

УДК 631.4
doi: 10.17223/19988591/20/2

Г.А. Конарбаева, В.Н. Якименко

Институт почвоведения и агрохимии СО РАН (г. Новосибирск)

СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ГАЛОГЕНОВ В ПОЧВЕННОМ ПРОФИЛЕ ЕСТЕСТВЕННЫХ И АНТРОПОГЕННЫХ ЭКОСИСТЕМ ЮГА ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

В проведенных исследованиях определено содержание галогенов и установлены закономерности их распределения в профиле целинных и пахотных серых лесных почв юга Западной Сибири. Выявлено, что концентрация галогенов в исследуемых почвах находится на уровне, характерном для зональных почв региона, и не превышает предельно допустимые концентрации. Показано, что длительное внесение минеральных удобрений в агроценозе привело к существенному повышению в почве содержания фтора и хлора; при этом распределение фтора по почвенному профилю носило убывающий характер с максимумом в верхнем горизонте, а распределение хлора в профиле почв было равномерным. Содержание водорастворимого йода в пахотном слое почв интенсивных агроценозов значительно снизилось, в то время как его валовое количество не изменилось.

Ключевые слова: почва; содержание галогенов; удобрения; агроценоз; антропогенная экосистема.

Введение

Изучение содержания и распределения галогенов в различных природных объектах окружающей среды, прежде всего в почвах как в начальном звене цепочки «почвы – воды – растение – животные – человек», является весьма актуальным как с эколого-биогеохимических, так и с почвенно-агрохимических позиций. Физиологическая потребность в галогенах (за исключением брома) для нормального функционирования живых организмов давно установлена, равно как и тот факт, что при избыточном их поступлении и накоплении в экосистемах эти элементы, особенно фтор, могут оказывать негативное воздействие на свойства почвы и качество растительной продукции [1, 2 и др.].

Особенности содержания и распределения галогенов в почвах и растениях естественных и антропогенных экосистем юга Западной Сибири рассматриваются в ряде работ [3, 4 и др.]. Однако многие вопросы, связанные с накоплением этих элементов в почвах, изучены недостаточно. Так, например, исследования изменения содержания галогенов в почвах агроценозов при длительном внесении минеральных удобрений, в состав которых входят галогены, весьма немногочисленны и, как правило, посвящены одному из галогенов. В этой связи нам представляется целесообразным проведение комплексных исследований поведения галогенов в почвах разных экосистем юга Западной Сибири.

Материалы и методики исследования

Объектами исследований послужили серые лесные почвы юга Западной Сибири: целинные (естественные экосистемы) и пахотные (антропогенная экосистема – многолетний стационарный полевой опыт). Наиболее важные физико-химические свойства исследуемых целинных серых лесных почв приведены в табл. 1. Почвенные образцы были отобраны из разрезов, заложенных в различных точках южной части Васюганской равнины и северной части Барабинской равнины. Реакция почвенной среды – слабокислая. Содержание гумуса вниз по профилю заметно снижается, гранулометрический состав свидетельствует об обеднении верхних горизонтов илом.

Таблица 1

Основные физико-химические свойства исследуемых целинных серых лесных почв

Горизонт	Глубина, см	рН	Содержание, %		
			Гумус	Физ. глина	Ил
A ₁	0–10	5,00–5,20	4,75–4,92	27,60–29,96	16,89–18,12
A ₁ A ₂	20–30	5,61–5,92	1,93–2,08	30,15–31,67	17,65–18,12
B	35–45	5,86–5,95	0,80–0,92	30,94–32,44	18,45–19,41
B ₁	60–70	6,10–6,25	0,13–0,17	33,18–34,61	21,79–23,81
C	100–110	6,20–6,43	0,07–0,09	36,98–37,67	24,56–26,16

Почва полевого опыта, заложенного в 1988 г. [5], имела следующие характеристики (слой 0–20 см): содержание гумуса – 4,9%, физической глины – 30,8%, емкость катионного обмена – 21,1 мг-экв./100 г; валовое содержание азота – 0,22%, фосфора – 0,15 (подвижного – 18 мг/100 г), калия – 1,5% (обменного – 12 мг/100 г); почвообразующая порода – лессовидный карбонатный суглинок. Данная почва является достаточно типичной для лесостепной зоны Приобья, расположена на высокой террасе р. Бердь (Искитимский р-н, Новосибирская обл.); территория хорошо дренирована, высота над урезом реки составляет 35–45 м.

Схема опыта включала различные варианты, из которых в данном сообщении рассматриваются наиболее контрастные: вариант 1 – непрерывный многолетний пар (без растений и удобрений), 2 – без удобрений (контроль), 3 – NP, 4 – NP + K1, 5 – NP + K2. Выращивали картофель в монокультуре; дозы вносимых в опыте минеральных удобрений: N – 100, P – 60, K1 – 60 и K2 – 120 кг д.в./га. Удобрения в форме аммиачной селитры, двойного суперфосфата и хлористого калия вносили ежегодно весной перед посадкой клубней.

Полевой опыт с многолетним систематическим внесением минеральных удобрений в виде хлорида калия (содержание хлора до 45%) и двойного суперфосфата (содержание фтора до 1,5%) позволяет исследовать поведение в почве агроценоза двух галогенов – хлора и фтора. Кроме того, параллельно

можно изучить и йодид-анион в связи с наличием общих черт в геохимии йода и легкорастворимых солей, к которым относится хлорид калия: там, где аккумулируются соли, часто накапливается и йод [6]. По валовому количеству любого элемента в почве трудно судить об экологической ситуации в экосистемах, поэтому определение водорастворимых форм, как самых мобильных, является важным с точки зрения оценки их возможностей поступления в растения и накопления в грунтовых водах.

