

ВЛИЯНИЕ РАЗНЫХ СПОСОБОВ ВНЕСЕНИЯ МЕЛИОРАНТОВ В СЕРОЗЕМНО-ОАЗИСНУЮ ПОЧВУ (IRRAGRIC ANTHROSOLS) НА ИНТЕНСИВНОСТЬ МИГРАЦИИ ФТОРА (ПО ДАННЫМ ЛАБОРАТОРНОГО ОПЫТА). ЭМПИРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССА ЭЛЮВИРОВАНИЯ

© 2020 г. А. В. Литвинович^{1,2,*}, О. Ю. Павлова¹,
А. В. Лаврищев², В. М. Буре^{1,3}, Э. Сальников⁴

¹ Агрофизический научно-исследовательский институт
195220 С.-Петербург-Пушкин, Гражданский просп., 14, Россия

² Санкт-Петербургский государственный аграрный университет
196601 С.-Петербург-Пушкин, Петербургское шоссе, 2, Россия

³ Санкт-Петербургский государственный университет
199034 С.-Петербург, Университетская наб., 7–9, Россия

⁴ Soil Science Institute
11000 Belgrade, Teodora Drajzera 7, Serbia

*E-mail: avlavr@rambler.ru

Поступила в редакцию 07.03.2019 г.

После доработки 21.10.2019 г.

Принята к публикации 13.01.2020 г.

В лабораторном опыте на колонках установлены масштабы миграции фтора при многократном промывании сероземно-оазисной почвы. Показано, что почва в естественном состоянии характеризуется наличием определенного запаса водорастворимого фтора. Общие потери за 8 промываний с суммарным объемом просочившейся влаги 1 л из незагрязненной фтором почвы составили 1.2 мг F. При искусственном загрязнении почвы фтористым натрием количество мигрирующего F многократно возрастало (51.8 мг). Добавление в загрязненную почву известняковой муки (ИМ) и фосфогипса (ФГ) приводило к снижению подвижности фтора, однако его полного осаждения не отмечено. В большинстве фильтратов концентрация фтора превосходила ПДК, установленную для питьевых вод. Выявлено, что способ размещения мелиорантов оказывал существенное влияние на миграционные потери фтора из почвы. При смешивании ИМ и ФГ во всем объеме почвы средняя скорость изменения содержания фтора в отдельных порциях фильтрата во всем интервале изучения составила в варианте с ИМ 1.20 и в варианте с ФГ – 1.88 г/дм³. Количество вымытого фтора за 8 промываний было равно 7.28 и 10.5 мг соответственно. Наибольший эффект от применения мелиорантов достигнут при их размещении в качестве “подпочвенного экрана”. Средняя скорость изменения содержания фтора в отдельных порциях фильтрата в варианте с ИМ была равна –0.296, в варианте с ФГ – –0.16 мг/дм³; суммарные потери в вариантах составили 2.80 и 2.26 мг F. Рассмотрены механизмы поглощения фтора твердой фазой почвы. Разработаны линейные эмпирические модели, адекватно описывающие процесс миграции фтора из загрязненной почвы без использования мелиорантов и с их применением.

Ключевые слова: миграция фтора, химическая мелиорация почв, известняковая мука, фосфогипс, эмпирические модели.

DOI: 10.31857/S0002188120040079

ВВЕДЕНИЕ

Фтор относится к токсичным элементам. По деструктивному действию на живое вещество он стоит на 2-м месте после ртути [1]. Накопление в почвах фтористых соединений происходит в результате выпадения на них летучих выбросов про-

мышленных предприятий, длительного применения фосфорных удобрений и мелиорантов.

К настоящему времени в литературе можно найти сведения, посвященные накоплению фтора в системе почва–растение [2–12]. Попав в почву, фтор довольно быстро закрепляется в составе почвенного поглощающего комплекса. Предло-

Таблица 1. Валовой химический состав сероземно-оазисной почвы, %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	K ₂ O	MnO	Na ₂ O	P ₂ O ₅	SO ₃
57.5	10.9	4.61	9.53	2.51	1.8	0.07	1.72	0.24	<0.05

жено несколько механизмов, объясняющих природу исчезновения фторид-ионов из растворов во время его взаимодействия с твердой частью почвы:

1 – прямое замещение фторид-ионами ионов OH⁻ кристаллической структуры алюмосиликатов [13];

2 – замещение OH⁻ свободных гидроксидов алюминия и основных полимеров алюминия, адсорбированных на поверхности минералов [14];

3 – образование фторалюмосиликатов [15];

4 – разрушение алюмосиликатов и образование нерастворимых фторалюминатов [16, 17];

5 – разрушение алюмо- (феррисиликатов) под действием фторид-ионов с участием реакции комплексообразования, приводящих к растворению полуторных оксидов и образованию растворимых фторалюминатов и фторферратов [18].

Все указанные механизмы одновременно осуществляются в почвах благодаря поликомпонентному составу и естественной микропестроте химических условий, еще более усугубляемой при неравномерном распределении удобрений и химических мелиорантов.

В экспериментах [19] фиксация фтора отдельными компонентами 20 образцов почв коррелировала с содержанием аморфного алюминия ($r = 0.69$), исходной величиной pH почв ($r = 0.50$) и содержанием в них глины ($r = 0.46$), но не коррелировала с содержанием органического углерода. Кварц оказался практически инертным к действию KF.

В опытах [20] количество фтора, поглощенного почвой, уменьшалось с ростом содержания обменного натрия и повышением величины pH. Это связано с образованием высокорастворимого соединения NaF.

