

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА

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»

Автореферат
диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Москва – 2019

Работа выполнена на кафедре агрохимии и биохимии растений факультета почвоведения Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова»

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

Официальные оппоненты *Сысо Александр Иванович, доктор биологических наук, заведующий лабораторией биогеохимии почв, директор ФГБУН «Институт почвоведения и агрохимии Сибирского отделения Российской академии наук»*

Серегина Инга Ивановна, доктор биологических наук, доцент кафедры агрономической, биологической химии и экологии ФГБОУ ВО «Российский государственный аграрный университет – Московская сельскохозяйственная академия имени К.А.Тимирязева»

Анисимов Вячеслав Сергеевич, кандидат биологических наук, и.о. заведующего лабораторией радиохимии и аналитической химии ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт радиологии и агроэкологии»

Защита состоится «03» декабря 2019 г. в 17 часов 00 минут на заседании диссертационного совета МГУ.03.13 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, г. Москва, ул. Ленинские горы, д.1, стр.12, биологический факультет МГУ, ауд. М–1.

E-mail: nvkostina@mail.ru, тел.: 8(495) 939 35 46

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/245355587/>

Автореферат разослан «30» октября 2019 г.

Ученый секретарь
диссертационного совета,
кандидат биологических наук

Наталья Викторовна
Костина

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

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 работе медь и цинк, при малых допустимых концентрациях 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, Doring, 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 предусматривали

1. Изучение влияния длительного действия аммиачной селитры и хлористого калия и последействия 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 последействие суперфосфата (в течение 25 лет) повышают содержание наиболее подвижных обменных форм меди и цинка в почве, увеличивают миграционную способность и биодоступность меди и цинка, последействие известкования – снижает.

Преобладающая доля соединений меди и цинка в почве прочно закрепляется почвенными компонентами. С увеличением длительности последействия 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 биофильных микроэлементов 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 них 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, содержит список литературы, список сокращений, приложение, 24 таблицы, 55 рисунков. Список литературы включает 216 источников, из них 124 на иностранном языке.

Благодарности Автор глубоко благодарна научному руководителю – профессору В.А. Романенкову за неоценимое содействие в написании диссертации, профессору Н.А. Кирпичникову, профессору В.С. Егорову, доценту Т.Н. Большевой, в.н.с. Е.В. Морачевской и коллективу кафедры агрохимии и биохимии растений за помощь, ценные рекомендации и замечания на разных этапах исследования. Отдельную, особую благодарность автор выражает родным и близким за помощь и поддержку.

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Обзор литературы

Проведен обзор литературы о влиянии длительного применения минеральных удобрений и известкования на агрохимические свойства почв (кислотный, фосфатный, калийный режимы, гумусное состояние, содержание микроэлементов). Дана характеристика биогенным микроэлементам. Проанализированы значения меди и цинка в жизнедеятельности растений, формы их соединений в почве. Описаны методы оценки содержания микроэлементов в почве, механизмы поступления и транспорта меди и цинка в растениях. Рассмотрены факторы, определяющие запасы и подвижность микроэлементов в почве и доступность растениям, а также источники поступления микроэлементов в агроценозы.

Глава 2. Объекты и методы исследований

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 ВНИИА (пос. Барыбино, Московская обл.).

Почва опытного участка - дерново-подзолистая пылевато-тяжелосуглинистая 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.

pH _{KCl}	3,9-4,1	очень сильноокислая - сильноокислая
H _T , мг-экв/100 г почвы	4,9-5,2	среднеокислая - сильноокислая
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.

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 последействия. Фосфорные удобрения применяли в течение первых пяти ротаций, с 1993 года не вносили, изучали их последействие. 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.

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». 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 схемы длительного полевого опыта СШ-27

Варианты опыта	1	контроль (без удобрений)
	2	NK (фон)
	3	NK+ известь по 1,5 г.к.
	4	NK+Pcd
	5	NK+ известь по 1,5 г.к.+Pcd
	6	NK+ известь по 2,5 г.к.
	7	NK+ известь по 2,5 г.к.+Pcd

В 2014-2016 гг. возделывание озимой пшеницы (*Triticum aestivum* L.) и ячменя (*Hordeum vulgare* L.) проводили в звене 12-й ротации севооборота.

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.

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 количество осадков - в период с сентября 2013 г. по август 2018 г. отличались от среднемноголетних данных (1966-2018 гг.) (рис. 1, 2).

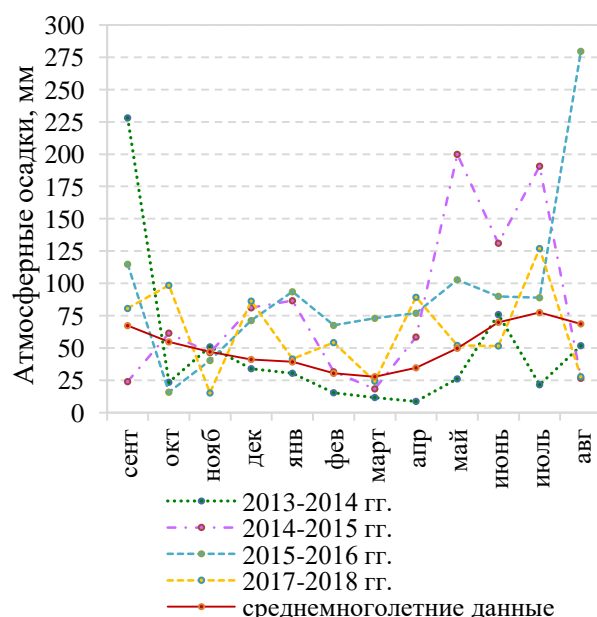
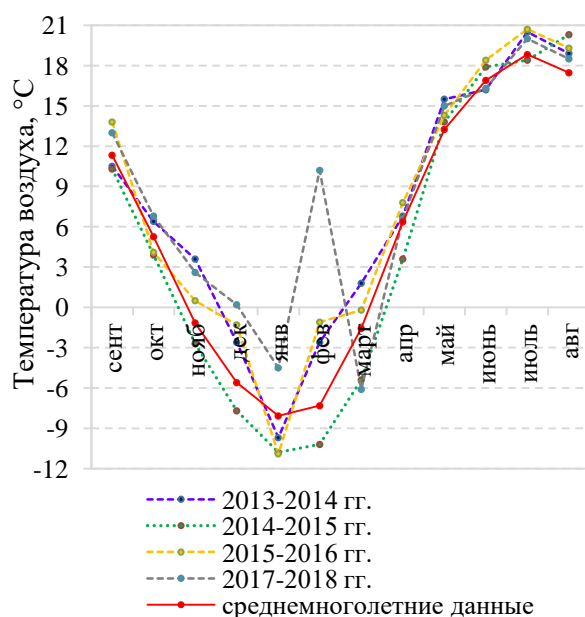


Рисунок 1. Среднемесячная температура воздуха в 2013-2018 гг.

Рисунок 2. Среднемесячное количество осадков в 2013-2018 гг.

Среднемесячная температура в период вегетации озимой пшеницы в 2013-2014 гг., ярового ячменя в мае-августе 2015 и 2016 гг. была выше среднемноголетних данных на 1-3°C (рис. 1).

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. 2).

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.

