

ФРАКЦИОННОЕ РАСПРЕДЕЛЕНИЕ СОЕДИНЕНИЙ МЕДИ И ЦИНКА В ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ТЯЖЕЛОСУГЛИНИСТОЙ ПОЧВЕ ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ПРИМЕНЕНИИ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И ИЗВЕСТКОВАНИИ

© 2019 г. И. К. Дильмухаметова^{1,*}, Л. К. Назарова¹,
В. А. Романенков¹, Н. А. Кирпичников²

¹ Московский государственный университет им. М.В. Ломоносова
119991 Москва, ГСП-1, Ленинские горы, 1, стр. 12, Россия

² Всероссийский научно-исследовательский институт агрохимии им. Д.Н. Прянишникова
127550 Москва, ул. Прянишникова, 31а, Россия

*E-mail: ilnara_msu@mail.ru

Поступила в редакцию 22.06.2018 г.

После доработки 23.07.2018 г.

Принята к публикации 12.01.2019 г.

В длительном полевом опыте на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве в 5-польном севообороте в Московской обл. изучили влияние агрохимических свойств почвы, известкования, применения минеральных удобрений на содержание различных форм меди и цинка в почве с использованием корреляционного анализа данных. Влияние кислотности почвы и известкования проявилось наличием сильной зависимости между содержанием меди и цинка в растениях и обменными формами, извлекаемыми ацетатно-аммонийным буферным раствором, а также показателями кислотности почвы. Была обнаружена достоверная корреляция содержания меди и цинка в обменных и комплексных соединениях, извлекаемых ацетатно-аммонийным буферным раствором и ЭДТА, с содержанием гумуса, а также содержания меди с концентрацией подвижных форм фосфора в почве.

Ключевые слова: фракционное распределение соединений, медь, цинк, дерново-подзолистая тяжелосуглинистая почва, длительное применение минеральных удобрений, длительное известкование.

DOI: 10.1134/S0002188119040045

ВВЕДЕНИЕ

В настоящее время в агрохимических исследованиях наиболее информативным показателем состояния элементов, например, меди и цинка является содержание их подвижных форм в почве. Именно на основании данных о доле связанных и свободных (подвижных) форм, распределении их по фракциям в почве судят о химической реакционной и миграционной способностях элементов [1, 2]. Немаловажным является и то, что в сельском хозяйстве содержание подвижных форм элементов в почве в определенной степени отражает их доступность растениям. Определение общего содержания микроэлементов как “абсолютного” стандарта служит главным образом для выявления рисков возможного загрязнения почвы высокими концентрациями тяжелых металлов.

Медь и цинк являются одними из наиболее важных микроэлементов для питания растений в

силу выполняемых ими функций в деятельности ферментов [3]. При недостатке этих элементов, наблюдающемся в большинстве пахотных почв Российской Федерации, может происходить замедление роста и развития растений [4]. При длительном систематическом применении минеральных удобрений изменяются кислотно-основные свойства почв, состав почвенного поглощающего комплекса и содержание органического вещества почвы. Изменения свойств почвы влияют на фракционное распределение меди и цинка, что в свою очередь определяет их подвижность в почве и доступность растениям [5, 6]. Периодическое известкование позволяет устранить многие негативные изменения свойств почвы, тем самым выполняя экологическую роль и повышая эффективное плодородие почвы [7]. Однако в результате известкования растения могут страдать от дефицита

меди и цинка вследствие перехода их подвижных соединений в недоступные формы [8, 9].