На слабую способность гумуса щелочных почв поглощать фтор есть указания в работе [21].

Основными объектами, поглощающими фтор, являются силикаты, свободные оксиды алюминия и железа с образованием нерастворимых фторалюминатов или растворимых фторалюминатов и фторферратов [22, 23]. В работе [24] рассчитаны константы устойчивости фторсодержащих минералов в кислых и щелочных почвах.

В богатых кальцием почвах фтор вступает в реакцию с кальцием и образует труднорастворимое

соединение CaF₂ (флюорит), поэтому для внутри- и межпочвенной миграции фтора важен кальциевый геохимический барьер [25]. В работах [26–28] экспериментально установлено, что минимальное количество водорастворимого фтора в почвах приурочено к горизонтам, содержащим кальций. Тем не менее, ряд авторов указывает, что щелочные почвы обладают слабой способностью удерживать фтор.

Цель работы – в опыте на колонках установить возможность снижения подвижности фтора в загрязненной сероземно-оазисной почве при добавлении различных соединений кальция; установить масштабы миграции фтора в почве при разных способах внесения мелиорантов; определить среднюю скорость изменения концентрации фтора в отдельных порциях фильтрата за весь период эксперимента; разработать эмпирические модели, адекватно описывающие процессы миграции при многократном промывании почвы.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Для выполнения поставленных задач был заложен лабораторный опыт в полиэтиленовых колонках (воронках). Объектом изучения служила сероземно-оазисная почва (Irragic Anthrosols – WRB, 2016), расположенная на территории Узбекистана. Почву отбирали из пахотного 0–30 см слоя. Почва характеризуется супесчаным гранулометрическим составом (содержание частиц <0.01 мм – 14.8%), содержание гумуса – 1.2%, рН_{H₂O} 7.8. Валовое содержание фтора – 500 мг/кг массы почвы, что близко к показателям, характерным для карбонатных почв, приведенным в работе [29]. Валовой химический состав представлен в табл. 1.

Методика исследования состояла в следующем: 300 г воздушно-сухой почвы, измельченной и просеянной через сито с отверстиями 1 мм, помещали в делительные воронки. Высота почвенного слоя в воронке 17 см. Плотность набивки 1.0–1.1 г/см³.

В опыте сравнивали 2 способа заделки мелиорантов: в одном случае измельченный воздушно-сухой мелиорант тщательно перемешивали во всем объеме почвы, в другом – помещали его на дно воронки в качестве подпочвенного “экрана”. В каждую колонку вносили по 5 г известняковой

Таблица 2. Содержание водорастворимого фтора в промывных водах, мг/дм³

Вариант	Сроки промывки								Количество вымытого фтора, мг
	1-й	2-й	3-й	4-й	5-й	6-й	7-й	8-й	
Контроль	0.24 ± 0.01	0.46 ± 0.02	0.48 ± 0.03	0.32 ± 0.01	0.25 ± 0.02	3.88 ± 0.64	3.46 ± 0.58	0.50 ± 0.02	1.2
Фтор (150 мг/100 г почвы)	0.03	0.06	0.06	0.04	0.03	0.49	0.43	0.06	51.8
	39.7 ± 5.8	69.1 ± 6.0	79.3 ± 4.9	75.6 ± 7.4	70.6 ± 9.1	41.6 ± 3.8	22.3 ± 1.8	15.8 ± 1.1	
Фтор + ИМ 5 г (в почву)	4.96	8.63	9.91	9.46	8.83	5.20	2.79	1.98	7.28
	0.60 ± 0.02	6.85 ± 0.90	1.79 ± 0.20	9.67 ± 1.00	12.1 ± 1.8	7.2 ± 0.9	9.0 ± 0.7	10.94 ± 1.2	
Фтор + ФГ 15 г (в почву)	0.08	0.86	0.22	1.22	1.52	0.90	1.13	1.37	10.5
	0.73 ± 0.09	2.36 ± 0.30	5.53 ± 0.90	17.1 ± 1.0	21.2 ± 1.9	12.3 ± 1.3	12.7 ± 0.9	12.5 ± 0.6	
Фтор + ИМ 5 г (в подпочву)	0.09	0.30	0.69	2.13	2.64	1.54	1.59	1.56	2.80
	2.93 ± 0.1	5.84 ± 0.70	2.36 ± 0.20	2.36 ± 0.40	2.27 ± 0.40	2.27 ± 0.20	2.38 ± 0.50	1.9 ± 0.1	
Фтор + ФГ 15 г (в подпочву)	0.37	0.73	0.30	0.30	0.28	0.28	0.30	0.24	2.26
	3.00 ± 0.80	3.86 ± 0.50	2.02 ± 0.30	1.52 ± 0.20	1.43 ± 0.15	1.84 ± 0.20	1.59 ± 0.30	2.82 ± 0.50	
	0.38	0.48	0.25	0.19	0.18	0.23	0.20	0.35	

Примечание. Над чертой – мг/дм³, под чертой – мг.

муки (ИМ), содержащей 51.5% СаО, или 15 г фосфогипса (ФГ) с содержанием СаО 40%. Все частицы мелиорантов проходили сквозь сито с диаметром отверстий 0.25 мм. Сравнение вели с вариантами без использования мелиорантов. Перед промыванием почву в воронке с поверхности искусственно загрязняли раствором NaF из расчета 150 мг F/100 г почвы. Схема опыта приведена в табл. 2.

Провели 8 промываний каждой колонки. Суммарный объем просочившейся влаги – 1.0 дм³ (125 мл для каждого промывания). Элюаты после каждого промывания собирали и устанавливали в них содержание фтора. Повторность опыта (количество колонок в каждом варианте опыта) шестикратная.

