

УДК 631.417.8:621.039.8

## МЕТОДИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ СПЕКТРОМЕТРИЧЕСКИХ ИЗМЕРЕНИЙ АБСОЛЮТНОЙ АКТИВНОСТИ КОМПЛЕКСНЫХ СОЕДИНЕНИЙ МАРГАНЦА С ДВОЙНОЙ МЕТКОЙ ПО $^{54}\text{Mn}$ И $^{14}\text{C}$

А. И. КАРПУХИН, Е. И. ШЕСТАКОВ, Б. И. ШКАРИН

(Кафедра почвоведения и кафедра прикладной атомной физики и радиохимии)

Систематизированное изучение участия комплексных органо-минеральных соединений в почвообразовательных процессах предполагает установление природы взаимодействия металла с органическими лигандами, а также детальное определение состава и свойств этого класса соединений. Особенно много методических трудностей возникает при исследованиях роли комплексов в процессах превращения вещества и энергии в почвах, в первую очередь в процессах миграции и трансформации металлоорганических соединений, сорбции их генетическими горизонтами, поступлении в растения, распределении по органам и др. Большие перспективы в изучении поведения комплексных соединений в почве от-

крывает метод меченых атомов [8, 10, 12, 13], который позволяет с большой точностью определять состав и свойства комплексных соединений, оценивать прочность связи ионов металлов с органическими лигандами [2, 4, 6, 7].

Наиболее корректные результаты при изучении сорбции, миграции, трансформации комплексных соединений и особенно их поступления в растения и распределения могут быть получены в модельных, лабораторных и натуральных экспериментах с двойной меткой, например по углероду и металлу [1, 9, 12]. Однако в этом случае затрудняется определение активности каждого из компонентов. Некоторые исследователи [1, 9] при этом пространственно раз-

деляли металл и углерод, озолая образцы в токе воздуха. Выделявшийся  $^{14}\text{C}$  пропускали через сцинтиллятор, содержащий поглотитель углекислоты, и активность углерода измеряли на  $\beta$ -спектрометре.

Для определения перспектив использования двойной метки для Мп-органических соединений в структурных и функциональных почвенных исследованиях мы провели предварительные радиометрические эксперименты с применением изотопов  $^{54}\text{Mn}$  и  $^{14}\text{C}$ . Марганец является чистым  $\gamma$ -излучателем с  $E_{\gamma} = 0,84$  МэВ, углерод —  $\beta$ -излучателем с  $E_{\beta\text{макс}} = 0,155$  МэВ.

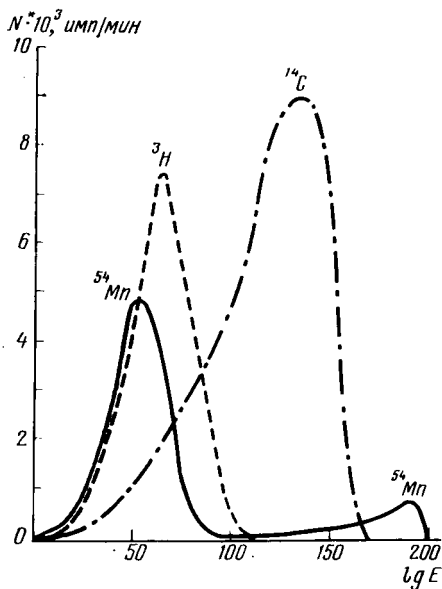
Для выяснения возможности совместного измерения активности  $^{54}\text{Mn}$  и  $^{14}\text{C}$  на жидкостносцинтилляционном  $\beta$ -спектрометре (ЖСС) Рак-бета 1215-006 были получены аппаратные спектры  $^3\text{H}$ ,  $^{54}\text{Mn}$  и  $^{14}\text{C}$ . Спектр  $^{54}\text{Mn}$  содержит два образованных фотонами пика, которые разделены значительным энергетическим интервалом (рис.). Низко- и высокоэнергетические пики образованы в результате взаимодействия характеристического рентгеновского излучения при электронном захвате соответственно с жидким сцинтиллятором и  $\gamma$ -излучением. Наблюдается большее энергетическое разделение между низкоэнергетическим пиком  $^{54}\text{Mn}$  и пиком  $^{14}\text{C}$ , чем между пиками  $^3\text{H}$  и  $^{14}\text{C}$ .

