

УДК 631.445.24:546.711

## ПРЕВРАЩЕНИЕ И МИГРАЦИЯ МАРГАНЦА В ПОДЗОЛИСТЫХ ПОЧВАХ

И. С. КАУРИЧЕВ, А. И. КАРПУХИН, Е. И. ШЕСТАКОВ

(Кафедра почвоведения)

Поведение марганца в почве, условия его миграции и аккумуляции привлекают все большее внимание исследователей. Наличие новообразований в форме Fe—Mn конкреций в гидроморфных и полугидроморфных почвах свидетельствует о широком распространении процессов, обуславливающих перераспределение марганца в пространстве и времени. На основании данных о генезисе и свойствах этих новообразований можно диагностировать не только направленность и степень выраженности процессов педогенеза, но и интенсивность заболоченности почв [1].

Однако имеющихся в литературе сведений явно недостаточно, чтобы оценить действительные масштабы миграции марганца, сезонность этого процесса, определить основные миграционные его формы. Одни исследователи [5, 7] главной формой миграции марганца считают катионную форму ( $Mn^{2+}$ ), другие [11, 12] отдают предпочтение Mn-органическим соединениям. Остаются дискуссионными не только пути и формы миграции марганца, но и факт наличия Mn-органических соединений. Мало исследованы пространственно-временное распределение марганца и его трансформация в процессе миграции. Основной фактический материал о поведении марганца в почве получен в модельных экспериментах с почвенными колонками нарушенного сложения [10, 13] и в лизиметрических опытах [6, 9].

Большие возможности в изучении поведения марганца в почве, определении его миграционных форм и оценке их устойчивости дает метод изотопных индикаторов в сочетании с гельхроматографией и ионообменной хроматографией в тонком слое [4].

Нами был проведен ряд экспериментов, в которых в условиях естественных биогеоценозов с использованием изотопа  $^{54}Mn$  изучались пространственно-временное распределение марганца, миграция и трансформация ионных форм, а также комплексных Mn-органических соединений по профилю подзолистых почв.

### Методика

В качестве объектов исследования были выбраны катены подзолистых почв тяжелого механического (стационар Белый Раст) и легкого механического (стационар Вербилки) составов различной степени гидроморфности.

Подробная характеристика почв стационарных площадок и их физико-химические свойства описаны в работе [8]. Марганец вносили в виде растворов  $MnSO_4$  и комплексных Mn-органических соединений ранней весной и в начале лета под подстилку, на поверхность почвы, под снег. Это позволило оценить роль подстилки и стока талых вод в перераспределении марганца.

В середине осени в местах внесения метки отбирали микромонолиты почв ( $30 \times 20 \times 20$  см) с естественным сложением. На кафедре прикладной атомной физики и

радиохимии Тимирязевской академии<sup>1</sup> в монолитах определяли распределение  $^{54}Mn$  в трех измерениях послойно через 1—1,5 см на радиометре «ПП-8 Волна» с газоразрядным счетчиком Т-25 БФЛ. Некоторые варианты обрабатывали непосредственно в поле при помощи установки М-30.

Меченый гумус получали следующим образом: проростки ячменя 14 дней выращивали в атмосфере углекислого газа, меченого изотопом  $^{14}C$ , после чего растительную массу компостировали в течение 3 мес. Гумусовые вещества экстрагировали водой и фракционировали в системе гелей для выделения фракций с различной ММ.

Для получения Mn-органических соединений к исходному водному экстракту тотально меченых гумусовых веществ и их

<sup>1</sup> Авторы выражают благодарность профессору В. В. Рачинскому за предоставленную возможность провести анализы в лаборатории кафедры прикладной атомной физики и радиохимии.

фракциям с различной ММ добавляли  $^{54}\text{Mn}$  в виде  $\text{MnSO}_4$ .

Комплексные Mn-органические соединения с двойной меткой вносили на поверхность подзолистых почв тяжелого механического состава различной степени гидроморфности стационара Белый Раст и в конце вегетационного сезона из образцов с достаточной активностью экстрагировали органическое вещество, переходящее в 2%

$\text{NH}_4\text{OH}$  вытяжку, и фракционировали в системе гелей [2]. В полученных фракциях определяли общий углерод по Тюрину, а также активность  $^{14}\text{C}$  и  $^{54}\text{Mn}$ .