Содержание фтора в промывных водах определяли с помощью фторселективного электрода. Математическую обработку данных проводили согласно [30].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Данные табл. 2 свидетельствуют, что промывание почвы приводило к удалению фтора за пределы пахотного слоя. Минимальное количество фтора присутствовало в фильтратах контрольного варианта (без загрязнения). Изменения концентраций фтора в фильтратах этого варианта во

всем промежутке изучения варьировали от 0.24 до 3.88 мг/дм³. По мере проведения эксперимента до 6 срока наблюдений концентрация фтора в промывных водах нарастала. В фильтрате 8 срока установлено резкое уменьшение содержания фтора. На этом опыт был прекращен. Всего за 8 промываний было удалено 1.2 мг фтора. Полного удаления фтора в результате промачивания достигнуто не было.

Линейная эмпирическая модель динамики содержания фтора в контрольном варианте имеет следующий вид:

$$y_1 = -0.245 + 0.32t, \quad (1)$$

где t – сроки (условное время).

Средняя скорость изменения содержания фтора в фильтратах во всем промежутке наблюдений, рассчитанная по угловому коэффициенту, равна: $v_1 = 0.32$ мг/дм³.

Эмпирическая модель (1.1) статистически значима на уровне значимости 20% (статистика F принимает величину $F = 2.13$ при критической величине $F(0.8, 1.6 = 2.07)$ коэффициент детерминации $R^2 = 0.26$. График модели (1) приведен на рис. 1.

Добавление в почву растворимого соединения NaF многократно усиливало миграцию элемента. Во всех порциях фильтратов концентрация фтора

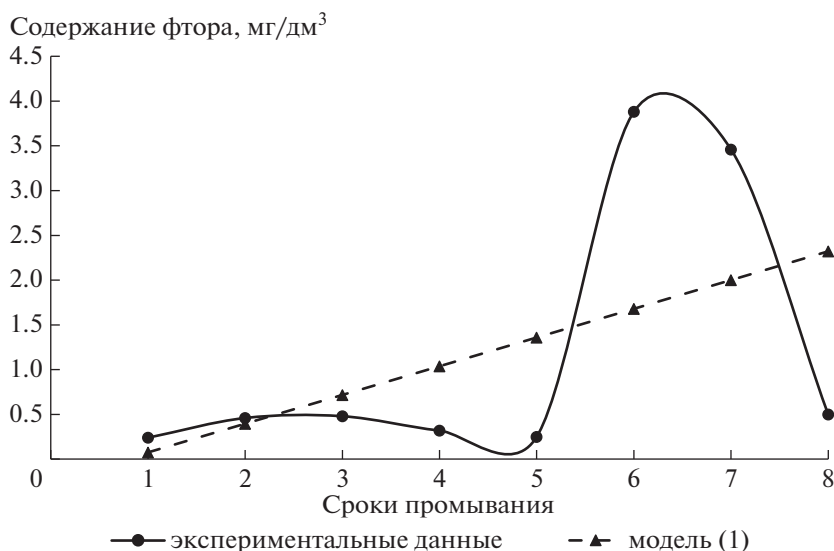


Рис. 1. Эмпирическая модель вымывания фтора в контрольном варианте опыта.

значительно превосходила уровень ПДК (1.5 мг/л). Размах изменений концентрации фтора в отдельных фильтрах составил от 15.8 до 79.3 мг/дм³. Это было в 9.7–18.4 раза больше его максимального содержания в элюатах контроля. Всего за 8 промываний колонок варианта с искусственным загрязнением фтором было удалено 51.8 мг фтора. Полученные данные убеждают в слабой фторудерживающей способности почвы, выбранной для исследования.

Линейная эмпирическая модель динамики содержания фтора в варианте с искусственным загрязнением почвы имеет следующий вид:

$$y_{2.1} = 79.6 - 6.18t. \quad (2.1)$$

Средняя скорость изменения концентрации фтора в фильтрах во всем промежутке наблюдений равна: $v_2 = -6.18$ мг/дм³.

Эмпирическая модель (2.1) статистически значима на уровне значимости 11.5% (статистика F принимает величину $F = 3.45$ при критической величине $F(0.885, 1.6 = 3.39)$ коэффициент детерминации $R^2 = 0.365$. График модели (2.1) приведен на рис. 2.

Эмпирическая модель динамики содержания фтора (150 мг/100 г почвы) на основе многочлена четвертой степени имеет вид:

$$y_{2.2} = 6.27 + 35.3t + 0.39t^2 - 1.75t^3 + 0.15t^4. \quad (2.2)$$

Эмпирическая модель (2.2) статистически значима на очень высоком уровне значимости 1% (статистика F принимает величину $F = 61.2$ при критической величине $F(0.99, 4.3 = 28.7)$ коэффи-

циент детерминации $R^2 = 0.99$. График модели (2.2) приведен на рис. 2.

Мелиоранты способствовали снижению подвижности фтора. Концентрация фтора в элюатах варианта с использованием ИМ, равномерно перемешанной во всем объеме почвы, существенно снижалась. Минимальная концентрация установлена в фильтрате первого промачивания, максимальная – характерна для 5-го срока промывания. Таким образом, несмотря на отчетливо выраженную барьерную функцию ИМ, количество вымываемого фтора значительно превосходило его суммарное содержание в контроле.

