

---

# SOIL CHEMISTRY

---

---



E. P. Tkach 

UDK 631.345.3 (477.87):  
504.53-032.41

*Uzhgorod National University,  
Voloshyn str., 32, Uzhgorod, Ukraine, 88000*

---

## THE CONTENT OF MANGANESE IN SODDY BROWN SOILS OF THE TRANSCARPATHIAN MOUNTAIN VALLEYS

**Abstract.** The soil covering of Transcarpathia, which is used for cultivation of crops, is rather heterogeneous as to genetic features of soils. This is mostly caused by the climatic conditions of corresponding natural zones. Brown mountain soils, soddy brown soils, meadow brown soils and mountain meadow soils have originated in mountainous areas on mountain ranges and slopes of different altitude, which are different in terms of mechanical makeup and are well drained. They are characterized by high content of inaccessible humus (in which fulvic acids predominate), acid reaction of soil solution and evident diversity in provision of mobile forms of nourishing chemicals. On the average, the reaction of soil solution is 4,60 pH of a salt solution, in the case of hydrolytic acidity – 4, 28 me/100g of soil, which characterizes them as semi-acidic.


The aim of our thesis is to research the level of manganese, which is one of essential and toxic elements for plants, depending on its concentration in soil, in soddy brown soils of the mountainous zone of Transcarpathia, and also its distribution in profile of soil horizons. To carry out this aim, samples of soil were chosen by random selection.

Total manganese in the soil was determined by the method of mass spectrometry. The samples were extracted by hydrogen peroxide, chlorohydric and azotic acids (ext. p.). Dissolution of the samples was carried out using microwave sample preparation system. Active forms of manganese were extracted by generally accepted extragents: water-soluble extragent – deionized water; free forms of manganese – ammonium acetate buffer solution pH 4.8 according to M. K. Krupskyi and H. M. Alexandrova. Afterwards, the samples of soil were analysed using the method of mass spectrometry.

According to the results of the research, the max. total of the manganese is observed in the mineral upper humus-accumulative horizon, but if you make a transition to the parent rock, it decreases. According to the quantitative research on determining free forms of manganese, it can be observed that soddy brown soils of the researched region are provided with the mobile forms of manganese both in the upper humus horizon and in lower transitional humus horizon. Moreover, the humus horizon of the observed region has a high content of mobile forms of manganese, which constitutes >20,1, and in the transitional horizon to the parent rock the provision index is high. A considerable increase in the water-soluble manganese in the upper humus horizon was also observed. Its concentration is considerably decreased with a transition to the lower humus horizon. The research data confirms that soddy brown soils of the observed region are contaminated with manganese compounds.

**Key words:** *soddy brown soils, manganese, contamination.*

---

 Tel.: +38066-082-46-27. E-mail: tkachelena84@gmail.com

DOI: 10.15421/041506

УДК 631.345.3 (477.87): **Е. П. Ткач**  
504.53-032.41

*ГВУЗ «Ужгородский национальный университет»,  
ул. Волошина, 32, г. Ужгород, Украина, 88000,  
тел.: +38066-082-46-27, e-mail: tkachelena84@gmail.com*

### **СОДЕРЖАНИЕ МАРГАНЦА В ДЕРНОВО-БУРОЗЕМНЫХ ПОЧВАХ ПОЛОНИН ЗАКАРПАТЬЯ**

**Аннотация.** Было исследовано валовое содержание, а также содержание водорастворимого и подвижного марганца в дерново-буроземных почвах Полонин Закарпатья методом ICP-MS. На примере марганца рассмотрено негативное воздействие кислотности почвенного раствора на качественные показатели почвы и причины загрязнения поллютантами.

*Ключевые слова:* дерново-буроземная почва, марганец, загрязнения.

УДК 631.345.3 (477.87): **О. П. Ткач**  
504.53-032.41

*ДВНЗ «Ужгородський національний університет»,  
вул. Волошина, 32, м. Ужгород, Україна, 88000,  
тел.: +38066-082-46-27, e-mail: tkachelena84@gmail.com*

### **ВМІСТ МАРГАНЦЮ В ДЕРНОВО-БУРОЗЕМНИХ ҐРУНТАХ ПОЛОНИН ЗАКАРПАТТЯ**

**Анотація.** Досліджено валовий вміст, а також вміст водорозчинного та рухомого марганцю в дерново-буроземних ґрунтах Полонин Закарпаття методом ICP-MS. На прикладі марганцю висвітлено негативну дію кислотності ґрунтового розчину на якісні показники ґрунту та причини забруднення поллютантами.

