

УДК 631.81.095.337: 631.453
AGRIS: F04

ИЗМЕНЕНИЕ ФОРМ И БИОДОСТУПНОСТИ МЕДИ И ЦИНКА ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ПРИМЕНЕНИИ УДОБРЕНИЙ

©Кузина Л. Б., ORCID: 0000-0002-9299-4422,
Московский государственный университет,
г. Москва, Россия, kulibo.kavai@yandex.ru

CHANGES OF FORMS AND BIOAVAILABILITY OF COPPER AND ZINC ON WITH LONGE APPLICATION OF FERTILIZERS

©Kuzina L., ORCID: 0000-0002-9299-4422, Moscow State University,
Moscow, Russian Federation, kulibo.kavai@yandex.ru

Аннотация. Приводятся и интерпретируются результаты анализа образцов почвы и растительной продукции длительного полевого опыта ВНИИА — стационар Шебанцево №5, последствие и модифицированный (1992, 2004, 2011, 2014, 2016, 2017 гг.). Анализ растительных образцов производился на качество продукции (крахмал, белок (протеин), зольность, клетчатка, дисахариды, жир, влажность) и наличие Zn, Cu (выборка 2013, 2016, 2017 гг.). Выборка почвенных проб: последствие удобрений (1992, 2004), исходные (2011) при закладке СШ 5 М и образцы почвы, отобранные в течение опыта СШ 5 М (2014, 2016, 2017 гг.). В почве определены основные агрохимические показатели, а также: 1) валовая форма Cu и Zn; 2) вытяжки с 1 н HNO₃ форм Cu и Zn; 3) вытяжки с ААБ, рН 4, 8 Cu и Zn (обменная); 4) вытяжки с 1% ЭДТА + ААБ, рН 4, 8.

Рассчитаны: специфически-сорбированной формы Cu и Zn, комплексные формы Cu и Zn. Подход Т. М. Минкиной расширен на основе сопряженных данных по накоплению Zn, Cu растениями, учета урожайности и качества продукции на почвах с разным содержанием Cu и Zn.

Показан постепенный переход форм Cu, Zn в подвижные, из них — в комплексные, доступные растениям. Лабораторные исследования проводились на базе ФБГУ Химцентр «Московский» Испытательного центра ФГБОУ ВО МСХА им. К.А. Тимирязева.

Abstract. Soil changes are long-lasting and multifactorial processes proceeding in a non-uniform manner and can be detected only with prolonged observation. Against the background of the tasks of describing the natural changes in soils, the more private, increasingly important, problem is the problem of biotransformation of Cu, Zn, introduced into the soil under the influence of anthropogenic factors, such as man-made pollution or cultivation of soil by a person in order to increase its fertility.

Since the processes of transformation of heavy metals are long, for their observation under the influence of cultivation of soils and the long introduction of different doses of fertilizers, and also to study the aftereffect, data obtained in long field experiments can be used.

Materials samples Geoset experiments with fertilizers, created more than 60 years ago on the initiative of D. N. Pryanishnikov, represent the most valuable object for study, the possibility of analyzing archival soil and plant samples is given.

Ключевые слова: последствие удобрений, тяжелые металлы, микроэлементы,

качество растительной продукции, биодоступность, непрочносвязанные формы меди, вынос металлов растениями, непрочносвязанные формы цинка, длительный полевой опыт, агрохимические свойства почвы.

Keywords: aftereffect of fertilizers, heavy metals, microelements, quality of plant products, bioavailability, loosely-coupled forms of copper, removal of metals by plants, loosely-coupled forms of zinc, long field experience, agrochemical properties of soil.

Введение

Изменения почвы являются длительными и многофакторными процессами, протекающими неоднаправленно и могут быть обнаружены только при длительном наблюдении. На фоне задач описания естественных изменений почв выделяется более частная, приобретающая все большее значение, — проблема биотрансформации Cu, Zn (*тяжелые металлы — далее ТМ*), внесенных в почву под действием антропогенных факторов, таких как техногенное загрязнение или окультуривание почвы человеком с целью повышения ее плодородия. Так как процессы трансформации ТМ являются длительными, для их наблюдения под влиянием окультуривания почв и длительного внесения разных доз удобрений, а также для изучения последствий возможно использовать данные, получаемые в длительных полевых опытах.

Цель исследования: оценить последовательное накопление валовых и подвижных форм Zn и Cu в почве и различие в их поступлении в растения на основе длительного полевого опыта; установить закономерности изменения агрохимических свойств дерново–подзолистой тяжелосуглинистой почвы с учетом последствий высоких доз органоминеральной системы удобрения и оценить влияние данных условий на качество продукции (на материале архива образцов «Отдела длительных опытов ВНИИА им. Д. Н. Прянишникова») [1].

Степень разработанности проблемы. При большом количестве исследований, анализирующих изменение биодоступности и фракционный состав Zn и Cu в почве сравнительно менее изученным остается вопрос влияния на данные процессы органических и минеральных систем удобрения при длительном их применении [2–14].

Е. А. Карпова, В. Г. Минеев, оценивая состояние современных исследований, отмечают: «Изучению влияния сельскохозяйственного производства на отдельные показатели состояния ТМ в почвах агроландшафтов посвящено огромное число исследований. Обычно приводятся данные по кислоторастворимым (вытяжка 1н HCl или 1н HNO₃) и (или) подвижным (вытяжка ацетатно–аммонийного буферного раствора с pH 4,8) формам ТМ, иногда их валовое содержание. Но практически отсутствуют работы, в которых оценивалось бы воздействие данного фактора по всему комплексу показателей, характеризующих состояние ТМ в почве» [15, с. 9–10].

Аналогичные исследования, но с более полным учетом фракций Cu, Zn и большого списка тяжелых металлов на материале длительных полевых опытов и на находящихся в использовании сельскохозяйственных угодьях проводятся за рубежом с практическими целями агромониторинга Т. М. Минкиной и др. был разработан новый методический подход исследования различных форм тяжелых металлов в почвах и их трансформации во времени, близкий подход на материале арктических почв был реализован Л. Ф. Поповой [16–20].

Предлагаемое исследование, вслед за разработавшими подобный подход исследования форм присутствия ТМ в почвах в статике и трансформации их в динамике, дает возможность проследить изменения не только агрохимических свойств почв, но и соотношения форм меди и цинка в почвах при изучении последствий внесения высоких доз органоминеральных

удобрений за 25 лет (1992–2017 гг.), в части неподвижны и подвижных (специфически сорбированной, комплексной (связанной с органическим веществом), обменной) форм, а также в части перехода их в растения [18–19].

Материал и методы исследования

Материал исследования — стационарный длительный опыт СШ 5 и СШ 5М (Шебанцево-5 и 5М), ЦОС ВНИИА, Домодедовский район, Московская область. Опыт СШ 5 проводился в 1964–1992 гг. с внесением возрастающих доз минеральных, органических, органических и минеральных удобрений в течение 7 ротаций (28 лет), последствие удобрений с 1992 по 2011 гг. 18 лет), с 2011 г. проводится модифицированный опыт СШ 5М с экстенсивной/ интензивной моделью внесения минеральных удобрений (6 лет).

Рассматриваемые образцы почвы относятся к дерново–подзолистой тяжелосуглинистой, агродерново–подзолистой, в дальнейшем в работе будет использовано первое наименование согласно классификации 1977 г. [1, 21]

В настоящей работе анализировались варианты 1–2, 5–7, 9, выделенные в Таблице 1 с помощью курсива и подчеркивания.

Таблица 1.

ВАРИАНТЫ ПОЛЕВОГО ОПЫТА СШ 5

№ вар-та	<i>I и II ротации</i>	<i>III, IV, первая половина V ротации</i>	<i>Вторая половина V ротации</i>
	<i>Доза удобрений</i>	<i>Доза удобрений</i>	<i>Доза удобрений</i>
1	Контроль	Контроль	<u>контроль</u>
2	навоз 50 т/га	навоз 50 т/га	<u>навоз 50 т/га</u>
5	навоз + 3 NPK	навоз + 3 NPK	<u>навоз + 3 NPK</u>
6	навоз + 1 N ₁ P ₁ K ₁ (N эквив. навозу)	навоз 2 дозы + 1 (NPK)	<u>навоз 2 дозы + 1 (NPK)</u>
7	навоз + 1 N ₃ P ₃ K ₃	навоз 2 дозы + 3 (NPK)	<u>навоз 2 дозы + 3 (NPK)</u>
9	навоз 100 т/га	Контроль	<u>навоз 100 т/га</u>

Каждое из трех полей (в настоящей работе изучались варианты 1–9 полей 1–2) в опыте СШ 5М, как и ранее, состоит из двух фрагментов — органоминеральный фрагмент (1–9-й вариант) и минеральный фрагмент (варианты 10 и далее, на нем возделывалась бессменная кукуруза). Севооборот опыта СШ 5М на органоминеральном фрагменте с 2011 года составляют озимая пшеница — многолетние травы (3 г.) — озимая пшеница — ячмень.

Приведем универсальную схему каждого из полей заложенного в 2011 г. опыта СШ 5М (Таблица 2).

Каждый вариант разделен на два подварианта: с удобрением (интенсивная модель внесения удобрений), без удобрений (экстенсивная модель). Проводилось внесение под посев и две подкормки весной в конце апреля и в мае в случае пшеницы озимой, внесение под посев в случае ячменя, внесение под посев и по второму укусу для многолетних трав в суммарной дозе N₉₀P₉₀K₉₀. При экстенсивной модели на частях вариантов внесение удобрений не производилось.

Почву опыта известковали: в I ротации — 2 т/га, во II ротации — 8 т/га, после III ротации — 5 т/га, после V ротации (1984 г.) — 4 т/га и в 2011 г. при возобновлении–закладке СШ 5М — 3 т/га.

Таблица 2.

СХЕМА ПОЛЕВОГО ОПЫТА 2011–2018 гг. ЦОС ВНИУА
 (ОТДЕЛ ДЛИТЕЛЬНЫХ ПОЛЕВЫХ ОПЫТОВ ФГБНИУ ВНИИА)

		<i>№ вариантов опыта СШ 5М в новом опыте по повторностям</i>																			
		<i>Органо–минеральная часть поля с четырехлетним севооборотом</i>									<i>Минеральная часть поля с бессменной кукурузой</i>										
Части вариантов		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	
			<u>1</u> Пар без удобрений									<u>9</u> Пар без удобрений									
			<u>2</u> Пар с удобрениями									<u>10</u> Пар с удобрениями									
	5	6	7	8	9	1	2	3	4	з	14	15	16	17	18	19	10	11	12	13	
			<u>3</u> Севооборот с удобрениями									<u>11</u> Кукуруза с удобрениями									
			<u>4</u> Севооборот без удобрений									<u>12</u> Кукуруза без удобрений									
	9	1	2	3	4	5	6	7	8	и	18	19	10	11	12	13	14	15	16	17	
			<u>5</u> Севооборот без удобрений									<u>13</u> Кукуруза с удобрениями									
			<u>6</u> Севооборот с удобрениями									<u>14</u> Кукуруза без удобрений									
	4	5	6	7	8	9	1	2	3	а	13	14	15	16	17	18	19	10	11	12	
		<u>7</u> Севооборот с удобрениями									<u>15</u> Кукуруза с удобрениями										
		<u>8</u> Севооборот без удобрений									<u>16</u> Кукуруза без удобрений										

Объем аналитических исследований включал:

1. Анализ почвенных образцов на агрохимические свойства и микроэлементы (выборка за 25 лет: 1992, 2004, 2011, 2014, 2016, 2017 гг., изучение последствий с 1992 г., изучение проб с внесением и без внесения удобрений в длительном полевом опыте СШ 5М; всего — 42 образца; из них с полной обработкой данных — 34).

2. Анализ растительных образцов на качество продукции и наличие Zn, Cu (выборка за 5 лет: 2013, 2016, 2017 гг., пшеница озимая, многолетние травы, ячмень, всего — 49 образцов, с учетом повторностей — более 100, из них сопряженных с почвенными пробами — 20).

Сроки отбора почвенных проб: последствие удобрений (1992, 2004), исходные (2011) при закладке СШ 5 М и образцы почвы, отобранные в течение опыта СШ 5 М (2014, 2016, 2017 гг.) с полей 1 и 2. Сравнивались варианты опыта с интенсивной (N₉₀P₉₀K₉₀) и экстенсивной системой земледелия (без удобрений).

В почвенных образцах определено содержание:

- 1) валовой формы Cu и Zn (окислительный обжиге проб с последующим разложением остатка смесью кислот HF-HNO₃, HF-HCl, HClO₄-HF, HNO₃-HCl);
- 2) вытяжки с 1н HNO₃ форм Cu и Zn;
- 3) вытяжки с ААБ, рН 4, 8 Cu и Zn (обменная);
- 4) вытяжки с 1% ЭДТА + ААБ, рН 4, 8.

Рассчитаны: содержание специфически–сорбированной формы Cu и Zn (разница между вытяжкой 1н HNO₃ и вытяжкой с ААБ рН 4,8), форм Cu и Zn, связанных с органическим веществом (разница вытяжек с 1% ЭДТА+ААБ и вытяжки с ААБ, рН

В почвенных образцах также определены основные агрохимические показатели: рН, содержание органического вещества, подвижный фосфор (P₂O₅) и калий (K₂O), гидролитическая кислотность и др. Полный анализ почвенных образцов по 17 показателям был выполнен для 34 образцов. Для остальных — выборочно.