Механизм связывания фтора карбонатом кальция описан в ряде работ. Например, в экспериментах [21] поглощение фтора суспензией CaCO_3 начиналось при концентрации фтора в растворе 4×10^3 ммоль/л. Существенно значимое количество фтора поглощал кальцит при концентрации фтора в растворе $>10^3$ ммоль/л. Сделан вывод, что имела место хемосорбция, при которой происходил обмен фтора на CO_3^{2-} с образованием CaF_2 .

В опытах [15] экспериментально выявлено, что при обработке плоскостей спайности кальцита растворами HF с концентрацией от 1 до 50% происходило полное псевдоморфное замещение кальцита флюоритом, для чего требовалось меньше 1 сут. При этом тонкие верхние слои кристаллитов кальцита трансформировались в слои ориентированных кристаллитов флюорита так, что позиции кальцита почти не изменялись. Образовавшиеся микрослои флюорита были менее плотными, на долю пустот приходилось 33.5% объема этих микрослоев, что

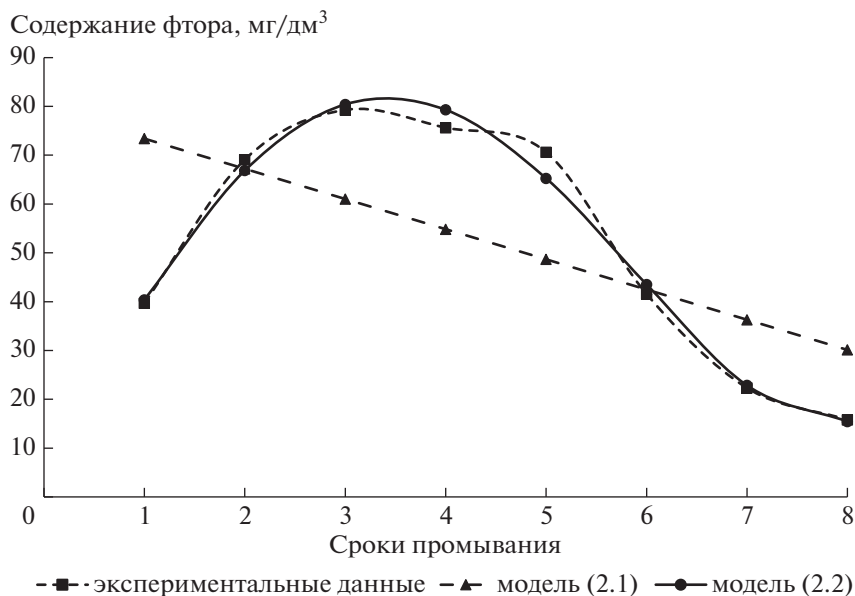


Рис. 2. Эмпирические модели динамики содержания фтора в варианте с искусственным загрязнением почвы.

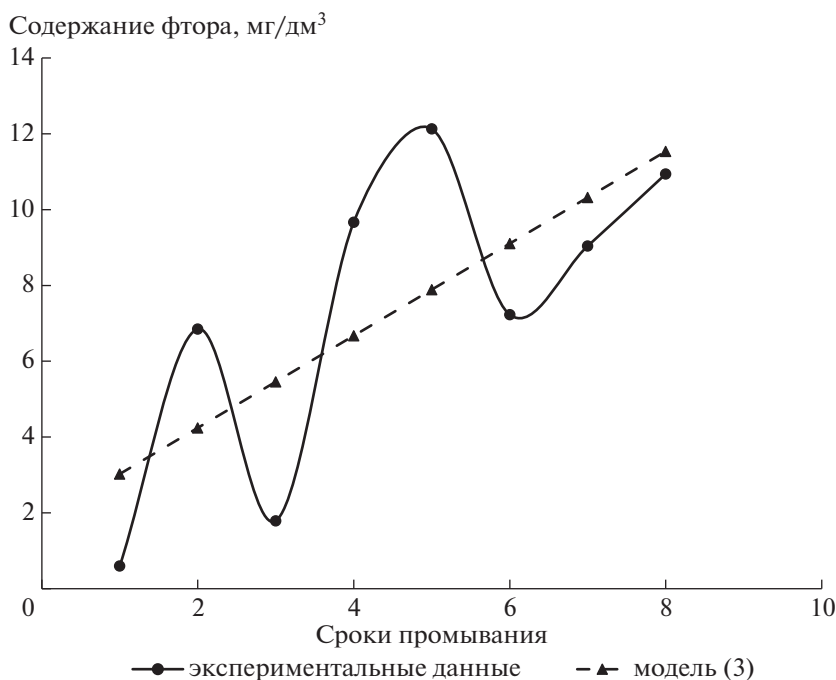


Рис. 3. Эмпирическая модель вымывания фтора в варианте фтор + ИМ 5 г в почву.

обеспечивало доступность всего образовавшегося флюорита действию воды. Следовательно, поскольку растворимость CaF_2 составляет от 2 до 8 мг/л [22], то образование флюорита не предохраняло грунтовые воды от загрязнения.

Линейная эмпирическая модель динамики содержания фтора в варианте с добавлением в за-

грязненную почву ИМ можно представить в виде уравнения:

$$y_3 = 1.8 + 1.2t. \tag{3}$$

Средняя скорость изменения концентрации фтора в фильтратах во всем промежутке наблюдений равна: $v_3 = 1.2 \text{ мг/дм}^3$.