Подвижность и доступность растениям меди и цинка зависят от форм соединений, в которых они находятся в почве. В зависимости от типа почвы разработаны и применяются различные методы извлечения подвижных форм микроэлементов. Например, по схеме Минкиной и др., одним из экстрагентов служит 1 н. ацетатно-аммонийный буфер (ААБ) рН 4.8, извлекающий подвижные (обменные) формы микроэлемента. Подвижная форма элемента характеризует миграционную способность и биологическую доступность элемента и представлена ионами, которые удерживаются электростатическими силами с глинистыми минералами, органическим веществом, гидроксидами алюминия, железа, кремния, марганца. 1%-ный раствор ЭДТА в ААБ рН 4.8 выделяет обменные и комплексные формы элемента. По разнице между содержанием микроэлементов в вытяжке смешанного реагента и ААБ определяют количество комплексных соединений. Раствор 1 н. HCl извлекает кислоторастворимые формы соединений, связанные с различными почвенными компонентами. Данную форму элементов используют для ориентировочной оценки техногенного загрязнения почв. По разнице между содержанием микроэлементов в вытяжке HCl и ААБ определяют содержание специфически сорбированных соединений [1, 10].

Факторы окружающей среды управляют биодоступностью и миграционной способностью элементов питания в почве. Наиболее важными почвенными показателями, регулирующими подвижность элемента, являются рН, окислительно-восстановительный потенциал, гранулометрический состав, количественный и качественный состав органического вещества, минеральный состав, температурный и водный режимы почвы [11–13].

Изменения почвенных свойств происходят в течение долгого времени, поэтому оценка длительного применения различных систем удобрения с учетом сочетания макро- и биогенных микроэлементов и известкования является весьма актуальной задачей в земледелии. Она позволяет выявить закономерности во фракционном распределении элементов и, как следствие, уровни их подвижности в почве и доступность для питания растений [14]. Цель работы – изучить влияние длительного применения минеральных удобрений, известкования и основных агрохимических свойств почвы на фракционное распределение меди и цинка в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Исследование проводили на базе длительного полевого опыта СШ-27, заложенного в 1966 г. на Центральной опытной станции ВИУА (ЦОС ВИУА) в поселке Барыбино Московской обл. Опыт развернут на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве на 2-х полях в четырехкратной повторности. Площадь каждого поля составляет 1 га, размер опытных делянок – 99 м². Средне-многолетние климатические показатели в районе расположения опыта: температура воздуха – 4.8°C, годовое количество осадков – 567 мм. Рельеф опытного участка – склон крутизной 1–3° северо-восточной экспозиции.

Агрохимическая характеристика почвы опытного участка до закладки опыта (слой 0–20 см): рН_{KCl} 3.9–4.1, H_T – 4.9–5.2, $H_{обм}$ – 0.5, S – 7.8–8.2 мг-экв/100 г почвы, $P_{2O_{5подв}}$ – 7.0, $K_2O_{обм}$ – 10.0–11.5 мг/100 г почвы.

Ежегодные средние дозы удобрений составляли: аммиачная селитра (N_{aa}) – 90 кг/га, суперфосфат двойной гранулированный ($P_{сдг}$) – 60 кг/га, калий хлористый (K_x) – 120 кг/га. Известкование почвы проводили магниевой известняковой мукой под культивацию в течение первых 3-х ротаций и в 8-й ротации (2006 г.). Фосфорные удобрения вносили в течение первых 5-ти ротаций, с 1993 г. не вносили и изучали их последствие. Азотные и калийные удобрения применяли ежегодно в качестве фона, как в период прямого действия фосфорных удобрений, так и в период их последствие [15, 16]. Удобрения вносили весной перед посевом под вспашку. До 1992 г. исследование проводили в 5-польном севообороте: озимая пшеница (*Triticum aestivum* L.) – картофель (*Solanum tuberosum* L.) – ячмень (*Hordeum vulgare* L.) с подсевом клевера (*Trifolium pratense* L.) – клевер 1-го года пользования – клевер 2-го года пользования. С 1992 г. из севооборота был исключен картофель, с 2013 г. клевер был заменен на горох (*Pisum sativum* L.). В настоящее время продолжается 12-я ротация севооборота [17].