Сопряженный отбор почвенных и растительных проб (20 образцов) производился в конце вегетации (по 4 образца с/у, б/у с 4-х делянок, 2 повторности (поле 1) в 2016 г., по 6 образцов с/у, б/у с 6-ти делянок, 2 повторности в 2017 г.).

Анализ растительных образцов производился на крахмал, белок (протеин), зольность, клетчатку, сахарады (дисахаридаы: сахароза, мальтоза), жир (гидролизованый и экстрагированный), влажность, содержание Zn и Cu. Для многолетних трав — на P₂O₅, K₂O, N, щавелевую, молочную кислоты и др.

Анализ основных агрохимических показателей почвы проводился по следующим методикам: pH солевой вытяжки — ГОСТ 26483-85, содержание органического вещества — ГОСТ 26213-91, гидролитическая кислотность — ГОСТ 26212-91, уровни P₂O₅, K₂O — ГОСТ Р 54650-2011. Анализ форм меди и цинка в почве проводился по следующим методикам: подвижные формы цинка — ГОСТ Р 50686-94, подвижные формы меди — ГОСТ Р 50684-94, валовые формы меди и цинка определялись по ПНД Ф 16.1:2.2:2.3.36-02. Приготовление вытяжки Zn, Zn с 1% ЭДТА и ААБ, pH 4,8 проводилось согласно общепринятым агрохимическим методам [23]. Расчет данных о специфически сорбированных и комплексных (связанных с органическим веществом) подвижных непрочно связанных форма Cu, Zn проведен методом согласно методике, предложенной Т. М. Минкиной [18, 19].

Показатели качества растительной продукции определялись на инфракрасном спектрометре UNITY SpectraStar XL., содержание крахмала по ГОСТ 10845-98, сырой протеин и белковый азот по ГОСТ 13496.4-93, зольность по ГОСТ 10847-74, азот, фосфор и калий, а также показатели по молочной и щавелевой кислотам (для многолетних трав), а также жир экстрагированный, жир гидролизованый, влажность продукции согласно техпаспорту прибора. *Содержание Cu, Zn в растительной продукции* определялось методом пламенной фотометрии по ГОСТ 30692-2000, ГОСТ 27995-88, ГОСТ 27996-88.

Исследование вытяжек почвы на содержание разных форм меди и цинка проводилось при помощи атомно-абсорбционного метода (Двухлучевой атомно-абсорбционный спектрометр SHIMADZU EUROPA AA-7000; АСС Квант 2 АТ). Исследование содержание меди и цинка в растительных пробах — методом пламенной фотоспектрометрии. Анализ агрохимических свойств почвенных образцов производится на pH-метре стационарном Hanna, спектрофотометре КФК-ЗКМ. Лабораторная часть исследования проводилась на базе ФБГУ Химцентр «Московский», анализ растительных проб на содержание Cu, Zn — на базе Испытательного центра ФГБОУ ВО МСХА им. К. А. Тимирязева.

Для обработки результатов использованы программа Excel пакета Microsoft Office 365 и пакет STATISTICA 13.3.

Исследование является попыткой перенесения методики, предложенной Минкиной с соавторами по оценке динамики подвижных форм ТМ для анализа длительного полевого опыта по изучению последствий высоких доз органоминеральных удобрений за 25 лет (1992–2017 гг.) [18–19, 22]. Подход расширен на основе сопряженных данных по накоплению Zn, Cu растениями, учета урожайности и качества продукции на почвах с разным содержанием Cu и Zn. Предлагаемый подход позволил более точно описать взаимосвязь между количеством и типом подвижных форм Cu, Zn в почвах при внесении удобрений, с учетом последствий, выявить влияния микроэлементов на качество растительной продукции.

Результаты и обсуждение

Изменение агрохимических свойств почв в процессе длительного применения удобрений

Общие изменения агрохимических свойств почвы, происходящей вследствие последствий внесения высоких доз органоминеральной системы удобрений, а затем — используемой в опыте СШ 5М экстенсивной и интенсивной модели внесения удобрений на фоне последствий прослежены в образцах за период 1992–2017 гг. Основные результаты отражены в Таблице 3.

Таблица 3.

ДИНАМИКА АГРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ
 ПРИ ПОСЛЕДЕЙСТВИИ УДОБРЕНИЙ (ЭКСТЕНСИВНАЯ СИСТЕМА)

год	поля	вар-т	Доза последствий	pH	Hr , мг-экв/100 г	Гумус, %	P_2O_5 , мг/кг	K_2O , мг/кг
1992	1	1	контроль	6,1	0,99	1,65	125	91
1992	1	2	1 орг	6,0	1,18	2,24	102	112
1992	1	6	2 орг + 1 NPK	6,3	0,97	2,54	211	167
1992	1	7	2 орг+ 3 NPK	6,1	1,18	1,79	214	169
1992	1	9	2 орг	6,0	1,2	1,66	128	117
<i>Среднее</i>				<i>6,1</i>	<i>1,10</i>	<i>1,98</i>	<i>156</i>	<i>131</i>
<i>HCP_{0,05}</i>				<i>0,2</i>	<i>0,18</i>	<i>0,64</i>	<i>85</i>	<i>57</i>
2004	1	1	контроль	5,8	1,15	1,74	81	75
2004	1	2	1 орг	5,6	1,53	1,56	78	83
2004	1	5	1 орг + 3 NPK	5,6	1,6	1,18	161	128
2004	1	6	2 орг+ 1 NPK	5,9	1,28	1,77	163	123
2004	1	7	2 орг+ 3 NPK	5,8	1,43	1,83	181	177
2004	1	9	2 орг	5,9	1,26	1,70	96	77
<i>Среднее</i>				<i>5,8</i>	<i>1,38</i>	<i>1,63</i>	<i>127</i>	<i>111</i>
<i>HCP_{0,05}</i>				<i>0,2</i>	<i>0,25</i>	<i>0,34</i>	<i>66</i>	<i>57</i>
2011	1	1	контроль	5,9	1,2	1,79	85	77
2011	1	2	1 орг	н. д.	н. д.	1,95	134	159
2011	1	5	1 орг + 3 NPK	н. д.	н. д.	1,79	197	188
2011	1	7	2 орг+ 3 NPK	5,6	1,63	1,83	182	174
2011	1	9	2 орг	5,7	1,37	1,68	127	103
<i>Среднее</i>				<i>5,7</i>	<i>1,40</i>	<i>1,81</i>	<i>145</i>	<i>140</i>
<i>HCP_{0,05}</i>				<i>0,2</i>	<i>0,35</i>	<i>0,16</i>	<i>73</i>	<i>78</i>
2016	1	1	контроль	5,6	1,46	2,2	59	119
2016	1	5	1 орг+ 3 NPK	5,5	1,67	1,8	136	175
2016	1	7	2 орг + 3 NPK	5,6	1,7	2,1	144	190
2016	1	9	2 орг	5,6	1,5	2,0	147	172
<i>Среднее</i>				<i>5,6</i>	<i>1,58</i>	<i>2,03</i>	<i>122</i>	<i>164</i>
<i>HCP_{0,05}</i>				<i>0,1</i>	<i>0,24</i>	<i>0,34</i>	<i>82</i>	<i>61</i>
2017	2	1	контроль	5,6	1,34	1,7	66	101
2017	2	2	1 орг	5,6	1,31	1,8	85	114
2017	2	5	1 орг + 3 NPK	5,6	1,31	2	119	144
2017	2	6	2 орг+ 1 NPK	5,6	1,56	1,9	150	102
2017	2	7	2 орг+ 3 NPK	5,7	1,26	2,2	82	187
2017	2	9	2 орг	5,7	1,26	2	102	82
<i>Среднее</i>				<i>5,6</i>	<i>1,34</i>	<i>1,93</i>	<i>101</i>	<i>122</i>
<i>HCP_{0,05}</i>				<i>0,1</i>	<i>0,16</i>	<i>0,25</i>	<i>43</i>	<i>54</i>

Отмечены варьирования показателей: рН — 5, 6–6,1; Нг: 1–1,7 мг-экв/100 г; гумус: 1,7–2,2%; P₂O₅: 59–214 мг/кг; K₂O: 75–190 мг/кг. Для выявления статистически значимых закономерностей при изменении разных рядов данных, существенно различающихся внутри одного ряда, был выбран указанный выше метод корреляционного анализа для непараметрической статистики и критерий оценки — коэффициент Спирмена.

Динамика изменения органического вещества пахотного слоя почвы

Отмечаются более высокие (выше средней по выборке) значения показателей на вариантах 2, 6, 7, что свидетельствует о наличии эффекта последствия высоких доз органо–минеральной системы удобрения для накопления гумуса. При этом в накоплении и сохранении гумуса наиболее высокие показатели имел вариант 6 (последствие 100 т/га навоза + 1 NPK).

Можно отметить как тенденцию, что в контроле (без удобрений в опыте 1960–1992 гг.) и на вариантах 5, 7, 9 содержание гумуса в динамике растет, при внесении одной дозы навоза — снижается. Наибольшее содержание гумуса наблюдается при последствии высоких доз навоза (как правило, 100 т/га) в комплексе с внесением хотя бы одной дозы NPK, прежде всего на тех вариантах, где в возобновленном опыте СШ 5М использовалась интенсивная система удобрений, и имелся актуальный фон внесения удобрений N₉₀P₉₀K₉₀.

Наименьшее содержание органического вещества приходится на годы изучения последствия. Показательно, что низкое содержание органического вещества характерно и для возобновленного опыта (при экстенсивной системе) даже на фоне последствия высоких доз органо–минеральной системы удобрения в СШ 5 (например, 50 т/га + 3 NPK). Наиболее высокое содержание гумуса (с учетом значений НСР) выявлено в образцах почвы 2016–2017 гг., как экстенсивной, так и интенсивной модели внесения удобрений, а именно — в образцах с поля 2, вариант 6 (последствие 100 т/га навоза + 1 NPK) и вариант 5 (последствие 50 т/га навоза + 3 NPK), интенсивная модель внесения удобрений, в образце с поля 1, вариант 1 (контроль), экстенсивная модель (без удобрений), а также в образцах с поля 2, вариант 7 (последствие 100 т/га навоза + 3 NPK), как экстенсивная, так и интенсивная модель внесения удобрений. Во всех названных случаях содержание гумуса составило от 2,8% до 2,2%.

Характерно, что наиболее низкие значения наличия органического вещества в почве также относятся к 2016–2017 гг. а именно, в частности, в образце почвы с поля 2, вариант 1 (контроль), 2017, экстенсивная модель внесения удобрений (без актуального фона).

Динамика изменений рН и гидролитической кислотности в результате последствия СШ 5 и в опыте СШ 5М

Общая тенденция последствия заключается в том, что по годам (согласно Таблице 4) рН падает (от 6,1 в 1992 г. в среднем по полю до 5,5 в 2016 г. по тому же полю и 5,6 в 2017 году по полю 2), а Нг (гидролитическая кислотность) растет (от 1,1 мг-экв/100 г в 1992 г. в среднем по полю до 1,6 в 2016 по тому же полю и 1,34 мг-экв/100 г в 2017 г. по полю 2). При этом НСР в годы последствия растет (соответственно от 0,2 для рН и 0,18 для Нг в 1992 г. до 0,25 для рН и 0,35 для Нг в 2011 г.), а в опыте СШ 5М, несмотря на наличие частей делянок с экстенсивной и интенсивной моделью внесения удобрений — падает (соответственно поле 1 в 2016 г. для рН — НСР_{0,05} 0,1, для Нг — НСР_{0,05} 0,24, в 2017 г. для рН НСР_{0,05} — 0,07, для Нг НСР_{0,05} — 0,16), снижая варибельность данных. Таким образом, подкисление почвы происходит и на фоне последствия и при возобновлении опыта.

*Динамика изменений подвижного фосфора и калия на фоне последействия
и интенсивной/экстенсивной системы удобрений в опыте СШ 5М*

Так как с 2011 г. были выделены части каждого варианта, на которых использовалась как экстенсивная (Таблица 3), так и интенсивная система удобрений (Таблица 4), агрохимические свойства почвы подвергались также и воздействию данного фактора.

Таблица 4.

СОДЕРЖАНИЕ ПОДВИЖНЫХ ФОРМ ФОСФОРА И КАЛИЯ
ПРИ ИНТЕНСИВНОЙ МОДЕЛИ ВНЕСЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ (2016, 2017 гг.)

