

УДК 631.445.42:546.16:546.14(571.15)

СОДЕРЖАНИЕ И РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ФТОРА И БРОМА В ЧЕРНОЗЕМАХ ОПОДЗОЛЕННЫХ ГОРНОГО АЛТАЯ

© 2022 г. Г. А. Конарбаева^{1,*}, Е. Н. Смоленцева¹

¹Институт почвоведения и агрохимии СО РАН
630090 Новосибирск, просп. Лаврентьева, 8/2, Россия

*E-mail: konarbaeva@issa.nsc.ru

Поступила в редакцию 22.07.2021 г.

После доработки 18.08.2021 г.

Принята к публикации 15.11.2021 г.

Изучены закономерности содержания и распределения галогенов (фтора и брома) в черноземах оподзоленных на территории Горного Алтая. Основные факторы, влияющие на аккумуляцию и миграцию данных галогенов в этих почвах аналогичны тем, что были уже отмечены и в других подтипах черноземов Западной Сибири. К ним относятся реакция почвенной среды, содержание гумуса, гранулометрический состав и водный режим. В черноземе оподзоленном валовое содержание фтора и брома, а также и подвижная форма фтора, согласно литературным данным, не превышают допустимых пределов. Содержание водорастворимой формы фтора значительно меньше ПДК, в то время как водорастворимая форма брома, на которую отсутствует ПДК, либо не обнаружена, либо имеет очень низкую концентрацию.

Ключевые слова: Горный Алтай, черноземы оподзоленные, фтор, бром.

DOI: 10.31857/S0002188122020077

ВВЕДЕНИЕ

Изучение взаимодействий между живыми организмами и природной средой является одним из актуальных направлений современной науки. В связи с этим оценка эколого-геохимического статуса почв, частью которого являются показатели содержания различных элементов, в том числе и галогенов, имеет важное научное и практическое значение.

Необходимость галогенов для нормальной жизнедеятельности живых организмов установлена давно (за исключением брома) [1–4]. Значимость брома доказана недавно американскими исследователями [5]. Как и в случае с другими микроэлементами огромную роль играет не только присутствие галогенов в объектах окружающей среды, но и в каких концентрациях они находятся. Очевидно, следует согласиться с мнением Мельничука о том, что "... токсичность элемента не противоречит его биологической необходимости, и что самый токсичный элемент имеет узкое "концентрационное окно", внутри которого он становится необходимым" [6].

Фтор и особенно бром являются наименее изученными галогенами в природных системах Сибири, в том числе и в почвах. Об этом, например, свидетельствует тот факт, что предельно до-

пустимая концентрация (ПДК) валового содержания этих элементов в почвах до настоящего времени не установлена.

Актуальность исследования фтора обусловлена его важной ролью в жизнедеятельности различных организмов. Известно, что дефицит фтора в организме приводит к кариесу, избыток – к поражению зубов и скелета, остеопорозу. Негативное влияние фтора на растения проявляется в подавлении синтеза крахмала, уменьшения содержания хлорофилла [3], также высказано мнение, что почвы служат источником поступления фтора в атмосферу [7].

Влияние дефицита брома на живые организмы не установлено, однако общеизвестным является его седативное действие. Вместе с тем бром может оказывать негативное влияние на физиологические функции живых организмов и быть причиной развития некоторых заболеваний, например, бромизм и бромодерма [4]. По мнению некоторых исследователей, бром для человека является токсичным при любом пути его попадания в организм [5]. Негативное влияние брома на здоровье человека связано с тем, что он способствует образованию мочекаменной болезни [8]. Потребление воды с высоким содержанием брома и бора приводит к болезни органов пищеварения [9].

Найдена связь между развитием рака печени и содержанием брома в водах [10], а также его накопление в окружающей среде может усиливать дефицит йода [11]. Бром – сильный конкурент йода за активные центры ферментов и способен препятствовать его поглощению, а также снижать его количество в щитовидной железе [12, 13]. Бром может быть токсичным и для растений, т.к. способен замещать необходимый для них хлор.

Длительный период бром относили к условно необходимым элементам. Но недавно американские исследователи установили [5], что без брома молекулы коллагена IV типа, которые играют важную роль в сохранении целостности эпителиальных и эндотелиальных клеточных оболочек, не могут связываться друг с другом должным образом для образования структурного белка соединительной ткани, что может привести к нарушению ее развития. Эксперимент показал, что бром является эссенциальным для всех живых организмов. Теперь, когда установлена эссенциальность брома, надеемся, что начнется более активное его изучение в природных объектах, в том числе и в почвах.

Одной из причин недостаточного внимания к изучению брома является трудность определения его в биологических объектах, а также сложность отделения его от хлоридов. Экологическая оценка содержания брома в почвах затруднена в связи с отсутствием государственных нормативов и ПДК.

