

УДК 631.445.24:631.62

**ТРАНСФОРМАЦИЯ И МИГРАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА
В ОСУШАЕМОЙ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ГЛЕЕВОЙ ПОЧВЕ****А. И. КАРПУХИН А., М. ГАСАНОВ, В. А. ГАЛУШКО****(Кафедра почвоведения)**

Применение изотопа ^{54}Mn позволило установить характер миграции марганца в почве в зависимости от хозяйственного использования угодий, последние по этому показателю можно расположить в следующий убывающий ряд: осушаемая пашня > лес > луг. Масштабы миграции марганца из растительных остатков меньше, чем из $^{54}\text{MnSO}_4$. При внесении в почву $^{54}\text{Mn}^{2+}$ в ней увеличивается доля активных, а при внесении меченых растительных остатков — водорастворимых и обменных соединений марганца. С помощью систематизированной радио-гель-хроматографии выделены фракции Mn-органических соединений с молекулярными массами от >10 000 до ~600, которые зависят от норм осушения почв и хозяйственного их использования.

Для биологического круговорота марганца в таежно-лесной зоне характерна заторможенность, обусловленная связыванием этого элемента в составе мертвого органического вещества. Он извлекается из почвы корневой системой древесных растений и накапливается в биомассе. Отпад и опад растительных организмов подвергается гумификации и минерализации, в результате марганец накапливается в подстилке и верхних горизонтах почвы. Не исключена миграция марганца из мест с большим содержанием к местам с меньшим его количеством [3, 22]. Осуществляется также перенос данного элемента потоками воды из верхних горизонтов в нижние. При этом подвижность марганца в конкретных почвах определяется генетическими особенностями почвообразования. Особая роль принадлежит водному и тепловому режимам, окислительно-восстановительным и кислотно-основным условиям. Установлено, что марганец наиболее подвижен при избыточном увлажнении [23].

При подзолообразовательном процессе марганец становится более подвижен и сильнее подвержен миграции. Если его окисленные соединения (Mn^{4+}) менее растворимы, то закисные (Mn^{2+}) наиболее растворимы. В то же время Mn^{2+} входит в почвенный поглощающий комплекс и закрепляется там, что определяет меньшую миграцию обменных форм.

Подвижность и распределение марганца по профилю почвы во многом зависят от типа угодий. Подвижность марганца в почвах под лесом выше, чем на пахотных угодьях, причем в иллювиальных горизонтах она меньше вследствие закрепления марганца, например, окислами и гидроксидами железа [15].

Обменные формы марганца, как и подвижные, накапливаются в аккумулятивных горизонтах почв леса, луга и пашни. При увеличении окультуренности почвы количество подвижных и обменных его форм значительно снижается [17].

Широкое распространение процессов пространственно-временного перераспределения марганца подтверждается наличием Fe—Mn конкреций в гидроморфных и полугидроморфных почвах [4, 13]. При низком содержании подвижных форм марганца в элювиальных горизон-

тах, например, обнаруживается большое количество марганцевых конкреций, где этот элемент находится в 4-валентном состоянии, что объясняется изменением окислительно-восстановительных условий. Марганец может образовывать комплексные соединения с коллоидными формами Fe и Al. Гидролиз комплексов обуславливает осаждение металла в иллювиальных горизонтах [17].

Для дерново-подзолистой глеевой почвы при использовании метода гелевой хроматографии установлены сложный молекулярно-массовый состав соединений марганца в дренажных водах и комплексная природа устойчивых соединений ионов металла с органическими аддендами [9—12, 14].

На основании результатов изучения общего содержания в почвах марганца и накопления отдельных его форм можно не только диагностировать направленность и степень выраженности процессов превращения вещества и энергии в почвах, но и решать многие практические задачи. Появляется возможность количественно оценить степень оглеения почв и идентифицировать минеральные гидроморфные почвы исходя из аналитических данных [4—7].

Знание фракционного состава соединений марганца позволяет глубже понять особенности гидрологического режима почв, оценить влияние разных его форм на урожайность сельскохозяйственных культур и выявить эколого-гидрологические особенности почв при различном их использовании [6].

В задачу настоящего исследования, которое является частью проводимой в этом направлении работы (1982—1985 гг.), входили оценка пространственно-временного распределения марганца и определение его форм по профилю дерново-подзолистых глеевых почв разного хозяйственного использования.

Методика

В качестве объектов изучения были выбраны дерново-подзолистые среднесуглинистые глеевые почвы различной степени осушенности, развитые на карбонатной морене (опыты № 1—4), а также целинные аналоги под луговой растительностью (опыт № 5) и в лесу (опыт № 6).

Опытный участок стационара «Пень» кафедры мелиоративного почвоведения МГМИ (Калининская область) осушается систематическим гончарным дренажем, уложенным с междренными расстояниями (h) 12, 18, 24 и 30 м, определяющими (по вариантам) мощность осушенного слоя почвы, т. е. норму осушения [1]. Ограждающая сеть осушаемой территории представлена нагорно-ловчими каналами (НЛК), трассированными по границам опытного участка с целью перехвата как подземных, так и поверхностных вод.

Для дренажных вод участка концентрация марганца соответствует растворимости $MnHPO_4$ или $MnCO_3$ [16]. Интенсивность вымывания этого элемента зависит от количества воды, отводимой дренами с опытного участка. Водный режим опытного поля, формирующийся за счет осадков грунтовых вод и верховодки, можно охарактеризовать как «промывной» или «периодически промывной» [2].

Большие возможности в изучении трансформации и миграции соединений марганца связаны с применением метода изотопных индикаторов в сочетании с другими физико-химическими методами анализа — хроматографией, атомно-абсорбционной спектроскопией и др. [9—12, 14, 19—21].

В модельных лабораторных и натуральных исследованиях установлена зависимость миграции и трансформации марганца от механического состава и степени гидроморфности подзолистых почв.

Трансформационные изменения в процессе миграции определяются формой, в которой находится этот элемент, прочностью связи ионов металла, а также составом и свойствами гумусовых веществ [11, 13—14].

^{54}Mn вносили локально на поверхность почвы ранней весной 1983 г. перед таянием снега в виде раствора $^{54}MnSO_4$ (по 3 мл) без добавления носителя. Так как фитомасса служит одним из основных резервов органического вещества и микроэлементов в почве, то в качестве второго источника элемента использовали измельченные остатки ячменя (200 мг на $1,5\text{ см}^2$), который выращивали на субстрате, содержащем указанный изотоп. Послойное распределение радиоактивности в почве исследовали в конце сентября 1983 г. с помощью счетчика СБТ-18 и радиометра М-30.

После изучения масштабов миграции марганца в натуральных условиях в отобранных образцах почв определяли фракционный состав соединений этого элемента.