год	поле	вар-т	Доза последействия	pH	Hr, мг-экв/100 г	Гумус, %	P ₂ O ₅ мг/кг	K ₂ O мг/кг
2016	1	1	контроль	5,5	1,60	2,0	107	141
2017	2	2	1 орг	5,6	1,34	2,0	86	141
2017	2	2	1 орг	5,6	1,37	1,9	106	160
2016	1	5	1 орг + 3NPK	5,4	1,82	2,0	187	203
2017	2	5	1 орг + 3NPK	5,7	1,31	2,3	146	188
2017	2	6	2 орг + 1 NPK	5,7	1,26	2,8	160	184
2016	1	7	2 орг + 3 NPK	5,5	1,70	1,8	211	198
2017	2	7	2 орг + 3 NPK	5,6	1,43	2,2	191	198
2016	1	9	2 орг	5,5	1,63	1,9	137	168
2017	2	9	2 орг	5,6	1,37	2,1	140	196

В связи с отменой внесения удобрений в 1992–2011 гг. наиболее подвержены из агрохимических свойств почвы изменения количества подвижного фосфора и калия. С 1992 к 2011 гг. их показатели снижаются от 156 мг/кг в 1992 для фосфора к 126,7 мг/кг в 2004 г., для калия — от 131,2 в 1992 г. до 110,5 в 2004 г. В 2011 г. с началом опыта СШ 5М на частях вариантов без внесения удобрений количество подвижного фосфора и калия продолжает снижаться, а на частях делянок с внесением минеральных удобрений (N90P90K90) — возрастает и на первом, и на втором поле.

Значения P₂O₅ и K₂O в выборке варьируют, по классификации Кирсанова, Чирикова, от среднего до высокого; pH — от близкого к нейтральному до нейтрального; Hr — в пределах самой низкой по показателям 6-й группы (менее 2,0); гумус — от 1-й до 2-й группы по Тюрину [23–24, с. 340].

Для описания последействия содержания подвижного фосфора и калия важно, что НСР при последействии для K₂O увеличивается от 57 до 78 мг/кг, что говорит о большей вариабельности значений и о сохранении более высоких показателей на вариантах с последействием более высоких доз удобрений. Так, и в 2004 г. (соответственно подвижный фосфор — 181 мг/кг, калий — 177 мг/кг при соответствующих средних значениях 126,7 и 110,5 мг/кг), и в 2011 г. (соответственно подвижный фосфор — 182 мг/кг, калий — 174 мг/кг при соответствующих средних значениях 125,3 и 133,0 мг/кг) наиболее высокие показатели подвижных фосфора и калия сохраняются на варианте с дозой внесения удобрений в опыте СШ 5 100 т/га навоза + 3 NPK. В 2011 г. наблюдается рост содержания подвижного фосфора и калия также на варианте с фоном в опыте СШ 5 50 т/га навоза + 3 NPK.

В дальнейшем (2016–2017 гг.) тенденция к более высокому количеству подвижных фосфора и калия на вариантах с последействием высоких доз органо–минеральной системы удобрения опыта СШ 5 (прежде всего, варианты 7, 5) сохраняется, а на контроле в опыте СШ 5 количество подвижного фосфора продолжает падать (соответственно подвижный фосфор на поле 1 в 2016 г. — 59 мг/кг, в 2017 г. на поле 2 — 66 мг/кг). При интенсивной модели внесения удобрений (N₉₀P₉₀K₉₀) в опыте СШ 5М в 2016–2017 гг. содержание подвижного

фосфора и калия растет, при этом показатели также являются наиболее высокими на вариантах с проявлением последействия — 7, 5, 6. Более значительно увеличивается содержание подвижного калия, оно выравнивается на всех вариантах, за исключением контроля, и существенно отклоняется от средней по выборке.

Оба показателя растут или снижаются однонаправленно, что указывает на совместное внесение удобрений как основной фактор их динамики (Рисунок 1).

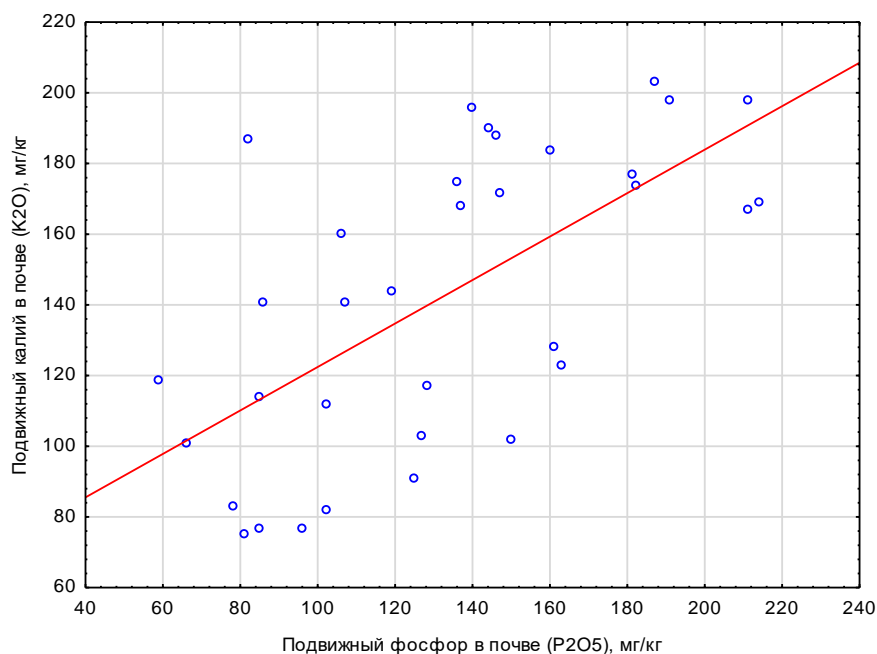


Рисунок 1. Взаимосвязь содержания подвижных фосфора (P₂O₅) и калия (K₂O) в проанализированных образцах почвы (мг/кг).

Можно заметить, что в контроле с 1992–2016 гг. класс по обеспеченности P₂O₅ понизился с IV до III (125->59 мг/кг), и в варианте с высокими дозами удобрений с V до IV (214->144 мг/кг); по K₂O повысился с III до IV (91->119 мг/кг) без внесения, а при последействии высоких доз остался на уровне V класса (169->190 мг/кг).

Чтобы подтвердить данные наблюдения, проведем статистическое испытание и сравним с помощью корреляционного анализа данные по подвижному фосфору почвы делянок 1, 7, 9 по годам — 1992, 2004, 2011, 2016, 2017 попарно.

Результаты статистического испытания доказывают стабильность показателя подвижного фосфора в почве. При этом стабильные близкие показатели объединяют между собой в разных вариантах с коэффициентом совпадения 1,0 годы изучения последействия — 1992, 2004, 2011 и варианты с интенсивной системой удобрения в 2016, 2017 гг.

Менее тесная, но значимая, корреляция наблюдается попарно между данными по свободному фосфору в годы изучения последействия и вариантами с экстенсивной системой удобрения в 2016–2017 гг. с коэффициентом 0,5. Можно предположить, что после 20 лет последействия сходное содержание подвижного фосфора может быть получено на вариантах при возобновлении внесения минеральных удобрений, пополняющих запас подвижного фосфора.

Статистический эксперимент с аналогичной выборкой данных по подвижному калию в почве вариантов 1, 7, 9 за годы 1992, 2004, 2011, 2016 (без удобрения), 2016 (с удобрением), 2017 (без удобрения), 2017 (с удобрением) показывает, что большинство показателей за все годы коррелирует друг с другом с коэффициентом корреляции по Спирмену 1,0. При

существенной НСР, полученные данные также указывают, что значения подвижного калия статистически значимы, при попарном сравнении от года к году не изменяются. При внесении удобрений содержание подвижного калия на разных полях выравнивается (Таблица 5).

Как следует из матрицы (Таблица 5), выраженная статистически значимая обратная зависимость существует между значениями рН и Нг (коэффициент 0,88), менее выраженная обратная зависимость — между рН и количеством подвижного калия (коэффициент 0,40). Прямая статистически значимая зависимость существует между значениями подвижного калия и фосфора (коэффициент 0,64), менее выраженная прямая статистически значимая зависимость между значениями подвижного калия и количеством органического вещества почвы (коэффициент 0,55), а также значениями Нг (коэффициент 0,47). Проиллюстрируем связь между K_2O и гумусом (Рисунок 3).

Таблица 5.

КОЭФФИЦИЕНТЫ КОРРЕЛЯЦИИ МЕЖДУ ЗНАЧЕНИЯМИ
 АГРОХИМИЧЕСКИХ ПОКАЗАТЕЛЕЙ ОБРАЗЦОВ ПОЧВ 1992–2017 гг.
 (КОЭФФИЦИЕНТ СПИРМЕНА)

Значение	Spearman Rank Order Correlations. Отмеченные корреляции значимы при $p < 0,05$				
	рН	Нг	Гумус	P_2O_5	K_2O
рН	1,000	-0,880	-0,112	-0,022	-0,403
Нг	-0,880	1,000	0,014	0,254	0,469
Гумус	-0,112	0,014	1,000	0,162	0,549
P_2O_5	-0,022	0,254	0,162	1,000	0,643
K_2O	-0,403	0,469	0,549	0,643	1,000

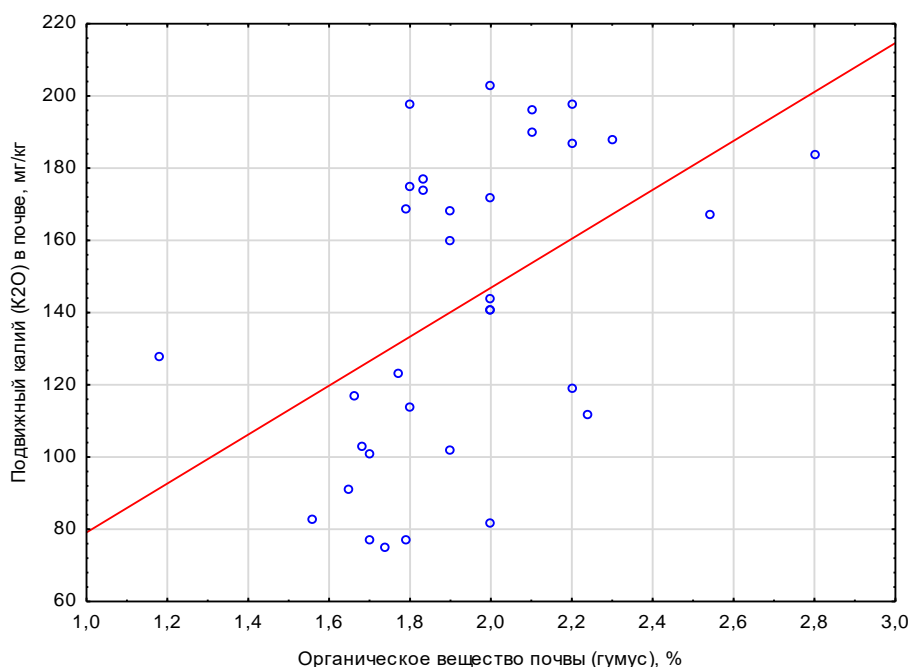


Рисунок 3. Изменения количества органического вещества почвы (%) при изменении значений подвижного калия (K_2O), мг/кг.

В процессе исследования выявлено, что агрохимические показатели почвы в последствии меняются неоднородно. Группа показателей почвенной кислотности, которые

с течением времени изменяются на всех вариантах опыта, обнаруживают общую тенденцию изменения характеристик почвы (рН, Нr). Содержание гумуса остается более стабильным во времени и связано как с историей применения удобрений, так и с влиянием севооборота. Содержание подвижных форм P_2O_5 , K_2O заметно снижается в последствии, тренд изменяется при возобновлении интенсивного внесения удобрения.

Изучение группы непрочно связанных подвижных соединений Cu и Zn в почве

В работе использована усовершенствованная схема, предложенная Т. М. Минкиной и др. для расчета состава подвижных форм меди и цинка (Рисунок 4) [18–19].

Разность вытяжек 1н HNO_3 — ААБ	Вытяжка 1н ААБ 4,8 рН	Разность вытяжек 1% ЭДТА — ААБ 4,8 рН
<u>Специфически сорбированные формы</u>	<u>Обменные формы</u>	<u>Комплексные (с орг. в-вом) формы</u>

Рисунок 4. Подвижные формы меди и цинка. Группа непрочно связанных соединений металлов в почвах и их экстрагенты (с изменениями).

Данные вытяжки с ААБ считались условно данными об обменных формах Cu, Zn. Данные о специфически–сорбированных формах Cu, Zn рассчитаны как разность содержания элемента в вытяжке 1н HNO_3 и вытяжке с ААБ рН 4,8. Данные о подвижных комплексных формах Cu, Zn, связанных с органическим веществом, рассчитывались как разность вытяжки с (1% ЭДТА+ААБ) и вытяжки с ААБ рН 4,8. Приведем результаты с учетом динамики по годам отбора образцов (Таблица 6).

Таблица 6.

АГРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА И ФОРМЫ Cu, Zn (мг/кг)
 В ПРОБАХ ПОЧВЫ 1992–2017 гг.