*Ключові слова:* ґрунт дерново-буроземний, марганець, забруднення.

### **ВСТУП**

Ґрунт – основне джерело Mn не тільки для рослин і мікроорганізмів, але й для тварин, оскільки мінеральний склад кормів визначається ґрунтовими умовами. Більшість ґрунтів містить достатню кількість марганцю переважно у вигляді оксидів, гідроксидів, солей і не потребують його регулярного внесення. Природний вміст марганцю найвищий в буроземах, підзолистих і дерново-підзолистих ґрунтах. Причиною цього, як встановлено цілим рядом вчених, є особливості генезису цих ґрунтів (Vlasjuk, 1964; Beus, 1976; Perelman, 1979; Dobrovolskij, 1983; Gilkes and McKenzie, 1988).

Вміст і форми знаходження Mn в ґрунтах визначаються різними факторами: складом ґрунтоутворюючих порід, умовами міграції і трансформації первинних з'єднань елементу в ґрунтах (факторами ґрунтоутворення), властивостями ґрунтів (Beus, 1976; Dobrovolskij, 1983; Zubkova, 2001). Фактори, які впливають на вміст, поведінку і розподіл марганцю в ґрунті, зумовлюють також його поглинання й накопичення рослинами. До таких факторів відносять гранулометричний склад ґрунту, реакція середовища і окисно-відновний потенціал, буферність та кількість поглинутих основ, мікробіологічну активність, закріплення гумусовою речовиною, наявність карбонатних сполук, кліматичні умови та застосування добрив (Erlich, 1996; Tebo et al., 1997; Brouwers et al., 2000; Datnoff et al., 2007) тощо.

Останніми роками збільшилась зацікавленість дослідженнями елементного складу ґрунту з точки зору оцінки якості навколишнього середовища. Метою таких досліджень є кількісне визначення шкідливого (надлишкового) вмісту поживних та

інших елементів або органічних сполук (Melnychuk et al., 2004; Motuzova and Karova, 2013). В умовах Закарпатського регіону, який характеризується інтенсивною сільськогосподарською діяльністю, в наш час спостерігається тенденція щодо збільшення площ ґрунтів з високою кислотністю ґрунтового розчину та високим вмістом іонів алюмінію, марганцю і заліза (Matiyeha et al., 2001; Fandyuk and Sotmari, 2004). Тому дослідження з вивчення вмісту та поведінки марганцю в ґрунті в Закарпатському регіоні є актуальними.

## МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ

Об'єктом досліджень були едафотопи сільськогосподарських угідь Закарпатської державної сільськогосподарської дослідної станції Інституту сільського господарства Карпатського регіону. Географічні координати відбору ґрунту: 48°45'36.5"N; 23°06'22.2"E; h448m. Ґрунт – дерново-буроземний середньо суглинистий щєбнуватий, слабо змитий окультурений. Верхній гумусовий горизонт глибиною 18–20 см, бурий з сірим відтінком, грудкувато-зернисто-порохуватої структури з включенням щєбеню, поступово переходить в гумусово-перехідний горизонт глибиною 20–50 см, бурий з сіруватим відтінком, грудкувато-горіховидної структури. На глибині 70–80 см залягає порода елювію-делювій, Карпатського флішу.

Відбір зразків ґрунту здійснювали рендомізованим способом. Підготовка зразків проводилась за стандартними методиками. Для кожного з горизонтів - від орного до материнської породи – визначили середній вміст валового та розчинного у різних розчинниках марганцю методом мас-спектрометрії на емісійному спектрометрі ICP-MS Agilent 7700x.

Для визначення валового вмісту марганцю зразки ґрунту для аналізу озолили соляною та азотною кислотою (осч) за допомогою мікрохвильової системи пробопідготовки Milestone Start D. Усі розчини готували на воді 1-го класу (18 Mom), підготовленою на системі очищення води Scholar-UV Nex Up 1000 (Human Corporation, Корея). В якості калібрувальних стандартів використовували Fluka Multielement standard solution 5 for ICP.

Доступні форми марганцю вилучали загальноприйнятими екстрагентами: водорозчинні – деіонізована вода (1-го класу) у співвідношенні 1:10 ґрунт-вода, тривалість обробки 60 хв., вільно рухомі форми марганцю – амонійно-ацетатним буферним розчином рН 4.8 за М. К. Крупським і Г. М. Александровою.

Аналітичні дослідження виконувались в Інституті фізіології рослин і генетики НАН України.

Оцінку забезпеченості ґрунтів рухомими формами мікроелементів проводили за узагальненими даними, якими користуються в центрі «Облдержродючість» (табл. 1).