Метод основан на селективной растворимости отдельных форм соединений в разных реагентах при соотношении почва: раствор — 1:10. Для этого сухие образцы почв, пропущенные через сито диаметром 0,25 мм, подвергали действию следующих экстрагентов: дистиллирован-

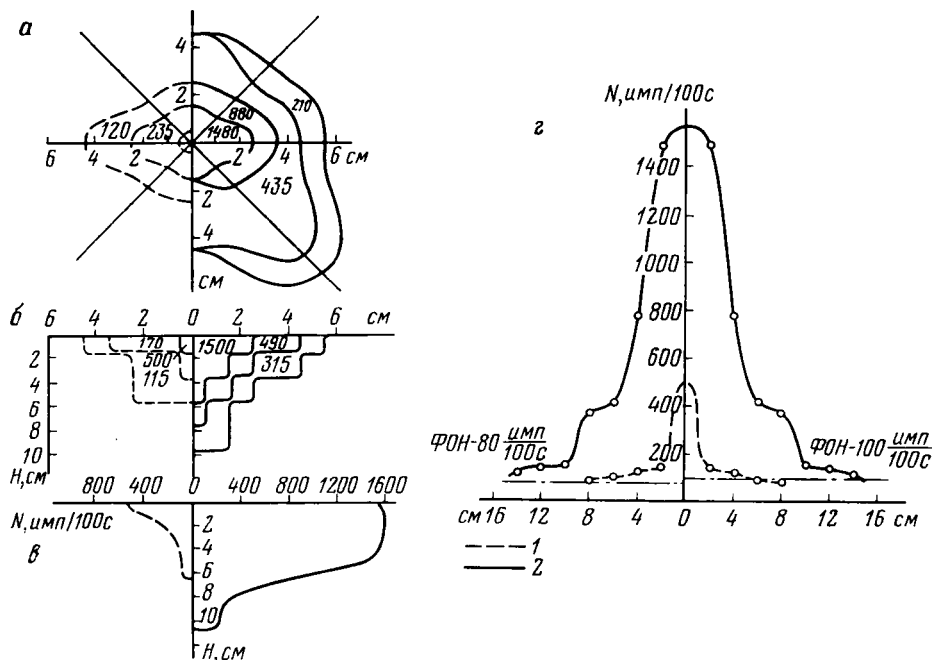


Рис. 1. Распределение ^{54}Mn в осушаемой почве ($h = 12$ м).

a и *б* — соответственно горизонтальное и вертикальное распределение ^{54}Mn ; *в* — суммарная активность слоев почвы по вертикали: *з* — относительная активность слоя почвы 0—1 см; *1* — ^{54}Mn в составе растительных остатков; *2* — $^{54}\text{MnSO}_4$.

ная вода (вытяжка 1), 0,1 н. KNO_3 (вытяжка 2), смесь (в соотношении 1:1) растворов 0,1 н. KNO_3 и 0,2 % гидрохинона (вытяжка 3), 0,1 н. H_2SO_4 (вытяжка 4) и последовательно 0,1 н. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ (вытяжка 5) и CH_3COONa (рН 3,8) с $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ (вытяжка 6). В декантируемом на центрифуге растворе определяли содержание соответственно водорастворимых, обменных, восстановленно-растворимых (активных), кислоторастворимых, связанных с органическим веществом и остаточных форм соединений марганца. По результатам радиометрических измерений рассчитывали групповой состав почвенных соединений этрго

элемента: а) подвижные (1+2+5 вытяжки), б) доступные (1+2+3+6 вытяжки), в) органоинеральные — ОМС (5+6—2 вытяжки), г) легковосстанавливаемые (1+2+3 вытяжки).

При изучении распределения марганца по фракциям органического вещества, переходящего в 0,1 н. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ вытяжку, использовали общепринятую методику [18] разделения гуминовых и фульвокислот и систематизированную гелевую хроматографию (СГХ), т. е. системы гелей с взаимно перекрывающимися пределами разделения [12].

Результаты

Процессы переноса марганца и его распределение по профилю в условиях естественных биогеоценозов зависят от многих факторов: изменчивости режима фильтрации, который определяется погодными условиями; интенсивности выпадения осадков; динамики таяния снегового покрова и степени осушения; неоднородности состава фильтрующегося почвенного раствора; микрорельефа как активного перераспределителя выпадающих осадков; механического и химического состава твердой фазы почвы по генетическим горизонтам и некоторых других. Кроме того, для марганца как элемента с переменной валентностью большую роль играют кислотно-основные и окислительно-восстановительные условия.

Полученные экспериментальные кривые распределения ^{54}Mn в изучаемых почвах (рис. 1) имеют вид, часто наблюдаемый при радиохроматографических исследованиях [14, 19—20]. Несмотря на закрепление большей части внесенного марганца в верхнем 2—3-сантиметровом слое, он передвигался до глубины 14,5 см при минимальном междренном расстоянии (табл. 1).

При использовании ионной формы марганца глубина проникновения

Параметры миграции марганца (числитель — ^{54}Mn растительных остатков, знаменатель — $^{54}\text{Mn}^{2+}$)

№ опыта	Глубина зоны насыщения, см	Ширина фронта, см	Максимальная глубина миграции (H), см	Площадь «растекания» метки (S), см ²	Объем миграции (V), см ³	Боковое смещение (БС)
1 (12):						
между дренами	$\frac{1,0}{5,0}$	$\frac{3,5}{5,5}$	$\frac{4,5}{10,5}$	$\frac{11,5}{262,5}$	$\frac{21,3}{1066,8}$	$\frac{1}{1}$
над дренами	$\frac{1,0}{5,0}$	$\frac{5,5}{9,5}$	$\frac{6,5}{14,5}$	$\frac{76,0}{237,0}$	$\frac{226,0}{1254,5}$	$\frac{1}{4}$
2 (18):						
между дренами	$\frac{1,0}{5,0}$	$\frac{1,5}{3,5}$	$\frac{2,5}{8,5}$	$\frac{10,0}{139,0}$	$\frac{15,0}{591,5}$	$\frac{1}{1}$
над дренами	$\frac{1,0}{5,0}$	$\frac{1,5}{9,5}$	$\frac{2,5}{14,5}$	$\frac{14,0}{289,5}$	$\frac{21,0}{1186,5}$	$\frac{1}{2}$
3 (24):						
между дренами	$\frac{1,0}{1,0}$	$\frac{1,5}{7,5}$	$\frac{2,5}{8,5}$	$\frac{4,0}{67,0}$	$\frac{6,0}{171,5}$	$\frac{1}{1}$
над дренами	$\frac{1,0}{5,0}$	$\frac{1,5}{5,5}$	$\frac{2,5}{10,5}$	$\frac{6,0}{250,5}$	$\frac{9,0}{1135,8}$	$\frac{1}{1}$
4 (30):						
между дренами	$\frac{1,0}{1,0}$	$\frac{1,5}{5,5}$	$\frac{2,5}{6,5}$	$\frac{2,0}{47,0}$	$\frac{3,0}{120,0}$	$\frac{1}{1}$
над дренами	$\frac{1,0}{1,0}$	$\frac{1,5}{9,5}$	$\frac{2,5}{10,5}$	$\frac{2,0}{64,0}$	$\frac{3,0}{256,0}$	$\frac{1}{1}$
5 (—), луг	$\frac{1,0}{1,0}$	$\frac{1,5}{3,5}$	$\frac{2,5}{4,5}$	$\frac{6,0}{122,5}$	$\frac{9,0}{207,8}$	$\frac{1}{1}$
6 (—), лес	$\frac{1,0}{1,0}$	$\frac{1,5}{5,5}$	$\frac{2,5}{6,5}$	$\frac{9,5}{107,9}$	$\frac{14,3}{319,3}$	$\frac{1}{2}$

Примечание. В скобках дано расстояние между дренами (ft, м).