3.3. Методы исследований В почвенных образцах в 2014-2016 и 2018 гг. определяли рН солевой вытяжки (pH_{KCl}) по методу ЦИНАО согласно ГОСТ 26483, гидролитическую кислотность ($Hг$) по Каппену в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26212-91), сумму поглощенных оснований (S) по Каппену-Гильковицу (ГОСТ 27821-88), содержание подвижных форм фосфора (P_2O_5) по методу Кирсанова в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26207-91), содержание обменного калия (K_2O) по Кирсанову в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26207-91), содержание гумуса по методу Тюрина в модификации Никитина (ГОСТ 26213-91) по общепринятым методам (Практикум по агрохимии, 2001).

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.

Валовое содержание меди и цинка определяли кислотным разложением почвы плавиковой кислотой в присутствии азотной кислоты ($HF+HNO_3$) методом атомно-абсорбционной спектроскопии (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).

Фракционный состав соединений меди и цинка в почве весной 2018 г. изучили методом последовательного фракционирования (МПФ) ТМ по McLaren, Crawford в модификации Ладонина (McLaren, Crawford, 1973; Ладонин, 2016). Использовали следующие экстрагенты:

1. водорастворимая фракция – бидистиллированная вода H_2O ,
2. фракция обменных ионов - 0,05М раствор $Ca(NO_3)_2$,
3. фракция специфически сорбированных ионов - 2,5% CH_3COOH ,
4. фракция ионов, связанных с органическим веществом (ОВ) - 0,1М раствор $K_4P_2O_7$ с рН 11,
5. фракция ионов, связанных с железисто-марганцевыми минералами - реактив Тамма при облучении ультрафиолетом, рН 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.

Фракционно-групповое распределение соединений меди и цинка в почве по схеме Минкиной с соавторами (2008) в 2014-2016 и 2018 гг. рассчитывали с использованием следующих параллельных вытяжек:

1. обменные соединения – определяли в ААБ;

2. комплексные органические соединения - рассчитывали как разность между количеством металла в ААБ+ЭДТА и его содержанием в вытяжке ААБ;
3. специфически сорбированные соединения – определяли как разность между содержанием металла, извлекаемого вытяжками 1М HCl и ААБ. Содержание извлеченных в почвенный раствор подвижных (биодоступных) форм микроэлементов определяли на атомно-абсорбционном спектрофотометре Hitachi (Япония) (Практикум по агрохимии, 2001).

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

$$КП = \frac{C_{ААБ}}{C_{вал.}},$$

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

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

Коэффициенты защитных свойств почвы (КЗ) по отношению к меди и цинку 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.

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. В 2014 г. в зерне озимой пшеницы и 2015-2016 гг. в зерне и соломе ячменя определяли содержание меди и цинка, общего и белкового азота, фосфора, калия, моно- и дисахаридов. Лабораторные химико-аналитические исследования проводили по общепринятым в агрохимии методам (Практикум по агрохимии, 2001).

Коэффициенты биологического поглощения (КБП) меди и цинка 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.

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

$$B_{Cu} = C_{у} - C_{в},$$

где $C_{у}$ – поступление меди с удобрениями, г/га,

$C_{в}$ – вынос меди урожаем, г/га.

Хозяйственный баланс цинка рассчитывали по формуле:

$$B_{Zn} = Z_{у} - Z_{в},$$

где $Z_{у}$ – поступление цинка с удобрениями, г/га,

$Z_{в}$ – вынос цинка урожаем, г/га.

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 различия относительно контрольного варианта 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).

Глава 3. Результаты и обсуждение ¹

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

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

3.1.1. Кислотно-основные показатели Большинство исследований отмечает 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; Czarneski, During, 2015). Известкование является главным приемом мелиорации кислых почв (Шильников и др., 2008; Kovacevic, Rastija, 2010; Zhao et al., 2015).

Полученные результаты подтвердили протекание процессов подкисления почвы. В годы исследования (2014-2016, 2018 гг.) величина pH_{KCl} на контроле составила 4,39-4,74. Внесение фоновых азотно-калийных удобрений в варианте НК и последствие суперфосфата в варианте НК+Рсд приводили к понижению pH по сравнению с контрольным вариантом до значений 4,21-4,60. Величина pH в вариантах с последствием известкования в дозе по 2,5 г.к. и совместным последствием с

¹ В 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.

суперфосфатом составила 4,78-5,43, достигнув нижней границы оптимума рН для озимой пшеницы и ячменя (5,5–7) (Roy et al., 2006; Державин, 2007). В годы исследования кислотность почвы изменилась с кислой на контроле до слабокислой в вышеперечисленных вариантах (Методические указания..., 2003).

Результаты динамики гидролитической кислотности (Нг), суммы поглощенных оснований (S) и степени насыщенности почвы основаниями (V) соответствовали изменениям величины рН_{KCl} и также подтвердили эффективность многолетнего использования и последействия известкования в дозе по 2,5 г.к. и совместного последействия двойного суперфосфата и известкования в дозах по 1,5 и 2,5 г.к. для улучшения кислотно-основной обстановки почвы.

3.1.2. Подвижные формы фосфора, обменный калий, гумус Содержание усвояемых форм фосфора в годы исследования было выше на вариантах с последействием фосфорных удобрений по сравнению с контролем. В вариантах с совместным последействием суперфосфата и известкования содержание подвижного фосфора также было повышенным. Количество подвижных фосфатов в данных вариантах увеличилось на 45-67% с 25,6-34,0 мг/кг на контроле до 61,5-77,5 мг/кг почвы и достигало уровня содержания в момент закладки опыта в 1966 г. (70 мг/кг почвы). Почва вариантов опыта с последействием суперфосфата характеризовалась средним уровнем обеспеченности фосфором как на фоне последействия известкования, так и без применения извести, без суперфосфата - низким (Методические указания..., 2003).

Содержание обменного калия в почве на вариантах с внесением НК было выше по сравнению с контролем (77,1-97,2 мг/кг почвы) во все годы исследования и составило 105,7-181,2 мг/кг почвы. Содержание рассматриваемого элемента в варианте НК достигало уровня высокой обеспеченности, а в вариантах с последействием известкования и двойного суперфосфата - повышенной обеспеченности растений калием (Методические указания..., 2003).

Содержание $C_{орг.}$ по вариантам опыта изменялось статистически недостоверно и составило 0,51–0,92%, что характеризует почву как очень низко- и низкогумусированную. В вариантах с последействием суперфосфата содержание $C_{орг.}$ в почве было наиболее высоким по сравнению с контролем. В варианте НК+Рсд почва соответствовала классу слабогумусированной в 2014 г. (Методические указания..., 2003). Была обнаружена прямая зависимость между содержанием подвижных форм фосфора и органического углерода в почве в 2014-2016 и 2018 гг. ($R= 0,60$).

В целом последействие суперфосфата и известкования на фоне систематического внесения азотно-калийных удобрений оказало положительное влияние на показатели плодородия почвы опытного участка.

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

3.2.1. Валовое содержание меди и цинка в почве Валовое содержание меди и цинка в почве опыта в 2014-2016 и 2018 гг. изменялось разнонаправленно в зависимости от форм применявшихся минеральных удобрений, а также известкования (рис. 3, 4).

Валовое содержание меди в почве находилось в интервале 13,5-22,5 мг/кг, что превышало фоновое содержание по Московской области (15 мг/кг) в 1,5 раза (Волгин, 2009). Оно соответствовало пониженному уровню в варианте с применением азотно-калийных удобрений НК в 2014-2016 гг., среднему уровню в вариантах с совместным/отдельным последствием суперфосфата и известкования в 2014-2016 гг. и во всех вариантах в 2018 г. (Методические указания..., 1976).