Для определения содержания галогенов в почвенных образцах использованы следующие методы: валовое содержание фтора – спектрофотометрическим с ализаринкомплексом [7], йода – кинетическим роданидно-нитритным методом [8]. Водорастворимую форму фтора определяли потенциометрическим, йода – роданидно-нитритными методами, хлора – методом Мора. Остальные анализы выполнены по общепринятым методикам.

Результаты исследования и обсуждение

Результаты исследований показали, что различная химическая активность галогенов, специфика процессов их адсорбции-десорбции и другие факторы обусловили особенности распределения этих элементов в почвах естественных и антропогенных экосистем.

Фтор. В профиле исследуемых серых лесных почв концентрация валового фтора варьирует на уровне 220,0–290,0 мг/кг (рис. 1), что несколько выше, чем в дерново-подзолистых почвах, и ниже, чем в черноземах юга Западной Сибири, что обусловлено их промежуточным положением в ряду этих почв [3].

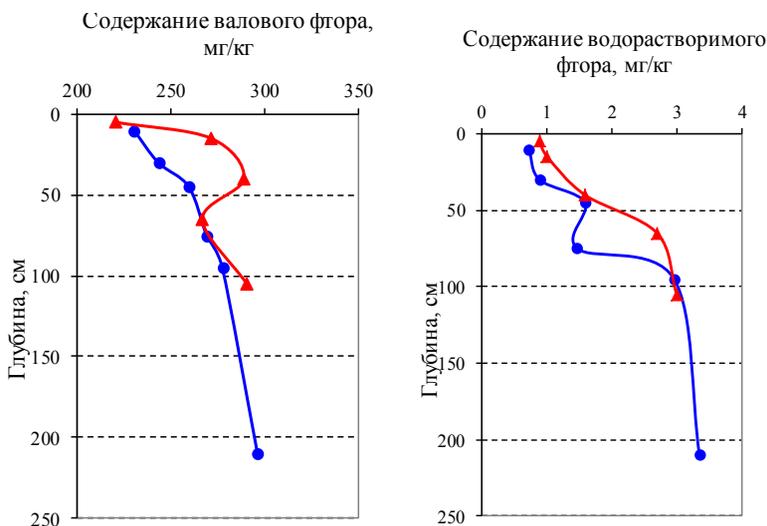


Рис. 1. Содержание фтора в серых лесных почвах естественных экосистем
▲ – север Барабинской равнины, ● – юг Васюганской равнины

Усиление развития дернового процесса в серых лесных почвах в сравнении с дерново-подзолистыми теоретически должно было привести к более высоким концентрациям галогена. Однако этого не произошло по ряду причин. Основная – инертность фтора к органическому веществу почвы, что привело к малочисленности возможных химических реакций между ними. Далее, гумусовые и элювиальные горизонты в этих почвах обеднены истыми частицами (max – 20,0%) и физической глиной (max – 31,0%) в сравнении с нижележащим горизонтом В (max – 38%), что связано с перемещением ила вниз по профилю почвы в процессе выщелачивания и свидетельствует о снижении уровня накопления фтора в этих горизонтах. Более того, в элювиальных горизонтах в первую очередь разрушаются наиболее тонкодисперсные частицы монтмориллонитовых минералов, способных к сорбции фтора, и в меньшей степени – более грубодисперсные каолинит и иллитовые минералы [9]. А кислая реакция почвенной среды (5,0–5,9), свойственная верхним горизонтам, и периодически промывной тип водного режима также не способствуют аккумуляции в нем фтора. Вместе с тем быстрое убывание содержания гумуса с глубиной косвенно указывает на то, что концентрация элемента в этом направлении может потенциально возрастать, так как остальные компоненты почвы способны к активной сорбции галогена или к взаимодействию с ним.

Фтор, несмотря на свое значительное содержание в зональных почвах, в том числе и в серых лесных почвах, обладая самой высокой химической активностью среди других элементов, не может находиться длительное время в свободном состоянии, а будет вступать в различные химические реакции. Это заметно снизит степень его вредного воздействия на почву ввиду образования труднорастворимых или комплексных соединений, что является положительным моментом с позиций экологии.

В связи с отсутствием ПДК на фтор по ГОСТу обычно ориентируются на литературные данные, в соответствии с которыми допустимым уровнем содержания валового фтора в почве принято считать 500, критическим – 500–1 000, недопустимым – более 1 000 мг/кг [10]. Согласно этим цифрам, валовое содержание фтора в серых лесных почвах следует оценить как соответствующее допустимому уровню.

Концентрация водорастворимого фтора в почвах оценивается согласно следующим критериям: ПДК равна 10, допустимым уровнем считается 0–10, критическим 10–30, недопустимым – более 30, фон – 1,5 мг/кг [11]. Коэффициент водной миграции фтора составляет всего 1,04, что ниже, чем у других галогенов, и обусловлено не только слабой растворимостью большинства его соединений, но и малой подвижностью фторид-аниона [12]. Его концентрация в изучаемых почвах региона варьирует в интервале 0,7–3,0 мг/кг, что соответствует уровню в аналогичных почвах других регионов [13] и находится в пределах допустимого.