элемента по профилю исследуемых почв была больше, чем при внесении ^{54}Mn в составе растительных остатков. Это можно объяснить тем, что ^{54}Mn , внесенный в ионной форме, сразу включается в состав почвенного раствора, в том числе и в его подвижную часть, тогда как ^{54}Mn растительных остатков переходит в подвижную часть жидкой фазы почвы постепенно. Возможно, марганец задерживается в телах микроорганизмов или в результате микробиологической деятельности переходит в более окисленную, менее подвижную форму и в составе пленок выпадает на позерность гумифицированной растительной массы [8].

Подвижность марганца в дерново-подзолистой глеевой почве зависит от междренних расстояний осушительной системы. Так, при расстоянии между дренами 30 м в зоне внесения обнаружено 50—60 % ^{54}Mn , тогда как при междреннем расстоянии 12 м — около 30 %. Максимальное количество (94 %) марганца, внесенного в минеральной форме, осталось в слое почвы 0—1 см в вариантах опыта без осушения под луговой растительностью. По подвижности марганца почвы под лесной растительностью занимают промежуточное положение между почвами под дренируемой пашней и лугом. Итак, между интенсивностью оттока воды из почвы и количеством марганца, оставшимся в зоне внесения, наблюдается обратная зависимость, наиболее четко проявляющаяся в вариантах с его минеральными формами (табл. 1).

Линейная скорость нисходящего перемещения ^{54}Mn на осушаемом поле в расчете на весь период миграции была максимальная — $4,1 \cdot 10^{-3}$ см \cdot ч $^{-1}$, а при внесении минерального источника элемента минимальная — $1,9 \cdot 10^{-3}$ см \cdot ч $^{-1}$; в варианте с растительными остатками —

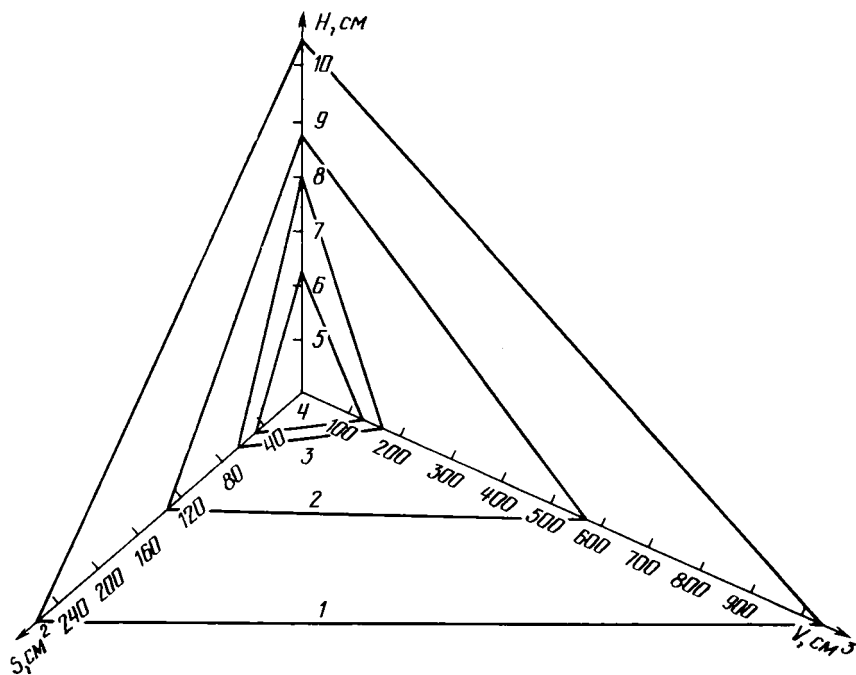


Рис. 2. Параметры миграции ^{54}Mn в осушаемой почве ^{54}Mn в составе $^{54}\text{MnSO}_4$.

1, 2, 3 и 4 — h соответственно 12, 18, 24 и 30 м.

соответственно $2,6 \cdot 10^{-3}$ и $1,01 \cdot 10^{-3}$ $\text{см} \cdot \text{ч}^{-1}$. Скорость вертикального миграции ^{54}Mn при использовании MnSO_4 в опыте, заложенном в лесу, $1,9 \cdot 10^{-3}$ несколько превышала таковую в условиях луга (соответственно $1,9 \cdot 10^{-3}$ и $1,03 \cdot 10^{-3}$ $\text{см} \cdot \text{ч}^{-1}$). В опыте с применением растительных остатков на целинных аналогах пашни средняя за вегетационный период скорость вертикального перемещения ^{54}Mn составляла $1,01 \cdot 10^{-3}$ $\text{см} \cdot \text{ч}^{-1}$. Наиболее контрастно зависимость скорости нисходящего перемещения ^{54}Mn от формы внесения элемента проявилась при $h = 30$ м (между дренами) и в опыте под лесной растительностью. Вычисленные скорости горизонтального перемещения марганца приблизительно в 2 раза меньше скорости вертикальной миграции.

Способность марганца к миграции оценивали по следующим параметрам: объему почвы (V), занятому изотопом, площади распределения ^{54}Mn по поверхности от точки внесения (S) и максимальной глубине проникновения (H), которая складывается из глубины зоны насыщения (равномерное распределение меченого элемента по профилю почвы) и ширины фронта, т. е. зоны неравномерного распределения метки. В наших опытах кривые распределения ^{54}Mn полностью соответствуют общей теории динамики сорбции и хроматографии и имеют характерную форму — область «плато» (насыщение) и размытый фронт [14, 19—21].

Необходимо отметить, что уменьшение расстояния между дренами с 30 до 12 м обуславливает увеличение всех параметров миграции марганца: H — в 1,5 раза, S — от 4 до 6 раз и V — в 5—9 раз в опыте с использованием минерального источника марганца и соответственно в 1,8—2,6 раза, до 30 и в 75 раз в опыте с органическим источником данного элемента (рис. 2). Возможно, это объясняется тем, что при увеличении влажности трехслойная кристаллическая решетка почвенных минералов группы монтмориллонита расширяется и, как следствие, усиливается способность к эндомицеллярному поглощению ионов. В связи с отмеченным снижением миграционной способности ^{54}Mn с увеличением

Групповой состав соединений марганца в горизонте A₁
дерново-подзолистой глеевой почвы при внесении ⁵⁴MnSO₄
(% от суммы, вытесняемой вытяжками 1—6)