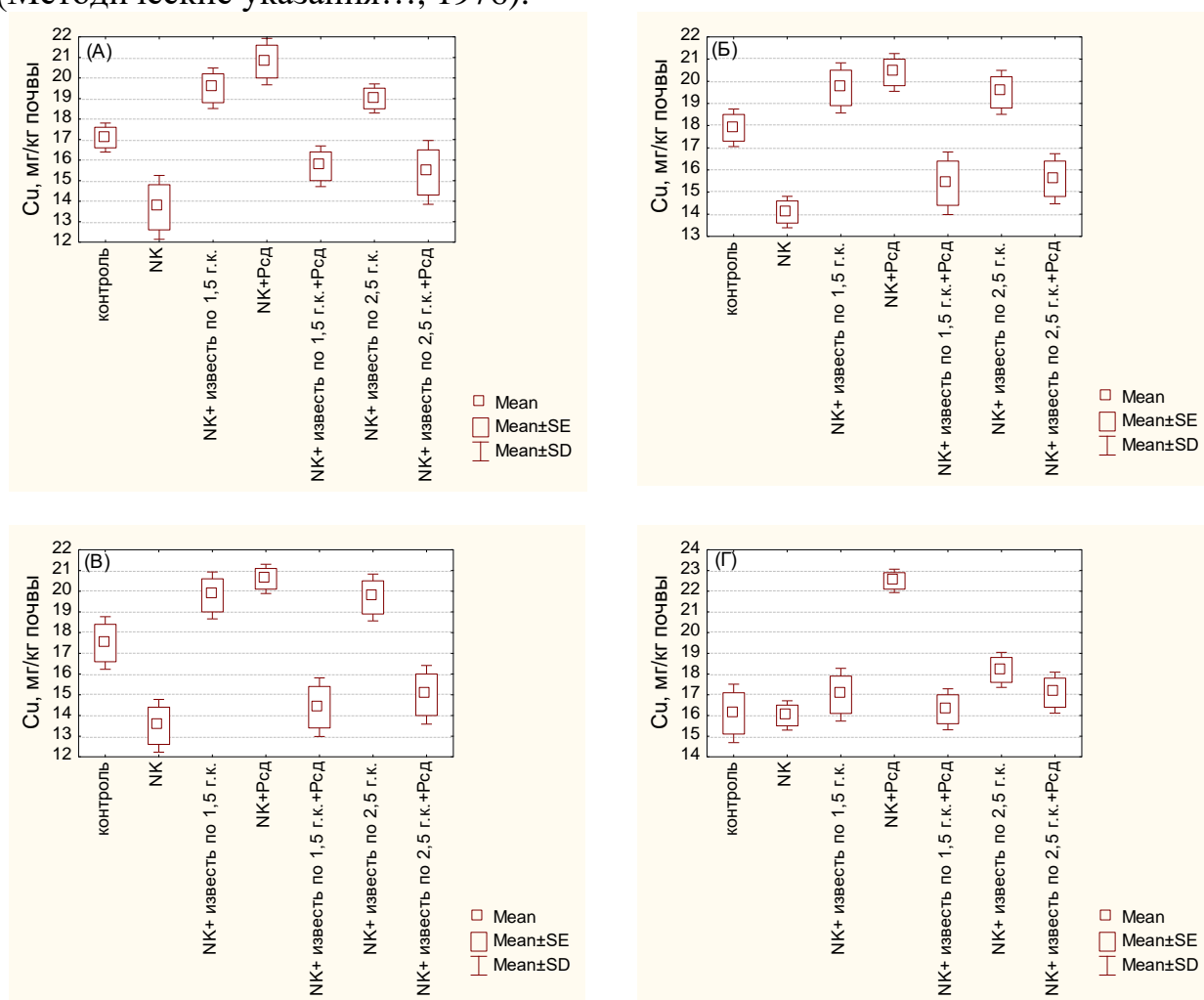


Рисунок 3. Валовое содержание меди в почве опыта ($p < 0,05$): (А) – 2014 г.; (Б) – 2015 г.; (В) – 2016 г.; (Г) – 2018 г.

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

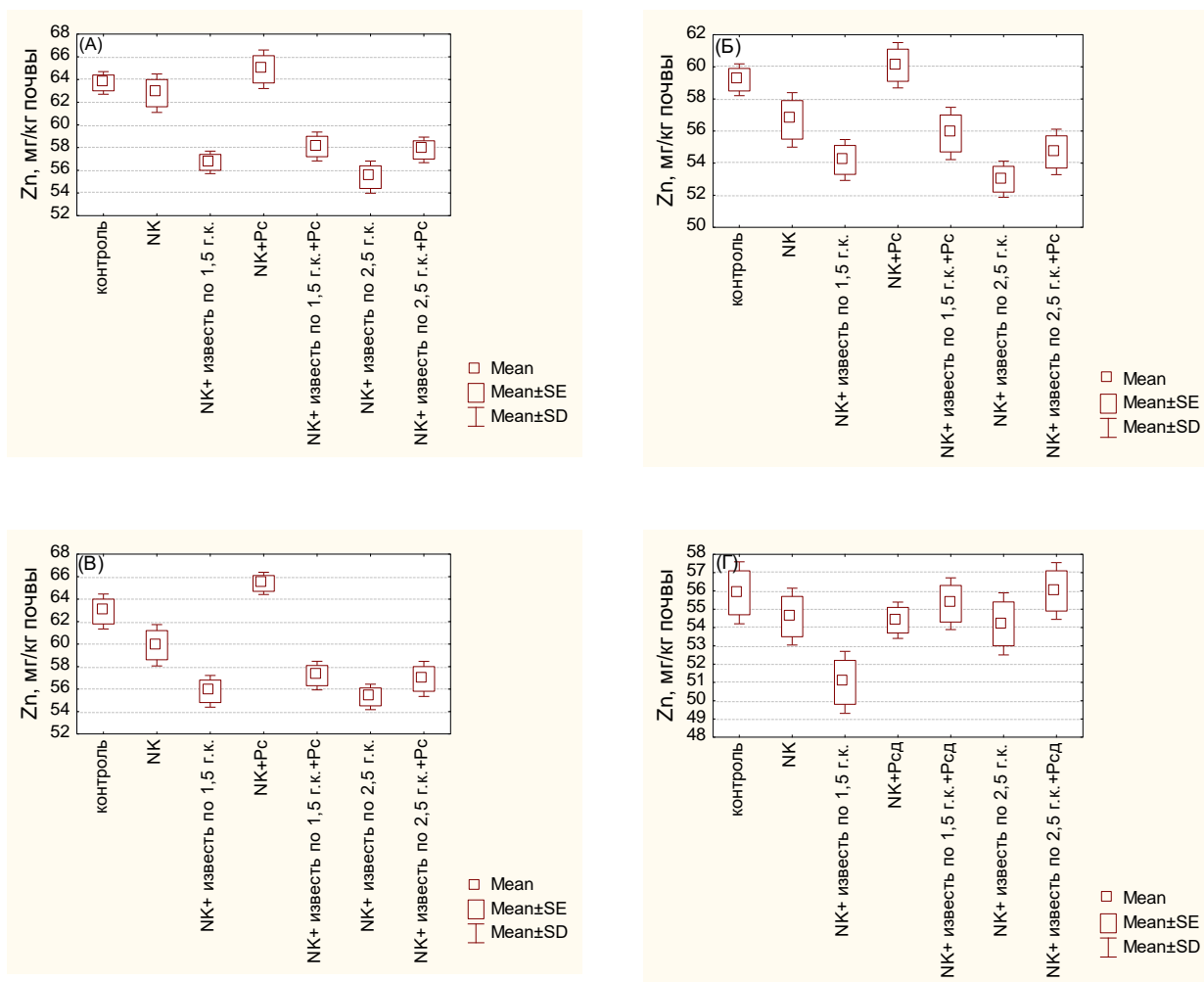


Рисунок 4. Валовое содержание цинка в почве опыта ($p < 0,05$): (А) – 2014 г.; (Б) – 2015 г.; (В) – 2016 г.; (Г) – 2018 г.