Работы по вопросам аккумуляции и миграции брома в окружающей среде, в том числе и в почвах, немногочисленны. Имеются данные валового содержания брома и его водорастворимой формы в зональных и интразональных почвах юга Западной Сибири [14, 15], валового содержания брома в почвах Томской обл. [16–18].

Изученность форм соединений фтора и особенно брома, прежде всего их подвижных и водорастворимых форм в почвах, также довольно слабая. В то же время водорастворимая форма – самая миграционно способная и доступная для растений, поэтому существует вероятность загрязнения ею пищевой цепи. В нашем исследовании уделено внимание содержанию и распределению этих форм изученных элементов.

Изучая содержание галогенов в природных объектах Западной Сибири (почвах, водах и растениях), пришли к выводу, что необходима оценка экологического риска, которая позволит показать действие природных и антропогенных факторов на состояние окружающей среды и живых организмов. Однако считаем, что количественные показатели такой оценки не должны опи-

раться на валовое содержание элемента-загрязнителя. Объективнее использовать для этих целей данные содержания подвижных форм, т.к. именно они формируют геохимическую ситуацию и обеспечивают поток химических элементов в растения, а затем в животных и человека. В то же время необходимо отметить, что подвижные формы не могут быть полностью усвоены растительностью. Существует несколько процессов, препятствующих этому: реакции образования труднорастворимых и комплексных соединений с участием элемента-загрязнителя или токсиканта, защитные возможности самого растения и свойственная ему избирательность в поглощении химических элементов. Например, в результате образования комплексного аниона $[BF_4]^-$ сразу снижается негативное влияние на растения фтора и бора. Помимо защитных механизмов, в растениях работает и механизм избирательного отношения к ионам, который обеспечивает более интенсивное поглощение дефицитного элемента и активное задержание избыточных. За счет этих процессов в растениях поддерживается необходимый элементный химический состав. Вот почему очень важным является изучение подвижных форм элементов, и прежде всего водорастворимой.

Цель работы – установить основные закономерности распределения в черноземах оподзоленных Горного Алтая валового содержания, подвижной и водорастворимой форм фтора и водорастворимой брома, а также оценить вероятность экологического риска загрязнения почв этими галогенами.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Изучение галогенов в почвах Западной Сибири было решено дополнить исследованиями почв Горного Алтая, сосредоточив свое внимание на черноземах оподзоленных, которые преобладают в составе сельскохозяйственных угодий в северной его части. Эти почвы играют важную роль в формировании качества подземных и поверхностных вод региона, влияют на химический состав растений, многие из которых являются сельскохозяйственными, кормовыми и лекарственными культурами. Поэтому информация о содержании в них галогенов является необходимой для оценки геохимического статуса почв и экологической ситуации в регионе.

Объекты исследования расположены на территории Майминского р-на Республики Алтай. Регион характеризуется сильнорасчлененным холмисто-увалистым рельефом, прохладным влаж-

Таблица 1. Характеристика объектов исследования

Вариант (разрез, угодье)	Название почвы по классификации		Высота, м (н.у.м.)/ПЛ
	1977 г.	2004 г.	
1–20, залежь 1 (25 лет)	Чернозем оподзоленный тяжелосуглинистый	Агрочернозем глинисто-иллювиальный элювирированный постагрогенный	535/ЭЛ
2–20, залежь 2 (17 лет)	Чернозем оподзоленный тяжелосуглинистый	Агрочернозем глинисто-иллювиальный элювирированный постагрогенный	448/ТА
3–20, целина	Чернозем оподзоленный тяжелосуглинистый	Чернозем глинисто-иллювиальный элювирированный	526/ТЭ
4–20, пашня	Чернозем оподзоленный тяжелосуглинистый	Агрочернозем темный глинисто-иллювиальный элювирированный	390/ТА

Примечание. ПЛ – позиция в ландшафте: ЭЛ – элювиальная, ТЭ – транзитно-элювиальная, ТА – транзитно-аккумулятивная позиция.

ным климатом со среднегодовой температурой воздуха 0.1–3.0°C и годовой нормой осадков 500–700 мм [19]. Абсолютные отметки высот варьируются в пределах 300–600 м над уровнем моря (н.у.м.). Почвообразующими породами являются делювиальные лессовидные карбонатные суглинки тяжелого гранулометрического состава [20]. В этих условиях формируются черноземы выщелоченные и оподзоленные. В прошлом веке эти почвы были повсеместно распаханы [19]. В настоящее время большая их часть находится под залежью, на которых уже сформировался естественный растительный покров.

Изучены 4 разреза черноземов оподзоленных тяжелосуглинистых под различными видами угодий: целина, пашня и 2 залежи (17- и 25-летняя) (табл. 1). Особенностью выбранных объектов является различное их положение в рельефе. Три разреза образуют каскадно-геохимическую систему [21], включающую элювиальную позицию (ЭЛ, разрез 1–20), транзитно-элювиальную (ТЭ, разрез 3–20) и транзитно-аккумулятивную (ТА, разрез 2–20). Разрез 4–20 (пашня) расположен на другом участке и занимает также ТА-позицию. Название почв приведены по 2-м классификациям: 1977 г. [22] и 2004 г. с дополнениями [23, 24]. Индексы горизонтов приведены в соответствии с [24].