№ опыта	Группы соединений марганца			
	подвижные	доступные	органиоминеральные	легковосстанавливаемые
1:				
над дренай	16,0 <u>23,6</u>	62,2 <u>58,2</u>	38,2 <u>38,9</u>	27,9 <u>28,2</u>
между дренами	24,5 <u>39,1</u>	58,6 <u>55,7</u>	39,4 <u>39,7</u>	29,3 <u>30,8</u>
2:				
над дренай	21,8 <u>31,4</u>	61,6 <u>56,6</u>	39,2 <u>41,1</u>	27,8 <u>28,8</u>
между дренами	30,9 <u>44,5</u>	58,6 <u>54,4</u>	41,3 <u>44,5</u>	30,2 <u>30,7</u>
3:				
над дренай	24,7 <u>39,5</u>	61,3 <u>57,1</u>	39,9 <u>41,0</u>	29,3 <u>32,6</u>
между дренами	36,4 <u>50,7</u>	57,7 <u>53,7</u>	41,9 <u>44,9</u>	31,8 <u>32,5</u>
4:				
над дренай	28,5 <u>42,6</u>	60,5 <u>56,8</u>	40,9 <u>41,7</u>	30,8 <u>31,5</u>
между дренами	52,1 <u>58,3</u>	52,1 <u>50,4</u>	44,0 <u>44,6</u>	31,4 <u>33,7</u>
5 (луг)	23,5 <u>42,3</u>	61,0 <u>53,3</u>	43,2 <u>44,8</u>	27,8 <u>30,0</u>
6 (лес)	26,0 <u>33,8</u>	65,3 <u>64,2</u>	20,9 <u>21,0</u>	45,5 <u>45,2</u>

Примечание. Здесь и в табл. 3 числитель — глубина горизонта 0—1 см, знаменатель — 2—3 см.

междреннего расстояния, вероятно, обусловлено более прочной и полной сорбцией марганца почвой при $h = 30$ м, чем при $h = 12$ м.

Как видно из табл. 1, варьирование расстояния между дренами сильнее отражается на миграции ⁵⁴Mn растительных остатков, чем на миграции ⁵⁴Mn сульфата при их внесении над дренай, а ⁵⁴Mn²⁺ — между дренами. Очевидно, масштабы миграции марганца органического источника лимитированы скоростью разложения растительных остатков. По-видимому, данный процесс оптимизируется в условиях пульсирующего застоя влаги и высокой скорости нисходящего потока, т. е. в области над дренай. Причем по мере увеличения расстояния между дренами уменьшается размытость фронта за счет сокращения его ширины (с 5,5—3,5 до 2,5 см) в опыте с растительными остатками и за счет уменьшения глубины зоны насыщения (с 5,0 до 1,0 см) в опыте с минеральной формой ⁵⁴Mn (табл. 1). Это позволяет предположить, что процесс поглощения марганца, внесенного в минеральной форме, характеризуется выпуклой изотермой сорбции (стационарный фронт, перемещаемый с постоянной скоростью), а марганца из состава растительных остатков — линейной или вогнутой (постепенно расширяющийся фронт). Другими словами, энергия сорбции почвой ⁵⁴Mn минерального источника наибольшая, а на сорбцию марганца растительных остатков оказывают влияние одинаковые по конкурентной способности или сорбирующиеся сильнее почвенные компоненты при малой концентрации ⁵⁴Mn в растворе. Растворенный и молекулярно (непрочно) сорбированный марганец удаляется из зоны насыщения при увеличении нормы осушения. По-ви-

Групповой состав соединений марганца в горизонте A_1 дерново-подзолистой глеевой почвы при внесении растительных остатков, содержащих ^{54}Mn (% от суммы, вытесняемой вытяжками 1—6)

№ опыта	Группы соединений марганца			
	подвижные	доступные	органоминеральные	легковосстанавливаемые
1:				
над дренай	<u>22,5</u>	<u>69,0</u>	<u>39,0</u>	<u>30,3</u>
между дренами	<u>27,1</u>	<u>67,5</u>	<u>39,6</u>	<u>30,7</u>
2:				
над дренай	<u>26,1</u>	<u>68,6</u>	<u>38,7</u>	<u>31,1</u>
между дренами	<u>31,8</u>	<u>66,4</u>	<u>39,2</u>	<u>32,1</u>
3:				
над дренай	<u>28,6</u> <u>37,0</u>	<u>68,7</u> <u>68,2</u>	<u>38,9</u> <u>34,0</u>	<u>31,7</u> <u>37,2</u>
между дренами	<u>37,0</u>	<u>65,6</u>	<u>40,3</u>	<u>33,6</u>
4:				
над дренай	<u>28,9</u> <u>39,4</u>	<u>68,9</u> <u>67,8</u>	<u>40,0</u> <u>34,3</u>	<u>32,4</u> <u>37,8</u>
между дренами	<u>41,1</u> <u>46,9</u>	<u>65,4</u> <u>64,7</u>	<u>40,8</u> <u>35,6</u>	<u>33,7</u> <u>38,7</u>
5 (луг)	<u>29,7</u>	<u>63,2</u>	<u>34,4</u>	<u>32,7</u>
6 (лес)	<u>38,6</u> <u>55,6</u>	<u>53,8</u> <u>51,0</u>	<u>21,8</u> <u>23,8</u>	<u>35,5</u> <u>48,9</u>

димому, количество марганца в этой зоне при $n = 12$ м соответствует содержанию прочносорбированного элемента и характеризует емкость его поглощения почвой. Так, при внесении $^{54}\text{MnSO}_4$ над дренай почвой прочно связывается 50 % ионов металла. При внесении $^{54}\text{Mn}^{2+}$ над дренами и расстоянии между ними 12, 18 и 24 м параметры миграции близки (с соблюдением общей тенденции).

О миграционной способности ^{54}Mn в горизонтальной плоскости можно также судить по боковому смещению (БС), рассчитываемому из отношения

$$БС = \frac{m}{n},$$

где m — отклонение центра максимума от вертикали, направленной из точки внесения, см; n — значение нисходящего перемещения центра максимума. Иначе, $БС = \text{ctg} \alpha$, где α — угол наклона к горизонтальной плоскости результирующего вектора перемещения центра максимума. Очевидно, БС обусловлено неоднородностью, поровых каналов в почве и отражает влияние микрорельефа на растекание метки от точки внесения.

Во всех вариантах опыта с использованием растительных остатков и при внесении минеральной формы ^{54}Mn между дренами и на лугу $БС = 1$. Значение БС максимальное ($БС = 4$) при внесении $^{54}\text{Mn}^{2+}$ над дренай и $h = 12$ м. При увеличении расстояния между дренами БС уменьшается до 1. По-видимому, усиление внутреннего стока способствует также миграции вещества в горизонтальной плоскости. Промежуточное значение показателя ($БС = 2$) получено в вариантах опыта с $^{54}\text{Mn}^{2+}$, заложенного в лесу, при $h = 18$ м.