В варианте НК+Рсд валовое содержание меди достигало наибольшего уровня - 20,4-22,5 мг/кг почвы в 2014-2016, 2018 гг. (рис. 3). В 2014-2016 гг. достоверное уменьшение содержания элемента до 13,5-14,1 мг/кг почвы отмечалось в варианте НК. Похожие закономерности были обнаружены в динамике валового цинка в почве, однако изменения содержания элемента в рассматриваемых вариантах были недостоверными по сравнению с контролем (рис. 4). Повышенное количество меди и цинка в варианте НК+Рсд хорошо согласуется с общепринятыми представлениями в литературе, что среди минеральных удобрений двойной суперфосфат содержит наибольшее количество примесей данных микроэлементов (Овчаренко, 1997; Lukowski, Wiater, 2009; Якименко, Конарбаева, 2017).

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. 4). Очевидно, это являлось следствием выноса изучаемого биофильного элемента возрастающим урожаем озимой

пшеницы и ячменя. Об этом свидетельствуют корреляционные зависимости между содержанием валового цинка в почве и зерне озимой пшеницы ($R=0,78$) и ячменя ($R=0,65$).

В 2018 г. валовое содержание меди и цинка в почве при совместном последствии двойного суперфосфата и известкования достоверно не изменялось, что соответствует представлениям о динамике общего содержания элементов в почве (Карпова, Минеев, 2015).

3.2.2. Содержание соединений меди и цинка, извлекаемых 1 М HCl
Соединения элементов, извлекаемые из почвы раствором 1М HCl, многие авторы определяют как кислоторастворимые и потенциально доступные растениям (Ринькис, 1972; Калентьева, Панин, 2011; Якименко, Конарбаева, 2017). Содержание кислоторастворимых соединений меди и цинка в почве опыта соответствовало высокой обеспеченности за весь период проведения исследований (Методические указания..., 1976, 2003).

В варианте НК с применением аммиачной селитры и калия хлористого (2) 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. 5А).

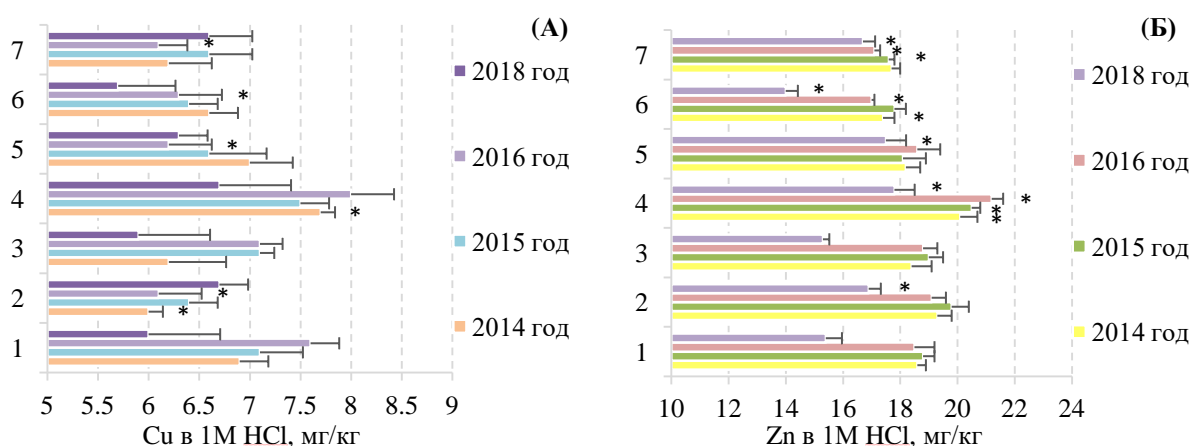


Рисунок 5. Содержание соединений меди (А) и цинка (Б) в почве, извлекаемых 1М HCl (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Примечание: здесь и далее - 1 – без удобрений (контроль); 2 – НК (фон); 3 – НК+известь по 1,5 г.к.; 4 – НК+Psd; 5 – НК+известь по 1,5 г.к.+Psd; 6 – НК+известь по 2,5 г.к.; 7 – НК+известь по 2,5 г.к.+Psd

В варианте НК+Psd с последствием двойного суперфосфата (4) содержание кислоторастворимых форм металлов в почве в годы исследований возрастало относительно контроля (1) с 6,0 до 8,0 мг/кг для Cu и с 15,4 до 21,2 мг/кг почвы для Zn (рис. 5А, Б). При этом значимые отличия для меди наблюдались в 2014 г., а для цинка – во все годы исследований.

Пониженное содержание кислоторастворимых форм микроэлементов, особенно цинка, относительно контроля в вариантах с последствием суперфосфата и известкования в дозе по 2,5 г.к. в 2014-2016 гг. и в известкованных вариантах без последствия суперфосфата в 2018 г. может быть связано с увеличением выноса элементов культурами в результате возросшей продуктивности растений под влиянием известкования (Карпова,

Минеев, 2015). Об этом свидетельствуют высокие корреляции между содержанием кислоторастворимой формы цинка в почве и растениях ($R=0,45-0,84$).

Кислотность среды влияла на содержание валового и кислоторастворимого цинка в почве. Коэффициент корреляции между величиной гидролитической кислотности и содержанием валового цинка в почве составил 0,48 в 2014-2016 гг., кислоторастворимого цинка - 0,53 в 2014-2016, 2018 гг.

3.2.3. Содержание соединений меди и цинка, извлекаемых ААБ

Подкисление почвенного раствора при внесении физиологически кислых минеральных удобрений сопровождается мобилизацией элементов в почве (Schwab et al., 1990; Cances et al., 2003; Li et al., 2007; Uprety et al., 2009; Sakmak et al., 2010; Singh et al., 2010). Полученные результаты соответствуют установленным представлениям о влиянии минеральных удобрений и известкования на содержание подвижных форм микроэлементов. Систематическое применение фоновых азотно-калийных удобрений НК (2) и суперфосфата НК+Рсд (4) достоверно повысило по сравнению с контролем количество обменных форм меди и цинка в почве опытного участка с 1,6 до 2,8 мг/кг почвы для Cu, с 2,3 до 3,8 мг/кг почвы для Zn (рис. 6А, Б).