Отбор почвенных образцов проводили в пределах гумусового горизонта послойно с глубины 0–5, 5–10, 10–20, 20–30, 30–40 см. В нижележащей толще почвенные образцы отобраны по генетическим горизонтам. В образцах определяли следующие показатели: содержание органического углерода ($C_{орг}$) по методу Тюрина, содержание карбонатов – газовой методикой, рН водной и солевой суспензий – потенциометрическим методом, обменные основания

(Ca^{2+} и Mg^{2+}) – методом Шолленберга [25], с последующим определением катионов методом пламенной фотометрии. Анализ гранулометрического состава проводили пипет-методом с предварительной обработкой образцов пирофосфатом натрия [26].

Для характеристики галогенов в почвенных образцах определяли валовое содержание, подвижную и водорастворимую форму фтора, а также валовое содержание и водорастворимую форму брома. Анализ каждого галогена требует предварительного выделения, что делает их анализ сложным в методическом плане. Валовое содержание фтора определяли комплексным методом, включавшем 2 последовательные стадии: первая – это сплавление почвы и перевод галогена в раствор по [27], вторая – конечное определение фтора с ионоселективным электродом по [28]. Подвижную форму этого галогена определили с ализаринкомплексом [29], водорастворимую форму – потенциометрическим методом с использованием фторидселективного электрода. Валовое содержание брома определяли по методикам Каменева (первая часть анализа, включающая перевод пробы в раствор [30] и конечное определение по методу Винклера, описанному в монографии Полянского [31]). Водорастворимую форму брома анализировали из водной вытяжки в соотношении почва : вода = 1 : 4, после центрифугирования бром в растворе также определяли по методу Винклера.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Черноземы оподзоленные Горного Алтая характеризуются особенностями морфологии и свойств. Профиль почв хорошо дифференциро-

Таблица 2. Физико-химические свойства черноземов оподзоленных Горного Алтая

Горизонт	Образец, см	рН		Обменные катионы		Гумус	CaCO ₃	Ил	Физическая глина
		H ₂ O	KCl	Ca ²⁺	Mg ²⁺				
				ммоль/100 г					
Разрез 1–20ГА, чернозем оподзоленный (залежь 25 лет)									
Ad	0–5	5.7	4.9	21.0	8.2	8.1	2.2	15.1	49.2
AУра	5–10	5.8	4.4	23.8	5.6	6.8	2.4	22.2	60.7
AУра	10–20	5.6	4.4	23.8	5.0	4.4	3.1	24.2	61.2
AU	20–30	5.8	4.5	18.2	4.5	5.4	3.1	22.4	58.9
AU	30–40	5.8	4.2	22.4	4.3	4.7	2.6	н/о	н/о
AB	40–50	5.9	4.2	24.3	2.9	4.6	2.2	31.2	68.0
BI	60–70	6.1	4.1	22.5	2.5	1.4	2.2	37.5	69.1
BI	80–90	6.5	5.5	18.4	3.6	0.6	2.7	35.7	67.0
BCca	90–100	8.0	Не обнаружено			0.4	6.1	33.1	65.2
Разрез 2–20ГА, чернозем оподзоленный (залежь 17 лет)									
AУра	0–5	5.8	4.7	22.4	4.4	6.6	1.8	27.7	60.8
AУра	5–10	5.9	4.6	19.6	4.1	5.4	1.8	28.6	64.3
AУра	10–20	6.0	4.6	30.8	5.4	4.8	2.2	34.6	69.5
AU	20–30	6.1	4.7	30.9	4.8	6.1	2.2	31.8	68.4
AU	30–40	6.0	4.8	12.0	1.4	7.5	1.8	Не обнаружено	
AU	40–50	6.1	4.5	24.8	3.9	1.2	1.8	34.7	69.0
BI	60–70	5.9	4.0	14.0	4.8	6.6	2.6	39.5	70.0
Разрез 3–20ГА, чернозем оподзоленный (целина)									
AUd	0–5	5.4	4.5	23.1	4.6	12.4	1.7	9.8	39.0
AUd	5–10	5.3	4.3	26.0	4.8	12.1	1.7	10.7	41.2
AU	10–20	5.4	4.2	25.4	4.1	10.3	2.2	11.5	44.5
AU	20–30	5.5	4.2	25.2	3.9	7.5	2.2	19.8	56.2
AB	30–40	5.6	4.0	24.8	3.6	3.8	2.1	29.2	65.6
BI	40–50	5.6	3.9	24.6	3.3	2.3	2.4	31.5	65.0
BI	70–80	5.9	3.8	26.7	3.0	0.4	2.4	40.3	68.6
BM	90–100	6.2	4.0	27.2	3.6	0.2	3.5	42.0	69.0
Разрез 4–20ГА, чернозем оподзоленный (пашня)									
PU	0–5	5.8	4.4	23.8	4.2	4.3	2.1	25.7	61.3
PU	5–10	5.9	4.5	22.7	3.8	4.8	2.4	24.6	60.0
PU	10–20	5.9	4.6	23.5	4.0	5.9	2.4	23.3	59.8
PU	20–30	5.9	4.4	23.7	3.7	5.9	2.4	21.7	59.6
BI	30–40	5.8	3.8	19.4	2.7	0.8	2.1	29.6	59.2
BI	55–65	6.0	3.9	20.6	3.2	0.7	2.6	34.3	61.8