год	поле	вар-т	су(1)/ б/у(0)	рН	Нr (мг-экв/ 100г)	Гумус (%)	Cu вал.	Cu обм.	Cu спец. сорб.	Cu св. с ОВ	Zn вал.	Zn обм.	Zn спец. сорб.	Zn св. с ОВ
1992	1	1	0	6,1	0,99	1,65	8,6	0,14	2,86	2,16	36,3	1,22	3,38	1,58
1992	1	2	0	6	1,18	2,24	7,4	0,11	3,29	1,89	34,9	1,6	2,5	0,3
1992	1	6	0	6,3	0,97	2,54	7,2	0,14	2,86	1,36	32,4	1,55	3,35	0,05
1992	1	7	0	6,1	1,18	1,79	6,6	0,13	2,67	1,27	25,3	1,47	3,63	0
1992	1	9	0	6	1,2	1,66	7,6	0,12	3,18	1,88	27,5	1,37	4,53	0,83
			НСР 0,05	0,2	0,18	0,64	1,19	0,02	0,42	0,62	7,70	0,25	1,18	1,08
			сред н.	6,1	1,10	1,98	7,48	0,13	2,97	1,71	31,2 8	1,44	3,48	0,55
2004	1	1	0	5,8	1,15	1,74	8,1	0,2	2,7	2,3	34,2	1,15	3,55	0,85
2004	1	2	0	5,6	1,53	1,56	8	0,24	2,96	2,46	36,5	1,17	3,33	0,63
2004	1	5	0	5,6	1,6	1,18	7,3	0,18	2,42	2,02	33,5	1,37	2,63	0
2004	1	6	0	5,9	1,28	1,77	6,4	0,12	2,48	0,88	26,2	1,5	3,2	0,4
2004	1	7	0	5,8	1,43	1,83	6,7	0,19	2,91	2,21	26,6	1,65	3,75	0
2004	1	9	0	5,9	1,26	1,7	7,3	0,18	5,12	2,92	27,9	1,7	3	0,5

год	поле	вар-т	с/у(1)/ б/у(0)	pH	Hr (мг-экв/ 100г)	Гумус (%)	Cu вал.	Cu обм.	Cu спец. сорб.	Cu св. с ОБ	Zn вал.	Zn обм.	Zn спец. сорб.	Zn св. с ОБ
			НСР 0,05	0,2	0,25	0,34	0,96	0,05	1,43	0,97	6,27	0,33	0,56	0,48
			сред н.	5,8	1,38	1,63	7,30	0,19	3,10	2,13	30,8 2	1,42	3,24	0,40
2011	1	1	0	5,9	1,2	1,79	7,9	0,23	2,37	1,97	35,9	1,15	3,35	0,25
2011	1	2	0	н. д.	н. д.	1,95	7,8	н. д.	н. д.	н. д.	33,8	н. д.	н. д.	н. д.
2011	1	5	0	н. д.	н. д.	1,79	6,2	н. д.	н. д.	н. д.	26,1	н. д.	н. д.	н. д.
2011	1	7	0	5,6	1,63	1,83	6,6	0,19	2,31	2,31	26,8	1,49	2,21	1,11
2011	1	9	0	5,7	1,37	1,68	8,8	0,14	2,06	2,16	31,9	1,21	3,19	0,99
			НСР 0,05	0,2	0,35	0,16	1,71	0,07	0,27	0,28	7,01	0,30	1,00	0,76
			сред н.	5,7	1,40	1,81	7,46	0,19	2,25	2,15	30,9 0	1,28	2,92	0,78
2016	1	1	0	5,6	1,46	2,2	5,6	0,1	1,8	6,8	23	0,9	3,7	3,3
2016	1	5	0	5,5	1,67	1,8	6,8	0,09	2,01	19,91	23	1,4	3,7	9,4
2016	1	7	0	5,6	1,7	2,1	7,9	0,19	2,31	9,71	25,2	2,2	4,1	5,4
2016	1	9	0	5,6	1,5	2	8,1	0,07	3,03	8,83	30	2	0,5	4,4
2016	1	1	1	5,5	1,6	2	5,1	0,07	1,83	6,53	21	0,8	4,5	3,5
2016	1	5	1	5,4	1,82	2	7,8	0,14	2,26	19,56	22,4	1,2	3,4	6,9
2016	1	7	1	5,5	1,7	1,8	8	0,19	2,61	9,11	23	1,1	3,3	4,2
2016	1	9	1	5,5	1,63	1,9	10,4	0,05	1,55	15,05	24,2	1,7	2,7	5,7
			НСР 0,05	0,1	0,13	0,16	1,91	0,06	0,56	6,31	3,14	0,59	1,42	2,34
			сред н.	5,5	1,64	1,98	7,46	0,11	2,18	11,94	23,9 8	1,41	3,24	5,35
2017	2	1	0	5,6	1,34	1,7	6,5	0,07	2,93	15,93	23,6	1,2	4	7,2
2017	2	2	0	5,6	1,31	1,8	6,7	0,07	3,43	9,13	24,2	1,7	4,8	3,5
2017	2	5	0	5,6	1,31	2	9,9	0,15	3,75	17,55	28,8	1,5	6	7,9
2017	2	6	0	5,6	1,56	1,9	10,6	0,17	3,63	15,23	28,2	2,8	5,2	5,8
2017	2	7	0	5,7	1,26	2,2	10,4	0,19	3,91	13,61	29,6	1,8	6,4	5,9
2017	2	9	0	5,7	1,26	2	9	0,06	3,34	14,64	25,4	1,7	5	6,5
2017	2	1	1	5,6	1,34	2	8,6	0,08	3,82	10,82	30,2	1	6,4	5,1
2017	2	2	1	5,6	1,37	1,9	8,4	0,08	2,62	18,02	28,5	1,3	6,1	7,7
2017	2	5	1	5,7	1,31	2,3	9,5	0,12	2,18	16,78	28,8	1,7	3,8	6
2017	2	6	1	5,7	1,26	2,8	7,6	0,18	3,62	10,72	21,8	1,6	5,8	4,4
2017	2	7	1	5,6	1,43	2,2	8,7	0,18	2,52	11,72	24,8	1,4	4	5,2
2017	2	9	1	5,6	1,37	2,1	9	0,05	2,05	18,25	23,2	1,8	3,8	7,1
			НСР 0,05	0,0 4	0,08	0,25	1,17	0,05	0,59	2,79	2,57	0,40	0,91	1,19
			сред н.	5,6	1,34	2,08	8,74	0,12	3,15	14,37	26,4 3	1,63	5,11	6,03
среднее выборки				5,8	1,37	1,89	7,69	0,15	2,73	6,46	28,6 8	1,44	3,60	2,62
НСР _{0,05}				0,1	0,10	0,14	0,63	0,03	0,35	3,14	2,15	0,18	0,61	1,39

Связь содержания в почве непрочно связанных подвижных соединений Cu, Zn с агрохимическими свойствами почвы

Распространенность и особенности накопления форм меди и цинка в почве зависят от ее агрохимических показателей. Наиболее выражена зависимость между подвижными формами меди и цинка. Прямая зависимость существует между содержанием органического вещества в почве и связанной с органическим веществом медью, всеми формами подвижного цинка. Также результаты анализа свидетельствуют и наличии прямой взаимосвязи между комплексными и специфически сорбированными формами подвижных меди и цинка в почве. Наиболее выраженная обратная зависимость существует между показателями кислотности и подвижными формами меди и цинка (Таблица 7).

Таблица 7.

АГРОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВ ПОЧВЫ И ФОРМЫ Cu, Zn
 В ПРОБАХ ПОЧВЫ 1992–2017 гг.

Критерий	<i>Spearman Rank Order Correlations. Отмеченные корреляции значимы при $p < 0,05$</i>												
	pH	Hr	гумус	P ₂ O ₅	K ₂ O	Cu вал.	Cu обм.	Cu сп. сорб.	Cu св. с ОБ	Zn вал.	Zn обм.	Zn сп. сорб.	Zn св. с ОБ
pH	1,00	-0,88	-0,11	-0,02	-0,40	-0,09	0,22	0,37	-0,68	0,53	0,15	-0,10	-0,61
Hr	-0,88	1,00	0,01	0,25	0,47	-0,02	-0,01	-0,48	0,45	-0,46	-0,05	-0,12	0,36
гумус	-0,11	0,01	1,00	0,16	0,55	0,20	-0,20	-0,01	0,38	-0,28	0,35	0,34	0,36
P ₂ O ₅	-0,02	0,25	0,16	1,00	0,64	-0,06	0,18	-0,24	-0,12	-0,25	0,24	-0,25	-0,15
K ₂ O	-0,40	0,47	0,55	0,64	1,00	0,09	0,00	-0,31	0,40	-0,50	0,24	0,12	0,35
Cu вал.	-0,09	-0,02	0,20	-0,06	0,09	1,00	0,03	0,19	0,46	0,32	0,33	0,26	0,48
Cu обм.	0,22	-0,01	-0,20	0,14	0,00	0,03	1,00	0,16	-0,32	0,36	-0,12	-0,15	-0,40
Cu сп. сорб.	0,37	-0,48	-0,01	-0,24	-0,31	0,19	0,16	1,00	-0,06	0,34	0,28	0,35	-0,06
Cu св. с ОБ	-0,68	0,45	0,38	-0,12	0,39	0,46	-0,32	-0,06	1,00	-0,44	0,21	0,50	0,95
Zn вал.	0,53	-0,46	-0,28	-0,25	-0,50	0,32	0,36	0,34	-0,44	1,00	-0,02	-0,26	-0,41
Zn обм.	0,15	-0,05	0,35	0,24	0,24	0,33	-0,12	0,28	0,21	-0,02	1,00	0,07	0,18
Zn сп. сорб.	-0,10	-0,12	0,34	-0,25	0,12	0,26	-0,15	0,35	0,50	-0,26	0,07	1,00	0,53
Zn св. с ОБ	-0,61	0,36	0,36	-0,15	0,35	0,48	-0,40	-0,06	0,95	-0,41	0,18	0,53	1,00

Варьирование во времени и по вариантам опыта содержания Cu происходит в валовой форме — в пределах низких значений — от 10,6 до 5,1 мг/кг, в обменной форме — в пределах от средних к низким значениям — от 0,24 до 0,05 мг/кг; Zn — в валовой форме — в пределах низких значений — от 36,5 до 21 мг/кг; в обменной форме — в пределах значений от средних к низким — от 2,8 до 0,8 мг/кг [23–24].

Как видно (Таблица 8, Рисунок 5), специфически сорбированные формы Cu, Zn имеют обратную зависимость от значений гидrolитической кислотности (Hr).

Содержание форм меди и цинка, связанных с органическим веществом почвы, имеет обратную связь со значениями pH. Прямая зависимость наблюдается между комплексными формами Cu, Zn и содержанием органического вещества почвы (Рисунок 6).

Прямая зависимость и высокий коэффициент корреляции объединяет подвижные формы меди и цинка, связанные с органическим веществом ($r=0,95$), что говорит о том, что данные ТМ попадают в почву, накапливаются в ней и становятся доступными растениям совместно. Также прямая взаимосвязь объединяет для Zn специфически сорбированную форму и комплексную форму Zn, связанную с органическим веществом ($r = 0,53$).

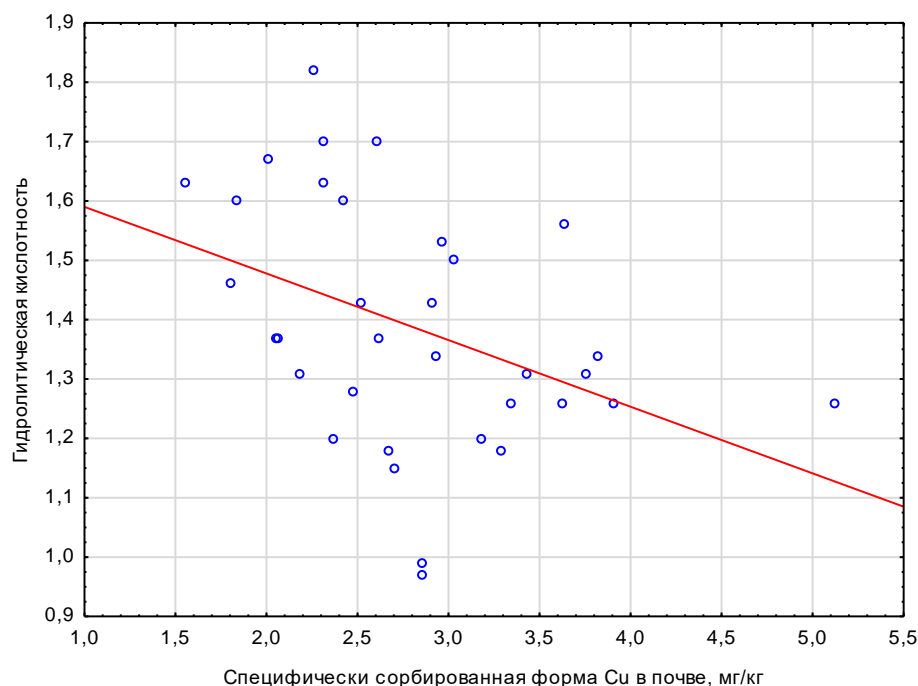


Рисунок 5. Зависимость между специфически сорбированными формами Си в почве (мг/кг) и гидролитической кислотностью почвы (мг-экв/100 г).