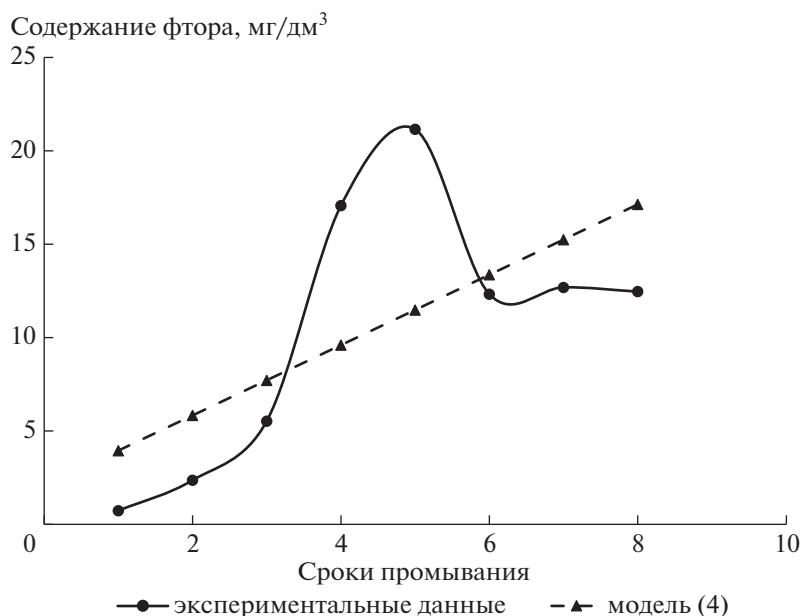


Рис. 4. Эмпирическая модель вымывания фтора в варианте фтор + ФГ 15 г в почву.

Эмпирическая модель (3) статистически значима на стандартном уровне значимости 5% (статистика F принимает величину $F = 6.35$ при критической величине $F(0.95, 1.6 = 5.987)$ коэффициент детерминации $R^2 = 0.51$. График модели (3) приведен на рис. 3.

При перемешивании фосфогипса с почвой миграционные потери фтора также уменьшались. Размах изменений концентраций в фильтратах во всем промежутке изучения укладывался в диапазон от 0.73 до 21.2 мг/дм³. Так же, как и в варианте с ИМ, рост концентрации фтора в элюатах наблюдали до 5-го срока промывания. Далее количество вымываемого фтора снижалось и стабилизировалось на уровне 12 мг/дм³. В большинстве фильтратов количество удаляемого фтора было больше, чем в аналогичных фильтратах с ИМ. Суммарное количество вымытого фтора в варианте с ИМ равнялось 7.28 мг, в варианте с ФГ – 10.5 мг, т.е. было больше в 1.45 раза.

Важно при этом подчеркнуть, что количество кальция, внесенного с ФГ, в 2.34 раза превосходило количество кальция, поступившего в почву с ИМ. Причина более высокой эффективности извести, по сравнению с фосфогипсом, до конца не ясна. В какой-то степени это можно объяснить наличием самого фтора в составе ФГ, количество которого составляет 2% от массы мелиоранта. Очевидно одно, что возможность связывания фтора кальцием с образованием труднорастворимого флюорита CaF_2 при данном способе разме-

щения мелиорантов в почве полностью не реализовалась.

Линейная эмпирическая модель динамики содержания фтора в варианте фтор + ФГ (15 г в почву) имеет следующий вид:

$$y_4 = 2.06 + 1.88t. \quad (4)$$

Средняя скорость изменения концентрации фтора в фильтратах во всем промежутке наблюдений равна: $v_4 = 1.88$ мг/дм³.

Эмпирическая модель (4) статистически значима на уровне значимости 8.5% (статистика F принимает величину $F = 4.34$ при критической величине $F(0.915, 1.6) = 4.246$) коэффициент детерминации $R^2 = 0.42$. График модели (4) приведен на рис. 4.

Максимальная фторудерживающая способность мелиорантов установлена при их подпочвенном размещении. Концентрация вымываемого фтора в отдельных порциях фильтратов менялась от 1.43 до 3.86 мг/дм³ и только в одном варианте с ИМ возросла до 5.8 мг/дм³. Следовательно, и при данном способе размещения мелиорантов снизить концентрацию фтора до уровня меньше ПДК не удалось.

Суммарный объем вымытого фтора при подпочвенном размещении мелиорантов за весь период изучения мало отличался между вариантами: 2.80 и 2.26 мг соответственно. Некоторое количество просочившегося сквозь мелиоративный “экран” фтора обусловлено, по-видимому, рас-

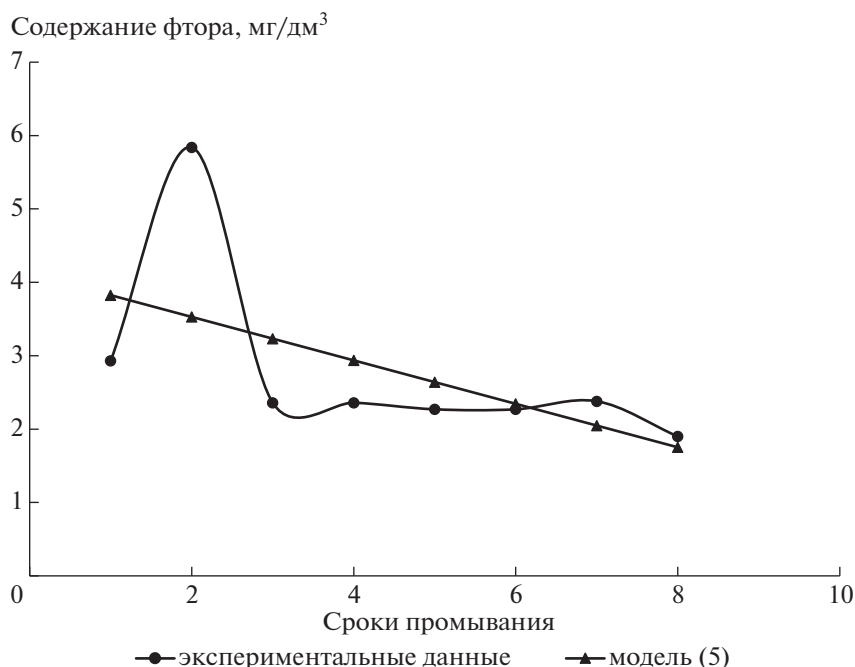


Рис. 5. Эмпирическая модель вымывания фтора в варианте фтор + ИМ 5 г в подпочву.