Остановимся теперь на ситуации с фтором в антропогенной системе. Содержание валового фтора в гумусовом горизонте исследуемой почвы (целин-

ный участок полевого опыта) составляло 280–285 мг/кг и вполне укладывалось в характерный для региона интервал значений; вниз по профилю оно несколько снижалось (рис. 2). Многолетнее систематическое внесение фосфорных удобрений закономерно отразилось на уровне фтора в почве агроценоза. В вариантах NP и NPK содержание валового фтора в пахотном слое почвы возросло до 320–387, а в подпахотном (20–40 см) – до 305–350 мг/кг (на контроле – 280). Ниже по профилю (слой 40–60 см) количество валового фтора в почве различных вариантов опыта практически не различалось и составляло около 240–260 мг/кг.

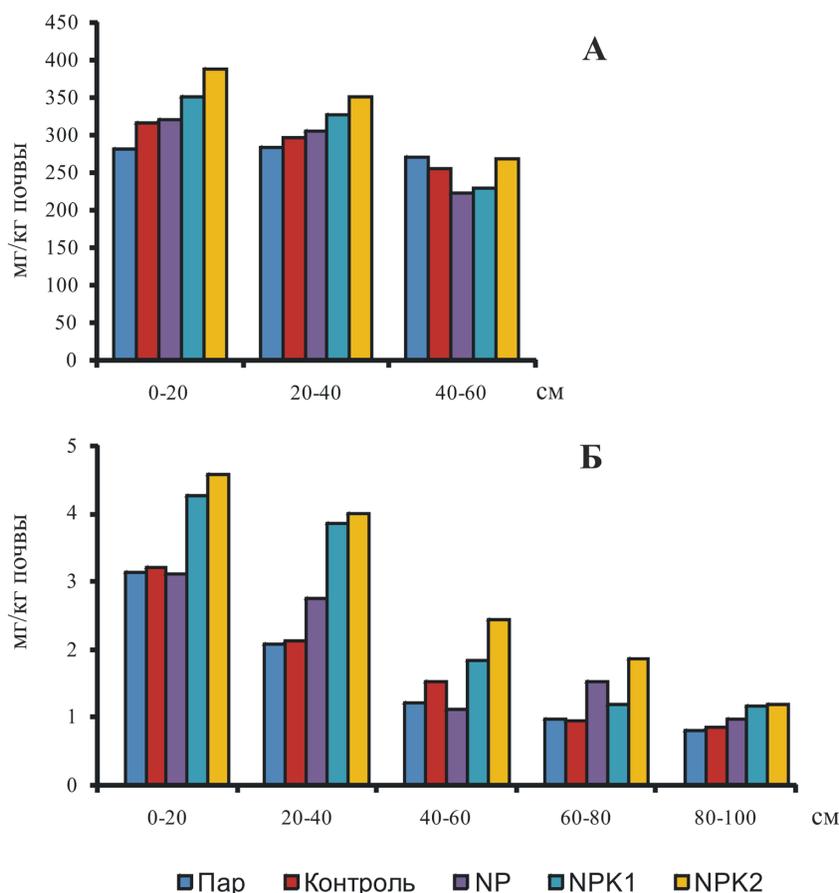


Рис. 2. Содержание валового (А) и водорастворимого (Б) фтора в почве агроценоза

Согласно литературным данным, внесение фторсодержащих удобрений и мелиорантов в пахотный слой почвы, как правило, не приводит к увеличению его содержания в нижележащих слоях почвенного профиля по срав-

нению с контрольным вариантом [14, 15]. В проведенных ранее исследованиях [3] по мелиорации солонцов фосфогипсом были получены подобные результаты: валовое содержание фтора в почве при внесении различных доз мелиоранта возросло лишь в слое 0–10 см.

Очевидно, что основная фиксация поступающего в почву фтора (илистой фракцией, полуторными оксидами и др.) происходит непосредственно в зоне внесения. Такая ситуация обусловлена высокой химической активностью фтора, который при поступлении в почву быстро и прочно связывается её компонентами. В этой связи следует отметить слабую растворимость флюорита (CaF_2), селлаита (MgF_2), а также фторидов других щелочноземельных металлов, алюминия и железа.

Результаты исследований показали, что, несмотря на одинаковые дозы вносимых фосфорных удобрений в вариантах NP и NPK, содержание валового фтора в почве опыта закономерно возрастает от варианта NP к NPK2, т.е. по мере увеличения доз вносимых калийных удобрений.

По-видимому, значительная концентрация хлорид-аниона в почве вариантов NPK, способного конкурировать с фторид-анионом, препятствовала, в определенной степени, его взаимодействию с теми компонентами почвы, которые потенциально ответственны за концентрацию водорастворимого фтора, способствуя его переходу в фиксированное состояние. Известно, что анион хлора более подвижен, чем анион фтора; кроме того, фтор всегда одновалентен, а хлор обладает ярко выраженной способностью к окислению и восстановлению и, соответственно, имеет переменную валентность, что, несомненно, играет роль в процессах, происходящих в почве. Такое ионное состояние, характерное для хлоридов, благодаря высокой растворимости солей хлора, оставляет приоритет за этим галогеном. Однако данное наше предположение можно считать дискуссионным.