Радиоактивность образцов измеряли на жидкостно-сцинтилляционном  $\beta$ -спектрометре (ЖСС) Рак-бета 1215-006 и на  $\gamma$ -спектрометре с кристаллом Na (Ti) (ГС) Компьюгамма-1282 фирмы «ЛКБ Валлак».

## Результаты

Перенос  $^{54}\text{Mn}$  в глубь почвы и его распределение по профилю в нативных условиях естественных биогеоценозов зависят от многих факторов. В их числе можно назвать: изменчивость режима фильтрации раствора, которая определяется периодическими и непериодическими сменами погодных условий, интенсивностью выпадения осадков, динамикой таяния снегового покрова; изменчивость состава фильтрующегося почвенного раствора во времени и по глубине; микрорельеф как активный перераспределитель выпадающих осадков; неоднородность механического и химического составов почв по горизонтам; особенности окислительно-восстановительных условий в той или иной конкретной обстановке и некоторые другие.

Проводимые нами натурные эксперименты с применением изотопных методов в отличие от модельных дают возможность учесть совокупное влияние всех факторов на поведение марганца в изучаемых почвах.

Данные табл. 1 позволяют сделать вывод, что подвижность марганца в гидроморфных подзолистых почвах и почвах легкого механического состава (стационар Вербилки) выше, чем в тяжелых почвах (стационар Белый Раст).

Распределение  $^{54}\text{Mn}$  в подзолистой почве стационара Белый Раст показано на рис. 1. Вертикальное и горизонтальное распределение меченого вещества представлено в виде изолиний, которые соединяют точки с приблизительно одинаковой активностью. Изолинии разделяют зоны с разной удельной активностью. Вертикальное сечение II проведено через зону с максимальной удельной активностью, горизонтальное II — через слой почвы толщиной 1 см с такой же активностью. Кривая III характеризует суммарную активность отдельных слоев почвы по вертикали, кривая IV — относительную активность горизонтального слоя толщиной 1 см, соответствующего глубине горизонтального сечения.

Анализ распределения активности по глубине показывает, что характер передвижения марганца в изучаемых почвах однотипен. Основная часть меченого вещества остается в слое 0—3 см. Однако если в этом слое почв тяжелого механического состава в автоморфном варианте сосредоточено 87,5% марганца, в гидроморфном — 75,7%, то в почвах легкого механического состава — соответственно 64,9 и 52,1%. Причем с увеличением степени гидроморфности последних по сравнению с первыми процент марганца, поступившего в более глубокие слои, увеличивается. Так, в почву стационара Белый Раст в автоморфный вариант на глубину 5,0 см поступило 2,4%

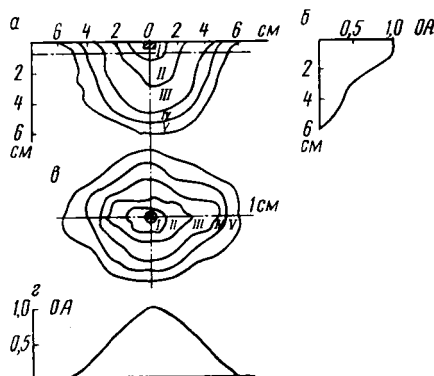


Рис. 1. Распределение  $^{54}\text{Mn}$  в подзолистой почве (разр. 1).

а, б — вертикальное; в, г — в горизонтальной плоскости; ОА — относительная активность; I—V — зоны удельной активности почвы соответственно 80—100; 60—80; 40—60; 20—40 и 5—20% от максимальной.

Вертикальное послойное распределение меченого Мп  
(% от общей активности) в почвах стационаров Белый Раст (БР)  
и Вербилки (В) в 1981 г.