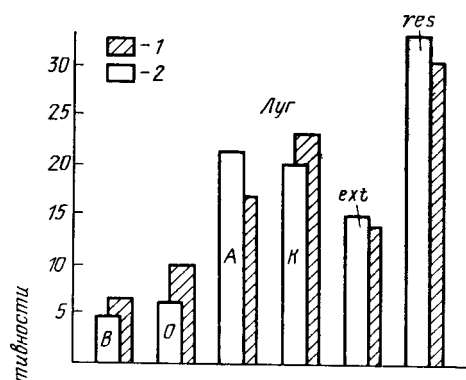
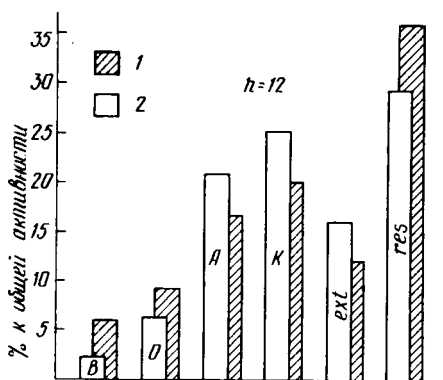


Рис. 3. Фракционный состав соединений ^{54}Mn в пахотном горизонте осушаемой почвы.

Рис. 4. Фракционный состав соединений ^{54}Mn в горизонте A_1 целинных почв.

B — водорастворимые; *O* — обменные; *A* — активные; *K* — кислоторастворимые; *ext* — связанные с органическим веществом; *res* — остаточные. Остальные обозначения те же, что на рис. 1.

Обозначения те же, что на рис. 1 и 3.

Наибольшие значения параметров миграции ^{54}Mn отмечены для почв, активно используемых в сельскохозяйственном производстве, т. е. на пахотных осушаемых угодьях ($H=14,5$ см, $S = 237,0$ см² и $V = 1254,5$ см³) для $^{54}\text{Mn}^{2+}$ и соответственно 6,5 см, 76,0 см² и 226,0 см³ для вариантов опыта с органическими остатками, мечеными ^{54}Mn .

Перераспределение в почве соединений внесенного ^{54}Mn как биофильного элемента тесно связано с биологической активностью среды, условиями роста и развития растений. Так, при уменьшении междурядного расстояния, очевидно, увеличиваются мощность корнеобитаемого слоя почвы и глубина проникновения ^{54}Mn в результате биогенной (корневая масса), а также абиогенной миграции.

Более высокие значения параметров миграции ^{54}Mn в мелиорируемой почве по сравнению с таковыми в ее целинных аналогах указывают на большую роль осушения в распределении этого элемента по профилю почв.

В почве складывается сложное динамическое равновесие различных форм соединений. Содержание мобильных форм элемента, в большей мере отражающих пищевой режим почв, может меняться в зависимости от хозяйственного использования угодий. Однократное определение таких форм носит условный характер, но оно позволяет оценить масштабы антропогенного воздействия на подвижность марганца в соответствующих цепочках миграции.

При использовании как минерального, так и органического (растительные остатки) источников марганца отмечен иллювиальный характер распределения подвижных форм ^{54}Mn в пределах гумусового горизонта. По мере увеличения расстояния между дренами от 12 до 30 м

Таблица 4

Соотношение количества ^{54}Mn , вытесняемого из горизонта A_1 , ПДГ ЛМ 0,1 н. KNO_3 при добавлении гидрохинона и без восстановителя (числитель — влияние ^{54}Mn над дренай, в знаменателе — между дренами)

Глубина горизонта, см	Осушаемая пашня		Луг	Лес
	$h = 12 \text{ м}$	$h = 30 \text{ м}$		
$^{54}\text{MnSO}_4$				
0—1	$\frac{3,9}{3,3}$	$\frac{1,9}{1,4}$	3,5	3,0
2—3	$\frac{3,0}{1,7}$	$\frac{1,8}{1,3}$	2,3	2,1
^{54}Mn — растительные остатки				
0—1	$\frac{1,9}{1,8}$	$\frac{1,2}{1,1}$	1,7	1,4
2—3	—	$\frac{1,2}{1,1}$	—	1,1

суммарная доля ^{54}Mn , вытесненного данными десорбентами, возросла с 22,5—27,1 до 28,9—41,1 % и с 16,0—24,5 до 28,5—52,1 % соответственно в вариантах с органической и минеральной формами ^{54}Mn при внесении препаратов над дренами и между ними (табл. 2 и 3).

Содержание соединений марганца, экстрагируемых вытяжками 3, 4 и 6, было максимальным при минимальном расстоянии между дренами и внесении ^{54}Mn над дренай — соответственно 16,7; 22,1; 38,7 % для органического и 21,4; 28,3 и 34,3 % для минерального источников элемента (рис. 3 и 4).

На основании представленных данных можно заключить, что при разложении растительных остатков образуются как

легко-, так и труднорастворимые соединения марганца. Он перемещается по профилю почв в основном в составе соединений, переходящих в водную вытяжку и вытесняемых децинормальными растворами KNO_3 и $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$. Причем поведение этого элемента в изучаемых почвах в значительной степени контролируется органическим веществом.

Различное содержание подвижных форм марганца и интегрирующий показатель интенсивности абиогенной миграции этого элемента — V — соответствуют изменению градиента напора, создаваемого дренажем при разных расстояниях между дренами. Так, с уменьшением междреннего расстояния с 30 до 12 м доля подвижных соединений марганца уменьшилась (при внесении ^{54}Mn между дренами) в 2,1 и 1,5 раза соответственно для минеральной и органической форм элемента, а объемы миграции увеличились от 120,5 до 1066,8 и от 3,0 до 21,3 см³ (табл. 2 и 3).

Оценка окислительно-восстановительной буферной емкости почв показала, что увеличение выхода ^{54}Mn из твердой фазы в раствор при добавлении в десорбент 0,1 н. KNO_3 восстановителя (гидрохинон 0,2%) выражено более четко для минеральной формы ^{54}Mn и в опыте № 5 (луг) по сравнению с опытом № 6 (лес), а на осушаемой пашне — при внесении ^{54}Mn над дренами и уменьшении расстояния между дренами от 30 до 12 м (табл. 4). Такой результат, вероятно, обусловлен тем, что марганец активно участвует в комплексообразовании и менее подвержен влиянию факторов, способствующих восстановлению, при внесении ионной формы элемента и в почвах, наиболее восстановленных в естественных условиях (при $h = 30 \text{ м}$ и в лесу).

При внесении ^{54}Mn как в минеральной, так и в органической (растительные остатки) форме увеличение расстояния между дренами с 12 до 30 м обуславливает последовательное возрастание в пахотном горизонте, доли органоминеральных и легковосстанавливаемых почвенных соединений ^{54}Mn , демонстрирующих в A иллювиальный характер распределения. Эта закономерность, возможно, определяется сочетанием процессов уменьшения прочности связи марганца с ППК при восстановлении элемента, накопления сильногидратированных хорошо растворимых гидроокисей марганца и образования устойчивых металлорганических комплексов с продуктами гидrolитического расщепления всей системы гумусовых веществ.

Доступные соединения марганца, внесенного в минеральной и органической форме, распределяются в гумусовом горизонте пашни по элю-

виальному типу, достигая максимального содержания соответственно 62,2 и 69,0 % при уменьшении расстояния между дренами и внесении ^{54}Mn над дренаей.