При всей важности и значимости данных по валовому фтору, позволяющих представить его распределение в почвенном профиле и уровне накопления в почве, его поведение в системе почва – растение определяется концентрацией подвижных форм элемента, т.е. количеством фторид-анионов, не связанных прочно с компонентами почвы и способных к миграции.

Содержание водорастворимого фтора во всех вариантах полевого опыта тесно коррелировало с валовым его количеством, а распределение по почвенному профилю носило одинаковый, равномерно убывающий характер (рис. 2). Максимальное содержание галогена отмечалось в пахотном горизонте всех вариантов как с внесением удобрений, так и без них, минимальное – в нижней части профиля (слой 80–100 см). Следует отметить, что по мере продвижения вниз по профилю различия между вариантами по концентрации водорастворимой формы фтора сглаживались.

Известно, что фторид-анионы могут активно фиксироваться глинистыми минералами по механизмам сорбции и обмена, образовывать труднорастворимые соединения с щелочноземельными металлами – кальцием и магнием.

Исследуемая нами почва агроценоза имеет небольшое утяжеление гранулометрического состава к нижней части профиля (с 31 до 33–34% физической глины) и подстиляется лессовидными карбонатными суглинками. Очевидно, что при этом количество трехслойных глинистых минералов вниз по профилю увеличивается, равно как и нарастает активность кальциевого геохимического барьера. Данное обстоятельство и обуславливает значительное снижение уровня водорастворимого фтора вниз по профилю почвы.

Существенное повышение содержания водорастворимого фтора произошло в верхней части профиля почвы вариантов НРК, особенно в пахотном слое (табл. 2). Учитывая, что дозы вносимых фосфорных удобрений на всех удобряемых вариантах были равны, причиной заметного увеличения концентрации фторид-анионов в почве вариантов НРК служат, на наш взгляд, следующие обстоятельства.

Т а б л и ц а 2

Содержание валового и водорастворимого хлора в серых лесных почвах естественных экосистем, мг/кг почвы

Горизонт	Глубина отбора образца, см	Хлор _{вал}		Хлор _{водораст.}	
		1	2	1	2
A ₁	0–20	48,3	52,9	47,0	51,2
A ₁ A ₂	25–35	49,6	52,8	48,2	48,1
A ₂ B	40–50	51,4	47,6	49,6	44,2
B	70–80	46,1	49,4	44,3	46,5
BC	90–100	47,4	54,7	45,1	48,3
C _к	200–220	55,6	56,2	52,9	51,0

Примечание. 1 – юг Васюганской равнины; 2 – север Барабинской равнины.

Во-первых, содержание обменного кальция (340–350 мг/100г) и магния (8–9 мг) в верхней части почвенного профиля вариантов НРК заметно ниже, чем в НР (соответственно 375 и 12 мг/100 г), что связано с интенсивным выносом из почвы этих элементов культурами при оптимизированном питании. Снижение содержания щелочноземельных элементов в почвенном растворе способствовало, вероятно, некоторому относительному повышению мобильности фторид-анионов.

Во-вторых, почва вариантов НР и НРК значительно различалась между собой по содержанию обменного и водорастворимого калия. Так, концентрация калия в почвенном растворе пахотного слоя варианта НР составила 0,5 мг/100 г (из-за длительного сильно дефицитного калийного баланса), тогда как в вариантах НРК – 3–6 мг. Принимая во внимание некоторое снижение содержания щелочноземельных обменных катионов в почве вариантов НРК (по сравнению с НР), можно полагать, что доля калия в составе обменных катионов почвы этих вариантов заметно возросла. В то же время известно, что фториды щелочных металлов (К и Na), в отличие от фторидов Са и Mg, очень хорошо растворимы в воде и способны к активной миграции

в почве. Очевидно, что в почве с повышенным уровнем калия интенсивность образования его соединений с фтором возрастала (по сравнению с почвой с истощенным калийным фондом), соответственно увеличивалось и содержание подвижных фторид-анионов.

Длительное внесение фосфорных удобрений не привело к повышению концентрации водорастворимого фтора в почве агроценоза до токсичного уровня. Содержание элемента в почве удобряемых вариантов, хотя и заметно возросло по сравнению с неудобрявшимися (см. рис. 2), тем не менее было значительно ниже его ПДК, равной 10 мг/кг. Как мы полагаем, причиной послужили невысокая интенсивность водной миграции и слабая подвижность фторид-аниона. Склонность фтора к образованию прочных комплексных анионов типа $[AlF_6]^{3-}$, $[SiF_6]^{2-}$ и $[BF_4]^-$ также способствует снижению уровня его водорастворимой формы. Устойчивость галогенидных комплексов, как правило, понижается в ряду $F > Cl > Br > I$ [12], поэтому многие фторидные комплексы устойчивы, не гидролизуются и слабо диссоциируют.

В целом, ситуация с фтором в почве полевого опыта и вероятным поступлением его в грунтовые воды и пищевую цепь, даже после более чем 20-летнего периода внесения повышенных доз минеральных удобрений, особых опасений пока не вызывает, хотя и не исключает необходимости систематического контроля за его накоплением.

Хлор. Автоморфные почвы земледельческой зоны, по разным источникам [1, 2 и др.], обычно содержат в среднем 10–20 мг/кг водорастворимого хлора (отметим, что валовое его содержание, как правило, немногим выше). Это связано, прежде всего, с хорошей растворимостью солей хлора (исключение составляют лишь хлориды Ag^+ , Pb^{2+} , Cu^+ и Hg^+). Обладая этим свойством, хлориды активно мигрируют в почвенном профиле, поэтому закономерности его распределения в почве определяются в основном процессами водной миграции.