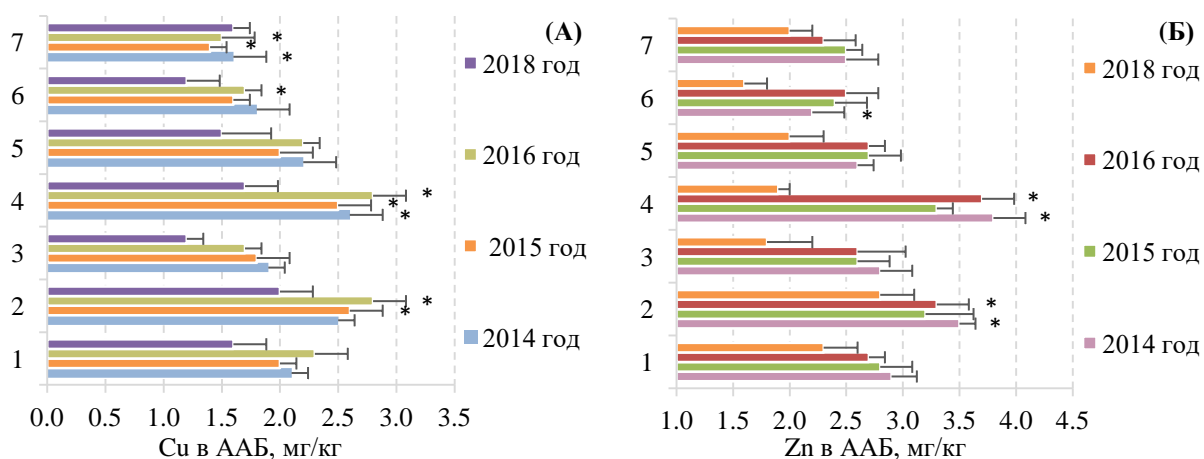


Рисунок 6. Содержание соединений меди (А) и цинка (Б) в почве, извлекаемых ААБ (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Известкование являлось фактором, понижающим содержание подвижных соединений меди в почве на 25-35% и цинка – на 14-31%. Это может быть 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.

Обеспеченность почвы опыта подвижными соединениями меди, извлекаемыми ААБ, соответствовала очень высокому уровню во все годы исследования. Содержание цинка находилось на среднем уровне

обеспеченности в вариантах с применением минеральных удобрений НК и НК+Рсд и на пониженном - на контроле и вариантах с последствием известкования с/без суперфосфата в 2014-2016 гг. В 2018 г. содержание обменных соединений цинка было пониженным на контроле и варианте НК и низким в вариантах с последствием суперфосфата и известкования (Методические указания..., 1976, 2003).

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

В 2014-2016 и 2018 гг. уровень меди и цинка в составе органических комплексных соединений, определяемых в вытяжке ААБ+ЭДТА, в вариантах опыта был выше по сравнению с контролем (рис. 7А, Б). Аналогичная динамика наблюдалась для содержания органического углерода в почве, как было отмечено ранее (см. подраздел 3.1.2). Во многих исследовательских работах отмечается сильное сродство меди с ОВ (Schwab et al., 1990; Водяницкий, 2008; Плеханова, Бамбушева, 2010; Black, 2010; Ладонин, 2016). Исследования подтвердили данную закономерность: между содержанием органоминеральных комплексов меди и органического углерода ($R=0,30$), а также подвижного фосфора в почве ($R=0,37$) установлены значимые корреляционные зависимости в 2014-2016 и 2018 гг.

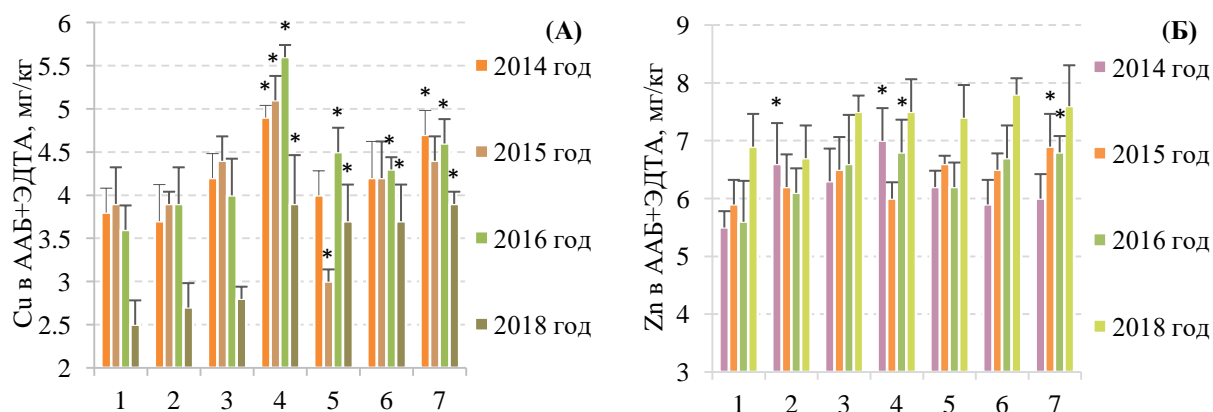


Рисунок 7. Содержание соединений меди (А) и цинка (Б) в почве, извлекаемых ААБ+ЭДТА (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Для цинка аналогичные корреляции отсутствовали. 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. Напротив, в 2018 г. доля органических соединений меди в почве уменьшилась на 12-36% с 5,6 до 2,5 мг/кг почвы (рис. 7А, Б).

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.

Полученный результат может указывать на постепенное ослабление последствий суперфосфата и известкования на почву опытного участка.

3.2.5. Фракционный состав соединений меди и цинка Информация о фракционном распределении соединений металлов позволяет оценить вклад отдельных почвенных компонентов в фиксацию ТМ почвой (Sungur et al., 2014; Ладонин, 2016). Определение форм ТМ, 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 (Бауэр и др., 2013).

В 2018 году фракционный состав соединений меди и цинка в почве опытного участка в весенний период был определен методом последовательного фракционирования (МПФ). В данной схеме сумму трех фракций – водорастворимых (для сильнозагрязненных почв), обменных и специфически сорбированных – определяют как группу непрочносвязанных (НС) соединений элементов. Три фракции – связанные с органическим веществом (ОВ), железистыми и глинистыми минералами ТМ – составляют в совокупности прочносвязанные (ПС) соединения. По мере экстрагирования в последней фракции возрастает прочность связи металлов с почвенными компонентами и происходит уменьшение подвижности и биологической доступности элементов (Ладонин, 2016). Фракционное распределение соединений меди и цинка в почве опыта в 2018 г. показано на рис. 8А, Б.

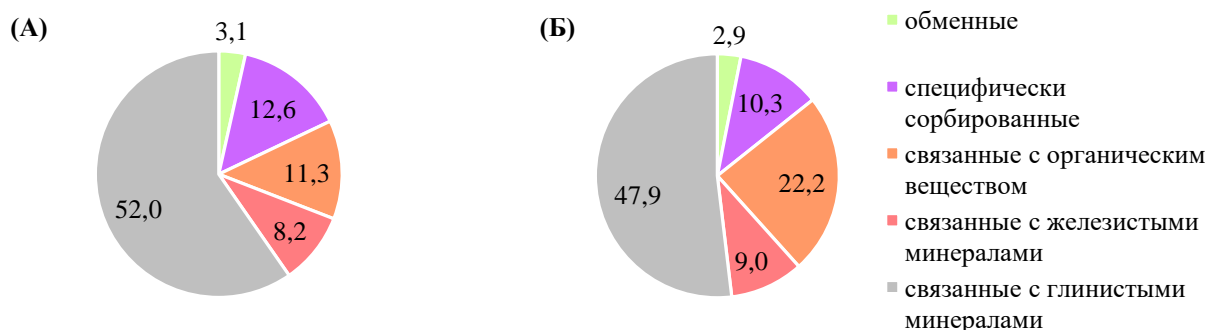


Рисунок 8. Средняя доля (% от валового содержания) соединений меди (А) и цинка (Б) в почве по методу McLaren, Crawford в модификации Ладонина в 2018 г.