ван на генетические горизонты. Все изученные почвы имеют хорошо развитый темноокрашенный гумусово-аккумулятивный горизонт, мощность которого составляет 30 см в пахотной почве и 40–50 см – в остальных. Ниже гумусового горизонта расположен уплотненный иллювиальный горизонт с ореховато-мелко-призматической

структурой. Элювиально-иллювиальная дифференциация в почвенных профилях фиксируется по следующим признакам: выщелоченность карбонатов за пределы профиля во всех почвах, кроме разреза 1–20, кремнеземистая присыпка в нижней части гумусового горизонта и под ним, иллювиирование физической глины и ила и обра-

Таблица 3. Коэффициенты корреляции между содержанием ила и фтора

Вариант, разрез	Валовой фтор–ил	Подвижный фтор–ил	Водорастворимый фтор–ил
1–20	0.64	0.89	0.35
2–20	0.48	–0.65	–0.71
3–20	0.65	0.83	0.81
4–20	0.97	0.94	0.90

зование глинистых кутан на поверхности агрегатов в средней части профиля. Эти признаки являются результатом периодически промывного типа водного режима [20].

Гранулометрический состав изученных черноземов преимущественно тяжелосуглинистый и глинистый (59–70% физической глины) с высоким содержанием ила, максимум которого в каждом разрезе приурочен к иллювиальному горизонту (табл. 2). Поэтому последний является геохимическим барьером при миграции вещества, в том числе и для фтора и брома как будет показано ниже.

В изученных черноземах реакция среды кислая и слабокислая и только в нижнем горизонте целинной почвы (разрез 1–20) она слабощелочная, что связано с присутствием карбонатов. Черноземы оподзоленные обладают также высокой потенциальной кислотностью: реакция среды (pH_{KCl}) преимущественно сильнокислая. Самые низкие показатели pH_{KCl} (3.8–3.9) приурочены к глинисто-иллювиальному горизонту в пахотной и целинной почвах и характеризуют реакцию среды как очень сильнокислую. Разрез 2–20 (залежь 2) имеет слабокислую реакцию в слое 10–50 см гумусового горизонта.

Содержание гумуса в черноземах оподзоленных Горного Алтая изменяется по аналогии с другими подтипами черноземов, уменьшаясь сверху вниз. Как и следовало ожидать, минимальное количество гумуса отмечено на пашне, максимальное – на целине. В залежных почвах содержание гумуса меньше, чем на целине, что обусловлено его потерями в аграрный период, но больше, чем в агропочве.

Изученные почвы характеризуются высоким содержанием обменного кальция, особенно в гумусовом горизонте (18–30 ммоль/100 г почвы), в иллювиальном горизонте оно снижается (14–27 ммоль/100 г почвы). Количество обменного магния значительно меньше – 2–8 ммоль/100 г почвы, выражена закономерность его биогенной

аккумуляции, т.к. максимум содержания приурочен к гумусовым горизонтам.

Фтор. По литературным данным, щелочные почвы обладают меньшей способностью к фиксации фтора, чем кислые [32, 33], поэтому вполне закономерно, что в изученных почвах, обладающих слабокислой реакцией, валовое содержание фтора не самое низкое. В то же время оно несколько меньше экологически допустимого уровня в 500 мг/кг, в то время как критический уровень фтора в почвах составляет 500–1000, а недопустимый – >1000 мг/кг [34]. Корреляция между содержанием гумуса и валового фтора во всех вариантах была отрицательной, что связано со слабой сорбирующей способностью органического вещества к фтору, а также малочисленностью возможных химических реакций между ними [35]. Доли подвижного и водорастворимого фтора (в %) от валового соответственно были наименьшими в вариантах целина (0.28–1.51 и 0.021–0.166%) и пашня (0.51–1.11 и 0.018–0.119%), хотя причины этого, по нашему мнению, в данном случае различные. В варианте целина все процессы, происходящие в почве, такие как минерализация органического вещества и потребление питательных веществ, происходят более медленно, чем на пашне, в которую вносят удобрения и где произрастающая растительность и ее остатки после уборки урожая оказывают более заметное влияние на скорость этих процессов. В то же время более высокие показатели получены в вариантах залежи: в разрезе 1–20–2.4–6.6 и 0.10–0.53%, в разрезе 2–20–0.28–3.29 и 0.48–0.17% соответственно, что обусловлено, по-видимому, месторасположением этих разрезов. Транзитно-аккумулятивная позиция разреза 2–20 благоприятствует накоплению в ней различных форм фтора, а в разрезе 1–20 этому способствовали содержание физической глины и ила. Корреляция между количеством ила и валовым содержанием фтора и его формами представлена в табл. 3.