творением самого флюорита, образующегося на границе почва—мелиорант.

Таким образом, использование мелиорантов существенно снижало миграционную способность фтора в загрязненной сероземно-оазисной почве. Максимальный мелиоративный эффект достигался при подпочвенном размещении кальцийсодержащих материалов. Однако, вне зависимости от вида и способа размещения мелиорантов в почве, полного осаждения фтора не происходило. Следовательно, кальциевый геохимический барьер не в состоянии полностью предотвратить вымывание фтора.

Линейная эмпирическая модель динамики содержания фтора в фильтратах варианта с размещением ИМ в качестве подпочвенного “экрана” имеет следующий вид:

$$y_5 = 4.1 - 0.296t. \quad (5)$$

Средняя скорость изменения содержания фтора во всем промежутке наблюдений равна: $v_5 = -0.296$ мг/дм³.

Эмпирическая модель (5) статистически значима на уровне значимости 14% (статистика F принимает величину $F = 2.94$ при критической величине $F(0.86, 1.6) = 2.89$) коэффициент детерминации $R^2 = 0.33$. График модели (5) приведен на рис. 5.

Линейная эмпирическая модель динамики содержания фтора (фтор + ФГ 15 г в подпочву) имеет следующий вид:

$$y_6 = 2.97 - 0.16t. \quad (6)$$

Средняя скорость изменения концентрации фтора в фильтрате во всем промежутке наблюдений равна: $v_6 = -0.16$ мг/дм³.

Эмпирическая модель (6.1) статистически значима на уровне значимости 28% (статистика F принимает величину $F = 1.46$ при критической величине $F(0.72, 1.6) = 1.41$) коэффициент детерминации $R^2 = 0.195$. График модели (6) приведен на рис. 6.

Построенные линейные эмпирические модели показали, насколько по-разному проходил процесс миграции фтора в отдельных вариантах опыта. Их можно разбить на 2 группы.

В первую группу входят варианты: контроль, фтор + ИМ 5 г (в почву), фтор + ФГ (15 г в почву). Все перечисленные варианты характеризовались положительной динамикой вымывания фтора во всем отрезке времени опыта, т.е. концентрация фтора в отдельных порциях фильтрата по мере проведения эксперимента возрастала. Средняя скорость увеличения концентрации фтора в фильтратах составляла в вариантах 0.32, 1.2, 1.88 мг/дм³ соответственно.

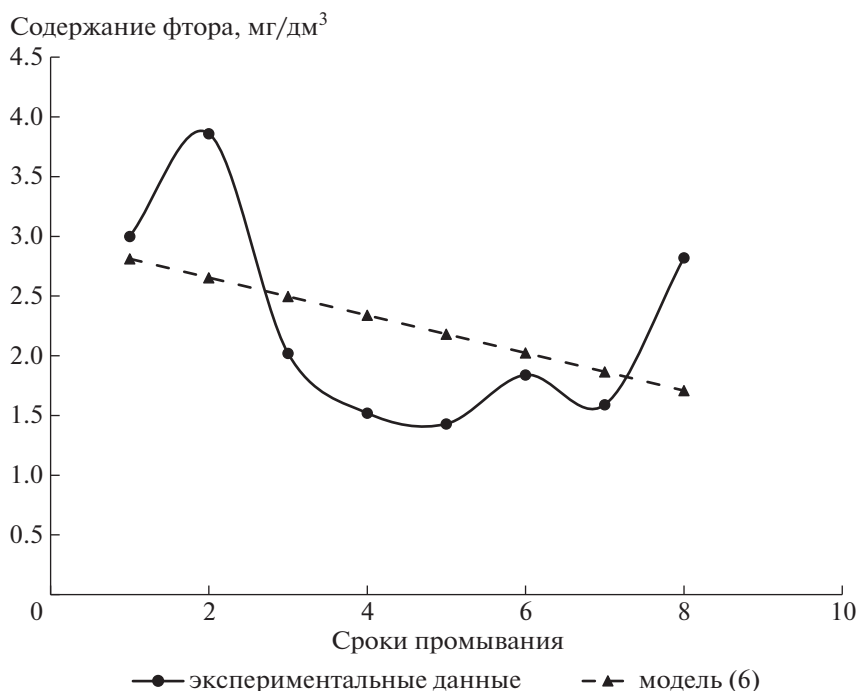


Рис. 6. Эмпирическая модель вымывания фтора в варианте фтор + ФГ 15 г в подпочву.

Во вторую группу входили варианты: фтор (150 мг/100 г почвы), фтор + ИМ (5 г в подпочву), фтор + ФГ (15 г в подпочву). Эти варианты характеризовались отрицательной динамикой для линейных моделей. По мере проведения эксперимента количество вымываемого фтора в отдельных порциях фильтрата уменьшалось. Средняя скорость снижения концентрации фтора для этих вариантов составляла -6.18 , -0.296 , -0.16 мг/дм³ соответственно.