Основываясь на тождественности пространственного распределения выделяемых групп и отдельных форм соединений марганца в осушаемой почве и ее целинных аналогах (в лесу и на лугу), можно предположить, что этот элемент накапливается в горизонте A_1 П^глМ в составе кислото- и восстановленно-растворимых соединений при постоянном обновлении легкорастворимых и подвижных соединений за счет разложения растительных остатков.

При $h = 12\text{—}30$ м наибольшее количество подвижных, легковосстанавливаемых и доступных соединений марганца, а при $h = 12$ м и органо-минеральных соединений отмечено в вариантах с использованием растительных остатков. Причем различия в содержании легковосстанавливаемых и доступных соединений марганца между идентичными вариантами с разными источниками этого элемента уменьшались по мере возрастания осушительной нормы, а подвижных, напротив, нивелировались с увеличением расстояния между дренами. При $h = 18\text{—}30$ м доля ОМС ^{54}Mn в опытах с минеральным источником этого элемента была выше, чем в опытах с органическими остатками. С увеличением расстояния между дренами доля ОМС ^{54}Mn из минерального источника по сравнению с таковой этого элемента биогенного (растительные остатки) происхождения возрастает.

В целинных почвах при внесении меченых растительных остатков содержалось больше подвижных соединений ^{54}Mn , а при использовании минерального источника этого элемента — доступных соединений. В вариантах с использованием органических остатков в непаханной луговой почве было больше легковосстанавливаемых, а в целинной под лесом — ОМС ^{54}Mn , доля легковосстанавливаемых соединений марганца в опыте № 6 (лес) и органо-минеральных производных этого элемента в опыте № 5 (луг) — больше при использовании MnSO_4 .

В вариантах с $^{54}\text{MnSO}_4$ в качестве источника марганца осушение при всем диапазоне расстояний между дренами ($h = 12\text{—}30$ м) привело к увеличению содержания в горизонте A_1 мелиорируемых целинных почв обменных и экстрагируемых пирофосфатом натрия соединений марганца и снижению уровня его доступных форм. В случае применения растительных остатков, напротив, в результате осушения концентрация доступных, органо-минеральных и остаточных форм марганца возросла, а уровень активных и кислоторастворимых соединений этого элемента снизился.

Сравнение состояния марганца в целинной почве под лесом и в ее окультуренном аналоге показало, что при всех значениях h в вариантах с растительными остатками и $^{54}\text{MnSO}_4$ при осушении доля кислоторастворимых и легковосстанавливаемых соединений уменьшалась, а органо-минеральных форм марганца повышалась. В варианте, заложенном под луговой растительностью, аналогичные тенденции не выявлены.

Различное по интенсивности осушение неоднозначно влияло на групповой состав марганца. Интенсивное осушение почвы как под лесом, так и под луговой растительностью ($h = 12$ м) привело к увеличению доли восстановленно-растворимых (активных) и остаточных форм марганца и уменьшению содержания водорастворимых соединений этого элемента при внесении MnSO_4 и легковосстанавливаемых, подвижных и вытесняемых пирофосфатом натрия при использовании меченых растительных остатков. В целинных вариантах по сравнению с пашней, осушаемой при $h = 30$ м, менее интенсивное осушение при внесении MnSO_4 повысило содержание органо-минеральных, подвижных, водорастворимых соединений ^{54}Mn и снизило уровень активных, кислоторастворимых и остаточных его форм, а при внесении растительных остатков увеличило долю подвижных и экстрагируемых пирофосфатом натрия соединений марганца.

В целинных аналогах пашни при обоих источниках внесения марганца осушение вызывало идентичные изменения его группового состава. В пахотном горизонте по сравнению с горизонтом A_1 целинных почв при использовании как минерального, так и органического источников марганца осушение при $h = 30$ м обусловило повышение содержания подвижных, органоминеральных и вытесняемых пирофосфатом натрия соединений марганца и снижение концентрации активных и кислоторастворимых форм, а также уменьшение содержания остаточных форм при $h = 12$ м.

Усиление внутреннего стока при дренаже обуславливает трансформацию целого комплекса почвенных процессов и, как следствие, изменение фракционного состава соединений марганца. Осушаемая почва достаточно долго сохраняет некоторые морфологические признаки целинного аналога и, вероятно, тем дольше, чем больше расстояние между дренами. Так, различия в динамике фракционного состава соединений ^{54}Mn в почвах целинных вариантов наиболее четко прослеживаются (при осушении) с уменьшением h .

Отмеченные соотношения между различными почвенными формами марганца и его способность к биогенной и абиогенной миграции обуславливаются как особенностями почвообразования, так и физико-химическими свойствами селективно выделяемых соединений. Например, выход элемента в сернокислому вытяжку с уменьшением расстояния между дренами увеличивается вследствие извлечения фиксированных форм марганца, накапливающихся в этих условиях при относительном обеднении пахотного горизонта подвижными и легковосстанавливаемыми формами ^{54}Mn в результате их выноса в условиях промывного режима и более эффективного поглощения растениями из-за увеличения мощности корнеобитаемого слоя.

Для двух источников (минерального и органического) вносимого ^{54}Mn доля остаточных форм элемента максимальная при $h = 12$ м (соответственно 29,5 и 36,3 %), а органоминеральных (39,4 и 39,6 %), подвижных (24,5 и 27,1%) и вытесняемых пирофосфатом натрия (16,1 и 11,9 %) — при $h = 30$ м. В целинной почве под лесом содержится максимум легковосстанавливаемых (45,5 и 35,5 %) и кислоторастворимых (28,2 и 25,1 %) соединений ^{54}Mn , тогда как почвы целинного луга по показателям группового и фракционного состава соединений ^{54}Mn занимают промежуточное положение.

В отношении доступных форм марганца и в их составе водорастворимых, обменных и активных соединений для двух источников ^{54}Mn не отмечено адекватного совпадения по вариантам относительных максимумов вытеснения изучаемого элемента. Таким образом, форма внесения ^{54}Mn заметно сказывается на содержании в горизонте A_1 соединений этого элемента, вытесняемых экстрагентами 1, 2 и 3. Так, при внесении $^{54}\text{Mn}^{2+}$ в почву (A_1) возрастает доля активных соединений, а при внесении меченых растительных остатков — доля водорастворимых и обменных соединений марганца (рис. 3 и 4). Следовательно, что касается почв, обедненных легковосстанавливаемыми соединениями элемента, то для повышения уровня подвижного марганца в них, возможно, наиболее целесообразно применять MnSO_4 , а не органическую форму марганца. Это связано с тем, что марганец, внесенный в минеральной форме, распределяется в почве равномернее и в большем объеме, причем параметры его миграции в меньшей степени зависят от гидрологических условий (расстояния между дренами). Поэтому можно предположить, что закономерности перераспределения ^{54}Mn в горизонте A_1 , выявленные в опыте с использованием меченых органических остатков, отражают естественный ход биогенного поступления элемента в почву из растительного опада. Применение $^{54}\text{Mn}^{2+}$ также демонстрирует истинное соотношение групп соединений марганца в почве, при этом, возможно, равновесие сдвигается в сторону образования восстановленно-растворимых соединений изучаемого элемента.