Статистическая обработка результатов выявила максимальную степень корреляции между содержанием валового фтора и ила в варианте 4–20. Такая тесная связь может быть обусловлена как внутривидовой дифференциацией по гранулометрическому составу, так и его неоднородностью. Наиболее слабая корреляция между параметрами ил–валовое содержание отмечена в варианте 2–20, а между содержанием ила и форм фтора она была отрицательной. В случае с вариантом 2–20 обилие образующихся солей могло вызвать явление соосаждения, а с учетом солевого эффекта и его роли можно предположить, что даже в случае поступления фтора в составе труд-

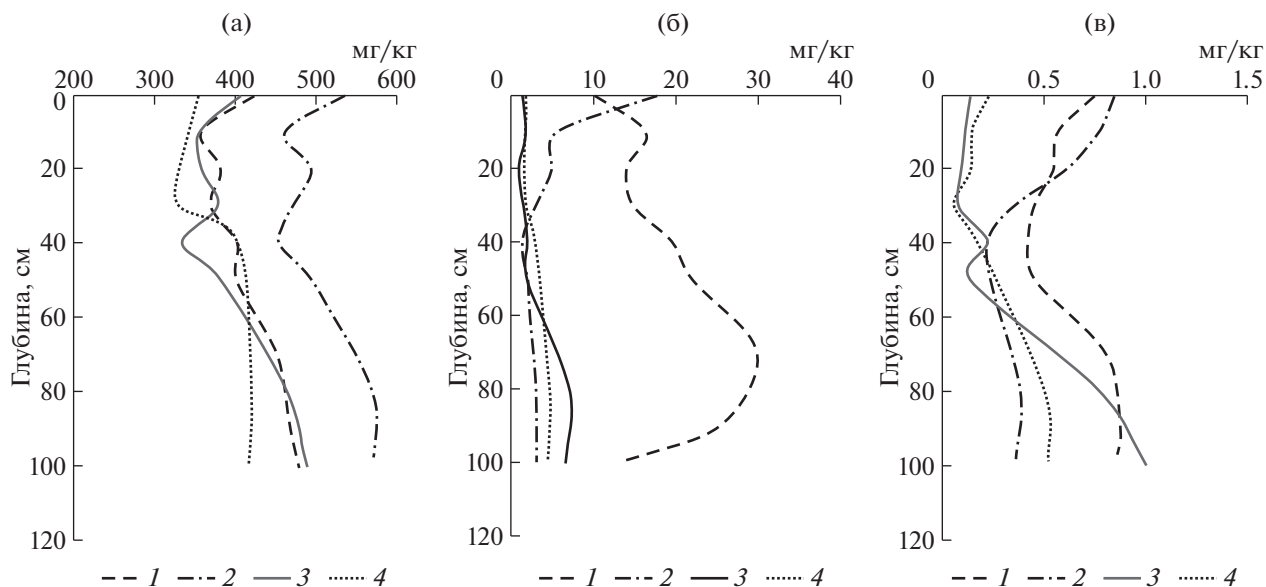


Рис. 1. Содержание фтора в черноземах оподзоленных Горного Алтая: (а) – валовое содержание, (б) – подвижная форма, (в) – водорастворимая форма; 1 – разрез 1–20ГА (залежь 25 лет), 2 – разрез 2–20ГА (залежь 17 лет), 3 – разрез 3–20ГА (целина), 4 – разрез 4–20ГА (пашня).

норастворимых солей возможно их частичное растворение вследствие увеличения ионной силы почвенного раствора, а значит корреляции между содержанием компонентов ила и форм фтора могло и не быть.

Слабая сорбирующая способность органического вещества к фтору, а также малочисленность возможных реакций между ними способствуют нисходящей миграции галогена. Это особенно ярко выражено на пашне (разрез 4–20). Наблюдаемые незначительные изменения содержания гумуса в почвенном профиле вариантов пашня и залежь обусловлены, скорее всего, суммарным действием гранулометрического состава и водного режима. Присутствие фтора в гумусовой толще позволяет предположить его закрепление либо за счет сорбции, либо за счет обменных реакций с другими галоидпроизводными. Наблюдаемое увеличение содержания фтора вниз по профилю почвы связано с его поглощением глинистыми минералами и полуторными оксидами минерального субстрата, осаждением на геохимических барьерах и прежде всего на кальциевом барьере, потому что образующийся CaF_2 с ($\text{ПР} = 4.0 \times 10^{-11}$) труднорастворим (рис. 1).