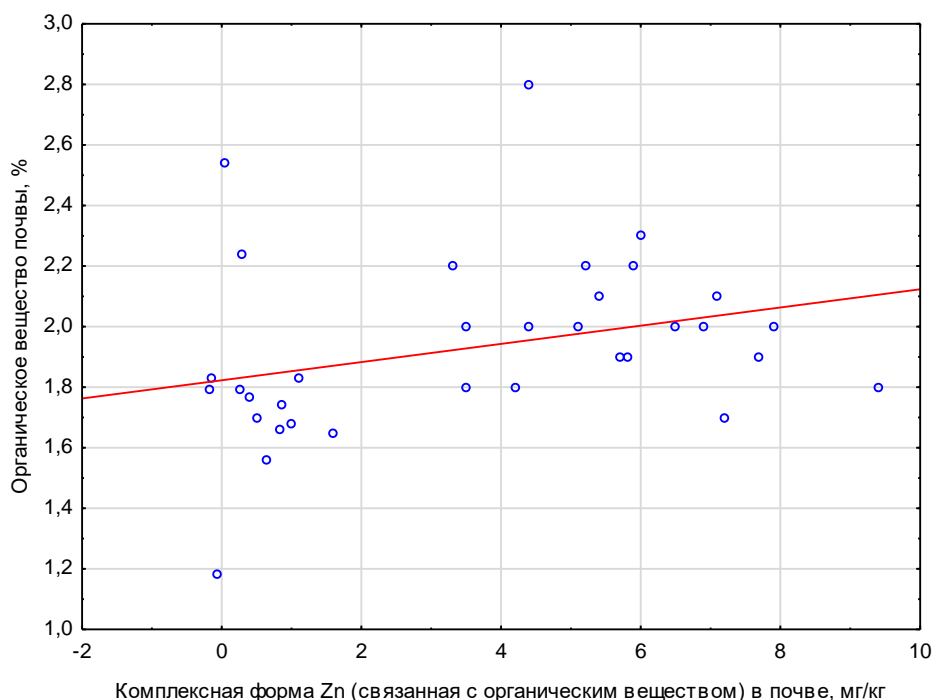


Рисунок 6. Взаимосвязь комплексных форма цинка (мг/кг) и содержания органического вещества почвы (%).

Содержание непрочно связанных подвижных форм Си, Zn в почве в зависимости от дозы последействия

Рассмотрим динамику форм меди и цинка в зависимости от последействия на фоне внесения высоких доз органоминеральной системы применения удобрений в опыте СШ 5. Так как процесс накопления и трансформации данных элементов в почве происходит длительно и относится к медленным, наличием/отсутствием актуального фона внесения удобрения в 2016–2017 гг. мы можем пренебречь.

Если специфически сорбированная форма подвижной меди имеет наиболее высокие значения на вариантах 2 и 6, то связанная с органическим веществом почвы подвижная форма меди — на варианте 5. Та же закономерность прослеживается и для подвижных форм цинка: наиболее высокие средние значения характерны для специфически сорбированной формы подвижного цинка вариантов 6 и 2, для связанного с органическим веществом почвы подвижного цинка — варианта 5, как и в случае с медью.

Таким образом, можно говорить о преимущественном накоплении в результате последствия доз органоминеральной системы удобрения разных форм подвижных Cu, Zn. В случае с вариантами 6, 2 происходит накопление подвижных форм Cu, Zn, мало доступных растениям и связанных оксидами и гидроксидами металлов, накапливаемых при повышении кислотности почвы), а в варианте 5 — накопление доступных для растений форм подвижных Cu, Zn, связанных с органическим веществом и увеличивающихся при снижении кислотности почвы. Чтобы выявить статистически значимые закономерности последствия, установим меры близости средних значений формам меди и цинка повариантно, без учета года отбора пробы.

Корреляционный анализ показал, что между данными всех вариантов существует высокий коэффициент корреляции (выше 0,95 по Спирмену, а для пар — варианты 1–7, 5–9 он равен 1,00). Данный факт свидетельствует, что вне зависимости от последствия на каждом из вариантов действуют одни и те же универсальные механизмы накопления и трансформации форм меди и цинка.

Динамика изменения содержания в почве непрочно связанных подвижных соединений Cu, Zn в зависимости от форм и дозы последствия

Рассмотрим динамику изменения содержания подвижных форм меди и цинка в почве по годам на примере 3-х наиболее контрастных по вносимым в опыте СШ 5 дозам удобрений (варианты 1, 7, 9).

Неподвижные формы Cu, Zn рассчитаны как разность между показателями валовой формы Cu, Zn и суммарными данными по Cu, Zn обменным (аналогично вытяжке Cu, Zn с ААБ, при рН 4, 8), комплексным (аналогично разнице вытяжки (1% ЭДТА+ ААБ) и вытяжки с ААБ) и специфически связанными Cu, Zn (разница между вытяжкой Cu, Zn 1н HNO₃ с вытяжкой ААБ).

Приведем относительные величины, демонстрирующие изменения соотношения разных форм Zn в почве от 1992 к 2016 г. (Таблица 8).

Таблица 8.

ТРАНСФОРМАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА (ПС*, НС**) ПРИ ПОСЛЕДСТВИИ ДЛИТЕЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ УДОБРЕНИЙ НА ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ

Доза удобрения	<i>Общее содержание</i>		<i>НС</i>	
	<i>НС/ПС</i>		<i>Обменные / комплексные / спец. сорбированные</i>	
	1992	2016	1992	2016
Контроль	<u>36</u> 17/83	<u>23</u> 34/66	<u>6</u> 20/26/55	<u>8</u> 11/42/47
100 т/га навоза + ЗНПК	<u>25</u> 19/81	<u>23</u> 51/49	<u>5</u> 30/0/70	<u>12</u> 19/46/35
100 т/га навоза	<u>28</u> 24/76	<u>24</u> 29/71	<u>7</u> 20/12/67	<u>7</u> 29/64/7

*ПС — прочно сорбированные

**НС — непрочно сорбированные

Таблица 9.

ДИНАМИКА ОБМЕННОЙ, СПЕЦИФИЧЕСКИ СОРБИРОВАННОЙ
 И КОМПЛЕКСНОЙ ФОРМ МЕДИ ВАРИАНТОВ 1, 7, 9 НА ПОСЛЕДЕЙСТВИИ
 УДОБРЕНИЙ

<i>Обменная форма меди (вытяжка с ААБ), мг/кг</i>			
<i>год</i>	<i>вариант 1</i>	<i>вариант 7</i>	<i>вариант 9</i>
1992	0,14	0,13	0,12
2004	0,20	0,19	0,18
2011	0,23	0,19	0,14
2016	0,10	0,19	0,07
2017	0,07	0,19	0,06
<i>Специфически сорбированная форма меди, мг/кг</i>			
<i>год</i>	<i>вариант 1</i>	<i>вариант 7</i>	<i>вариант 9</i>
1992	2,86	2,67	3,18
2004	2,70	2,91	5,12
2011	2,37	2,31	2,06
2016	1,80	2,31	3,03
2017	2,93	3,91	3,34
<i>Комплексная форма меди (связанная с ОБ), мг/кг</i>			
<i>год</i>	<i>вариант 1</i>	<i>вариант 7</i>	<i>Вариант 9</i>
1992	2,16	1,27	1,88
2004	2,30	2,21	2,92
2011	1,97	2,31	2,16
2016	6,80	9,71	8,83
2017	15,93	13,61	14,64

При сравнении показателей подвижности форм Cu (Таблица 10) и Zn на вариантах 1, 7, 9 (Таблица 8) при изучении последствий в 1992, 2004, 2011, 2016 гг. (поле 1), 2017 г. (поле 2) (Таблицы 12–13) и с интенсивной системой внесения удобрений в опыте СШ 5М (N₉₀ P₉₀ K₉₀) на поле 1 и 2 в 2016 и 2017 гг. (Таблица 11) показано, что внесение минеральных удобрений на вариантах с изучением последствия не изменяет соотношений внутри группы непрочно связанных подвижных форм Cu и Zn.

Таблица 10.

ТРАНСФОРМАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ ПРИ ПОСЛЕДЕЙСТВИИ ДЛИТЕЛЬНОГО
 ПРИМЕНЕНИЯ УДОБРЕНИЙ В ДЕРНОВО–ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ

<i>Доза удобрения</i>	<i>Общее содержание</i>		<i>НС</i>	
	<i>НС/ПС</i>		<i>Обменные / комплексные / спец. сорбированные</i>	
	<i>1992</i>	<i>2016</i>	<i>1992</i>	<i>2016</i>
Контроль	<u>9</u> 60/40	<u>6</u> 100/0	<u>5</u> 3/42/55	<u>9</u> 1/78/21
100 т/га навоза + ЗНПК	<u>7</u> 62/38	<u>8</u> 100/0	<u>4</u> 3/31/66	<u>12</u> 2/80/19
100 т/га навоза	<u>8</u> 68/32	<u>8</u> 100/0	<u>5</u> 2/36/61	<u>12</u> 1/74/25

Таблица 11.

ТРАНСФОРМАЦИЯ СОЕДИНЕНИЙ ЦИНКА
 ПРИ ПОСЛЕДЕЙСТВИИ ДЛИТЕЛЬНОГО ПРИМЕНЕНИЯ УДОБРЕНИЙ
 В ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЕ ПРИ ВНЕСЕНИИ УДОБРЕНИЙ N₉₀P₉₀K₉₀

Доза удобрения	<i>Общее содержание</i> НС/ПС		<i>НС</i> Обменные / комплексные / спец. сорбированные	
	2016 (n.1)	2017(n. 1)	2016 (n.1)	2017(n. 1)
Контроль	<u>21</u> 42/58	<u>30</u> 41/59	<u>9</u> 9/40/51	<u>13</u> 8/41/51
100 т/га навоза + 3NPK	<u>23</u> 37/63	<u>25</u> 43/57	<u>9</u> 13/49/38	<u>11</u> 13/49/38
100 т/га навоза	<u>24</u> 42/58	<u>23</u> 55/45	<u>10</u> 17/56/27	<u>13</u> 14/56/30

Аналогичны показатели относительных величины для Zn на вариантах последействия с интенсивной системой удобрений, а также все относительные данные по Zn, Cu на 3-х вариантах в динамике при изучении последействия и в СШ 5 М.

На фоне падения относительного количества форм Zn обменной и специфически сорбированной, виден рост доли комплексной формы Zn (связанной с органическим веществом). С течением времени происходит перераспределение в целом прочно связанных с почвой и непрочно связанных форм Zn в сторону последних. В варианте опыта с изучением последействия высоких доз органо-минеральной системы удобрения происходят наиболее явные перераспределения прочно связанной и непрочно связанных форм Zn, наиболее пологим является график изменения соотношений данных форм с изучением последействия высокой дозы органического удобрения.

Наблюдения над динамикой изменения соотношения непрочно связанных соединений и прочно связанных с почвой форм Zn, а также над относительными цифрами обменной, комплексной и специфически сорбированной формы Zn в составе непрочно связанных подвижных соединений Zn в вариантах 2, 5, 6 обнаруживают ту же тенденцию, что и в вариантах 1, 7, 9, а именно: в составе валовой формы Zn количество непрочно связанных с почвой форм Zn растет, при этом в группе непрочно связанных соединений Zn этот рост происходит за счет увеличения доли комплексной формы Zn, на фоне высокого относительного содержания специфически сорбированной формы Zn и при снижении доли обменной формы Zn. При этом при изучении последействия в 1992–2011 гг. непрочно связанные соединения Zn представлены, прежде всего, специфически сорбированной, а также обменной формой, то после возобновления опыта к 2016–2017 гг. происходит существенное уменьшение относительного количества данных форм на фоне увеличения доли комплексной формы Zn, связанной с органическим веществом. Это указывает на тот факт, что процессы трансформации форм ТМ в почве после окончания внесения удобрений (в том числе в связи с изменением кислотности почвы) идут медленно, в сторону увеличения доступности подвижных форм для растений.

На примере динамики изменения относительных величин прочно связанных и непрочно связанных соединений Cu при изучении последействия в 1992–2011 гг. и на фоне возобновленного опыта СШ 5М описанная тенденция проявляется еще более отчетливо.

Наблюдения над динамикой соотношения прочно связанных и непрочно связанных с почвой форм Zn, Cu в опыта при изучении последействия показывают, что с течением времени за 25 лет растет содержание непрочно связанных форм и уменьшается количество

прочно связанных, при этом наиболее значительно возрастает относительное содержание комплексной формы Cu, Zn и снижается — специфически сорбированной и обменной форм Zn, Cu. Следует также отметить, что данный процесс идет неравномерно, сначала исследуемые элементы переходят в специфически сорбированную форму, процесс связан с изменением кислотности, и усиливается с возобновлением опыта СШ 5М — после 15 лет в почве начинают преобладать доступные для растений комплексные (связанные с органическим веществом почвы) формы Cu, Zn.

Качество растительной продукции и факторы, влияющие на него

Проанализированы данные по 49 растительным пробам на анализ качества продукции (методом инфракрасной спектроскопии), 36 проб на содержание меди и цинка (методом пламенной фотометрии). Сопряженных результатов анализа агрохимических свойств почвы (в том числе содержания цинка и меди в разных формах) и пшеницы озимой (качество продукции и содержание меди и цинка) 2016–2017 гг. получено 20; данных по качеству продукции и содержанию меди и цинка в пробах в многолетних травах 2013 и 2016 гг. — 11.

Агрохимические свойства почвы влияют на урожайность. Результаты иллюстрируются на примере влияния показателей подвижных фосфора и калия в почве на урожайность пшеницы озимой (2016–2017 гг.) — Рисунок 7.