Такая ситуация позволяет проводить измерения образцов, содержащих одновременно  $^{54}\text{Mn}$  и  $^{14}\text{C}$ , для которых были построены калибровочные кривые гашения, методом Хат-трик для стеклянных виал с 10 мл сцинтиллятора ЖС-8. Максимальные значения эффективности счета (F) для ЖСС Рак-бета по  $^{54}\text{Mn}$  и  $^{14}\text{C}$  составляли соответственно 46,7 и 59,2 %, для ГС Компюгамма по  $^{54}\text{Mn}$  — 24,4 % в образцах с объемом 0,5 мл.

В настоящем сообщении в качестве примера рассматриваются данные о трансформации Мп-органических соединений, образованных в результате взаимодействия  $^{54}\text{Mn}$  и гумусовых веществ, полученных экстрагированием водой растительной массы ячменя, тотально меченой  $^{14}\text{C}$  и компостировавшейся в течение 3 мес.

Мп-органические соединения вносили на поверхность подзолистых почв тяжелого механического состава различной степени гидроморфности (стационар «Белый Раст» Московской области). Автоморфная почва представлена разрезом 1, гидроморфная — разрезом 2. Подробная характеристика почв стационарных площадок и их физико-химические свойства приведены в работе [11]. Исследования трансформации Мп-органических соединений в процессе миграции проводились в течение летне-осеннего периода 1981 г. Из образца с достаточной активностью в конце осени экстрагировали органическое вещество, переходящее в 2 %  $\text{NH}_4\text{OH}$  вытяжку, и фракционировали при использовании системы гелей [5]. При этом были получены по 4 фракции из образцов горизонтов  $A_0A_1$  и  $A_1$ .

О молекулярных массах фракций, распределении изотопов по фракциям органи-



Аппаратурные спектры, полученные на ЖСС Рак-бета.

ческого вещества, а также процентном содержании фракций меченого вещества после введения в почву Мп-органических соединений можно судить по данным таблиц.

Относительное содержание фракций изменилось довольно значительно, особенно в автоморфной подзолистой почве. Это можно объяснить тем, что органическое вещество сформировавшейся почвы характеризуется определенными набором фракций, различающихся по ММ, и их процентным содержанием. Сложившийся комплекс гумусовых веществ является своеобразной матрицей, согласно которой и происходит распределение органических веществ и органо-минеральных соединений, поступающих в почву. Однако конкретная почвенная ситуация может накладывать на этот процесс свой отпечаток. Так, при избыточном увлажнении (р. 2) процесс распределения поступивших органо-минеральных соединений соответственно сложившемуся комплексу гумусовых веществ затормаживается. Если в автоморфной почве (разрез 1) содержание Мп-органических соединений с ММ 380 уменьшилось с 28,2 до 12,7 %, т. е. в 2 с лишним раза, при таком же увеличении содержания фракций с большей ММ, то в гидроморфной почве (разрез 3) — лишь на 5 % (таблица). Однако и при этих условиях своеобразной «консервации» процесса происходят изменения поступивших в почву Мп-органических соединений в соответствии со сложившимся комплексом гумусовых веществ.

Можно предположить, что указанные изменения в содержании  $^{14}\text{C}$  по фракциям в пользу фракции с высокой ММ произошли вследствие большей миграционной способности низкомолекулярных фракций Мп-органических соединений. Если это так, то