Таким образом, показано, что наименьшее валовое содержание фтора (330–419 мг/кг) в черноземах оподзоленных найдено в варианте пашня, а наибольшее – в варианте 2–20 (454–569 мг/кг), что связано с его местоположением в транс-аккумулятивной позиции. В целом валовое содержа-

ние фтора пока не вызывает особого беспокойства. Что касается водорастворимой формы, то его концентрация намного меньше ПДК, равного 10 мг/кг (ГН 2.1.7.2041–06). Минимальное содержание подвижного фтора отмечено на целине и пашне, преимущественно до 2.8 мг/кг (ГН 2.1.7.2041–06), максимальное (10.2–29.8 мг/кг) обнаружены в варианте 1–20, хотя почва варианта занимает элювиальную позицию. Такое противоречие может быть обусловлено, по нашему мнению, тем, что для этой почвы характерна более высокая степень окристаллизованности гидроксидов, что может препятствовать поглощению ими фторидов, в результате чего концентрация подвижного фтора будет больше.

Бром. В связи с высокой растворимостью большинства солей брома, условия увлажнения почв влияют на интенсивность его миграции. Поэтому было вполне ожидаемым, что в черноземах оподзоленных, характеризующихся периодически промывным типом водного режима, содержание валового брома будет минимальным. Вместе с тем известно, что бром удерживается гумусом довольно прочно, что и предполагает низкую концентрацию его водорастворимой формы. Прочность связи брома с гумусом связана с тем, что фенол и его производные, а также другие ароматические соединения, содержащиеся в почве, бромруются уже при низкой температуре. Эта связь очень прочна, из-за чего галоген трудно извлечь из почвы даже горячей водой [35].

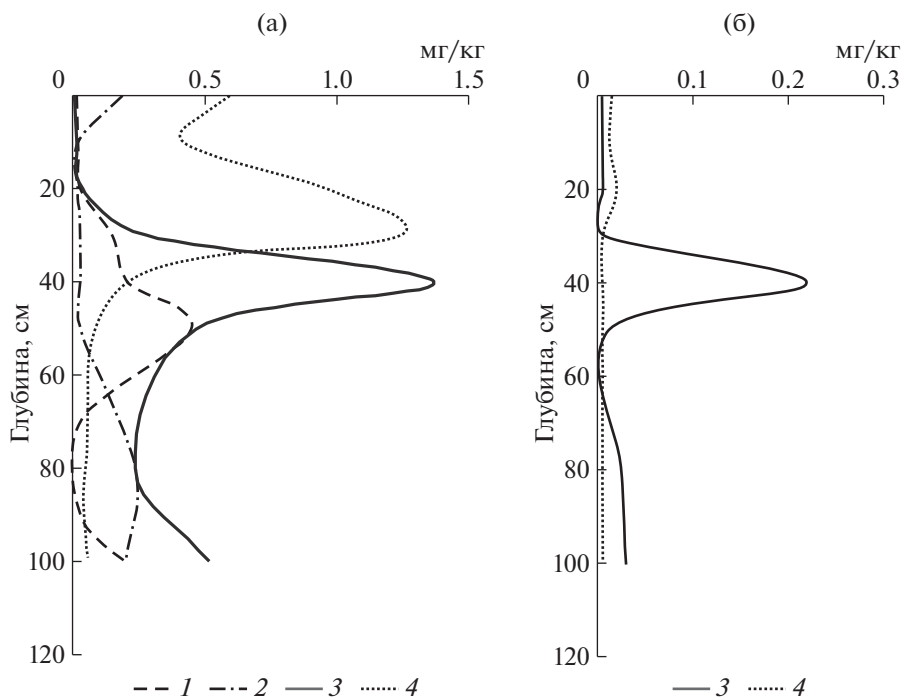


Рис. 2. Содержание валового брома (а) и его водорастворимой формы (б) в черноземах оподзоленных Горного Алтая, разрезы: 1— 1–20 (залежь 25 лет), 2— 2–20 (залежь 17 лет), 3— 3–20 (целина), 4— 4–20 (пахня).

Содержание валового брома в вариантах целина и пахня в целом было заметно более значимым, чем в вариантах залежь. Объяснить это можно только позициями транзитно-аккумулятивной для разреза 4–20 и транзитно-элювиальной для разреза 3–20. В черноземах в качестве доминирующего источника поступления брома выступают атмосферные осадки, а доминантом процесса миграции является вынос с поверхностными водами.