В группе ПС соединений доминировали ионы в кристаллических решетках глинистых минералов. Доля меди в данной фракции составила 39,1-60,4, цинка – 43,7-54,2% от валового содержания. Согласно результатам многочисленных исследований, содержание металлов, непосредственно связанных с глинистыми минералами, может достигать 50-60% (Минкина и др., 2008; Плеханова, Бамбушева, 2010; Бауэр, 2015).

Железистые минералы фиксировали незначительное количество меди и цинка, вопреки общим 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).

В 2014, 2015, 2016 и 2018 гг. фракционно-групповой состав меди и цинка исследовали по комбинированной схеме фракционирования (КСФ), предложенной Минкиной и др. (2008) (рис. 9А, Б). В схеме выделяются фракции обменных, связанных с ОВ и специфически сорбированных ионов ТМ. 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.

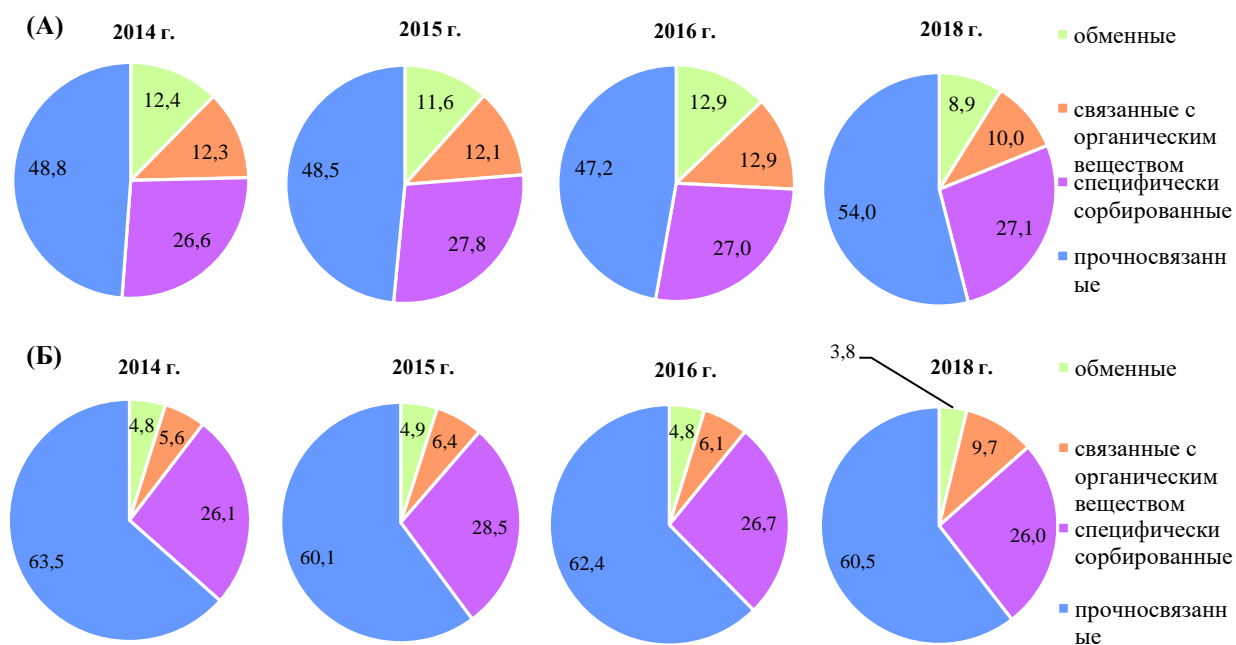


Рисунок 9. Средняя доля (% от валового содержания) соединений меди (А) и цинка (Б) в почве по схеме Минкиной и др. (2008) в 2014, 2015, 2016 и 2018 гг.

Распределение фракций в двух схемах фракционирования меди и цинка в почве показывает сходные результаты. Так, в КСФ более половины соединений меди в 2018 г., цинка во все годы исследования и существенно преобладающая часть исследуемых металлов по МПФ в 2018 г. были прочно закреплены почвенными компонентами. Данный результат указывает на постепенный переход системы соединений металлов в почве в сторону преобладания более стабильных, прочно связанных с почвенными компонентами форм, что характерно для незагрязненных почв контролируемых территорий, в которых уровень общего содержания металлов на 80-89% обеспечивается их ПС соединениями (Минкина и др., 2008; Бауэр и др., 2013).

По КСФ в 2018 г. наблюдалось повышение доли ПС соединений меди и понижение – цинка. Содержание ПС соединений меди увеличивалось за счет сокращения доли обменных и связанных с ОВ ионов (рис. 9А, Б).

В целом в годы исследования доля ПС соединений цинка в почве в обеих схемах превосходила аналогичный показатель для меди. Следовательно, цинк характеризовался более прочным закреплением почвенными компонентами, хотя этот элемент считается сравнительно более подвижным в почве (Ruttens et al., 2006; Black, 2010). В МПФ это произошло

благодаря тому, что в исследуемой почве в поглощении цинка важную роль играло ОВ, что нехарактерно для рассматриваемого элемента (Плеханова, Бамбушева, 2010; Ладонин, 2016). Была обнаружена достоверная корреляционная связь между содержанием органических форм цинка, выделяемых последовательно по методу McLaren, Crawford, и органического углерода в почве ($R=0,57$). В 2018 г. по КСФ также наблюдалось увеличение доли органических соединений цинка.

Согласно обеим схемам, подвижность элементов в почве определялась в первую очередь специфически сорбированными формами. Фракция специфически сорбированных ионов элементов рассматривается в качестве переходной к группе ПС соединений (Минкина и др., 2011).

3.2.6. Коэффициенты подвижности меди и цинка, коэффициенты защитных свойств почвы по отношению к меди и цинку В почве опыта КП меди варьировали в пределах 0,09–0,19 в 2014-2016 гг., в 2018 г. – 0,07–0,13, КП цинка изменялись в диапазоне 0,04–0,06 в 2014-2016 гг. и 0,03–0,05 в 2018 г.

Величины КП металлов в 2014-2016 гг. закономерно повышались в вариантах с применением минеральных удобрений (НК, НК+Рсд). Увеличение КП меди в варианте НК составило 37%, в варианте НК+Рсд – 8%, КП цинка в данных вариантах – 17% по сравнению с контролем. КП меди понижались в вариантах с известкованием в дозах по 1,5 г.к. и 2,5 г.к. на 20-28% в 2014-2016 гг. и на 6-34% в 2018 г., цинка – в вариантах с известкованием в дозе по 2,5 г.к. на 20% в 2014-2016 гг. и на 25% в 2018 г.

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. 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. В условиях опыта цинк по сравнению с медью характеризовался пониженной подвижностью, что также свидетельствует о хорошей сходимости результатов исследования.

Коэффициент защитных свойств почвы (КЗ) показывает, какая часть химического элемента от общего его содержания находится в прочносвязанной, недоступной для растений форме (Карпухин, Бушуев, 2007). В целом результаты расчета КЗ элементов соотносились с обсужденными ранее данными. КЗ по отношению к цинку (66,27-74,17%) были повышены по сравнению с КЗ меди (55,21-70,25%). В 2018 г. КЗ элементов были повышены по сравнению с предыдущими годами исследования, что указывает на увеличение ПС соединений в почве.