Таблиця 1

### Групування ґрунтів за вмістом рухомих форм мікроелементів

Мікроелемент	Забезпеченість ґрунту				
	низька	середня	підвищена	висока	дуже висока
Mn	<7,0	7,1-10,0	10,1-15,0	15,1-20,0	>20,1
Zn	<1,50	1,51-2,0	2,10-3,00	3,10-5,00	>5,10
Cu	<0,15	0,16-0,2	0,21-0,30	0,31-0,50	>0,51
Co	<0,10	0,11-0,15	0,16-0,20	0,21-0,30	>0,31
B	<0,22	0,221-0,33	0,331-0,50	0,51-0,70	>0,71

Результати досліджень оброблені за допомогою методів математичної статистики. Критерії показників розраховані за допомогою сервісних функцій статистичного пакету електронних програм MS Excel.

## РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

За своєю природою ґрунти Закарпаття є низькородючими, в першу чергу за рахунок високої кислотності та низького забезпечення фосфором. Адже всі процеси, які проходять у ґрунті, перш за все, залежать від реакції ґрунтового розчину – це засвоєння рослинами поживних речовин, діяльність ґрунтових мікроорганізмів, мінералізація органічної речовини, відкладання ґрунтових мінералів та розчинення важкорозчинних сполук. Тому кислі ґрунти, рН яких менше 5,5, в основному, мають низьку родючість, що пояснюється підвищенням розчинності і токсичності алюмінію, заліза, марганцю і зниженням доступності рослинам кальцію, магнію, молібдену і фосфору. Реакція ґрунтового розчину в середньому по району дослідження рН<sub>сол.</sub> дорівнює 4,60, при гідролітичній кислотності 8,4 мг-екв./100 г ґрунту, що характеризує їх як середньокислі (дані надані Закарпатською державною сільськогосподарською станцією ІСГ Карпатського регіону).

Одним із важливих показників якості ґрунту є хімічний склад ґрунтового розчину. Середній валовий вміст марганцю в ґрунті Закарпатського регіону становить 400–600 мг/кг.

Ґрунти району досліджень містять низьку кількість валового марганцю. За результатами чотирьох розтинів, середній показник валового вмісту марганцю в профілі ґрунту становить 250 мг/кг. Максимальний валовий вміст мікроелементу відмічено у мінеральному гумусово-акумулятивному поверхневому горизонті, він становить 321 мг/кг (табл. 2), а з переходом до материнської породи (елювій-делювіо, Карпатського флішу) зменшується. Коефіцієнт акумуляція марганцю в верхньому гумусовому горизонті відносно ґрунтоутворюючої породи в середньому дорівнює 1,2. Спостерігається тенденція до підвищення валового вмісту елементу в перехідному верхньому гумусовому горизонті, що може бути зумовлено вимиванням та виносом рослинами в гумусовому горизонті.

Таблиця 2

Вміст різних форм марганцю у профілі ґрунту дерново-буроземного, мг/кг (n=2)\*

Генетичний горизонт	Глибина відбору, см	Валовий	Рухомий (за Крупським та Александровою)	Водорозчинний
Hd	0–2	$288,5 \pm 5,4$ (7,5) 321-254	$52,9 \pm 0,61$ (4,63) 57,78-50	$139,17 \pm 10,47$ (30) 240,51-114,81
H	3–20	$258 \pm 1,13$ (1,75) 264-251	$27,26 \pm 1,81$ (26,64) 38,6-18,05	$97,16 \pm 3,47$ (14,27) 129,7-88,97
Hp	21–36	$255 \pm 2,85$ (4,47) 272-242	$31,39 \pm 1,95$ (24,85) 41,81-19,68	$72,88 \pm 1,87$ (10,28) 82,9-65,11
Ph	37–56	$241,75 \pm 3,51$ (5,82) 266-226	$22,07 \pm 0,69$ (12,5) 26,93-19,4	$54,08 \pm 1,29$ (9,59) 53,6-26,79
P	57–70	$215,25 \pm 2,36$ (4,39) 228-206	$15,14 \pm 0,31$ (8,12) 18-14	$42,23 \pm 2,3$ (21,8) 53,6-29,79

Примітки: \* в таблиці відображені дані з 4-х розтинів в двократній повторюваності.