**Распределение <sup>54</sup>Mn и <sup>14</sup>C по фракциям органического вещества**

№ фракции*	<sup>14</sup> C		<sup>54</sup> Mn		<sup>54</sup> Mn: <sup>14</sup> C
	тыс. расп./мин	%	тыс. расп./мин	%	
<b>Разрез 2</b>					
<b>A<sub>0</sub>A<sub>1</sub>, 0—2 см</b>					
1	1,95	23,2	1,16	1,8	7,6
2	1,02	13,0	0,56	0,9	
3	2,58	30,7	24,64	38,8	
4	2,86	33,1	37,22	58,5	
<b>A<sub>1</sub>, 4—5 см</b>					
1	0,98	15,8	0,87	2,2	6,5
2	0,80	12,9	0,82	2,0	
3	2,93	47,3	27,43	68,6	
4	1,49	24,0	10,87	27,2	
<b>Разрез 1</b>					
<b>A<sub>0</sub>A<sub>1</sub>, 0—2 см</b>					
1	2,90	12,7	29,52	1,7	7,4
2	2,36	10,3	58,73	3,5	
3	10,90	47,9	95,08	56,1	
4	6,63	29,1	65,44	38,7	
<b>A<sub>1</sub>, 4—5 см</b>					
1	0,82	11,2	1,49	2,9	6,8
2	0,57	7,8	0,75	1,5	
3	3,58	49,2	27,47	54,2	
4	2,32	31,8	20,42	41,4	

\* ММ 1-й фракции равна 380, 2-й — 1300; 3-й — 8500; 4-й — >10 000.

вклад данной составляющей в перераспределение Mn-органических соединений незначителен, так как на глубине 4—5 см в горизонте A<sub>1</sub> содержание низкомолекулярных фракций не увеличилось. Следовательно, определенная часть Mn-органических соединений с ММ 380 и 1300 в результате сложной физико-химической и биологической трансформации в процессе миграции по профилю почвы изменяется, в итоге образуются термодинамически более устой-

чивые Mn-органические соединения, обладающие повышенной миграционной способностью.

Относительное постоянство отношения <sup>54</sup>Mn и <sup>14</sup>C (таблица) показывает, что миграция происходит в виде Mn-органических соединений. При этом основная часть Mn остается связанной с высокомолекулярными фракциями. Это говорит о том, что фракции с ММ 380 и 1300 связывают наименьшее количество Mn, или о том, что в условиях сложной многокомпонентной системы, какой является почва, устойчивость соединений Mn с низкомолекулярными фракциями значительно ниже, чем с высокомолекулярными. В литературе [14] также отмечается, что константы устойчивости Mn с гуминовыми кислотами в 2 раза больше, чем с фульвокислотами. В наших опытах фракции с ММ 380 и 1300, по-видимому, и представляют собой соединения фульвокислотной природы.

Таким образом, поведение Mn-органических соединений в почве, с одной стороны, определяется прочностью связи Mn с отдельными фракциями органического вещества (их составом, устойчивостью), а с другой, — групповым и фракционным составом комплекса гумусовых веществ данной почвы.

#### Заключение

Предлагаемая методика позволяет без пространственного разделения проводить прямые спектрометрические измерения абсолютной активности комплексных соединений Mn с двойной меткой — отдельно по <sup>54</sup>Mn и <sup>14</sup>C.

Использование новой методики перспективно при исследовании структурных особенностей Mn-органических соединений и выяснении их функциональной роли в почвообразовательных процессах и питании растений.

Определены трансформационные изменения Mn-органических соединений в процессе миграции по профилю подзолистых почв тяжелого механического состава (стационар «Белый Раст») различной гидроморфности с использованием изотопов <sup>54</sup>Mn и <sup>14</sup>C. Характер этих изменений зависит от степени гидроморфности почв и не определен для Mn-органических соединений с различной молекулярной массой.

#### ЛИТЕРАТУРА

1. Ибрагимов К. Ш. Поступление органических и минерально-органических соединений в растения на почвах подзолистого типа. — Автореф. канд. дис. М., 1982. — 2. Карпухин А. И. Исследование взаимодействия фульвокислот и ионов железа методом радиоактивных индикаторов. Автореф. канд. дис. М., 1970. — 3. Карпухин А. И. Использование растениями железа из железоорганических комплексов. — Изв. ТСХА, 1980, вып. 3, с. 89—95. — 4. Карпухин А. И., Трубицина Е. В. Кинетика сорбции и изотопного обмена железа и марганца в подзолистых