Содержание этого элемента в исследуемых целинных серых лесных почвах от гумусового горизонта к породе варьирует в пределах 48,3–55,6 мг/кг (см. табл. 2). В автоморфных почвах отсутствуют эффективные геохимические барьеры, на которых возможна аккумуляция хлора, подобных тем, как для фтора существует кальциевый геохимический барьер или для йода – биогеохимический (накопление в верхнем гумусовом горизонте почв). Аккумуляция хлора происходит только на испарительном барьере, свойственном лишь аридным бессточным районам. Периодически промывной тип водного режима серых лесных почв в сумме с хорошей растворимостью солей хлора также благоприятствует миграции его солей.

Содержание водорастворимой формы хлора в почвах естественных экосистем составило 47,0–52,9 мг/кг (см. табл. 2), т.е. лишь немногим меньше валового содержания; распределение по почвенному профилю было аналогичным. Хлорид-анион, в отличие от йодид-ионов, не только слабо поглощается почвами, но и характеризуется отрицательной адсорбцией по отношению к ним [16] и менее подвержен окислению в условиях земной поверхности.

Серая лесная почва агроценоза в вариантах опыта, где хлорсодержащие удобрения никогда не вносили, содержала 11–12 мг/кг водорастворимого хлора. Отметим заметное различие между изучаемыми почвами по содержанию хлора, в отличие от других галогенов. Данное обстоятельство связано, по-видимому, с региональной спецификой и химическим составом почвообразующих пород, а также с различным содержанием хлора в выпадающих атмосферных осадках на различных территориях (среднее содержание в осадках для лесостепи Приобья – 2–3 мг/л [17]).

Результаты наших исследований показали (рис. 3), что длительное ежегодное внесение повышенных доз хлористого калия не привело к накоплению в почве агроценоза токсичных концентраций хлора. Повышение содержания хлора в почве вариантов NPK1 и NPK2, хотя статистически и значимое, не вызвало возникновения опасного для выращиваемых культур уровня этого элемента. Отметим, что картофель в соответствии со своими физиологическими потребностями способен концентрировать хлор до 2 000 мг/кг сухого вещества, т.е. намного больше, чем другие культуры. Следует сказать, что ПДК водорастворимого хлора для почв до настоящего времени не разработаны.

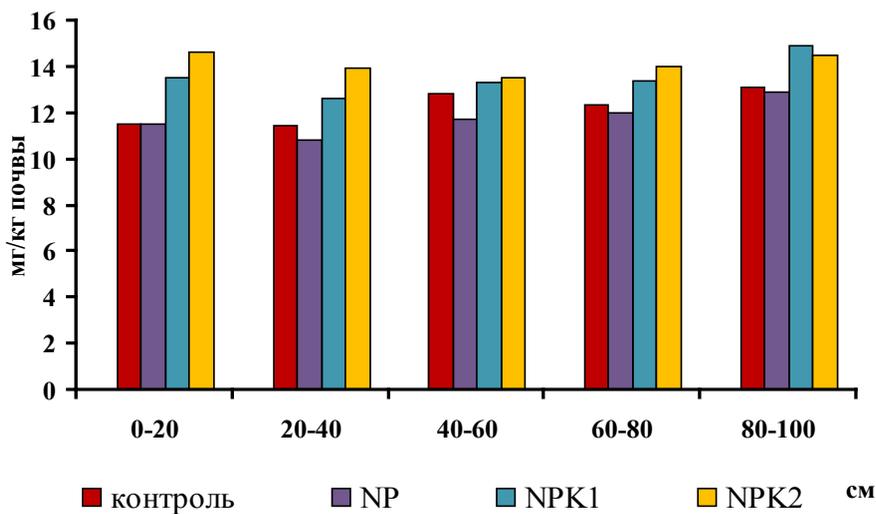


Рис. 3. Содержание водорастворимого хлора в почве агроценоза

Ранее нами было показано [18], что внесенный с удобрениями калий (в случае слабо- или бездефицитного его баланса) аккумулируется практически только в пахотном почвенном слое, а распределение нитратного азота по профилю почвы носит явно выраженный убывающий характер при любом его уровне в верхнем горизонте. В отличие от этих также весьма мобильных ионов, хлор в профиле почвы распределялся по-иному (рис. 3). Его содер-

жание в почвенном профиле любого из вариантов опыта было достаточно равномерным; другими словами, характер распределения галогена в почве был одинаковым независимо от использования или неиспользования хлорсодержащих удобрений. Различия между вариантами были лишь в концентрации хлора: там, где хлористый калий не применялся, в различных почвенных слоях найдено 11–12, а в вариантах с внесением этого удобрения – 13–14 мг/кг водорастворимого хлора.

Выравнивание содержания хлора по почвенному профилю обусловлено, на наш взгляд, двумя причинами. С одной стороны, это отсутствие в почве какого-либо специфического накопительного барьера, с другой – активная миграция хлора по профилю почвы как с нисходящими, так и с восходящими потоками влаги. В составе влаги, испаряемой с поверхности незасоленных почв зоны, содержится около 1,5 мг/л хлора [17]. Следовательно, вынос хлора при испарении, потреблении растениями и миграции за пределы почвенного профиля, наряду с его поступлением из атмосферы и удобрений, формируют галогеохимический баланс элемента в почвах вообще и относительно стабильное распределение по профилю в частности.