Нами также изучалось распределение марганца по фракциям орга-

Распределение ^{54}Mn между гуминовыми и фульвокислотами
(% общей активности пирофосфатной вытяжки)

Показатель гумусового состояния почв	Пашня осушаемая		Лес	Луг
	$h = 12$ м	$h = 30$ ы		
Гуминовые кислоты	95,4	90,8	35,4	98,0
Фульвокислоты	4,6	9,2	64,6	2,0
Тип гумуса	Г уматный	Г уматный	Фульватный	Г уматный
Степень гумификации	Средняя	Отабая	Очень слабая	Очень высокая

нического вещества, переходящего в 0,1 н. $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ вытяжку. Наиболее активно марганец связывался гуминовой кислотой, выделенной из почвы под лугом (табл. 5). Вероятно, это можно объяснить тем, что при данных условиях почвообразования сформировался гуминовый органо-генный горизонт. Результаты определения состава гумуса показали, что кислый характер опада хвойного леса проявился в насыщенности поверхностного горизонта фульвокислотами, с которыми было связано 64,6 % общего количества марганца, экстрагируемого щелочной вытяжкой.

Обнаружена также тенденция к увеличению количества марганца, связанного с фульвокислотами осушаемых почв. С уменьшением интенсивности осушения при $h=12$ м оно составило 4,6 %, а при $h = 30$ м — 9,2 %.

Применение систематизированной радио-гельхроматографии позволило установить сложный молекулярно-массовый состав соединений марганца с органическими веществами в почвах разного хозяйственного использования.

При внесении $^{54}\text{MnSO}_4$ в почву (A_1) в течение вегетационного периода образуются Mn-органические соединения, молекулярные массы которых составляют: >10 000; 8 810; 7 950; 6 840; 660; 650; 630; 610.

При фракционировании пирофосфатной вытяжки на геле G-10 пики по содержанию углерода и ^{54}Mn совпадают (рис. 5). Это свидетельствует о том, что оба элемента вошли в состав органо-минерального соединения комплексной природы. При дальнейшем исследовании с использованием геля G-50 оказалось, что с уменьшением нормы интенсивности осушения ^{54}Mn был обнаружен в составе фракций, имеющих более

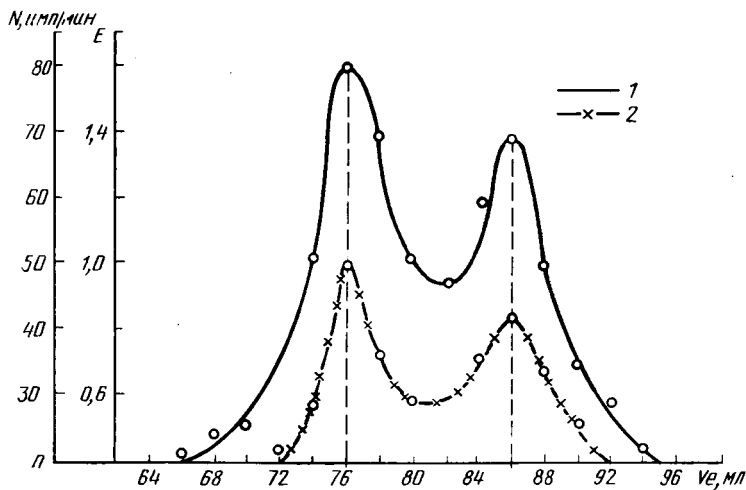


Рис. 5. Гель-хроматограмма пирофосфатной вытяжки из пахотного горизонта осушаемой почвы (на геле G-10).

1 — оптическая плотность (по C); 2 — скорость счета активности (по Mn).

низкое значение молекулярных масс (630, 6840), чем при минимальном расстоянии между дренами (660; 7950). Уменьшение молекулярных масс Mn-органических соединений, а также увеличение в составе почвенного органического вещества доли агрессивных фульвокислот, по-видимому, приводит к ускорению процессов взаимодействия марганца с органическими комплексообразователями и трансформации устойчивых соединений этого элемента в легкорастворимые закисные соединения. Марганец, введенный в почву в виде $^{54}\text{MnSO}_4$, распределялся по фракциям гумуса пропорционально содержанию углерода в них. Таким образом, можно предположить, что в образовании Mn-органических соединений принимают участие как специфические, так и неспецифические органические вещества.

В вариантах опыта, заложенного в лесу, марганец был связан фракциями органического вещества, молекулярные массы которых наименьшие (610; 4680). Под луговой растительностью молекулярные массы фракций гумусовых веществ, выделенных на G-50, максимальные — 8810. Эти различия можно объяснить неодинаковой природой гумуса почв, сформировавшихся под пологом хвойного леса, при обильном травянистом покрове (луг) и почвы, осушаемой с проведением ряда мелиоративных мероприятий (раскорчевка, дренаж, глубокая вспашка, планировка поверхности, посев культуры-освоителя и т. д.).

Нам представляется, что существенную роль в перераспределении ^{54}Mn между фракциями гумусовых веществ играет сложившийся комплекс последних в той или иной почве. Другими словами, речь идет об уподоблении образующихся и поступающих в почву органоминеральных соединений комплексу гумусовых веществ, который характерен для данной почвы [14].

Водно-физические свойства почвы оказывают сильное влияние на молекулярно-массовый состав органического вещества. Известно, что в условиях избыточного увлажнения накапливается органическое вещество с кислотными свойствами и низкими значениями молекулярных масс [21]. В наших опытах водный баланс почв изменялся в зависимости от интенсивности осушения.

Судя по полученным данным, степень выраженности элювиально-глеевого процесса в изучаемых почвах обусловлена гидротермическими условиями и особенностями почвообразования. Так, продолжительность и чередование периодов переувлажненности и аэрации гумусового горизонта осушаемой пашни определяются расстоянием между дренами, т. е. скоростью внутреннего стока. Наличие признаков оглеения и сформировавшийся осветленный элювиальный горизонт в верхней части профиля исследуемых целинных почв свидетельствуют о развитии элювиально-глеевого процесса, типичным условием возникновения которого является поверхностное временное (избыточное) увлажнение при нисходящем токе воды.

Сложившаяся в результате осушительной мелиорации (при $h = 30$ м) педогеохимическая обстановка не исключает возможность развития в регионе элювиально-глеевого процесса, выражающегося в контрастном проявлении ОВ-процессов, формировании специфического состава органической части почвы и трансформации устойчивых соединений минеральной части, а также в образовании и миграции по профилю органоминеральных соединений [13].

Выводы

1. Применение изотопа ^{54}Mn позволило установить характер миграции марганца в почве в зависимости от хозяйственного использования угодий, которые по этому показателю можно расположить в следующий ряд: осушаемая пашня > лес > луг. Следует отметить, что масштабы миграции ^{54}Mn из растительных остатков были меньше, чем из $^{54}\text{MnSO}_4$.