Осенью 2014–2016 гг. отобраны почвенные образцы в следующих вариантах опыта: 1 – без удобрений (контроль), 2 – $N_{aa}90K_x120$ (фон), 3 – $N_{aa}90K_x120$ + известь по 1.5 г.к., 4 – $N_{aa}90K_x120P_{сдг}60$, 5 – $N_{aa}90K_x120P_{сдг}60$ + известь по 1.5 г.к., 6 – $N_{aa}90K_x120$ + известь по 2.5 г.к., 7 – $N_{aa}90K_x120P_{сдг}60$ + известь по 2.5 г.к. С опытной делянки отбирали один смешанный образец, состоящий из 5-ти элементарных проб, взятых с использованием метода конверта из поверхностного слоя 0–15 см почвы. Пробы были подготовле-

ны к агрохимическому анализу общепринятыми методами [1].

В почвенных образцах определяли валовое содержание и концентрацию различных соединений меди и цинка методом атомно-абсорбционной спектрометрии по общепринятым методикам [1]. Для извлечения (обменных форм) и комплексных соединений использовали вытяжку ацетатно-аммонийного буферного раствора рН 4.8 и ЭДТА (ААБ + ЭДТА), обменных форм – вытяжку ацетатно-аммонийного буферного раствора рН 4.8 (ААБ).

Результаты статистически обработаны с использованием программ Microsoft Excel и STATISTICA 8.0. Проведен корреляционный анализ зависимости изученных факторов и форм извлеченных микроэлементов. Для оценки тесноты корреляции между изученными факторами использована шкала Чеддока, для определения достоверных различий – LSD-test (НСР). Также определен доверительный интервал для среднего при уровне вероятности 95% [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

За 3 года исследования (2014, 2015 и 2016 гг.) в опыте были определены агрохимические показатели почвы: рН_{KCl}, гидролитическая кислотность (*H_f*), сумма поглощенных оснований (*S*), степень насыщенности почв основаниями (*У*), содержание подвижных форм фосфора, обменного калия и гумуса в почве [17].

Реакция среды – главный фактор, определяющий активность и подвижность свободных ионов меди и цинка в почве и, следовательно, их доступность растениям. В ряде работ установлено, что при повышении рН среды доступность меди и цинка для растений уменьшалась: при достижении уровня рН > 6.5 они становились дефицитными элементами [19]. Согласно принятым градациям почв по величине рН_{KCl}, почва опыта характеризовалась как слабо- и среднекислая (табл. 1).

Длительное (в течение 48–50 лет) совместное применение полного минерального удобрения и известкование было решающим фактором для улучшения кислотного режима почвы опыта. Гидролитическая кислотность за 3 года исследования составила 6.43–7.12 мг-экв/100 г в варианте с внесением азотно-калийных удобрений и 3.52–3.97 мг-экв/100 г – при внесении азотно-калийных удобрений и последствии суперфосфата и известкования в дозе 2.5 г.к. Диапазон величин суммы поглощенных оснований находился в пре-

Таблица 1. Диапазон изменения рН_{KCl} в слое 0–15 см почвы опыта

Вариант	рН _{KCl}		
	2014 г.	2015 г.	2016 г.
Контроль	4.74 ± 0.04	4.39 ± 0.18	4.62 ± 0.08
N _{aa} K _x	4.47* ± 0.01	4.21 ± 0.07	4.45 ± 0.10
N _{aa} K _x + известь по 1.5 г.к.	4.75 ± 0.10	4.45 ± 0.08	4.67 ± 0.10
N _{aa} K _x + P _{сдг}	4.48* ± 0.03	4.41 ± 0.03	4.60 ± 0.08
N _{aa} K _x + известь по 1.5 г.к. + P _{сдг}	5.43* ± 0.08	4.78* ± 0.14	4.95* ± 0.08
N _{aa} K _x + известь по 2.5 г.к.	5.27* ± 0.16	5.02* ± 0.28	5.18* ± 0.10
N _{aa} K _x + известь по 2.5 г.к. + P _{сдг}	5.37* ± 0.14	4.97* ± 0.06	5.27* ± 0.06
НСР _{0,05}	0.22	0.34	0.21

*Достоверно значимое отличие от контроля при *p* < 0.05.