Йод. Интенсивность аккумуляции и миграции йода в почвах определяется конкретной почвенно-геохимической обстановкой. В ранее опубликованных исследованиях показано, что наиболее важными почвенными свойствами, ответственными за аккумуляцию йода в почвах, являются степень их гумусированности, гранулометрический (содержание илистой фракции) и химический состав [2, 3, 19 и др.]. В почвах, обогащенных аморфными окислами алюминия и железа, обладающих развитой сорбционной поверхностью, происходит накопление элемента (например, в солонцах). В почвах с высоким содержанием окислителей Fe^{3+} и Mn^{4+} (например, в глееподзолистых почвах или подзолах иллювиально-железистых) происходит снижение концентрации галогена, обусловленное окислением йодид-аниона до элементарного йода в результате взаимодействия с железом и марганцем из-за разницы в величине стандартных ОВ потенциалов с последующим его улетучиванием в атмосферу. Наряду с химическим составом почвы двойственную роль по отношению к йоду играют реакция почвенной среды и водный режим. В кислой среде процессы окисления инициируют потери галогена за счет образования свободного йода, а в щелочной среде доминирует образование наиболее устойчивых анионов йода, таких как I^- и IO_3^- . Промывной и периодически промывной типы водного режима в почвах усиливают миграцию йода по причине хорошей растворимости большинства его солей.

Исследуемые серые лесные почвы содержат 1,4–3,0 мг/кг валового йода (табл. 3). Подобные концентрации элемента обнаружены и в аналогичных почвах других территорий (2–4 мг/кг) [16]. Незначительное количество гумуса в горизонте A_1 – 4% и менее, а также резкое снижение его количества в нижних горизонтах от 0,6 до 0,3%, высокая подвижность гуминовых кислот в условиях периодически промывного режима, кислая среда, преобладаю-

щая в верхних горизонтах почвы, невысокое содержание илистой фракции, снижающее сорбционную способность почвы, – все это благоприятствует процессам выноса галогена из почвы. В соответствии с критериями [20] для валового содержания йода (5,0 – недостаточное содержание, 5,0–40,0 – нормальное и > 40,0 мг/кг – избыточное) данные серые лесные почвы следует считать дефицитными по йоду.

Валовое содержание йода нами изучалось параллельно с водорастворимой формой, изменение концентрации которой в различных типах почв происходит в широком интервале от 0,01 до 0,65 мг/кг. Концентрации водорастворимого йода (0,015–0,08 мг/кг) в серых лесных почвах, так же, как и в других зональных почвах юга Западной Сибири, весьма незначительны. Основных причин тому несколько: низкое валовое содержание элемента, физико-химические свойства почвы и свойства самого галогена. При этом строгой закономерности в распределении элемента по профилю почвы также не обнаружено, что отмечено нами во всех зональных почвах территории [3].

Т а б л и ц а 3

**Содержание валового и водорастворимого йода в серых лесных почвах
естественных экосистем, мг/кг**

Горизонт	Глубина, см	Йод _{вал}		Йод _{водораст}	
		1	2	1	2
A	0–20	2,82	3,15	0,081	0,092
A ₁ A ₂	25–35	1,00	1,34	0,022	0,037
A ₂ B	40–50	1,56	1,95	0,008	0,010
B	70–80	1,73	2,00	0,018	0,025
BC	90–100	2,26	2,39	0,032	0,046
C _к	200–220	1,44	1,88	0,015	0,017

Примечание. 1 – юг Васюганской равнины; 2 – север Барабинской равнины.

По градации, предложенной [21], содержание водорастворимой формы йода в почвах 0,011–0,03 является низким, 0,03–0,05 – пониженным, 0,05–0,1 мг/кг – оптимальным. Следовательно, данные серые лесные почвы характеризуются низкими и пониженными запасами водорастворимого йода.

Содержание и распределение водорастворимого йода в почве длительного полевого опыта показаны на рис. 4. Можно отметить некоторое увеличение концентрации подвижной формы галогена вниз по профилю, что, видимо, обусловлено соответствующим утяжелением гранулометрического состава и усилением карбонатности. Известно, что почвообразующая порода является не столько источником поступления йода в почву, сколько барьером, препятствующим вымыванию его легкорастворимых соединений из корнеобитаемого слоя.

Концентрация водорастворимого йода в пахотном слое вариантов НРК заметно снизилась по сравнению с контрольным и фоновым вариантами.

Известно, что йод – важный микроэлемент, необходимый для роста и развития растений, влияющий на азотный режим и водный обмен. В вариантах NPK нашего опыта урожайность культур было намного выше, чем в других вариантах, соответственно вынос элементов, и в частности йода, существенно возрастал. Вынос йода из почв интенсивных агроценозов с отчуждаемой растениеводческой продукцией превышает его поступление извне.