Содержание валового брома в черноземах оподзоленных катены изменялось в широких пределах — от 0.02 до 1.37 мг/кг. Верхняя часть гумусового горизонта почв катены характеризовалась минимальным его содержанием. Максимум содержания брома зафиксирован в целинной почве на границе с иллювиальным горизонтом. В почвах залежей содержание валового брома значительно меньше — 0.01–0.45 мг/кг. 25-летняя залежь имела сходный характер его распределения по профилю также с выраженным максимумом на границе с иллювиальной толщей. Пахотная почва в отличие от почв катены имела бимодальное распределение валового брома по профилю: первый максимум приурочен к слою 0–5 см, второй — к нижней части пахотного горизонта на границе с иллювиальной толщей. При этом содержание его в верхней толще больше, чем в почвах залежи и сходно с целинной почвой.

При общем невысоком содержании валового брома в черноземах оподзоленных проявлялась тенденция к его аккумуляции в нижней части гумусового горизонта почв, где на границе с иллювиальной толщей создавался геохимический барьер для этого галогена. Характер распределения валового брома по профилю почв катены — элювиально-иллювиальный и зависит от особенностей педогенеза. Есть закономерности распределения по профилю, но не обнаружено закономерностей распределения в каскадно-геохимической системе. Выявлено снижение содержания брома в залежных почвах по сравнению с целинной. Причины данного явления не очевидны и требуют дополнительных исследований. Водорастворимая форма брома обнаружена только в целинной и пахотной почве. В целинной почве ярко выражена аккумуляция ее на геохимическом барьере иллювиального горизонта. В почвах залежей значимые количества этой формы брома отсутствуют (рис. 2).

Среднее содержание брома в почвах по Виноградову [36] — 5 мг/кг. По нашим данным, в различных типах черноземов на территории юга Западной Сибири его содержание варьирует в пределах (1.73–14.4 мг/кг) [14]. В связи с высокой растворимостью большинства солей брома, условия увлажнения почв существенно влияют на интенсивность его миграции. Вследствие этого в

изученных почвах с периодически промывным водным режимом вынос элемента будет усиливаться. Необходимо также учитывать и возможность бокового внутрипочвенного стока. Содержание водорастворимой формы в черноземах Западной Сибири изменяется в диапазоне от 0.8 до 3.0 мг/кг [14]. Полученные нами результаты были значительно меньше.

Среди различных компонентов почвы, участвующих в процессах аккумуляции и связывания брома, приоритетную роль играет гумус. Влияние других свойств почвы: реакции почвенной среды, гранулометрического состава, водного режима почв, содержания полуторных окислов и карбонатов несколько менее значимо. Тем не менее, они оказывали в некоторой степени влияние на содержание валового и водорастворимого брома в черноземе оподзоленном.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, полученные данные содержания фтора и брома позволили оценить экологическую ситуацию в черноземах оподзоленных Горного Алтая. К сожалению, отсутствие ПДК на содержание валового фтора и брома не позволило обсудить эту проблему досконально. Тем не менее, можно хотя бы ориентировочно, опираясь на экспериментальные данные, говорить об этом. Если судить по валовому количеству фтора в изученных почвах, то в вариантах целина и пашня его содержание значительно меньше 500 мг/кг, в вариантах залежь его содержание также меньше 500 мг/кг. Что касается наиболее подвижной его формы (водорастворимой), то во всех вариантах его содержание не вызывает каких-либо опасений, т.к. оно находится преимущественно в диапазоне 0.06–1.00 мг/кг, что значительно меньше 10 мг/кг (согласно ГН 2.1.7.2041–06).

Полное отсутствие государственных нормативов на содержание брома в почвах позволило только сравнить полученные результаты с литературными данными. Валовое содержание брома во всех разрезах варьировалось в диапазоне от 0.21 до 1.37 мг/кг, что было намного меньше опубликованных данных. Водорастворимая форма отсутствовала в вариантах залежь, а на пашне и целине также была заметно меньше литературных данных.

