	0,37	0,25	0,06	-0,09	0,09	0,05
Моносахариды	0,74*	0,71*	0,73*	0,60*	0,37	1,00	0,85*	-0,51*	-0,52*	0,51*	0,66*
Дисахариды	0,89*	0,59*	0,58*	0,86*	0,25	0,85*	1,00	-0,53*	-0,45*	0,69*	0,85*
Сu	-0,55*	-0,79*	-0,80*	-0,22	0,07	-0,51*	-0,53*	1,00	0,85*	0,02	-0,38
Зn	-0,43*	-0,83*	-0,84*	-0,16	-0,09	-0,52*	-0,45*	0,85*	1,00	0,05	-0,21
Вынос Сu	0,81*	0,22	0,21	0,87*	0,09	0,51*	0,69*	0,02	0,05	1,00	0,89*
Вынос Zn	0,97*	0,45*	0,44*	0,88*	0,05	0,66*	0,85*	-0,38	-0,21	0,89*	1,00

Примечание: *- достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$, $N = 24$

Таблица 24. Корреляции между урожайностью, выносом меди и цинка и содержанием химических элементов в соломе ячменя (2015-2016 гг.)

	Урожайность	Нобиц.	Нбелк.	Р	К	Моносахариды	Дисахариды	Сu	Зn	Вынос Сu	Вынос Zn
Урожайность	1,00	0,40	0,39	0,70*	-0,17	0,70*	0,61*	-0,43*	-0,06	0,66*	0,97*
Нобиц.	0,40	1,00	0,87*	0,42*	-0,18	0,19	0,16	-0,07	0,12	0,32	0,43*
Нбелк.	0,39	0,87*	1,00	0,49*	-0,18	0,21	0,14	-0,03	0,11	0,35	0,41*
Р	0,70*	0,42*	0,49*	1,00	0,18	0,63*	0,44*	0,16	0,44*	0,81*	0,78*
К	-0,17	-0,18	-0,18	0,18	1,00	0,01	0,08	0,75*	0,74*	0,38	-0,06
Моносахариды	0,70*	0,19	0,21	0,63*	0,01	1,00	0,48*	-0,18	0,03	0,59*	0,69*
Дисахариды	0,61*	0,16	0,14	0,44*	0,08	0,48*	1,00	-0,19	0,08	0,40	0,62*

	Урожайность	Нобиц.	Нбелк.	Р	К	Моносахариды	Дисахариды	Сu	Zn	Вынос Сu	Вынос Zn
Сu	-0,43*	-0,07	-0,03	0,16	0,75*	-0,18	-0,19	1,00	0,87*	0,36	-0,25
Zn	-0,06	0,12	0,11	0,44*	0,74*	0,03	0,08	0,87*	1,00	0,60*	0,15
Вынос Сu	0,66*	0,32	0,35	0,81*	0,38	0,59*	0,40	0,36	0,60*	1,00	0,77*
Вынос Zn	0,97*	0,43*	0,41*	0,78*	-0,06	0,69*	0,62*	-0,25	0,15	0,77*	1,00

Примечание: *- достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$, $N = 24$