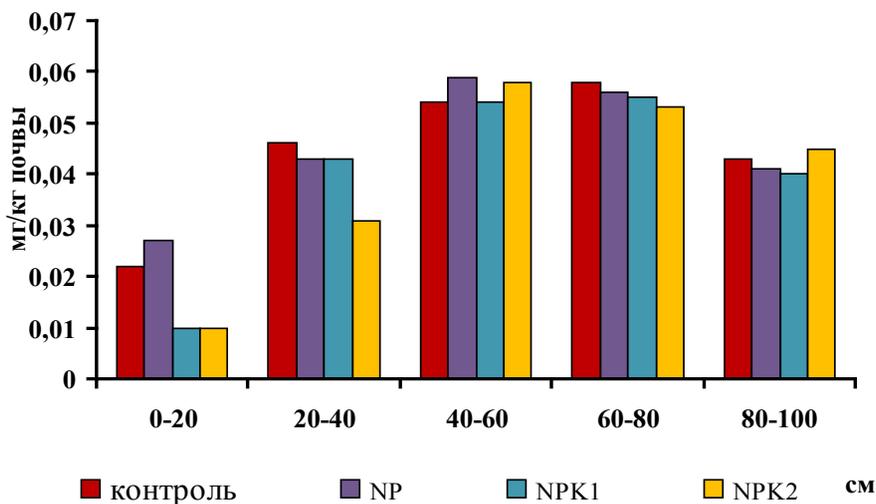


Рис. 4. Содержание водорастворимого йода в почве агроценоза

Следует отметить, что в вариантах полевого опыта с внесением всех удобрений наблюдается незначительная тенденция увеличения содержания валового йода в пахотном слое почвы, что свидетельствует о влиянии различных солей на сорбцию йода [6]. Другими словами, влияние различных солей на сорбцию йода в почве полевого опыта проявилось, но довольно слабо. Концентрация микроэлемента в почве крайне низка, в связи с чем можно предположить, что культуры, выращиваемые в интенсивных агроценозах, будут испытывать дефицит йода.

Количество валового йода в исследуемой почве и его распределение по профилю в различных вариантах нашего опыта практически не отличались. В пахотном слое почвы (0–20 см) содержалось 1,4–1,5 мг/кг валового йода, в подпахотном (20–40 см) – 1,0–1,1. Отметим, что количество гумуса в этих почвенных слоях составляло соответственно 4,9 и 2,4% при одинаковом гранулометрическом составе (31% физической глины). Ниже по профилю почвы содержание валового йода возрастало и составило в слое 40–60 см 1,7–1,8 мг/кг, в слое 60–80 см – 1,6–1,7. Количество гумуса в этих почвенных слоях достигало соответственно 0,9 и 0,4%, а физической глины – 34%. Рассматриваемые слои составляют иллювиальный почвенный горизонт, обогащенный илистой фракцией и полуторными оксидами и являющийся накопительным барьером для

йода. В нижней части профиля (80–100 см) уровень валового йода снизился до 1,2–1,4 мг/кг. В целом полученные результаты демонстрируют отчетливую зависимость между содержанием валового йода в почве, с одной стороны, и ее гумусированностью и гранулометрическим составом – с другой.

Заключение

Проведенные исследования показали, что содержание валового фтора (230–280 мг/кг) и йода (1,4–3,0) в серых лесных почвах различных районов юга Западной Сибири примерно одинаково и вполне укладывается в интервал значений, характерный для зональных почв этой территории. Аналогичная ситуация складывается и по содержанию водорастворимых форм фтора (около 1 мг/кг) и йода (0,02–0,03). В отличие от этих галогенов содержание хлора в серых лесных почвах различных районов исследуемой территории заметно варьирует: от 10–11 мг/кг в почве Новосибирского Приобья до 40–50 – в почвах Васюганской и Барабинской равнин.

Распределение галогенов по профилю исследуемых почв определяется в основном содержанием гумуса и илистой фракции в различных почвенных горизонтах, а также химическими свойствами конкретного галогена. Относительным постоянством отличается лишь хлор – его распределение по профилю различных почв обычно равномерное независимо от абсолютного содержания в почве этого элемента.

Полученные результаты свидетельствуют, что вовлечение целинной почвы в сельскохозяйственный оборот существенно отразилось на содержании в ней различных галогенов. Длительное внесение минеральных удобрений в почву агроценоза вызвало статистически значимое повышение содержания фтора и хлора; в то же время концентрация водорастворимой формы йода в пахотном слое почв интенсивных агроценозов заметно снизилась. Использование рациональных и сбалансированных доз удобрений не привело к повышению содержания форм галогенов в почве агроценоза до токсичного для растений уровня.

Вносимый с удобрениями фтор концентрировался в пахотном почвенном слое; вниз по профилю почвы агроценоза содержание этого галогена заметно снижалось. Распределение хлора по профилю почвы было равномерным независимо от интенсивности применения хлорсодержащих удобрений. Содержание в почве йода вниз по профилю возрастало.

Таким образом, содержание фтора, хлора и йода в целинных серых лесных почвах юга Западной Сибири не превышает предельно допустимых концентраций и не представляет опасности для экологической обстановки региона. В почвах интенсивных агроценозов содержание галогенов может как возрастать (особенно фтор), так и заметно снижаться (йод), что обуславливает необходимость эколого-агрохимического мониторинга складывающейся ситуации.