\*\* у чисельнику  $\bar{x} \pm m \bar{x}$  (V,%), в знаменнику min–max

В дослідженні ґрунту важливе екологічне значення має наявність рухомих та малорухомих сполук полютантів, які у випадку зміни ґрунтових умов, першочергово, зміною окисно-відновного потенціалу, під дією органічних кислот (цитрат) в ризосфері стають більш активними та мобільними, і, як результат, більш доступними для поглинання рослиною (Millaleo et al., 2010). Активні форми Mn в ґрунті представлені трьома групами сполук марганцю – водорозчинного, обмінного та легковідновного. Обмінна форма, вилучена ацетатно-амонійним буферним розчином з рН 4,8, відповідає різним сполукам Mn в ґрунтах і складається з іонів, які переходять у водну витяжку, обмінних та іонів важкорозчинних сполук. Як бачимо з

таблиці 2, дерново-буроземні ґрунти району досліджень забезпечені вмістом рухомих форм марганцю як у верхньому гумусовому горизонті, так і в нижньому перехідному горизонті. Порівнюючи отримані дані з узагальненими даними, якими користуються в центрі «Облдержродючість» (табл. 1), можемо зробити висновок: гумусовий горизонт району досліджень має дуже високу забезпеченість вмістом рухомих форм марганцю, що перевищує показник  $>20,1$ , а в перехідному горизонті до материнської породи високий показник забезпеченості. Спостерігається також тенденція щодо значного збільшення вмісту марганцю в перехідному горизонті порівняно з гумусовим горизонтом. Можемо припустити, що такі коливання можуть бути пов'язані з взаємодією зі сполуками Fe. Серед мінеральних компонентів ґрунту, які впливають на рухомість більшості хімічних елементів, в тому числі і Mn, значний вплив мають тонкодисперсні глинисті, а також залізисті мінерали (Ivlev, 1986). Найбільший вміст рухомого марганцю виявлено в мінеральному гумусово-акумулятивному горизонті, який перевищує ГДК 50 мг/кг рухомих форм марганцю в ґрунті, і становить 57 мг/кг ґрунту. Мінеральний гумусово-акумулятивний горизонт (Hd) специфічний щодо акумуляції біофільних елементів. Такий високий показник рухомого марганцю в верхньому гумусовому горизонті ми можемо пояснити тим, що накопичення елемента відбувається завдяки кореневій системі рослин, яка переносить Mn в верхню частину ґрунтового покриву (Millaleo et al., 2010).

Водорозчинна форма включає три основні групи сполук Mn: легкорозчинні; важкорозчинні сполуки, що розчиняються в воді залежно від ступеня розчинності та розчинні у воді комплексні сполуки з різними органічними та неорганічними лігандами. Максимальний вміст водорозчинного марганцю виявлено в верхньому мінеральному гумусово-акумулятивному горизонті і він різко зменшується в перехідних горизонтах (табл. 2). На таку динаміку можуть впливати постійні зміни рН ґрунтового розчину, діяльність ґрунтової мікрофлори в верхньому гумусовому горизонті, а також вологість та повітропроникність (Tebo et al., 1997; Bartlett, 1988). Ми також припускаємо, що на високі показники вмісту активного марганцю вплинули умови навколишнього середовища, а саме кліматичні умови, враховуючи, що проби ґрунту були відібрані в першій декаді осені на полях, засіяних травосумішшю. Як вже було зазначено в роботах Sparrow and Uren, Conyers та ін., найвищі концентрації водорозчинного та обмінного марганцю спостерігається на кислих ґрунтах в осінній період в умовах підвищеної вологості (Sparrow and Uren, 1987; Conyers et al., 1997).

## ВИСНОВКИ

Ґрунти Закарпатської регіону, які в гірській зоні та передгір'ї представлені в основному дерново-буроземами на фоні з середнім показником валового вмісту марганцю мають високу забезпеченість рухомими формами марганцю вздовж профілю горизонту, а в верхньому гумусовому горизонті перевищують гранично допустиму концентрацію. Причини забруднення ґрунтів поллютантами, на прикладі марганцю, пов'язують в першу чергу з генезисом цих ґрунтів, а також з антропогенним навантаженням, яке за останні десятиліття має тенденцію до збільшення.

Аналітичні дослідження виконувалися за підтримки проекту ЄС «Оздоровчі та екологічні програми, пов'язані із Чорнобильською зоною відчуження».