делах 4.31–8.82 мг-экв/100 г, степени насыщенности почв основаниями – 37.8–73.0% [17].

При последствии фосфорных удобрений содержание подвижных соединений фосфора в почве изменялось в диапазоне 64.4–77.5 мг/кг почвы, что на 44–73% больше по сравнению с вариантами без внесения суперфосфата. Длительное внесение азотно-калийных удобрений позволило поддерживать содержание обменного калия в почве на высоком уровне (171–181 мг/кг почвы). Длительное применение и последствие минеральных удобрений на фоне известкования и без него не привело к достоверному изменению содержания гумуса в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве опыта по сравнению с контролем. Содержание гумуса в почве составило 0.88–1.59% [17].

Для выявления тесноты связей показателей кислотно-основного режима почвы, содержания подвижных соединений фосфора, обменного калия, гумуса с формами соединений меди и цинка в почве опыта проведен корреляционный анализ данных (табл. 2).

Среди показателей кислотно-основного режима почвы наиболее тесная связь обнаружена между формами меди и цинка, извлекаемыми раствором ацетата аммония (ААБ) рН 4.8, и степенью насыщенности почвы основаниями. Коэффициенты корреляции составили: для Cu – –0.79 для Zn – –0.85. Установлена отрицательная сильная корреляция между соединениями изученных микроэлементов и содержанием обменных осно-

Таблица 2. Корреляция между агрохимическими показателями и содержанием подвижных соединений меди и цинка в слое 0–15 см почвы и основной продукции зерновых культур

	pH _{KCl}	H _T	S	V	P ₂ O ₅	K ₂ O	Гумус	Cu в зерне, мг/кг	Zn в зерне, мг/кг
pH _{KCl}	1.00	-0.91*	0.96*	0.95*	0.45	-0.35	0.33	-0.73*	-0.68*
H _T , мг-экв/100 г почвы	-0.91*	1.00	-0.94*	-0.99*	-0.26	0.48	-0.11	0.90*	0.79*
S, мг-экв/100 г почвы	0.96*	-0.94*	1.00	0.99*	0.49	-0.39	0.35	-0.76*	-0.67*
V, %	0.95*	-0.99*	0.99	1.00	0.39	-0.45	0.24	-0.85*	-0.74*
P ₂ O ₅ , мг/100 г почвы	0.45	-0.26	0.49	0.39	1.00	-0.03	0.80*	-0.06	0.09
K ₂ O, мг/100 г почвы	-0.35	0.48	-0.39	-0.45	-0.03	1.00	0.25	0.41	0.18
Гумус, %	0.33	-0.11	0.35	0.24	0.80*	0.25	1.00	-0.02	0.05
Cu (ААБ), мг/кг	-0.56*	0.74*	-0.74*	-0.79*	-0.10	0.43	0.05	0.95*	0.74*
Cu (ААБ + ЭДТА), мг/кг	0.07	0.03	-0.07	-0.04	0.43*	0.03	0.57*	0.26	0.29
Zn (ААБ), мг/кг	-0.65*	0.74	-0.80*	-0.85*	-0.03	0.48*	0.24	0.90*	0.76*
Zn (ААБ + ЭДТА), мг/кг	0.05	0.04	0.07	0.00	0.34	0.32	0.46*	-0.50	-0.45

*Достоверно значимый коэффициент корреляции при $p > 0.05$.

ваний: $R = -0.74$ для Cu, $R = -0.80$ для Zn. Гидролитическая кислотность и содержание подвижных соединений меди и цинка в почве характеризовались довольно высокой теснотой связи (0.74 для Cu и Zn). В то же время кислотность почвы не оказала существенного влияния на содержание обменных и комплексных форм меди и цинка, извлекаемых ацетатно-аммонийным раствором при pH 4.8 и ЭДТА (ААБ + ЭДТА). Корреляции между изученными показателями были недостоверными.