Литература

1. Орлов Д.С., Садовникова Л.К., Лозановская И.Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. М. : Высш. шк., 2002. 334 с.
2. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М. : Мир, 1989. 439 с.
3. Конарбаева Г.А. Галогены в почвах юга Западной Сибири. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2004. 200 с.
4. Ермолов Ю.В. Фтор в компонентах природных ландшафтов Обь-Иртышского междуречья : дис. ... канд. биол. наук. Новосибирск : ИПА СО РАН, 2002. 101 с.
5. Якименко В.Н. Калий в агроценозах Западной Сибири. Новосибирск : Изд-во СО РАН, 2003. 231 с.
6. Ковда В.А., Якушевская И.В., Тюрюканов А.Н. Микроэлементы в почвах Советского Союза. М. : Изд-во МГУ, 1959. 67 с.
7. Миллер А.Д., Капитонова Г.А. Метод определения фтора с ализаринкомплексом в горных породах и минералах без предварительной отгонки // Методы анализа редкометалльных минералов, руд и горных пород. М., 1971. Вып. 2. С. 80–89.
8. Проскуракова Г.Ф., Никитина О.Н. Ускоренный вариант кинетического роданидно-нитритного метода определения микроколичеств йода в биологических объектах // Агрохимия. 1976. № 7. С. 140–143.
9. Соколова Т.А. Глинистые минералы в почвах гумидных областей СССР. Новосибирск : Наука, 1985. 250 с.
10. Гапонюк Э.И., Кузнецова М.В. Влияние фтористого натрия на свойства почвы и развитие некоторых сельскохозяйственных культур // Гигиена и санитария. 1984. № 6. С. 77–79.
11. Санитарные нормы допустимых концентраций токсичных веществ. СанПиН 42-126-4433-87 // Методы определения загрязняющих веществ в почве. М., 1988. 72 с.
12. Чанг Р. Физическая химия с приложениями к биологическим системам. М. : Мир, 1980. 662 с.
13. Сараев В.Г. Техногенное рассеяние фтора в почвах Катэка // География и природные ресурсы. 1986. № 4. С. 142–146.
14. Минеев В.Г., Грачева М.К., Ефремов В.Ф. и др. Фтор в почвах и корнеплодах кормовой свеклы // Химия в сельском хозяйстве. 1987. № 2. С. 45–47.
15. Танделов Ю.П. Фтор в системе почва – растение. М. : Изд-во МГУ, 2004. 106 с.
16. Ковда В.А. Биогеохимия почвенного покрова. М. : Наука, 1985. 261 с.
17. Казанцев В.А. Проблемы педогалогенеза. Новосибирск : Наука, 1998. 280 с.
18. Якименко В.Н. Изменение содержания форм минерального азота и калия в профиле почвы агроценоза // Вестник Томского государственного университета. 2009. № 328. С. 202–207.
19. Кашин В.К. Биогеохимия, физиология и агрохимия йода. Л. : Наука, 1987. 261 с.
20. Ковальский В.В. Биологическая роль йода // Биологическая роль йода. Научные труды ВАСХНИЛ. М. : Колос, 1972. С. 3–32.
21. Покатилов Ю.Г. Биогеохимия биосферы и медико-биологические проблемы. Новосибирск : Наука. Сиб. изд. фирма, 1993. 65 с.

Поступила в редакцию 12.09.2012 г.

Galina A. Konarbaeva, Vladimir N. Yakimenko

*Institute of Soil Science and Agrochemistry of Siberian Division
of the Russian Academy of Sciences, Novosibirsk, Russia*

CONTENT AND DISTRIBUTION OF HALOGENS IN SOIL PROFILE OF NATURAL AND MAN-MADE ECOSYSTEMS IN THE SOUTH OF WESTERN SIBERIA

The study showed that grey wooded soils in various areas in the south of West Siberia contained approximately similar amounts of total and water-extractable fluoride (230–280 and 1 mg/kg soil) and iodine (1.4–3.0 and 0.2–0.3 mg/kg soil, respectively), falling within the range typical for the zonal soils of the territory. The chloride concentration was found to vary notably, from 10–11 mg/kg in the Novosibirsk Near-Ob area, up to 40–50 mg/kg in soils of the Vasyugan and Barabinsk plains. The profile distribution of the halogens was mainly determined by humus and silt content in different soil horizons, as well as by the chemical properties of the elements. Chloride was found to display a relatively even profile distribution, independent of its absolute content.

Content of halogens and regularities of their distribution were determined in the profile of virgin and arable grey forest soils of the south of Western Siberia. It was revealed that concentration of halogens in the soils in question was at the level typical for zonal soils of the region and did not exceed the maximum admissible concentration. It was shown that long-term application of fertilizers in agroecosystems lead to essential increase in content of soil of fluorine and chlorine; at the same time, distribution of chlorine in soil profile decreased with the depth, its maximum was in the upper horizon; as for chlorine, its distribution was uniform. The content of water-soluble iodine decreased greatly in the arable layer of soils of intensive agroecosystems but its total content did not change.

The obtained results show that agricultural use of the previously undisturbed soils significantly affected their halogens' content. The long-term fertilization of agricultural soils resulted in statistically significant increase in fluoride and chloride concentrations; at the same time the concentration of water-extractable iodine in the ploughed layer of intensively used agroecosystems decreased significantly. Reasonably balanced fertilization rates did not increase halogens' concentrations up to levels toxic for plants. Fluoride, added into soil with fertilizers, accumulated mostly in the topsoil layer, decreasing significantly down the soil profile. Chloride distribution along the soil profile, being rather even, did not depend on the rate of chloride input with fertilizers.

Key words: soil; content of halogens; fluorine; chlorine; iodine; fertilizers; agroecosystems.

Received September 12, 2012