Для варианта фтор (150 мг/100 г почвы) удалось построить нелинейную эмпирическую модель на основе многочлена 4-го порядка с хорошими статистическими свойствами. Во всех остальных случаях статистически значимые нелинейные модели построить не удалось. Это связано с очень сложной нелинейной динамикой содержания фтора в элюатах остальных вариантов, включая контроль, и недостаточным количеством наблюдений для математического описания такой сложной динамики алгебраическими многочленами.

Таким образом, характер миграции фтора в опыте в зависимости от способа размещения мелиорантов существенно различался. При внесении мелиорантов в почву происходило увеличение концентрации фтора в отдельных порциях фильтратов в процессе проведения опыта. При подпочвенном размещении концентрация фтора

в промывных водах отдельных элюатов снижалась по мере увеличения объема просочившейся влаги.

Проведенное исследование позволило сделать важный в практическом отношении вывод. Размещение мелиоранта в подпахотном слое почв, испытывающих техногенное загрязнение, позволяет связать большую часть водорастворимого фтора в составе труднодоступных соединений и снизить уровень загрязнения грунтовых вод. Однако полного осаждения фтора с помощью приемов химической мелиорации достичь не удастся. Концентрация фтора в просачивающейся влаге большинства фильтратов превышала ПДК, установленную для питьевых вод.

ВЫВОДЫ

1. При многократном промывании не загрязненной сероземно-оазисной почвы фтор обнаруживался во всех порциях фильтратов. Суммарные потери за 8 промачиваний составляли 1.2 мг. При искусственном загрязнении почвы фтором элювиальные потери многократно возрастали и были равны 51.8 мг.

2. Использование кальцийсодержащих материалов — известняковой муки (ИМ) и фосфогипса (ФГ) способствовало связыванию фтора в составе труднорастворимых соединений. Подвижность

фтора существенно снижалась. Наибольший эффект от применения мелиорантов был достигнут при их подпочвенном размещении. Однако полного осаждения водорастворимого фтора не происходило. В большинстве фильтратов выявлено значительное превышение ПДК фтора, установленной для питьевых вод.

3. В процессе эксперимента средняя скорость вымывания фтора (динамика изменения содержания фтора в отдельных порциях фильтрата во всем промежутке времени опыта) из мелиорируемой почвы при смешивании ИМ и ФГ во всем объеме почвы увеличивалась и составила для варианта с ИМ: $v = 1.2$ мг/дм³, для варианта с ФГ: $v = 1.88$ мг/дм³. Потери фтора при промачивании были равны 7.28 и 10.5 мг соответственно. При подпочвенном размещении мелиорантов средняя скорость вымывания фтора в фильтратах снижалась и составила в варианте с ИМ: $v = -0.296$, в варианте с фосфогипсом: $v = -0.16$ мг/дм³. Количество удаленного фтора равнялось 2.8 и 2.26 мг соответственно.

4. Разработаны линейные эмпирические модели адекватно описывающие процесс миграции фтора без применения и с использованием мелиорантов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Иванов В.В. Экологическая геохимия элементов. Справ-к. Кн. 2. Главные *p*-элементы. М.: Недра. 1994. 303 с.
2. Семдяева Н.В., Жеронкина Л.А. Влияние фтора и фосфора на урожай и химический состав овса, возделываемого на солонцах // Агрохимия. 1988. № 4. С. 57–63.
3. Потатуева Ю.А. Влияние длительного применения фосфорных удобрений на накопление в почвах и растениях металлов и токсичных элементов // Агрохимия. 1994. № 11. С. 98–114.
4. Литвинович А.В., Павлова О.Ю. Фтор в системе почва–растения при применении в сельском хозяйстве средств химизации и загрязнении объектов природной среды техногенными выбросами // Агрохимия. 2002. № 2. С. 66–76.
5. Weinstein L.H., Davison A.W. Native plant species suitable as bioindicators and biomonitors for airborne fluoride // Environ. Pollut. 2003. V. 125. № 1. P. 3–11.
6. Franzaring J. Environmental monitoring of fluoride emissions using precipitation, dust, plant and soil samples // Environ. Pollut. 2006. V. 144. № 1. P. 158–165.
7. Mirlean N., Roisenberg A. Fluoride distribution in the environment along the gradient of a phosphate–fertilizer production emission (southern Brazil) // Environ. Geochem. Health. 2007. V. 29. № 3. P. 179–187.
8. Mourad N.M. Radioactivity and fluoride contamination derived from a phosphate fertilizer plant in Egypt // Appl. Radiat. Isotop. 2009. V. 67. № 7. P. 1259–1268.
9. Tayibi H. Environmental impact and management of phosphogypsum // J. Environ. Manag. 2009. V. 90. № 8. P. 2377–2386.
10. Pérez-López R. Dynamics of contaminants in phosphogypsum of the fertilizer industry of Huelva (SW Spain): from phosphate rock ore to the environment // Appl. Geochem. 2010. V. 25. № 5. P. 705–715.
11. Smidt G.A. Heavy metal concentrations in soils in the vicinity of a fertilizer factory in Southern Brazil // Landbauforschung. 2011. V. 61. № 4. P. 353–364.
12. Kassir L.N., Lartiges B., Ouaini N. Effects of fertilizer industry emissions on local soil contamination: a case study of a phosphate plant on the east Mediterranean coast // Environ. Technol. 2012. V. 33. № 8. P. 873–885.
13. Dickman S.R., Bray R.H. Replacement of adsorbed phosphate from kaolinite by fluoride // Soil Sci. 1941. V. 52. № 4. P. 263–273.
14. Bower C.A., Hatcher T. Adsorption of fluoride by soils and minerals // Soil Sci. 1967. V. 103. № 3, P. 151–154.
15. Marion G.M., Henricks D.M., Dutt G.R., Fuller W.H. Aluminium and silica solubility in soils // Soil Sci. 1976. V. 121. № 2. P. 76–85.
16. Romo L.A., Roy R. Studies of the substitution of OH⁻ by F⁻ in various hydroxylic minerals // Amer. Mineral. 1957. V. 42. P. 165–177.
17. Samson H.R. Fluoride adsorption by clay minerals and hydrated alumina // Clay Mineral. Bull. 1952. № 1. P. 266–271.
18. Huang P.M., Jackson M.L. Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soils // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1965. V. 29. № 6. P. 661–665.
19. Omuetti J.A.I., Jones K.L. Fluorine distribution with depth in relation to profile development in Illinois // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1980. V. 44. № 2. P. 247–249.
20. Shhabra R., Singh A., Abrol I.P. Fluorine in sodic soils // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1980. V. 44. № 1. P. 33–36.
21. Farrar H., Slavek J., Pickering W.F. Fluoride sorption by soil components: Calcium carbonate, humus acid manganese dioxide silica // Austral. J. Soil Res. 1985. V. 23. № 3. P. 429–439.
22. Дубровина И.В., Корнблюм Э.А. Природа поглощения почвами фтора удобрений и мелиорантов // Почвоведение. 1984. С. 23–29.
23. Huang P.M., Jackson M.L. Mechanism of reaction of neutral fluoride solution with layer silicates and oxides of soils // Soil Sci. Soc. Amer. Proc. 1965. V. 35. № 3. P. 454–457.
24. Elrashidi M.A. Chemical equilibria of fluorine in soils: a theoretical development // Soil Sci. 1986. V. 141. № 4. P. 274–280.
25. Перельман А.И. Геохимия ландшафта, М., 1966. 391 с.
26. Филиппова Г.П., Власов Н.А., Иванов А.В. Водорастворимые формы галогенов в почвах водосборных площадей минеральных озер юго-восточного Забайкалья // Микроэлементы в биосфере и приме-