Умеренная корреляция обнаружена между содержанием подвижного калия и содержанием подвижных форм меди и цинка: коэффициенты корреляции составили 0.43 для Cu и 0.48 для Zn. Это могло быть связано с подкисляющим действием физиологически кислых азотно-калийных удобрений, примененных в опыте и, по мнению многих авторов, повышающих подвижность элементов в почве [14, 20, 21].

Известно, что песчаные почвы и почвы с высоким содержанием органического вещества содержат недостаточное количество доступных соединений меди [5, 22, 23]. Напротив, доступность цинка повышается под воздействием определенных хелатирующих агентов, образующихся при разложении органического вещества почв. Почвы с низким содержанием органического вещества обычно бедны доступным цинком [5]. В изученном длительном опыте содержание органического вещества не оказало заметного влияния на содержание обменных соединений меди и цинка в почве. С другой стороны, множество органических соединений образуют растворимые и нерас-

творимые комплексы с медью и цинком, поэтому способность почв связывать данные металлы или содержать их в растворенном виде сильно зависит как от состава, так и от содержания органического вещества в почвах [12, 24]. Результаты исследования показали, что содержание органического вещества в почве было связано с количеством Cu и Zn в обменных и комплексных соединениях, извлекаемых раствором ААБ + ЭДТА. Коэффициент корреляции между содержанием гумуса и меди составил 0.57, корреляция между содержанием гумуса и цинка была умеренной ($R = 0.46$).

Биологическая доступность и подвижность микроэлементов зависит от присутствия в почвенном растворе других питательных элементов. Длительное применение фосфорных удобрений, особенно при совместном известковании почвы, может способствовать связыванию цинка в нерастворимые фосфаты цинка и приводить к его дефициту [25]. В отношении меди ионы фосфора не обнаруживают столь выраженного антагонизма. Изменение содержания подвижного фосфора в изученных образцах почвы было более заметно связано с содержанием Cu и значительно слабее и недостоверно – с Zn, извлекаемыми ААБ + ЭДТА, что могло косвенно отражать рост окультуренности почвы вследствие применения фосфорных удобрений и увеличение доли комплексных соединений элементов при росте содержания органического углерода почвы. Коэффициенты корреляции между содержаниями подвижного фосфора и обменных и комплексных соединений составляли 0.43 для Cu и 0.34 для Zn, с содержанием гумуса – 0.57 и 0.46 соответственно (табл. 2).