2. При увеличении расстояния между дренами с 12 до 30 м все параметры миграции ^{54}Mn снижались: H — с 6,5 до 2,5 см, S — с 76,0

до 2,0 см², V — с 226,0 до 3,0 см³ для органического и соответственно с 14,5 до 10,5 см, с 237,0 до 64,0 см² и с 1254,5 до 256,0 см³ для минерального источника элемента.

3. Фракционный состав соединений марганца в почве определяется источником внесения элемента, видом угодий и расстоянием между дренами.

4. Пахотный горизонт почвы, осушаемой при $h = 30$ м, характеризовался более высоким содержанием подвижных (52,1 %) для минерального и (44,1 %) для органического источника элемента, легковосстановливаемых (31,4 и 33,7 %) и органоминеральных форм марганца (44,0 и 40,8 %), а при $h = 12$ м — доступных (52,1 и 65,4 %).

5. Внесение в почву ионных форм марганца способствовало увеличению в ней доли активных соединений этого элемента, а внесение меченых растительных остатков — водорастворимых и обменных.

6. Миграция ⁵⁴Mn в горизонте А₁ П^тЛМ обусловлена наличием водорастворимых, обменных и связанных с органическим веществом соединений элемента, а его аккумуляция — кислото- и восстановленно-растворимых.

7. При добавлении восстановителя в солевой десорбент (0,1 н. КNO₃) выход соединений марганца в декантируемый раствор усиливался, при $h=12$ м и в области над дренами этот процесс был более четко выражен, чем в случае внесения ⁵⁴Mn между дренами при $h = 30$ м.

8. Эффект от применения восстановителя снижался, а восстановительные условия улучшались в следующем ряду: пашня с $h = 12$ м > луг > лес > пашня с $h = 30$ м. При использовании органического источника элемента он оказался меньше.

9. С помощью систематизированной гелевой хроматографии выявлен сложный молекулярно-массовый состав Mn-органических соединений. Выделены фракции с молекулярными массами от >10 000 до ≈600, которые зависят от норм осушения и хозяйственного использования почв.

ЛИТЕРАТУРА

1. Воробьева Л. А., Гасанов А. М., особенности спектро-метрических измерений Новых Л. Л. Влияние осушений на химический состав дренажных дерново-подзолистых почв Калининской области. — Гидротехника и мелиорация, 1985, № 1, с. 11.
2. Гасанов А. М. Особенности почвообразовательного процесса в Нечерноземной зоне. — Тр. МГМИ, 1981, № 65, с. 128—136.
3. Добровольский В. В. География микроэлементов. Глобальное рассеяние. — М.: Мысль, 1986.
4. Зайдельман Ф. Р. Особенности режима и мелиорации заболоченных почв. — М.: Колос, 1963.
5. Зайдельман Ф. Р. Подзоло и глееобразование. — М.: Наука, 1974, с. 208.
6. Зайдельман Ф. Р. Мелиорация заболоченных почв Нечерноземной зоны РСФСР. — М.: Колос, 1981, с. 168.
7. Зайдельман Ф. Р., Никифорова А. С. Диагностика и эколого-гидрологическая оценка целесообразности дренажа дерново-подзолистых почв на двучленных отложениях. — Почвоведение, № 10, 1982, с. 81—89.
8. Ильин В. Б. Биогеохимия и агрохимия микроэлементов Mn, Si, Mo, V в южной части Зап. Сибири. — Новосибирск: Сиб. отд. АН СССР, 1973.
9. Карпухин А. И., Гасанов А. М., Галушко В. А. Миграция соединений марганца в осушаемой дерново-подзолистой глеевой почве. — В сб.: Актуальные вопросы генезиса и мелиорации почв. М.: ТСХА, 1986.
10. Карпухин А. И., Шестаков Е. И., Шкари Б. И. Методические абсолютной активности комплексных соединений марганца с двойной меткой по ⁵⁴Mn и ¹¹⁴C. — Изв. ТСХА, 1983, вып. 2, с. 96—99.
11. Карпухин А. И., Кауричев И. С., Шестаков Е. И., Шкари Б. И. Поступление комплексных Mn-органических соединений в растения. — Изв. ТСХА, 1984, вып. 3, с. 92—99.
12. Карпухин А. И., Гасанов А. М., Галушко В. А. Гель-хроматографическое исследование соединений марганца. — В кн.: Современные процессы почвообразования и их регулирование в условиях интенсивных систем земледелия. М.: ТСХА, 1985, с. 52—58.
13. Кауричев И. С. Элювиально-глеевый процесс и его проявление в некоторых типах почв. — В кн.: Современные почвенные процессы. М.: ТСХА, 1974, с. 5—16.
14. Кауричев И. С., Карпухин А. И., Шестаков Е. И. Превращение и миграция марганца в подзолистых почвах. — Изв. ТСХА, 1983, вып. 3, с. 82—86.
15. Корбут Г. А., Костенко Л. И. Науч. тр. Укр. с.-х. академии, 1976, вып. 188, с. 40—46.
16. Новых Л. Л. О прогнозе выноса химических элементов с дренажным стоком. Тр. 6-й науч. конф. молодых ученых фак. почвоведения МГУ. М., 1984, с. 16.
17. Ноздрюнова Е. М., Рытикова М. Н., Шемякина А. Ф. К вопросу о сезонных изменениях содержания подвижного и обменного марганца в дерново-подзолистых почвах. — Докл. ТСХА, 1958, вып. 34, с. 155—159.

18. Орлов Д. С., Гришина Л. А. Практикум по химии гумуса. — М.: МГУ, 1981. — 19. Рачинский В. В. Введение в общую теорию динамики сорбции и хроматографии. — М.: Наука, 1963. — 20. Рачинский В. В. Курс основ атомной техники в сельском хозяйстве. — М.: Атомиздат, 1974. — 21. Фокин А. Д. Исследования процессов трансформации, взаимодействия и переноса органических веществ,

железа и фосфора в подзолистой почве. — Автореф. докт. дис. М., МГУ, 1975. — 22. Цветкова Н. Н. Опыт моделирования процесса миграции марганца в системе растение — почва. — В сб.: Тез. докл. Всес. съезда почвоведов, вып. 5. Минск, 1977, с. 218—219. — 23. Митев Х р, Гюров Г. — Науч. тр. Висш. селскостоп. ин-т В. Коларов — Пловдив, 1973, 22, № 4, с. 63—67.

Статья поступила 5 января 1987 г.

SUMMARY

Due to application of ^{54}Mn isotope, the decrease of migration in soil depending on the utilization of the farm land was found. According to this factor, the lands may be arranged in the following order: drained arable land > forest > grassland. The rate of manganese migration from plant residues was lower than that from ^{54}Mn and SO_4 . When $^{54}\text{Mn}^{2+}$ is supplied to the soil, the portion of active manganese compounds in it gets higher, while, under application of labelled plant residues the amount of water soluble and exchangeable compounds increases. By means of systematized radiogel chromatography the fractions of Mn-organic compounds with molecular weight from >10000 to ~60 have been isolated which depend on the drainage level and utilization of farm lands.