- нение их в сельском хозяйстве и медицине Сибири и Дальнего Востока. Улан-Удэ, 1971. С. 102–106.
27. Стрижова Г.П., Лисник Г.С., Крейдман Ж.Е. Фтор в почвах поймы р. Прут // Исследование и использование почв Молдавии. Кишинев: Штиинца, 1977. С. 103–109.
28. Кудзин Ю.К., Пашова В.Т. О содержании фтора в почвах и растениях при длительном применении удобрений // Почвоведение. 1970. № 2. С. 74–79.
29. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. London–N.Y.: CRC Press, 4th ed. 2011. 534 p.
30. Bure V.M. Methodology of statistical analysis of empirical data. St. Petersburg State University, 2007. 141 p.

Influence of Different Methods of Introduction of Meliorants into the Sierozems-Oasis Soil (Irragric Anthrosols) on the Intensity of Fluorine Migration (According to Laboratory Experience). Empirical Models of the Eluviation Process

A. V. Litvinovich^{a,b,#}, O. Yu. Pavlova^a, A. V. Lavrishchev^b, V. M. Bure^{a,c}, and E. Salnikov^d

^a Agrophysical Research Institute
Grazhdansky prosp. 14, St.-Petersburg–Pushkin 195220, Russia

^b Sankt-Petersburg State Agrarian University
Petersburg highway 2, St.-Petersburg–Pushkin 196601, Russia

^c Sanct-Petersburg State University
Universitetskaya nab., 7–9, St.-Petersburg, 199034, Russia

^d Soil Science Institute
Teodora Drajzera 7, Belgrade 11000, Serbia

[#]E-mail: avlavr@rambler.ru

In the laboratory experiment on the columns, the scale of fluorine migration was established during repeated washing of serous-earth-oasis soil. It was shown that the soil in its natural state is characterized by the presence of a certain amount of water-soluble fluorine. The total losses for 8 washings with a total volume of leaked moisture of 1 l from non-fluorinated soil amounted to 1.2 mg F. When the soil was artificially contaminated with sodium fluoride, the number of migrating F increased many times (51.8 mg). The addition of limestone flour (LF) and phosphogypsum (FG) to the polluted soil resulted in a decrease in the mobility of fluorine, but its complete deposition was not observed. In most filtrates, the fluorine concentration exceeded the maximum permissible concentration (MPC) set for drinking water. It was revealed that the method of placement of meliorants had a significant impact on the migration losses of fluorine from the soil. When mixing LF and FG in the entire volume of the soil, the average rate of change in the content of fluorine in individual portions of the filtrate throughout the study interval was 1.20 in the variant with LF and 1.88 g/dm³ in the variant with FG. The amount of washed fluorine for 8 washings was equal to 7.28 and 10.5 mg respectively. The greatest effect from the use of meliorants was achieved when they are placed as a “subsurface screen”. The average rate of change in the content of fluorine in individual portions of the filtrate in the variant with LF was equal to –0.296, in the variant with FG –0.16 mg/dm³; the total losses in the variants were 2.80 and 2.26 mg F. the mechanisms of fluorine absorption by the solid phase of the soil are considered. Linear empirical models have been developed that adequately describe the process of fluorine migration from contaminated soil without the use of meliorants and with their application.

Key words: fluorine migration, chemical soil reclamation, limestone flour, phosphogypsum, empirical models.