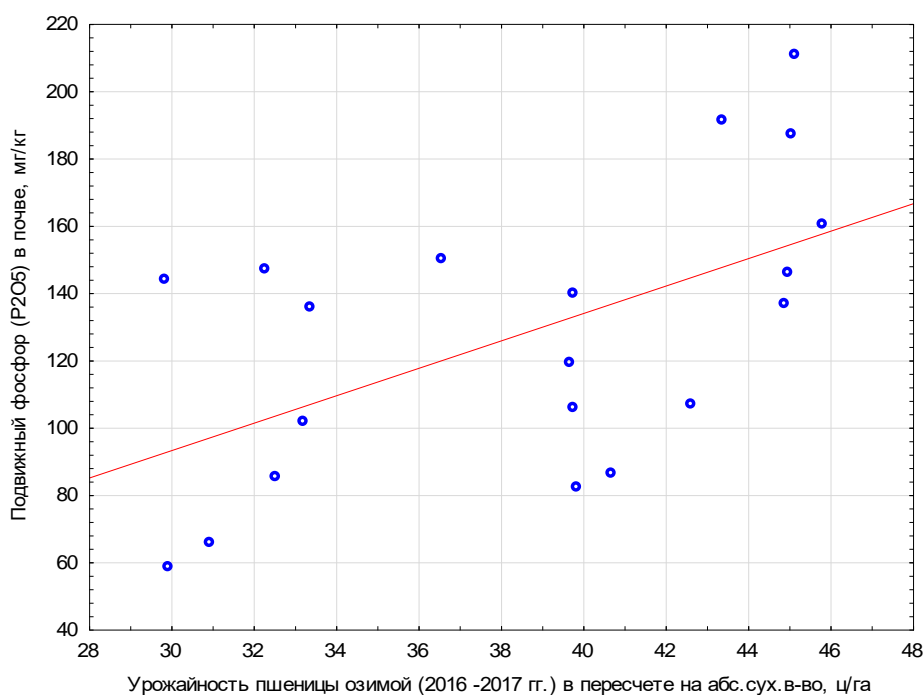


Рисунок 7. Зависимость урожайности культуры (зерно пшеницы 2016–2017 гг., ц/га) в пересчете на сухое вещество от количества подвижного фосфора (P₂O₅) в почве (мг/кг).

Качество продукции также связано с агрохимическими показателями почвы. Однако прямая зависимость существует для качества продукции только с показателями гумуса: качество продукции (содержание белка, клетчатки, дисахариды, зольность) растут при увеличении количества органического вещества в пахотном слое почвы. При повышении гидролитической кислотности качество продукции падает (Рисунки 8–9).

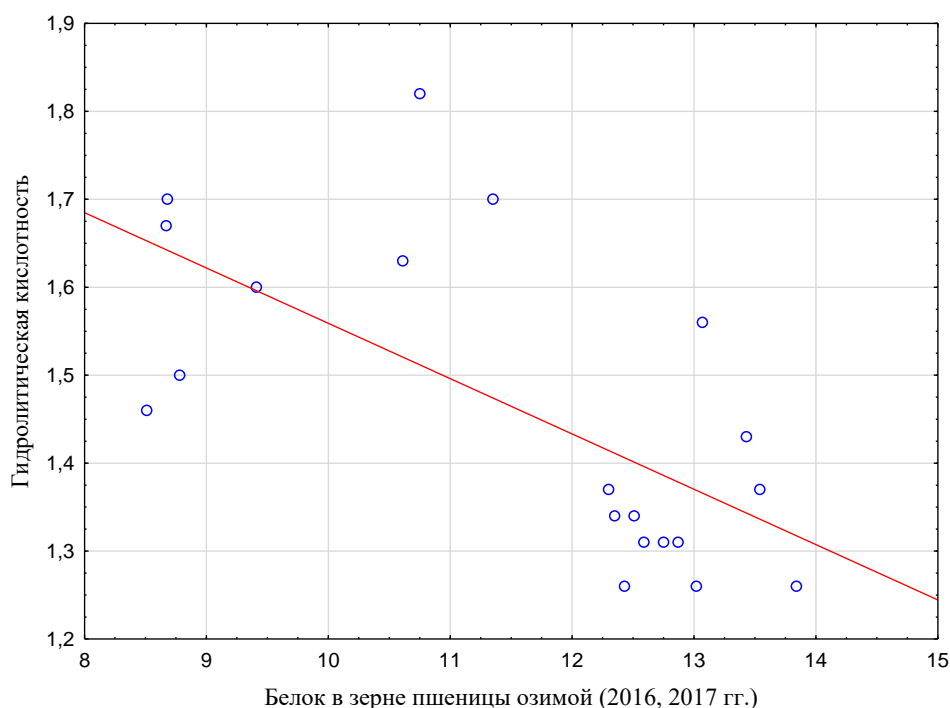


Рисунок 8. Зависимость белка (%) в зерне пшенице озимой от Нг почвы (мг-экв/100 г).

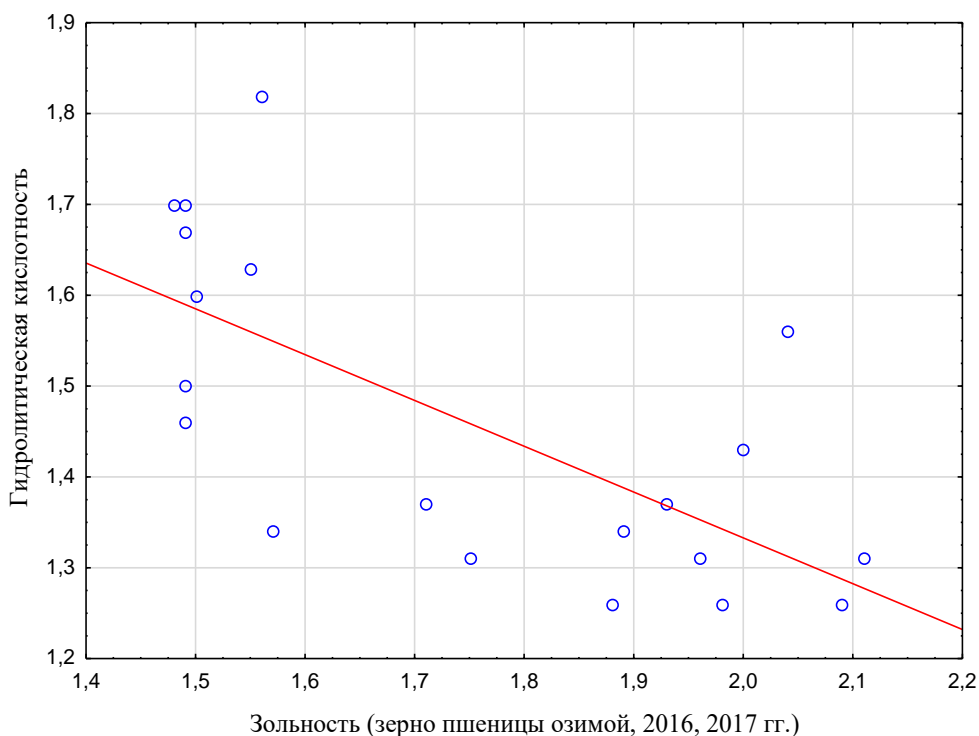


Рисунок 9. Связь зольности (%) в зерне пшенице озимой с Нг почвы (мг-экв/100 г).

Сделанные наблюдения подтверждаются данными корреляционного анализа (непараметрическая статистика, критерий Спирмена). Приведем корреляционную матрицу, отражающую меру взаимовлияний (близости) показателей урожайности, качества продукции, агрохимических свойств почвы и форм Cu, Zn в почве и растениях. Прямая зависимость связывает качество продукции (содержание дисахаридов, белка, золы, клетчатки) с показателями pH: при росте pH качество продукции также повышается. Содержание белка, золы, дисахаридов в продукции коррелируют с ростом значений Zn в растительном сырье. При росте содержания Zn в растениях в нем наблюдается также и повышение содержания

белка, протеина, зольности, дисахаридов. Такой же зависимости между содержанием Cu в растениях и качеством продукции не наблюдается. Качество продукции связано прямой корреляцией, прежде всего, с ростом содержания в почве Cu , Zn специфически сорбированных форм, однако при одновременном росте Hr растения не могут усваивать данные подвижные формы, связывающиеся с оксидами и гидроксидами металлов. Также по пробам пшеницы озимой с высокой долей статистической вероятности видно, что при росте в продукции протеина и зольности в ней одновременно снижается содержание крахмала.

Пшеницу второго класса по содержанию белка получали на вариантах с последствием высоких доз органоминеральной системы удобрений, в первую очередь 7 (100 т/га навоза + 3 НРК) без актуального фона, а также 9 (100 т/га навоза) при внесении минеральных удобрений ($N_{90}P_{90}K_{90}$). Содержание белка соответствовало третьему классу пшеницы на вариантах 6, 9, 5, 2 поля 2, с отсутствием актуального фона удобрений. Таким образом, можно говорить, что по совокупности причин: предшественники, условия сельхозгода, последствие доз органических (варианты 2, 9) и органоминеральной (варианты 5, 6) системы удобрений поле 2 на данных вариантах дает продукцию более высокого качества по протеину в 2017 году, отражая лучшие погодные условия 2017 года. На содержание белка сказались лучшие условия окультуренности поля 2, возможно влияние предшественников (многолетние травы), влияние последствия высоких доз органоминеральной и органической системы удобрения и только опосредованное влияние актуального фона минеральных удобрений в плане влияния на качество сырья.

На вариантах с интенсивной системой удобрений получена пшеница четвертого класса по содержанию белка (поле 2, варианты 1, 2, 6, с актуальным фоном $N_{90}P_{90}K_{90}$; а также варианты первого поля 7, 5, с последствием высоких доз органоминеральной и органической системы удобрений или контрольной 1 с актуальным фоном $N_{90}P_{90}K_{90}$ во всех трех случаях) и пятого класса относятся — поле 1, контроль (вариант 1) и с актуальным минеральным фоном $N_{90}P_{90}K_{90}$, образцы с вариантов без внесения удобрений 9, 7, 5, 1.

Данные об урожайности и качестве сырья за 2013 и 2016 г. по образцам многолетних трав и результаты анализа указывают, что наиболее высокие показатели урожайности и качества продукции для многолетних трав реализуются при наличии двух факторов — на вариантах с последствием высоких доз ор­гано–минеральной системы удобрения и при актуальном фоне удобрений. Однако полученные различия в данных не выходят, как правило, за пределы НСР и не являются статистически значимыми, прослеживаясь только в виде тенденции.

*Cu, Zn в почве и растениях, вынос Cu, Zn растениями
и влияние микроэлементов на качество сырья и урожай*

Результаты показывают, что содержание Zn изменялось от 58,70 мг/кг до 8,91 мг/кг в пшенице озимой, и от 17,53 мг/кг до 5,71 мг/кг в многолетних травах, Cu — от 7,76 мг/кг до 6,03 мг/кг в пшенице озимой и от 3,52 мг/кг до 3,4 мг/кг в многолетних травах. Следовательно, в среднем, накопление и Zn , и Cu в зерне пшеницы озимой в данных образцах существенно выше, чем в многолетних травах.

Наиболее высокие значения по Zn присущи образцам на вариантах в зоне последствия минимальных доз удобрений или вариантах контроля, то есть появление Zn может регулироваться иными причинами, чем последствие высоких доз удобрений.

Наиболее высокие значения по накоплению Zn в пшенице озимой имеет второе поле, остальные высокие значения встречаются на вариантах 2, 9, 6 без актуального фона и на вариантах 1, 5 с актуальным фоном внесения удобрений.

Наиболее высокие значения Cu в растительной продукции появляются, как правило, совокупно с высокими значениями также и накопления Zn и характеризуют, прежде всего, второе поле или делянки с последствием высоких доз органоминеральной системы применения удобрений (варианты 9, 7, 5 поля 1).

Наименьшее накопление Cu происходит при наличии актуального минерального фона удобрений на вариантах с последствием органических удобрений. Для многолетних трав наиболее высокий уровень накопления Cu присущ второму полю и также продукции делянок с последствием высоких доз органоминеральной системы удобрения, наиболее низкий показатель накопления Cu дают делянки первого поля с последствием (без актуального фона) также высоких доз органоминеральной системы удобрений. При этом различия в накоплении меди как пшеницей озимой, так и многолетними травами, в отличие от накопления Zn , невелики.

Ранее уже было указано, что более высокие количества подвижных микроэлементов в почве поля 2, а также их переход в сырье определяет, видимо, более высокое качество и класс получаемой на данном поле пшеницы озимой (даже без наличия актуального фона удобрений и без высоких значений органического вещества почвы) (Рисунок 10).