3.3. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на урожайность и качество культур севооборота

Максимальный урожай и наилучшие показатели урожайности культур (количество зерен в колосе, масса 1000 зерен) 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). Продуктивность зерна озимой пшеницы в этом варианте увеличилась в 3,2 раза до 52,8 ц/га (прибавка продуктивности составила 36,3 ц/га), зерна ячменя – в 2,7 раза до уровня 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).

Понижение величины рН оказывало отрицательное влияние на урожайность озимой пшеницы и ячменя ($R = -0,68-0,87$). В варианте НК продуктивность культур не изменялась относительно контроля. Урожайность культур положительно коррелировала с содержанием подвижного фосфора ($R = 0,68-0,81$), обменных оснований ($R = 0,78-0,89$), органического углерода ($R = 0,44$) и соединений меди ($R = 0,49-0,86$) и цинка ($R = 0,55-0,77$) в составе ОВ почвы. Таким образом, сравнительно высокий уровень окультуренности почвы, создаваемый за счет совместного последствия двойного суперфосфата и известкования при длительном фоновом внесении азот- и калийсодержащих удобрений, позволил получать урожай озимой пшеницы и ячменя до двух раз выше среднего по Центральному региону (ФГБУ «Госсорткомиссия»: [сайт]. URL: <https://reestr.gossort.com>).

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. 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. 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. Содержание калия в зерне озимой пшеницы изменялось в диапазоне 0,43-0,52%, в зерне и соломе ячменя 0,51-0,71 и 1,30-1,84% соответственно. В целом содержание перечисленных выше элементов в изучаемых культурах опыта соответствовало их средним значениям (Церлинг, 1990).

Количество моносахаридов изменялось в интервале 0,84-1,08% в зерне озимой пшеницы, 0,82-1,11 в зерне и 1,72-2,01% соломе ячменя. Содержание дисахаридов составило 2,78-3,96% в зерне озимой пшеницы, 2,94-4,89 в зерне и 1,36-1,68% соломе ячменя.

Была 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.

В изучаемом опыте концентрация меди в зерне озимой пшеницы варьировала в пределах 3,31-5,61 мг/кг сухого вещества, в зерне ячменя – 3,45-5,82, в соломе ячменя – 1,32-2,94 мг/кг, содержание цинка в зерне озимой пшеницы изменялось в пределах от 22,67 до 28,43 мг/кг, в зерне ячменя - от 21,65 до 27,75, в соломе ячменя – от 14,82 до 20,97 мг/кг (рис. 10А, Б).

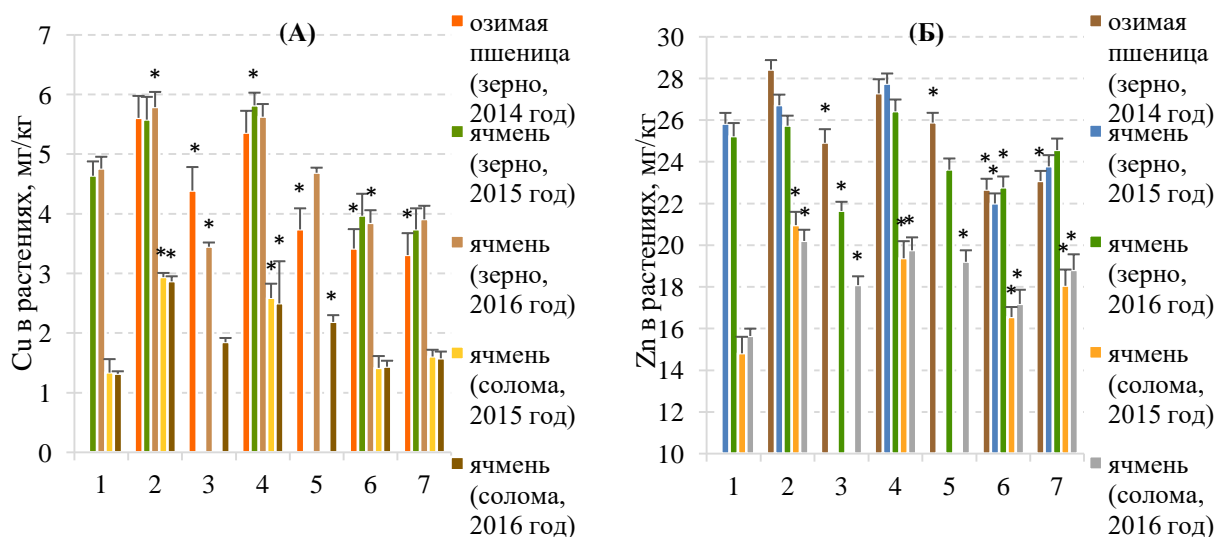
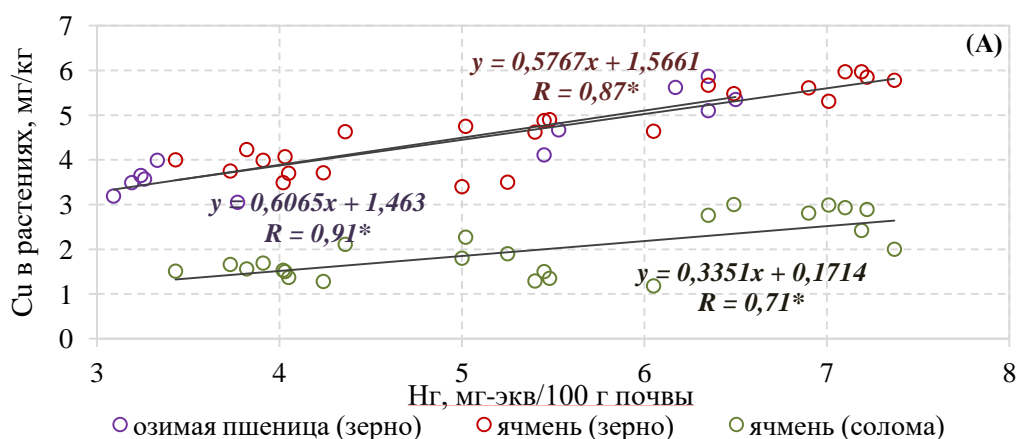


Рисунок 10. Содержание меди (А) и цинка (Б) в основной и побочной продукции культур (* - достоверно значимое отличие от контроля при $p < 0,05$)

Накопление меди и цинка в растениях контрольного варианта подтверждает, что изучаемые биогенные микроэлементы в той или иной степени требуются растительному организму для нормального протекания процессов метаболизма.

Подкисление почвенной среды при применении физиологически кислых минеральных удобрений в вариантах НК (2) и НК+Рсд (4) приводило к повышению содержания наиболее подвижных обменных форм меди и цинка в почве, их КП, и как результат, усиливало усвоение элементов растениями (см. раздел 3.2). Была установлена статистически достоверная корреляционная зависимость между содержанием меди и цинка в основной продукции культур и показателями кислотности почвы опыта: pH_{KCl} ($R = -0,51$ - $-0,91$ для меди и $-0,62$ - $-0,73$ для цинка), $Hг$ ($R = 0,71$ - $0,91$ для меди и $0,42$ - $0,79$ для цинка) (рис. 11А, Б).