Слой почвы, см	Разр. 1 (авто- морфная)		Разр. 3 (гидро- морфная)		Слой почвы, см	Разр. 1 (авто- морфная)		Разр. 3 (гидро- морфная)	
	БР	В	БР	В		БР	В	БР	В
1,0	37,8		33,8		6,0	1,7	11,7	3,2	13,9
1,5		34,5		26,7	7,0			1,0	
2,0	32,8		23,7		7,5		3,5		6,8
3,0	16,9	30,4	18,2	25,4	8,0			0,4	
4,0	8,4		11,5		9,0		1,2		2,7
4,5		18,7		22,5	10,5				1,2
5,0	2,4		8,2		12,0				0,8

Примечание. В монолитах почв стационара Белый Раст распределение  $^{54}\text{Mn}$  определяли через 1 см, в монолитах почв стационара Вербилки — через 1,5 см.

марганца, а в гидроморфный — 8,2 %, в стационаре Вербилки на глубину 7,5 см — соответственно 3,5 и 6,8 % (табл. 1).

Между степенью гидроморфности почвы и количеством марганца, оставшегося в зоне внесения, наблюдается обратная зависимость, наиболее четко проявляющаяся при внесении его комплексных соединений непосредственно на подстилку. Это связано с различной сорбционной емкостью поглощающего комплекса горизонтов  $A_0$  и  $A_1$ , а также с различной фильтрующей способностью последних.

Для количественной оценки миграционной способности комплексных соединений, содержащих изотопы  $^{54}\text{Mn}$ , находим значением  $R_f$ , характеризующее относительную скорость миграции вещества [3], причем  $R_f$  рассчитывали по данным о передвижении воды в условиях обоих стационаров, полученным в опытах с изотопом  $^{36}\text{Cl}$  в 1980 и 1981 гг. В 1980 г. передвижение воды изучалось лишь в гидроморфных вариантах почв, поэтому миграционную способность Мп-органических соединений определяли только в этих почвах; в 1981 г. имелись соответствующие данные и для автоморфных аналогов, что позволило дифференцированно подойти к определению  $R_f$  в зависимости от степени увлажнения почв.

Как видно из табл. 2, значение  $R_f$  наибольшее в гидроморфной песчаной подзолистой почве стационара Вербилки, а наименьшее — в автоморфной подзолистой тяжелосуглинистой почве стационара Белый Раст. Площадь горизонта  $A_0$  (S), по которой распределялось меченое вещество, изменялась незначительно. Между тем объем почвы V, занятый меченым веществом, заметно увеличивался при переходе от автоморфной почвы к гидроморфной в обоих стационарах (табл. 2).

Нами также изучалось распределение марганца по фракциям органического вещества, переходящего в 2 %  $\text{NH}_4\text{OH}$  вытяжку, через 4 мес после введения в почвы этого элемента в виде  $\text{MnSO}_4$  и марганца, связанного с органическим веществом определенной молекулярной массы.

Несомненно, соединения марганца после введения в почву сущест-

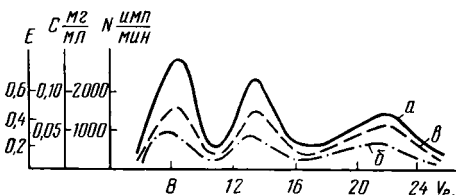


Рис. 2. Выходные кривые фракционирования Мп-органических соединений подзолистой почвы (гор.  $A_1$ ) на геле сепадекс-50: а — распределение углерода; б — оптическая плотность; в — распределение  $^{54}\text{Mn}$ .

Таблица 2

Миграционная способность и некоторые параметры, характеризующие распределение Мп (в числителе — 1980 г. в знаменателе — 1981 г.)

Вариант почвы	$R_f$	V, см <sup>3</sup>	S, см <sup>2</sup>
Белый Раст			
Автоморфная	0,074	176	172
Гидроморфная	$\frac{0,090}{0,089}$	378	96
Вербилки			
Автоморфная	0,086	180	104
Гидроморфная	$\frac{0,110}{0,100}$	428	100

венно изменяются; тем более в условиях эксперимента, продолжавшегося несколько месяцев.