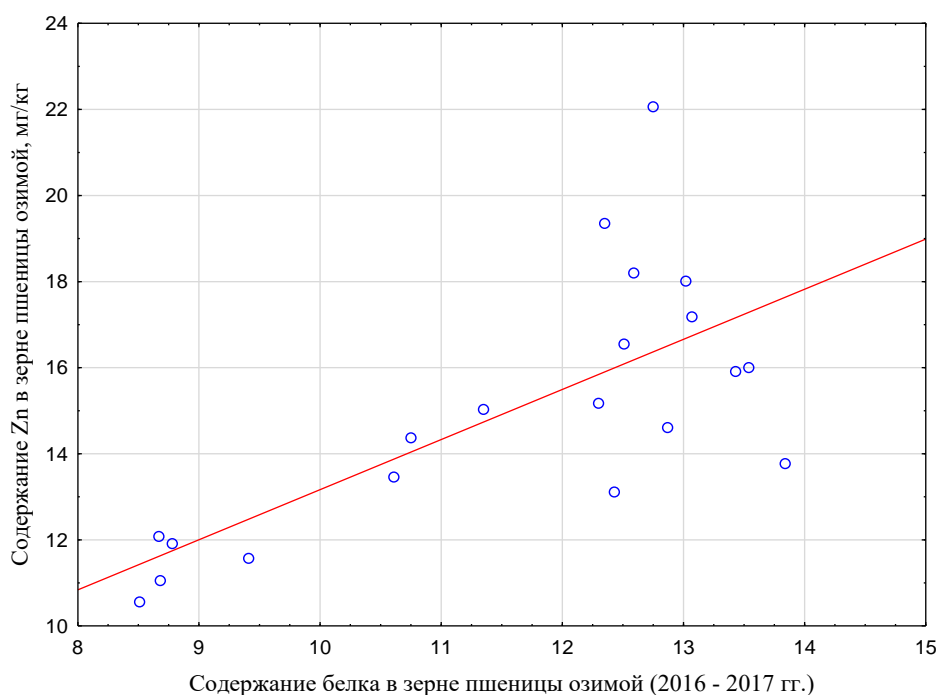


Рисунок 10. Содержание белка (%) и Zn (мг/кг) в зерне пшеницы озимой (2016–2017 гг.).

Повышение содержания Zn в зерне коррелирует с ростом содержания дисахаридов в зерне пшеницы озимой (Рисунок 11).

Корреляция содержания и выноса Cu , Zn в растительном сырье в многолетних травах, зерне пшеницы проб 2016, 2017 гг. отражена в Таблице 15.

Прямая зависимость объединяет урожайность пшеницы и вынос Cu , Zn в продукции (Рисунок 12). При этом с повышением урожайности растет не только вынос каждого из микроэлементов, но и показатели их выноса связаны между собой. При этом вынос Cu в зерне возрастал линейно с ростом урожайности, увеличиваясь практически вдвое, а вынос Zn вначале обнаружил линейный рост, а затем, при достижении средних значений показателя для зерна, стабилизировался на уровне 60–70 г/га при урожайности выше 4,5 т/га. Во всех вариантах содержание Zn и Cu остается меньше ПДК, что позволяет сделать вывод: при

росте выноса Cu и Zn с ростом урожайности (в несколько раз) нет угрозы накопления данных элементов выше допустимых концентраций. В многолетних травах, если исключить аномально высокое значение по Zn, зависимость между урожайностью и выносом не прослеживается [15].

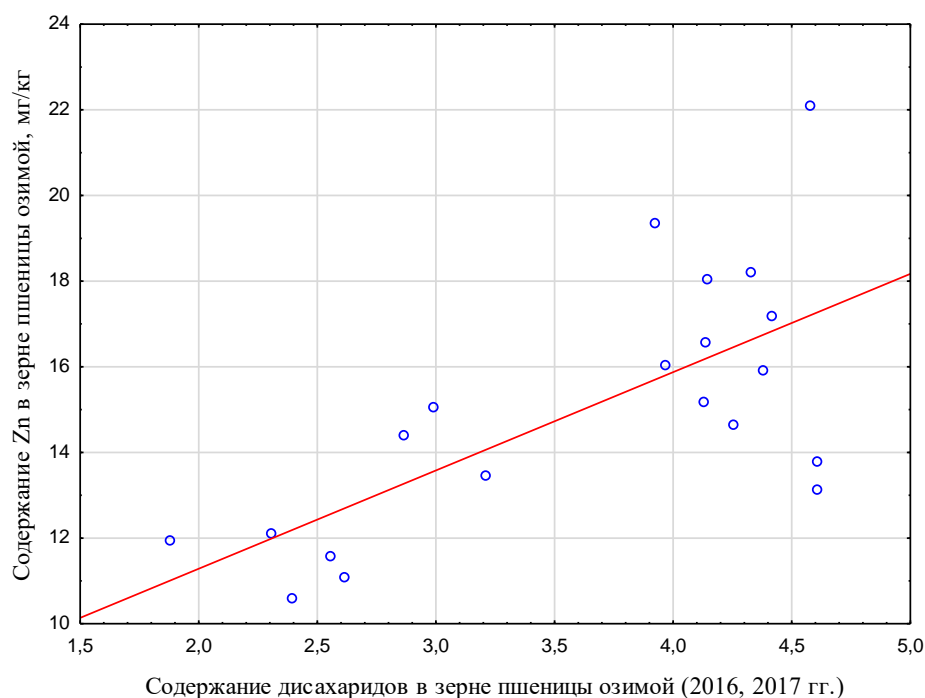


Рисунок 11. Содержание Zn (мг/кг) и дисахариды (%) в зерне пшеницы озимой (2016–2017 гг.).

Таблица 15.
 ВЗАИМОСВЯЗЬ УРОЖАЙНОСТИ, СОДЕРЖАНИЯ Cu, Zn В СЫРЬЕ И ВЫНОСА Zn, Cu С СЫРЬЕМ. КОЭФФИЦИЕНТ КОРРЕЛЯЦИИ СПИРМЕНА

Показатель	<i>Spearman Rank Order Correlations. Отмеченные корреляции значимы при $p < 0,05$</i>				
	Урожайность (абс. с/в.)	Cu раст.	Cu вынос	Zn раст.	Zn вынос
Урож. (абс. с/в)	1,000	-0,539	0,979	0,116	0,604
Cu раст.	-0,539	1,000	-0,440	0,015	-0,217
Cu вынос	0,979	-0,440	1,000	0,122	0,606
Zn раст.	0,116	0,014	0,122	1,000	0,780
Zn вынос	0,604	-0,217	0,606	0,780	1,000

На Рисунке 13 сведены данные выноса Cu зерном и подвижные формы Cu: вынос коррелирует с увеличением в почве комплексных форм Cu.

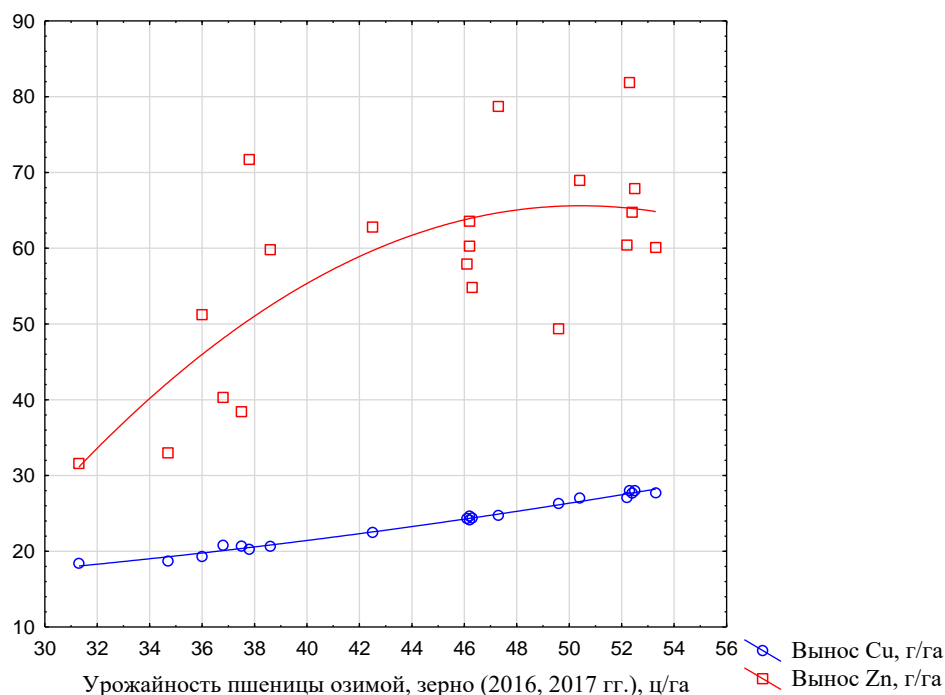


Рисунок 12. Вынос Cu и Zn при росте урожайности пшеницы озимой (2016–2017 гг.).

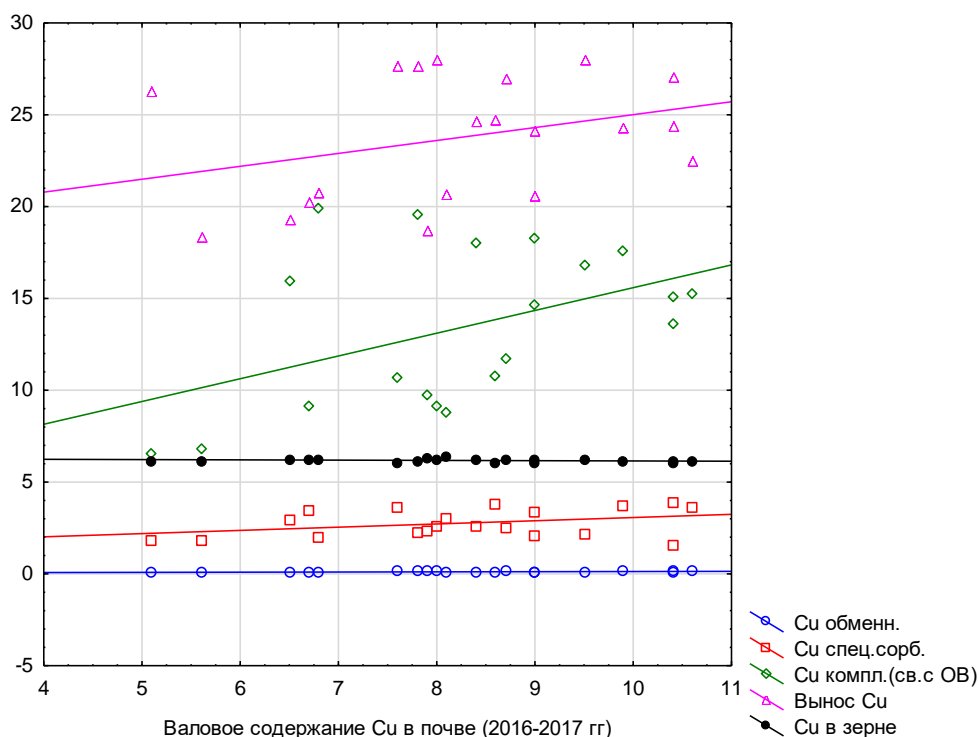


Рисунок 13. Взаимосвязь форм Cu в почве, растениях (мг/кг) и вынос меди пшеницей (г/га).

Заключение

В длительном полевом опыте на дерново–среднеподзолистой тяжелосуглинистой почве в 1992–2017 гг. прослежено последствие внесенных в течение 28 лет возрастающих доз органических и органоминеральных удобрений. Установлено увеличение кислотности почвы, со снижением рН_{KCl} с 6,1–6,3 до 5,6–5,7 и ростом в полтора раза гидролитической кислотности. Подвижность фосфора снижается в последствии на две градации, а калия —

на одну градацию обеспеченности, рост данных показателей отмечен при возобновлении применения удобрений с 2011 г. Содержание гумуса более стабильно, отражая как достигнутый во времени проведения опыта уровень окультуренности, так и влияние культур севооборота в последствии удобрений. Корреляционный анализ выявил тесную взаимосвязь между содержанием подвижных форм фосфора и калия, что связано с их сопряженным изменением при росте окультуренности почвы.

Применение удобрений обусловило 10–20% увеличение содержания валовых форм меди, наибольшее для вариантов с максимальными дозами органических удобрений, при сравнительном постоянстве содержания валовых форм цинка. На момент прекращения внесения удобрений (1992 г.) в составе соединений цинка в почве доминируют прочносвязанные формы, содержание непрочно связанных форм не превышает 15–20%, среди них абсолютно преобладают специфически сорбированные соединения. Подвижность соединений цинка в последствии применения удобрений возрастает, процесс значительно ускорился в последние годы. Такая тенденция наблюдается для всех вариантов опыта, на долю непрочно связанных форм в настоящее время приходится до половины соединений цинка, главным образом за счет 6–7-кратного увеличения содержания комплексов цинка, связанных с органическим веществом. Аналогичные процессы более отчетливо выражены для соединений меди. При начальном небольшом содержании прочно сорбированных форм (40% в 1992 г.), к 2016–17 гг. они практически отсутствуют, а увеличение абсолютного содержания комплексов меди, связанных с органическим веществом приводит к их превышению над специфически сорбированными формами в 3–5 раз, начиная с 2016 г.

Более контрастно данные процессы наблюдаются при анализе динамики относительных форм непрочно связанных соединений. При сравнительном постоянстве относительной доли обменной формы цинка, изменение которой не превышает 10% за 25 лет последствия доля специфически сорбированных соединений снижается при сопряженном росте комплексных форм с органическим веществом, до 50–60% от всех непрочно связанных соединений (НС) цинка. Для меди наблюдается рост форм комплексов с органическим веществом с 30–40 до 75–80% от общего содержания НС за счет снижения доли специфически сорбированных форм, при этом относительная доля обменных соединений меди не превышает 1–3%. Динамика непрочно сорбированных соединений определяется протеканием процессов подкисления почвы, увеличивающих содержание непрочно сорбированной меди и цинка, связывающихся с оксидами и гидроксидами металлов и содержанием органического вещества почвы, контролирующего накопление комплексных форм меди и цинка, что подтверждается результатами корреляционного анализа. Выявленная корреляция между накоплением валовых и подвижных форм Cu и Zn свидетельствует об едином источнике их накопления в почве.