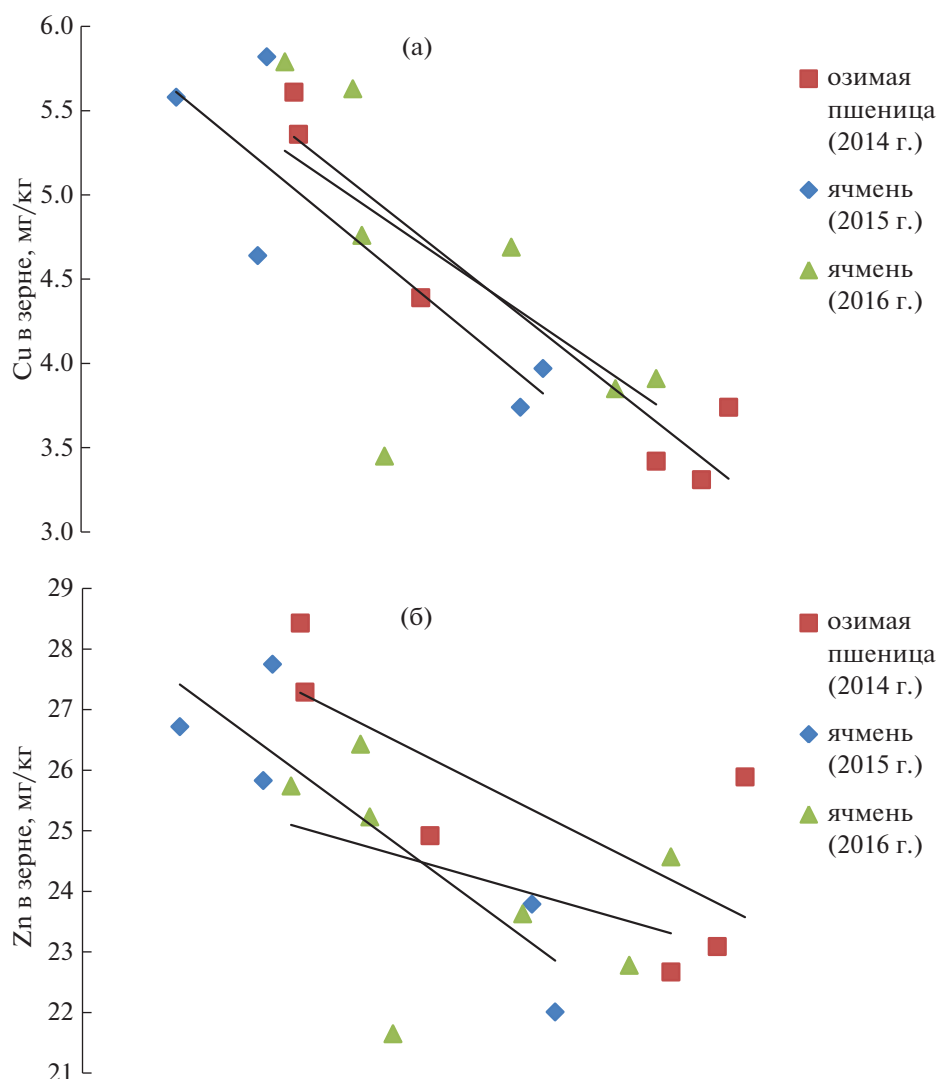


Рис. 1. Зависимость между pH_{KCl} и содержанием меди (а) и цинка (б) в основной продукции зерновых культур.

Дефицит меди и цинка в почвах с щелочной реакцией среды или высокой концентрацией свободных карбонатов возникает прежде всего из-за их осаждения в присутствии известковой породы [9]. Это согласуется с результатами настоящей работы: главным действующим фактором в снижении подвижности Cu и Zn являлось известкование. Содержание подвижных соединений микроэлементов в почве и в растениях в произвесткованных вариантах закономерно понижалось (рис. 1).

Снижение содержания подвижных форм Cu в известкованной почве относительно контроля составило 21–50, содержания Cu в зерне – 19–43, Zn – 20–34 и 9–24% в почве и зерне соответственно. Содержание меди в зерне озимой пшеницы и ячменя достоверно снижалось по сравнению с

контролем (4.64 мг/кг) в вариантах с внесением извести, достигая минимума (3.31 мг/кг) в варианте с применением полного минерального удобрения и известкованием по 2.5 г.к. Наименьшее содержание цинка в зерне составило 21.7 мг/кг в варианте с известкованием по 1.5 г.к. при уровне содержания цинка в контрольном варианте 25.2 мг/кг. Коэффициенты корреляции между содержанием Cu и Zn в зерне и подвижными формами, извлекаемыми ААБ, составили 0.95 для Cu , 0.76 для Zn , величиной pH_{KCl} – 0.73 для Cu , –0.68 для Zn (табл. 2).

Содержание подвижной меди в почве <0.2 мг/кг и подвижного цинка <0.5 мг/кг считается неблагоприятным для роста и развития большинства растений [5, 25]. В опыте концентрации меди и цинка в почве превышали дефицит. Содержание подвижных соединений меди менялось в преде-

лах 1.4–2.8 мг/кг почвы. Интервал концентраций подвижных форм цинка составлял 2.2–3.8 мг/кг. Таким образом, связывание меди и цинка в труднодоступные соединения в результате известкования не приводило к дефициту необходимых для питания растений микроэлементов.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Переход соединений меди и цинка в подвижные и легкодоступные формы в результате длительного внесения минеральных удобрений оценивали по их количеству в вытяжках ААБ и ААБ + ЭДТА. Среди показателей кислотно-основного режима почв степень насыщенности основаниями была наиболее тесно связана с показателями подвижности Cu и Zn в почве по сравнению с величиной pH, гидролитической кислотностью и содержанием обменных катионов.