Из рис. 2 видно, что при фракционировании полученных соединений на геле G-10 пика молекулярно-массового распределения по содержанию углерода и <sup>54</sup>Mn совпадают, что указывает на связь последних. При этом оказалось, что <sup>54</sup>Mn был обнаружен в составе как введенной в почву фракции, так и фракций, имеющих более низкое и более высокое значение молекулярной массы. Марганец, введенный в почву в виде MnSO<sub>4</sub>, распределялся по фракциям приблизительно пропорционально содержанию углерода в отдельных фракциях гумуса почвы. Поскольку полученные данные могут быть объяснены перерас-

пределением метки (<sup>54</sup>Mn) по фракциям органического вещества различной молекулярной массы в процессе экстрагирования гумусовых веществ аммиаком, то они, естественно, не позволяют получить ответ на вопрос — происходит ли трансформация введенных в почву Mn-органических соединений.

В следующей серии экспериментов, проведенных по сходной методике, нами были использованы соединения с двойной меткой. Такая методика позволяет, с одной стороны, более корректно проводить исследования перераспределения металла по фракциям или трансформации органо-минеральных соединений, с другой — решать ряд вопросов, связанных с новообразованием, поступлением и накоплением Mn-органических соединений в почвах, а также с круговоротом органо-минеральных соединений.

В настоящем сообщении рассматриваются данные о трансформации

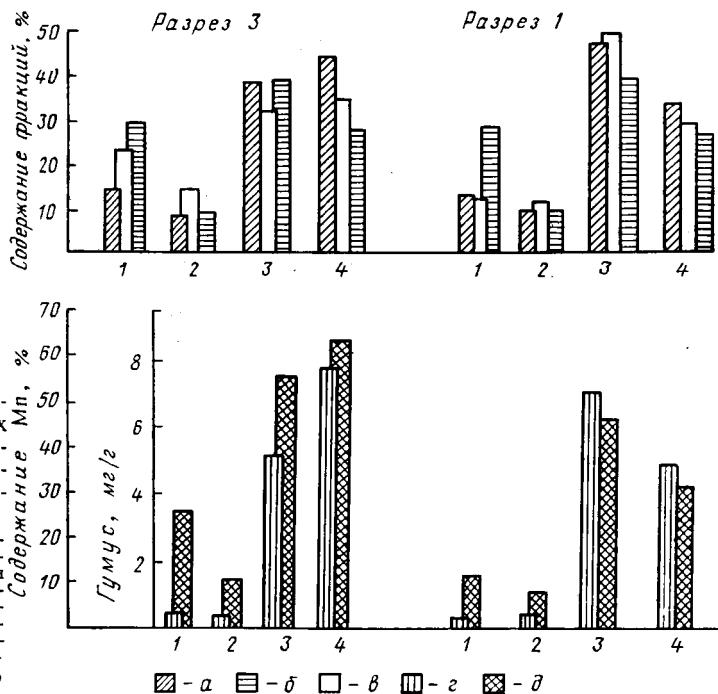


Рис. 3. Трансформация Mn-органических соединений в горизонте A<sub>0</sub>A<sub>1</sub> (0—2 см) подзолистых почв стационара Белый Раст.

1—4 — фракции молекулярной массой соответственно 380; 1300; 8500 и 10 000; а — гумусовое вещество в 2% NH<sub>4</sub>OH вытяжке, %; б — <sup>14</sup>C, исходное распределение; в — <sup>14</sup>C; г — <sup>54</sup>Mn; д — гумусовые вещества в 2% NH<sub>4</sub>OH вытяжке, мг/г.

Мп-органических соединений, образованных марганцем с меченым органическим веществом, не разделенным на фракции.

До введения в почву содержание меченого вещества по фракциям с молекулярными массами 380; 1300; 8500 и 10 000 составляло соответственно 28,2; 8,1; 37,9 и 25,8 %.

Наибольшие трансформационные изменения Мп-органических соединений произошли в автоморфной почве (рис. 3). Нам представляется, что существенную роль в этом играет комплекс гумусовых веществ данной почвы, который, являясь своеобразной матрицей, регулирует распределение органических веществ и органо-минеральных соединений, поступающих в почву. Другими словами, идет процесс уподобления Мп-органических соединений тому комплексу гумусовых веществ, который характерен для данной почвы, и наиболее лабильными оказываются фракции с низкими молекулярными массами.