Накопление Zn и Cu в зерне пшеницы озимой было выше, чем в биомассе многолетних трав — 9–22 мг/кг и 6–17 мг/кг Zn; 6,0–7,7 мг/кг и 3,4–3,5 мг/кг Cu, соответственно. Двукратное увеличение содержания Zn в зерне обуславливало рост содержания белка с 8% до 14%, а дисахаридов — втрое с 1,5% до 4,5%. Такой же зависимости между содержанием Cu в растениях и качеством продукции не наблюдается. Различия в накоплении меди как пшеницей озимой, так и многолетними травами, в отличие от накопления Zn, невелики. Вынос меди зерном пшеницы в связи с этим возрастал линейно с ростом урожайности, увеличиваясь практически вдвое. Он коррелировал прежде всего с увеличением в почве подвижных комплексных форм меди, связанных с органическим веществом. Вынос цинка вначале обнаруживал линейный рост с ростом урожайности, а затем, при достижении средних значений данного показателя для зерна, стабилизировался на уровне 60–70 г/га при

урожайности выше 4,5 т/га. В случае многолетних трав такой зависимости между урожайностью и выносом не прослеживается. Во всех вариантах содержание Zn и Cu оставалось меньше ПДК, в связи с чем при наблюдаемом росте выноса меди и цинка с ростом урожайности нет угрозы накопления данных элементов выше допустимых концентраций.

Урожайность зерна пшеницы возрастала более чем в 1,5 раза при повышении содержания подвижного фосфора и калия, что может регулироваться возобновлением применения удобрений в опыте. Качество продукции отражало влияние комплекса показателей: уровня окультуренности на последствии высоких доз органоминеральной и органической системы удобрений, протекания процессов подкисления почвы, севооборота и доли многолетних трав и только опосредованно доз применяемых минеральных удобрений. Содержание белка в зерне изменялось от 2 до 5 класса, при этом пшеницу 2-го класса по содержанию белка получали на вариантах с последствием высоких доз органоминеральной системы удобрения, а также органических удобрений при возобновлении внесении минеральных.

Благодарности

Автор благодарит за методическую, консультативную помощь:

Шевцову Л. К., д-ра биол. наук, профессора, гл. научного сотрудника, Коваленко А. А., канд. с.-х. наук, вед. научного сотрудника, Забугину Т. М., канд. с.-х. наук, ст. научного сотрудника отдела длительных полевых опытов ФГБНУ ВНИИА им. Д. Н. Прянишникова; д-ра биол. наук, профессора РАН, заведующего кафедрой агрохимии и биохимии растений факультета почвоведения МГУ Романенкова В. А.;

За помощь в организации и проведение лабораторных исследований:

Бушину Л. М., зав. лабораторией, Тованчева И. В., зав. лабораторией ФГБУ Химцентр «Московский», Лапушкину А. А., главного агрохимика ФГБУ Химцентр «Московский»; ведущих агрохимиков ФГБУ Химцентр «Московский» Вигилянскую А. О., Орлову Н. Л.

Список литературы:

1. Егоров В. В., Фридланд В. М., Иванова Е. Н., Розов Н. Н. и др. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 221 с.
2. Зубкова В. М. Особенности накопления и распределения ТМ в сельскохозяйственных культурах и влияние удобрений на их поведение в системе почва-растение: дисс. ... д-ра биол. наук. М., 2003. 518 с.
3. Kabata-Pendias A. Soil-plant transfer of trace elements - an environmental issue // Geoderma: Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment. 2004. V. 122, №2-4, P. 143-149.
4. Pietrzak U., McPhailac D. C. Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia // Geoderma: Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment. 2004. V. 122. №2-4. P. 151-166.
5. Митяшина С. Н. Влияние последствие различных систем применения удобрений на гумусовое состояние и подвижность ТМ в дерново-подзолистых суглинистых почвах: дисс. ... канд. с.-х. наук. СПб., 2005. 203 с.
6. Карпова Е. А. Эколого-агрохимические аспекты длительного применения удобрений: состояние ТМ в агроэкосистемах: дисс. ... д-ра биол. наук. М., 2006. 341 с.
7. Карпухин А. И., Бушуев Н. Н. Влияние применения удобрений на содержание ТМ в почвах длительных полевых опытов // Агрохимия. 2007. №5. С. 76-84.

8. Пуховская Т. Ю. Влияние удобрений на накопление и доступность ТМ в дерново-подзолистой почве: дисс. ... канд. биол. наук. М., 2009. 116 с.
9. Схашок Ф. Ю. Экологическое состояние пахотных почв Адыгеи по активности радионуклидов ^{137}Cs и ^{90}Sr , содержанию ТМ и последствию удобрений: дисс. ... канд. биол. наук. Владимир, 2013. 164 с.
10. Цыплаков С. Е. Формы соединений ТМ в черноземе выщелоченном в условиях длительного применения удобрений и мелиоранта: автореф. дисс. ... канд. биол. наук. Воронеж, 2013. 22 с.
11. Гурин А. Г. и др. Накопление и трансформация ТМ в агроэкосистемах Центральной черноземной зоны. Орел: Изд-во ОрелГАУ, 2013. 211 с.
12. Фещенко В. П. Мониторинг ТМ на сельскохозяйственных угодьях Новосибирской области: дисс. ... канд. биол. наук. Новосибирск, 2015. 132 с.
13. Бурдуковский М. Л. Влияние длительной химизации почв юга Дальнего Востока на биологический круговорот и содержание макро- и микроэлементов: дисс. ... канд. биол. наук. Владивосток, 2014. 134 с.
14. Солдатов П. А., Плотников А. А. Последствие различных систем удобрений на содержание ТМ в дерново-подзолистой легкосуглинистой почве // Актуальные проблемы науки в агропромышленном комплексе. М., 2017. С. 70-74.
15. Карпова Е. А., Минеев В. Г. ТМ в агроэкосистеме. М.: Изд-во КДУ, 2015. 252 с.
16. Weih, M. et al. Nutrient stoichiometry in winter wheat: Element concentration pattern reflects developmental stage and weather // *Sci. Rep.* 6, 35958; doi: 10.1038/srep35958 (2016).
17. Wang C. et al. Ecological risk assessment on heavy metals in soils: Use of soil diffuse reflectance mid-infrared Fourier-transform spectroscopy // *Sci. Rep.* 7, 40709; doi: 10.1038/srep40709 (2017).
18. Минкина Т. М., Мотузова Г. В., Назаренко О. Г., Крыщенко В. С., Манджиева С. С. Формы соединений ТМ в почвах степной зоны // *Почвоведение.* 2008. №7. С. 810-818.
19. Минкина Т. М. Соединения ТМ в почвах Нижнего Дона, их трансформация под влиянием природных и антропогенных факторов: дисс. ... д-ра биол. наук. Ростов-на-Дону, 2009. 483 с.
20. Попова Л. Ф. Трансформация соединений ТМ в почвах Архангельска // *Фундаментальные исследования.* 2014. №9-3. С. 562-566.
21. Шишов Л. Л., Тонконогов В. Д., Лебедева И. И., Герасимова М. И. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
22. Манджиева С. С., Минкина Т. М. Экологическое состояние почв и растений природно-техногенной сферы. Ростов-на-Дону: Южный федеральный ун-т, 2014. 230 с.
23. Практикум по агрохимии. Изд. 2-е, перераб. и доп. / под ред. акад. В. Г. Минеева. М.: Изд-во МГУ, 2001. 689 с.
24. Ягодин Б. А., Жуков Ю. П., Кобзаренко В. И. Агрохимия. М.: Колос, 2003. 585 с.

References:

1. Egorov, V. V., Fridland, V. M., Ivanova, E. N., & Rozov, N. N. et al. (1977). Classification and diagnostics of soils of the USSR. Moscow: *Kolos*, 221.
2. Zubkova, V. M. (2003). Features of accumulation and distribution of TM in agricultural crops and the effect of fertilizers on their behavior in the soil-plant system: *diss ... Dr. Biol. sciences Moscow*.518.
3. Kabata-Pendias, A. (2004). Soil-plant transfer of trace elements-an environmental issue. *Geoderma: Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment*, 122 (2-

4), 143-149.

4. Pietrzak, U., & McPhailac, D. C. (2004). Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. *Geoderma: Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment*, 122 (2-4), 151-166.

5. Mityashina, S. N. (2005). Influence of the aftereffect of various fertilizer application systems on the humus state and mobility of TM in sod-podzolic loamy soils: *diss ... kand. s.-sciences. St. Petersburg*. 203.

6. Karpova, E. A. (2006). Ecological and agrochemical aspects of the long-term use of fertilizers: The state of TM in agroecosystems: *diss ... Dr. Biol. sciences. Moscow*.341.

7. Karpukhin, A. I., & Bushuev, N. N. (2007). Effect of fertilizer application on the content of TM in soils of long field experiments. *Agrochemistry*, (5). 76-84.

8. Pukhovskaya, T. Yu. (2009). Effect of fertilizers on the accumulation and availability of HM in sod-podzolic soils: *diss. Biol. sciences. Moscow*.116.

9. Skashok, F. Yu. (2013). Ecological state of arable soils of Adygea on the activity of radionuclides ¹³⁷Cs and ⁹⁰Sr, the content of TM and the aftereffect of fertilizers: *diss ... kand. Biol. sciences. Vladimir*, 164.

10. Tsyplakov, S. Ye. (2013). Forms of TM compounds in chernozem leached in the conditions of long-term fertilizer application and meliorant: author's abstract. *dis ... cand. Biol. sciences. Voronezh*, 22.

11. Gurin, A. G., et al. (2013). Accumulation and transformation of TM in agroecosystems of the Central Chernozem Zone. Eagle: *Publishing house OrelGau*, 211.

12. Feshchenko, V. P. (2015). Monitoring of TM on agricultural lands of the Novosibirsk region: *diss ... Ph.D. Biol. sciences. Novosibirsk*, 132.

13. Burdukovsky, M. L. (2014). The Effect of Long-Term Chemization of Soils in the South of the Far East on the Biological Circulation and the Content of Macro- and Microelements: *Diss. Biol. sciences. Vladivostok*, 134.

14. Soldatov, P. A., & Plotnikov, A. A. (2017). Afteraction of various fertilizer systems on the content of TM in sod-podzolic light loamy soil. *Actual problems of science in the agro-industrial complex. Moscow*. 70-74.

15. Karpova, E. A., & Mineev, V. G. (2015). TM in the agroecosystem. *Moscow: Publishing house KDU*, 252.

16. Weih, M. et al. (2016). Nutrient stoichiometry in winter wheat: *Element concentration pattern reflects developmental stage and weather. Sci. Rep.* 6, 35958; doi: 10.1038 / srep35958

17. Wang, C. et al. (2017). Ecological risk assessment on heavy metals in soils: *Use of soil diffuse reflectance mid-infrared Fourier-transform spectroscopy. Sci. Rep.* 7,40709; doi: 10.1038 / srep40709.

18. Minkina, T. M., Motuzova, G. V., Nazarenko, O. G., Kryshchenko, V. S., & Mandzhieva, S. S. (2008). Forms of TM compounds in soils of the steppe zone. *Pochvovedenie*, (7). 810-818.

19. Minkina, T. M. (2009). Compounds of TM in the soils of the Lower Don, their transformation under the influence of natural and anthropogenic factors: *diss ... Dr. Biol. sciences. R.-N.-D.*, 483.

20. Popova, L. P. (2014). Transformation of TM compounds in Arkhangelsk soils. *Fundamental research*, (9-3). 562-566.

21. Shishov, L. L., Tonkonogov, V. D., Lebedeva, I. I., & Gerasimova, M. I. (2004). Classification and diagnostics of soils in Russia. *Smolensk: Oykumena*, 342.

22. Mandzhieva, S. S., & Minkina, T. M. (2014). Ecological state of soils and plants of the natural and technogenic sphere. *R.-nd .: Southern Federal University*, 230.

23. Workshop on agrochemistry. (2001). Ed. 2 nd, perarab. and additional. Ed. acad. V. G. Mineev. *Moscow: Izd-vo MGU*, 689.

24. Yagodin, B. A., Zhukov, Yu. P., & Kobzarenko, V. I. (2003). *Agrochemistry. Moscow: Kolos*, 585.

*Работа поступила
в редакцию 20.06.2018 г.*

*Принята к публикации
25.06.2018 г.*

Ссылка для цитирования:

Кузина Л. Б. Изменение форм и биодоступности меди и цинка при длительном применении удобрений // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. №7. С. 92-119. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/kuzina-1> (дата обращения 15.07.2018).

Cite as (APA):

Kuzina, L. (2018). Changes of forms and biohability of copper and zinc on with longe application of fertilizers. *Bulletin of Science and Practice*, 4(7), 92-119.