## СПИСОК ЛІТЕРАТУРИ

- Bartlett, R. J., 1988.** Manganese redox reactions and organic interactions in soil, Manganese in Soils and Plants, R. D. Graham, R. J. Hannam and N. C. Uren, eds., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 59–73.
- Beus, A. A., Grabovskaja, L. I., Tihonova, N. V., 1976.** Geohimija okružhajushhej sredy [Environmental Geochemistry], Nedra, Moscow (in Russian).
- Brouwers, G. J., Vijgenboom, E., Cors-tjens, P. L. A. M., de Vrind, J. P. M., de Vrind-de Jong, E. W., 2000.** Bacterial Mn<sup>2+</sup> oxidizing systems and multicopper oxidases: An overview of mechanisms and functions, Geomicrobiol., 17, 1–24.

- Conyers, M., Uren, N., Helyar, K., Poile, G., Cullis, B., 1997.** Temporal variation in soil acidity, *Aust. J. Soil Res.*, 35, 1115–1129.
- Dobrovolskij, V. V., 1983.** Geografija mikroelementov. Global'noe rassejanie. [Geography micronutrients. global dissipation], Mysl, Moscow (in Russian).
- Erlich, H. L., 1996.** Geomicrobiology of manganese, *Geomicrobiology*. Marcel Dekker, New York, 388–488.
- Fandalyuk, A. V., Sotmari, M. P., 2004.** Optymizatsiya vykorystannya ta okhorony rodyuchosti hruntiv [Optimizing the use and protection of soil fertility Transcarpathia], *Privacy soil fertility*, 1, 80–87 (in Ukrainian).
- Gilkes, R. J., McKenzie, R. M., 1988.** Geochemistry of manganese in soil, *Manganese in Soils and Plants*, R. D. Graham, R. J. Hannam and N. C. Uren. Kluwer Academic Publishers, Dordrecht, The Netherlands, 23–35.
- Ivlev, A. M., 1986.** Biogehimija [Biogeochemistry], Vysshaja shkola, Moscow (in Russian).
- Matiyeha, V. Y., Pasichnyk, O. R., Pokhyl, V. V. et al., 2010.** Ekolohe-toksykologichnyy stan gruntiv na terytoriyi Tyachivskoho ta Rakhivskoho rayoniv Zakarpatskoyi oblasti [Ecological and toxicological status of soils in the Tiachiv and Rakhivsky district, Transcarpathian region], *The problems of agriculture Carpathians*, 19, 94–102 (in Ukrainian).
- Mel'nychuk, D., Hofman, Dzh., Horodnoho, M., 2004.** Yakist gruntu ta suchasni stratehii udobrennya [Soil quality and modern strategies of fertilization], Aristey, Kiev (in Ukrainian).
- Millaleo, R., Reyes-Diaz, M., Ivanov, A. G., Mora, M. L., Alberdi, M., 2010.** Manganese as essential and toxic element for plants: transport, accumulation and resistance mechanisms, *J. Soil Sci. Plant Nutr.*, 10, 4, 470–481.
- Mineral Nutrition and Plant Disease, 2007.** Ed. by L. E. Datnoff, W. H. Elmer, D. M. Huber, Minnesota, APS Press, The American Phytopathological Society.
- Motuzova, G., Karpova, E., 2013.** Himicheskoe zagrjaznenie biosfery i ego ekologicheskie posledstvija [Chemical pollution of the biosphere and its environmental impacts], Moscow State University, Moscow (in Russian).
- Pendías, K., Pendías, H., 1992.** Trace elements in soils and plants, USA, CRR Press, 365 p.
- Perelman, A. I., 1979.** Geohimija [Biogeochemistry], Vysshaja shkola, Moscow (in Russian).
- Soderzhanie mikroelementov v pochvah Ukrainskoj SSR, 1964 [The content of microelements in Ukrainian SSR soils], Ed. P. A. Vlasjuk, Nauk. dumka, Kiev (in Ukrainian).
- Sparrow, L., Uren, N., 1987.** Oxidation and reduction of Mn in acidic soils: effect of temperature and soil pH, *Soil Biol. Biochem.*, 19, 143–148.
- Tebo, B. M., Ghiorse, W. C., van Waasbergen, L. G., Seiring, P. L., Caspi, R., 1997.** Bacterially mediated mineral transformation: Insights into manganese (II) oxidation from molecular genetic and biochemical studies, *Geomicrobiology: Interactions Between Microbes and Mineral*, J. F. Banfield, K. H. Nealson, Mineralogical Society of America, Washinhton, D. C., 225–260.
- Zubkova, T. A., Karpachevskij, L. O., 2001.** Matrichnaja organizacija pochv [Organization matrix soil], Rusaki, Moscow (in Russian).

*Стаття надійшла в редакцію: 24.03.2015*

*Рекомендує до друку: чл.-к. НАНУ, д-р біол. наук, проф. В. В. Швартау*