Степень гидроморфности почвы играет при этом не последнюю роль. Известно, что в избыточно увлажненных почвах содержится большое количество низкомолекулярных органических и органо-минеральных соединений.

В данном случае фракция с молекулярной массой 380 более стабильна в гидроморфной почве, ее содержание уменьшилось на 5 %, в то время как в автоморфной почве оно снизилось с 28,2 до 12,7 %. При этом возросло содержание фракций Мп-органических соединений, преобладающих в почве: в гидроморфной — с молекулярной массой >10 000, в автоморфной — с 8500. На рис. 3 также видно, что значительная часть марганца связана с фракциями молекулярной массой 8500 и >10 000, что, возможно, говорит о более прочной связи его с этими фракциями.

### Заключение

Проведены модельные и натурные исследования трансформации и миграции соединений марганца в подзолистой почве с использованием изотопа  $^{54}\text{Mn}$ .

При внесении  $\text{MnSO}_4$  в верхние горизонты почвы за вегетационный период образуются Мп-органические соединения.

Установлена зависимость миграции марганца по профилю почвы от механического состава и степени гидроморфности последней. Трансформационные изменения Мп-органических соединений в процессе миграции определяются их составом, прочностью связи марганца с органическим компонентом, а также комплексом гумусовых веществ самой почвы.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Зайдельман Ф. Р., Оглезнев А. К. Определение степени заболоченности почв по свойствам конкреций. — Почвоведение, 1971, № 10, с. 94—101.
2. Карпухин А. И., Фокин А. Д. Применение гелевой хроматографии для определения молекулярной массы фульвокислот. — Изв. ТСХА, 1970, вып. 5, с. 131—136.
3. Карпухин А. И., Шестаков Е. И., Чепурина Т. А. Исследование миграции и трансформации железа в подзолистых почвах. — Докл. ТСХА, 1980, вып. 258, с. 49—54.
4. Кауринчев И. С., Карпухин А. И., Степанова Л. П. Изучение состава и устойчивости водорастворимых железоорганических комплексов. — Почвоведение, 1979, № 2, с. 39—53.
5. Манская С. М., Дроздова Т. В. Геохимия органического вещества. — М.: Наука, 1964.
6. Панкова Н. К. Миграция марганца в подзолистых почвах Карельского перешейка. — В сб.: Первое региональное совещание почвоведов севера Среднетаежной подзоны европейской части СССР. Петрозаводск, 1968, с. 20—24.
7. Перельман А. И. Геохимия ландшафта. — М.: Наука, 1966.
8. Степанова Л. П. Водорастворимые железоорганические соединения природных почвенных вод южнотаежной подзоны, их состав и устойчивость. — Автореф. канд. дис. М., 1976.
9. Цыпанова А. Н. Подвижный Мп в тундровых поверхностно-глеевых почвах. — Почвоведение, 1980, № 9, с. 42—48.
10. Singh B. R. — Plant a. Soil, 1974, vol. 41, N 3, p. 629—636.
11. Stahlberg S., Sombatpanit S., Stahlberg J. — Acta Agr. Scand., 1976, vol. 26, N 1, p. 65—81.
12. Tah K. H. — Soil Biol. a. Biochem., 1978, vol. 10, N 2, p. 123—129.
13. Tyler Germund. — Water, Air a. Soil Pollut., 1978, vol. 9, N 2, p. 137—148.

Статья поступила 26 ноября 1982 г.

## S U M M A R Y

Application of  $^{54}\text{Mn}$  isotope allowed to determine space-and-time distribution of manganese and manganese-organic compounds along the profile of podzolic soils. On soils of light mechanical composition percentage of manganese transferred to deeper soil layers increases with higher degree of their hydromorphism. The amount of manganese remained in the zone of application depends on the degree of soil hydromorphism.

Migration ability of manganese-organic compounds is larger in soils of light mechanical composition and in excessively moistened soils.

Transformation character of changes of manganese-organic compounds depends on the degree of soil hydromorphism and is different in manganese-organic compounds with different molecular masses.