Содержания подвижного фосфора и органического вещества в почве значимо коррелировали с количеством Cu, содержание органического вещества – с Zn в обменных и комплексных соединениях, извлекаемых ААБ + ЭДТА. Содержание доступного фосфора, обусловленное последствием фосфорных удобрений, было менее значимым фактором, определявшим доступность Zn растениям.

Главным действующим фактором в снижении подвижности Cu и Zn было известкование. В вариантах с внесением извести содержание подвижных соединений микроэлементов в почве и в зерне снижалось, что было подтверждено тесными корреляционными связями между содержанием Cu и Zn в растениях и обменными формами, извлекаемыми ААБ, а также показателями кислотности почвы. Связывание Cu и Zn в труднодоступные формы не приводило к дефициту биогенных микроэлементов питания зерновых культур в опыте.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Практикум по агрохимии / Под ред. Минеева В.Г. М.: Изд-во МГУ, 2001. 687 с.
2. Shahid M., Shukla A.K., Bhattacharyya P., Tripathi R., Mohanty S., Kumar A., Lal B., Gautam P., Raja R., Panda B.B., Das B., Nayak A.K. Micronutrients (Fe, Mn, Zn and Cu) balance under long-term application of fertilizer and manure in a tropical rice-rice system // J. Soils Sediments. 2015. doi 10.1007/s11368-015-1272-6
3. Alloway B.J. Micronutrients and crop production: An Introduction // Micronutrient deficiencies in global crop production. N.Y.: Springer Science + Business Media, B.V., 2008. P. 1–39.
4. Аристархов А.Н. Оптимизация питания растений и применения удобрений в агроэкосистемах. М.: ЦИНАО, 2000. 522 с.
5. Li B.Y., Zhou D.M., Cang L., Zhang H.L., Fan X.H., Qin S.W. Soil micronutrient availability to crops as affected by long-term inorganic and organic fertilizer applications // Soil Tillage Res. 2007. № 96. P. 166–173.
6. Steiner C., Teixeira W.G., Lehmann J., Nehls T., Vasconcelos de Macedo J.L., Blum W.E.H., Zech W. Long term effects of manure, charcoal and mineral fertilization on crop production and fertility on a highly weathered Central Amazonian upland soil // Plant Soil. 2007. № 291. P. 275–290.
7. Карнова Е.А., Минеев В.Г. Тяжелые металлы в агроэкосистеме. М.: Изд-во КДУ, 2015. 252 с.
8. Kovacevic V., Rastija M. Impacts of liming by dolomite on the maize and barley grain yields // Poljoprivreda. 2010. № 16 (2). P. 3–8.
9. Rutkowska B., Szulc W., Sosulski T., Stepień W. Soil micronutrient availability to crops affected by long-term inorganic and organic fertilizer applications // Plant Soil Environ. 2014. V. 60. № 5. P. 198–203.
10. Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Назаренко О.Г., Крыщенко В.С., Манджиева С.С. Формы соединений тяжелых металлов в почвах степной зоны // Почвоведение. 2008. № 7. С. 810–818.
11. Weng L., Temminghoff E.J., Van Riemsdijk W.H. Determination of the free ion concentration of trace metals in soil solution using a soil column Donnan membrane technique // Europ. J. Soil Sci. 2001. № 52. P. 629–637.
12. Cancas B., Ponthieu M., Castrec-Pouelle M., Aubry E., Benedetti M.F. Metal ions speciation in a soil and its soil solution: experimental data and model results // Geoderma. 2003. № 113. P. 341–355.
13. Degryse F., Smolders E., Parker D.R. Partitioning of metals (Cd, Co, Cu, Ni, Pb, Zn) in soils: concepts, methodologies, prediction and applications – a review // Europ. J. Soil Sci. 2009. № 60. P. 590–612.
14. Czarnecki S., During R.A. Influence of long-term mineral fertilization on metal contents and properties of soil samples taken from different locations in Hesse, Germany // Soil. 2015. № 1. P. 23–33.
15. Кирпичников Н.А., Похлебкина Л.П., Сергеева З.Г., Шильников И.А. Влияние высоких доз извести на эффективность фосфоритной муки в условиях дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы // Агрохимия. 1990. № 6. С. 18–24.
16. Кирпичников Н.А., Шильников И.А., Темников В.Н. Действие фосфоритной муки при периодическом известковании дерново-подзолистой почвы // Агротехн. вестн. 2008. № 6. С. 26–27.
17. 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 // Пробл. агрохим. и экол. 2017. № 1. С. 36–42.
18. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. М.: Изд-во МГУ, 1995.
19. Stephan C.H., Courchesne F., Hendershot W.H., McGrath S.P., Chaudri A.M., Sappin-Didier V., Sauve S. Speciation of zinc in contaminated soils // Environ. Pollut. 2008. № 155 (2). P. 208–216.
20. Uprety D., Hejzman M., Szakova J. Concentration of trace elements in arable soil after long-term application