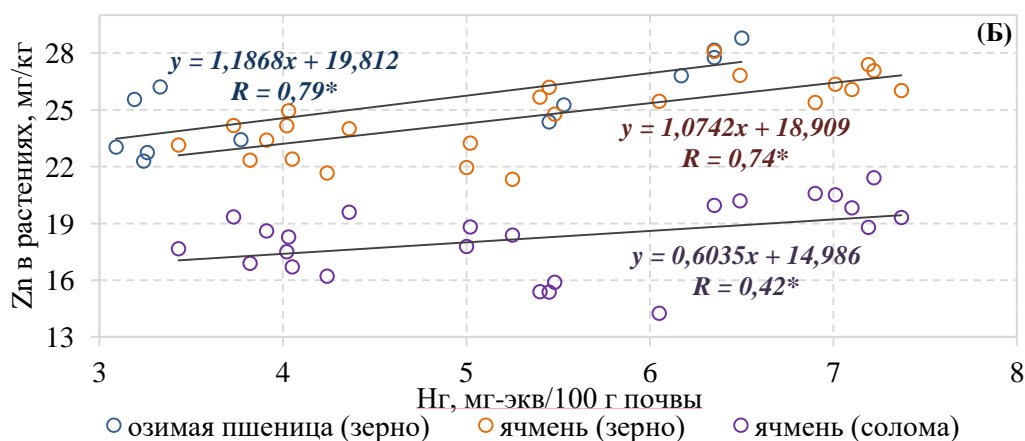


Рисунок 11. Зависимость между содержанием меди (А) и цинка (Б) в основной и побочной продукции культур и гидролитической кислотностью почвы (* - достоверно значимый коэффициент корреляции при $p < 0,05$)

Уровень обменных форм меди в почве линейно коррелировал с накоплением элемента в растениях ($R = 0,74-0,85$). Питание культур опыта цинком в равной степени зависело от содержания наиболее подвижных обменных, кислоторастворимых, специфически сорбированных ионов и валового содержания элемента в почве. Коэффициенты корреляции варьировали в пределах 0,45-0,83.

Во многих проведенных ранее исследованиях показано, что содержание ТМ в вегетативной массе растений намного превышает содержание в генеративных органах (Гармаш, 1987; Черных и др., 2001). По результатам исследования данная закономерность не наблюдалась: наибольшее количество элементов накапливалось в зерне (рис. 10А, Б).

С другой стороны, улучшение режима питания при оптимизации кислотности-основности условий и длительном последствии двойного суперфосфата и известкования на фоне систематического внесения азотно-калийных удобрений снижало накопление меди и цинка в зерне культур в отличие от соломы (рис. 10А, Б).

Несмотря на то, что преобладающая часть меди и цинка в почве находилась в труднодоступных (ПС) формах, растения не испытывали дефицит изучаемых элементов. 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).

В исследуемом опыте коэффициенты биологического поглощения (КБП) меди озимой пшеницей составили 0,18-0,41, зерном и соломой ячменя – 0,08–0,41, КБП цинка озимой пшеницей - 0,40–0,45 и ячменем - 0,25–0,45.

Под влиянием последствия двойного суперфосфата и известкования на фоне длительного внесения минеральных удобрений происходило ослабление биологической аккумуляции меди и цинка изучаемыми культурами по сравнению с расположением элементов в группах поглощения по Перельману (1975).

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. Вместе с тем полученный результат противоречит данным по фракционному распределению элементов в почве, в котором содержание труднодоступных (ПС) 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). Такой характер поглощения элементов может объясняться 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).

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

Хозяйственные балансы изучаемых элементов были рассчитаны за 2016 г. Вынос меди и цинка ячменем превышал поступление элементов в агроценоз. Во всех вариантах опыта баланс меди был слабо дефицитным и изменялся в пределах от -10,4 до -21,7 г/га, цинка – сильно дефицитным и варьировал в диапазоне от -69,3 до -182,7 г/га. Полученный результат не соотносится с обнаруженной закономерностью о прочном закреплении преобладающей доли соединений исследуемых металлов почвенными компонентами в недоступной для растений форме. Очевидно, отрицательные балансы меди и цинка были связаны с тем, что вынос элементов определялся урожайностью ячменя: при последствии известкования, особенно в дозе по 2,5 г.к., и суперфосфата продуктивность культур и отчуждение меди и цинка повышались. Коэффициенты корреляции между выносом изучаемых элементов и урожайностью ячменя для меди варьировали в пределах 0,70-0,83, для цинка составили 0,98. Отрицательный баланс меди и цинка в условиях опыта объясняется тем, что поскольку медь и цинк являются биогенными микроэлементами, необходимыми для питания растений в умеренных количествах, они активно выносились урожаем ячменя в 2016 г.

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 ОВ и подвижного фосфора в почве, а также между содержанием органических форм цинка, выделяемых последовательно по методу McLaren, Crawford, и ОВ 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 последствий 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 ОПУБЛИКОВАННЫХ РАБОТ

В рецензируемых журналах, индексируемых в базах данных RSCI WoS:

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. IF RSCI: 0,288.
2. 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. IF RSCI: 0,288.
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. DOI: 10.1134/S0002188119040045. IF RSCI: 0,621.

В других изданиях:

1. Дильмухаметова И.К., Дильмухаметова Л.К. Состояние и динамика меди, цинка, свинца и кадмия в тяжелосуглинистой дерново-подзолистой почве при длительном применении минеральных удобрений и известковании / Сохранение и повышение плодородия почв: матер. междунар. научн. конф. «Ломоносов» (Москва, 10-14 апреля 2017 г.). М.: Макс Пресс, 2017. С. 169-170.
2. Дильмухаметова Л.К., Дильмухаметова И.К. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на агрохимические свойства тяжелосуглинистой дерново-подзолистой почвы / Сохранение и повышение плодородия почв: матер. междунар. научн. конф. «Ломоносов» (Москва, 10-14 апреля 2017 г.). М.: Макс Пресс, 2017. С. 170-171.

3. **Дильмухаметова И.К.** Фракционное распределение меди и цинка в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве при длительном применении минеральных удобрений и известковании / Минеральная матрица почв и ее изменение под антропогенным воздействием: матер. междунар. научн. конф. «Докучаевские молодежные чтения» (Санкт-Петербург, 28 февраля-3 марта 2018 г.). СПб.: СПбГУ, 2018. С. 218-219.
4. **Дильмухаметова И.К.**, Назарова Л.К. Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на содержание меди и цинка в растениях в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве / Сохранение и повышение плодородия почв: матер. междунар. научн. конф. «Ломоносов» (Москва, 9-13 апреля 2018 г.). М.: Макс Пресс, 2018. С. 205-206.
5. Назарова Л.К., **Дильмухаметова И.К.** Влияние длительного применения минеральных удобрений и известкования на продуктивность и качество растений в дерново-подзолистой почве / Сохранение и повышение плодородия почв: матер. междунар. научн. конф. «Ломоносов» (Москва, 9-13 апреля 2018 г.). М.: Макс Пресс, 2018. С. 222-223.
6. **Дильмухаметова И.К.** Содержание меди и цинка в озимой пшенице и ячмене в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве при длительном применении минеральных удобрений и известковании / Агроэкологические и экономические аспекты применения средств химизации в условиях биологизации и экологизации сельскохозяйственного производства: матер. 52-й междунар. научн. конф. (Москва, 24-25 октября 2018 г.). М.: ВНИИА, 2018. С. 59-61.

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;
 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.