Таким образом, в настоящий момент можно свидетельствовать о нормальной экологической ситуации и отсутствии наступления экологического риска по содержанию фтора и брома в черноземах оподзоленных Горного Алтая.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Перельман А.И.* Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972. 287 с.
2. *Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высш. шк., 1989. 422 с.
3. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 438 с.
4. *Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А.* Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991. 495 с.
5. *Перминова Т.А.* Бром в компонентах природной среды Томской области и оценка его токсичности: Дис. ... канд. геолого-минер. наук. Томск: Труа, 2017. 182 с.
6. *Мельничук Ю.П.* Влияние ионов кадмия на клеточное деление и рост растений. Киев: Наукова думка, 1990. 148 с.
7. *Савенко В.С.* Почвы как возможный источник фтора в атмосферу // Геохимия. 2018. № 9. С. 920–922.
8. *Sarmani S., Kuan L.L., Bakar M.A.* Instrumental neutron activation analysis of kidney stones // Biol. Trace Element Res. 1990. V. 26–27. P. 497–502.
9. *Семенов С.В., Монисов А.А., Роговец А.И.* Гигиенические проблемы водоснабжения населения // Мелиорац. и водн. хоз-во. 1994. № 5. С. 40–42.
10. *Litch O.A.B.* Human health risk areas in the state of Parana, Brazil: results from low density geochemical mapping // TERRAE. 2005. V. 2. P. 9–19.
11. *Vobecky M., Babicky A., Lener J.* Effect of increased bromide intake on iodine excretion in rats // Biol. Trace Element Res. 1996. V. 55. P. 215–219.
12. *Pavelka S., Babicky A., Vobecky M., Lener J.* Effect of high bromide levels in the organism on the biological half-life of iodine in the rat // Biol. Trace Element Res. 2001. V. 82. № 1–3. P. 125–132.
13. *Pavelka S., Babicky A., Lener J., Vobecky M.* Impact of high bromide intake in the rat dam on iodine transfer to the sucklings // Food Chem. Toxicol. 2002. V. 40. № 7. P. 1041–1045.
14. *Конарбаева Г.А.* Галогены в почвах юга Западной Сибири. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. 200 с.
15. *Конарбаева Г.А.* Содержание и закономерности распределения брома в почвах катены Барабинской равнины // Агрохимия. 2016. № 2. С. 60–64.
16. *Жорняк Л.В.* Эколого-геохимическая оценка территории г. Томска по данным изучения почв: Автореф. дис. ... канд. геол.-минер. наук. Томск, 2009. 24 с.
17. *Язиков Е.Г., Таловская А.В., Жорняк Л.В.* Оценка эколого-геохимического состояния территории г. Томска по данным изучения пылеаэрозолей и почв. Томск: Изд-во ТПУ, 2010. 264 с.
18. *Перминова Т.А., Барановская Н.В., Ларамт Б.* Бром в почвах Томской области // Изв. ТПУ. Инжиниринг георесурсов. 2017. Т. 328. № 2. С. 36–45.
19. Почвы Горно-Алтайской автономной области / Отв. ред. П.В. Ковалев. Новосибирск: Изд-во Наука, 1973. 351 с.
20. *Хмелев В.А.* Почвы низкогорий Северного Алтая. Новосибирск: Наука, 1982. 152 с.

21. Глазовская М.А. Почвы мира. М.: Изд-во МГУ, 1973. 426 с.
22. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 223 с.
23. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Ойкумена, 2004. 342 с.
24. Полевой определитель почв России. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.
25. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв. М.: Изд-во МГУ, 1970. 488 с.
26. Шейн Е.В. Курс физики почв. М.: Изд-во МГУ, 2005. 432 с.
27. 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.
28. Головкова Т.В., Краснова Н.М. Определение валового фтора в почве с помощью ионоселективного электрода // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. М., 1988. № 42. С. 19–22.
29. Конарбаева Г.А., Парфенов А.И. Способ фотометрического определения фтора в солонцах: А.С. № 1670600, приоритет от 4.05.1987.
30. Каменев В.Ф. Определение йода и брома в почве, воде и биологическом материале растительного и животного происхождения // Химия в сел. хоз-ве. 1965. № 1. С. 26–38.
31. Полянский Н.Г. Аналитическая химия брома. М.: Наука, 1980. 240 с.
32. Omueti J.A.I., Jones R.L. Fluorine distribution with depth in relation to profile development in Illinois // Soil Sci. Soc. Amer. J. 1980. V. 44. № 2. P. 247–249.
33. Gupta R.K., Shhabra R., Abrol I.P. Fluorine adsorption behavior in alkali sjiils: Relative roles of pH and sodicity // Soil Sci. 1982. V. 133. № 6. P. 364–368.
34. 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.
35. Карпер П. Курс органической химии. Л.: Госхимиздат, 1960. 1216 с.
36. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 234 с.

Content and Distribution of Fluorine and Bromine in Chernozes of the Surrounded Gorny Altai

G. A. Konarbaeva^{a,#} and E. N. Smolentseva^a

^a*Institute of Soil Science and Agrochemistry SB RAS
prosp. Lavrentieva 8/2, Novosibirsk 630090, Russia*

[#]*E-mail: konarbaeva@issa.nsc.ru*

The regularities of the content and distribution of halogens (fluorine and bromine) in podzolized chernozems on the territory of Gorny Altai have been studied. The main factors affecting the accumulation and migration of these halogens in these soils are similar to those that have already been noted in other subtypes of chernozems in Western Siberia. These include the reaction of the soil environment, humus content, particle size distribution and water regime. In podzolized chernozem, the total content of fluorine and bromine, as well as the mobile form of fluorine, according to the literature data, do not exceed the permissible limits. The water-soluble form of fluorine is significantly lower than the MPC, while this form of bromine, for which there is no MPC, is either not detected or has a very low concentration.

Key words: Gorny Altai, podzolized chernozems, fluorine, bromine.