- of organic and inorganic fertilizers // *Nutr. Cycl. Agroecosyst.* 2009. № 85. P. 241–252.
21. *Cakmak D., Saljnikov E., Perovic V., Jaramaz D., Mrvic V.* Effect of long-term nitrogen fertilization on main soil chemical properties in cambisol // *Materials from the 19th World congress of soil science, soil solutions for a changing world, 1–6 August 2010, Brisbane, Australia.* 2010. P. 291–293.
22. *Ладонин Д.В., Карпунин М.М.* Фракционный состав соединений никеля, меди, цинка и свинца в почвах, загрязненных оксидами и растворимыми солями металлов // *Почвоведение.* 2011. № 8. С. 953–965.
23. *Манджиева С.С.* Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона как показатель их экологического состояния: Автореф. дис. ... канд. биол. наук. Ростов/н/Д., 2009. 24 с.
24. *Zhang X., Wang X., Wei D., Li B., Ma Y., Huang Z.* The influence of soil solution properties on phytotoxicity of soil soluble copper in a wide range of soils // *Geoderma.* 2013. P. 211–212.
25. *Zhu P.-F., Liu F.* Effects of long-term fertilization on bioavailability of heavy metals in Shajiang black soil // *Pol. J. Environ. Stud.* 2015. V. 24. № 2. P. 863–870.

Fractionation of Copper and Zinc in Sod-Podzolic Heavy Loam Soil under the Long-Term Fertilization and Liming

I. K. Dilmukhametova^{a,#}, L. K. Nazarova^a, V. A. Romanenkov^a, N. A. Kirpichnikov^b

^a *M.V. Lomonosov Moscow State University, Leninskie Gory 1, bld. 12, Moscow, GSP-1 119991, Russia*

^b *D.N. Pryanishnikov All-Russian Research Institute of Agrochemistry, ul. Pryanishnikova 31a, Moscow 127550, Russia*

[#] *E-mail: ilnara_msu@mail.ru*

The effect of chemical soil properties, liming and fertilization on soil copper and zinc fractionation was investigated in a long-term field experiment on a sod-podzolic heavy loam soil (Moscow region) in a 5-field crop rotation. Correlation analysis revealed the effect of soil pH and liming manifested in strong correlations between Cu and Zn concentrations in plants and soil exchangeable fractions extracted by ammonium acetate buffer solution, as well as soil acidity parameters. Also, significant correlations were found between concentrations of available phosphorus, soil organic matter, and exchangeable and organically-complexed fractions of Cu, between soil organic matter and Zn extracted from soil samples with a mixed solution of ammonium acetate buffer and EDTA.

Key words: fractionation, copper, zinc, sod-podzolic heavy loam soil, long-term fertilization, long-term liming.