почвах разной степени гидроморфности. — Изв. ТСХА, 1981, вып. 5, с. 193—196. — 5. Карпухин А. И., Фокин А. Д. Применение гелевой хроматографии для определения молекулярных масс фульвокислот. — Изв. ТСХА, 1970, вып. 5, с. 131—136. 6. Кауричев И. С., Карпухин А. И., Степанова Л. П. О природе водорастворимых железоорганических соединений почв таежно-лесной зоны. — Почвоведение, 1977, № 12, с. 10—19. — 7. Кауричев И. С., Карпухин А. И., Степанова Л. П. Исследование состава и устойчивости водораство-

римых железоорганических комплексов. — Почвоведение, 1979, № 2, с. 39—52. — 8. Карпунин А. И., Шестаков Е. И., Чепурина Т. А. Исследование миграции и трансформации железа в подзолистых почвах. — Докл. ТСХА, 1980, вып. 258, с. 49—54. — 9. Мазель Ю. Я., Темнина В. Я., Афанасьева И. Л. Влияние комплексонов на поглощение кальция и тяжелых металлов кукурузой. — Изв. ТСХА, 1982, вып. 3, с. 67—73. — 10. Рачинский В. В. Курс основ атомной техники в сельском хозяйстве. М.: Атомиздат, 1980. — 11. Степанова Л. П. Водорастворимые железоорганические соединения природных почвенных вод южнотаежной подзоны, их состав и устойчивость. — Автореф. канд. дис.

М., 1976. — 12. Фокин А. Д. Исследование процессов трансформации, взаимодействия и переноса органических веществ, железа и фосфора в подзолистой почве. — Автореф. докт. дис. М., 1975. — 13. Шестаков Е. И., Чепурина Т. А. Миграция и трансформация железа в подзолистых почвах. — 1-я Всесоюз. конф. по с.-х. радиологии (Обнинск, 31/VII—2/VIII 1979). Тез. докл. М.: ВНИИ с.-х. радиол., 1979, с. 265—266. — 14. Elgala A. M., El-Damaty A. H., Abdel-Latif J. — Z. Pflanzenernähr und Bodenkd., 1976, N 3, S. 293—300.

*Статья поступила 18 августа 1982 г.*

## SUMMARY

The methods suggested allow to conduct direct spectrometric measurements of absolute activity of samples containing  $^{54}\text{Mn}$  and  $^{14}\text{C}$  simultaneously.

As an example of the application of the new methods in functional soil investigations the article considers the data on the transformation of Mn-organic compounds with the double label in the process of migration in podsol soils.

---

Букин В. И., Иванов В. П., Тарковский М. И. Физиология орошаемой люцерны. — М.: Колос, 1984 (I кв.). — 12 л. — (Науч. труды ВАСХНИЛ). — 95 к. 380303020

В монографии всесторонне освещаются особенности физиологии орошаемой люцерны. Рассмотрены изменение оводненности тканей, транспирация, фотосинтез, дыхание, особенности углеводного и азотного обмена, продуктивность люцерны.

Применен системно-структурный подход к комплексному изучению физиологии генеративного морфогенеза люцерны в связи с оводненностью ее тканей. Показано, как полярный характер роста способствует формированию жизненных форм люцерны. Эти формы отличаются стабильными показателями оводненности и водопоглощающей способности тканей, высоким коэффициентом размножения и корнеобеспеченности, интенсивной аккумуляцией хлорофилла.

Обобщены литературные данные по рассматриваемому вопросу.

Для научных работников — физиологов, селекционеров, агротехников.

Теория и практика воспроизведения животных / Милованов В. К., Братанов К., Буш В. и др. — М.: Колос, 1984 (IV кв.). — 18 л. — В пер.: 1 р. 40 к. 3804010301

В совместном труде, написанном ведущими учеными НРБ, ВНР, ГДР, ПНР, СРР, СССР и ЧССР, освещены различные теоретические и практические вопросы, связанные с воспроизведением сельскохозяйственных животных (крупный рогатый скот, свиньи, овцы): иммунология воспроизведения, плодовитость, особенно в условиях промышленного производства, хранение глубоководоохлажденной спермы, ее транспортировка, организация и технология искусственного осеменения животных, пересадка оплодотворенной яйцеклетки коровам, а также ее замораживание и хранение. Даны практические рекомендации.

Для научных работников и зооветспециалистов.