

УДК 631.445.42:546.16:546.15:546.14(571.1)

ВАЛОВОЕ СОДЕРЖАНИЕ И ПОДВИЖНЫЕ ФОРМЫ ГАЛОГЕНОВ (ФТОРА, БРОМА И ЙОДА) В ПОЧВАХ ТЫВЫ[§]

© 2023 г. Г. А. Конарбаева^{1,*}, Е. Н. Смоленцева¹, В. В. Демин¹

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

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

Поступила в редакцию 08.11.2022 г.

После доработки 24.11.2022 г.

Принята к публикации 15.12.2022 г.

Изучен химический состав почв республики Тыва и проведена оценка их с экологических позиций. Это имеет важное значение как с научной, так и с практической точек зрения. Галогены играют значительную роль в жизнедеятельности живых организмов. Они, как и другие макро- и микроэлементы участвуют в процессе формирования пищевой цепи: атмосфера – почва – природные воды – растения – животные – человек. При оценке биогеохимического значения того или иного галогена важно знать не только его валовое содержание, но и концентрацию его подвижных форм, способных к миграции и участию в динамическом равновесии между твердой фазой почвы и почвенным раствором. Обусловлено это тем, что растения снабжаются элементами питания за счет подвижных форм различных элементов. На современном этапе изученность галогенов явно недостаточна, к наиболее изученным относится фтор, к менее – йод и совсем слабо изучен бром.

Ключевые слова: республика Тыва, почва, содержание и распределение галогенов.

DOI: 10.31857/S0002188123030079, EDN: KNWOTQ

ВВЕДЕНИЕ

Биологическая необходимость галогенов (фтора, брома и йода) для нормального функционирования живых организмов установлена давно. Исключением явился бром, необходимость которого для живых организмов установлена совсем недавно [1]. Дефицит фтора в организме человека – причина кариеса, избыток – эндемического флюороза и остеопороза. Фтор в значительной концентрации токсичен для растений и животных [2–4]. Йод, входящий в состав тироксина – гормона щитовидной железы – регулирует скорость обмена веществ в живых организмах. Его дефицит вызывает эндемический зоб и сахарный диабет, избыток – йододерму [5, 6]. Йод считают незаменимым микроэлементом для человека и животных [7] и растений [8]. В отношении брома, слабо изученного на территории России, стоит отметить, что его отнесли к группе жизненно необходимых элементов совсем недавно. Исследователи из Вандербильского университета (США) [1] выяснили, что без брома молекулы коллагена IV типа, играющие важную роль в сохранении целост-

ности 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. В то же время согласно [9], нарастающий дефицит йода, который сегодня наблюдают в различных странах, связан с накоплением брома в природной среде. Вг – наиболее сильный конкурент по отношению к йоду в борьбе за активные центры ферментов [6], способен препятствовать его поглощению [10], а также снижать его количество в щитовидной железе и коже [11].

В данном исследовании изучено валовое содержание и формы галогенов в почвах Тывы. Группу форм галогенов составили: подвижная форма фтора, водорастворимая брома и солерастворимая йода. Такой выбор был обусловлен несколькими причинами. При всей важности и значимости данных о валовом содержании химических элементов в почве необходимо подчеркнуть их основной недостаток – по валовому количеству элементов сложно судить об экологической ситуации в агроценозах. По мнению Ильина [12], учет только валового содержания элементов следует признать малопригодным при агрохимиче-

[§]Исследования выполнены при финансовой поддержке государственного задания ИПА СО РАН.

Таблица 1. Объекты исследования

Разрез/Угодье	Название почвы (тип, подтип)		Формула профиля по [Полевой..., 2008]
	КиДП СССР, (1977)	КиДПР, (2004)	
КХЗ-21/ пастбище	Каштановая типичная слабо каменистая	Криоаридная натечно-карбонатная	AK-BPL-BCAic-C
ЧД2-21/ пастбище	Каштановая типичная слабо каменистая	Криоаридная натечно-карбонатная	AK-BPL-BCAic-CD

ской и экологической оценке почв. Это связано с тем, что даже на загрязненных почвах, в силу их буферных свойств, а также защитных функций растений можно получать чистую продукцию.

Под термином “подвижные формы” имеется в виду совокупность всех фторид-анионов, способных к миграции в профиле почвы и прочно не связанных с ее компонентами. Изучение водорастворимой формы брома связано с полным отсутствием данных по этой форме в почвах Тывы. Водорастворимая форма йода слабо отражает доступность йода для растений. Бесперспективность использования водной вытяжки из почв в качестве характеристики возможного потока йода из почв в растения во многом связана с очень низкой концентрацией элемента, извлекаемого этим экстрагентом (очень часто на уровне следовых количеств). Поэтому было решено анализировать солерастворимую форму, используя вытяжку 0.1 н. раствора KCl [13]. Предложенный ранее в целях геохимических поисков 5%-ный раствор KCl [14] не стали использовать, посчитав нецелесообразным применение реагента в такой высокой концентрации. Поскольку, чем она выше, тем плотнее ионная атмосфера экстрагента, и тем меньше подвижность ионов [15], что не соответствует нашим целям.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объекты исследования – почвы республики Тыва, конкретно Улуг-Хемской котловины, представляющей собой восточную часть Центрально-Тувинской котловины и являющейся одной из межгорных котловин Алтае-Саянской горной области. Улуг-Хемская котловина расположена на высоте 600–900 м над у.м. Ее рельеф – холмисто-равнинный с участками мелкосопочника, а по окраинам на контакте с горными хребтами, окружающими котловину, образовались наклонные шлейфы делювиально-пролювиальных отложений. Почвообразующие породы – субаэральные лессовидные отложения легкого гранулометрического состава, подстилающиеся

на небольшой глубине элюво-делювиум красноцветных песчаников или пролюво-делювиум метаморфических и магматических пород, слагающих горное окаймление котловины [16]. К настоящему времени накоплены данные о составе и строении почвенного покрова котловины [17, 18].

Особенности климата межгорных степных котловин Алтае-Саянской горной области определяются их внутриконтинентальным географическим положением и барьерной функцией горных хребтов, окружающих котловины [19]. Такой климат характеризуется как криоридный ультраконтинентальный [19], для которого типичны жаркое засушливое лето и холодная зима с низкими температурами. Для Улуг-Хемской котловины среднегодовая температура воздуха (по данным метеостанции г. Кызыла) равна -4.5°C . Сумма вегетационно-активных температур воздуха ($>10^{\circ}\text{C}$) – 1971°C , безморозный период – всего 116 сут, годовая сумма осадков – 215 мм, степень континентальности климата – 296, коэффициент увлажнения по Иванову за апрель–октябрь варьируется от 0.11 до 0.40, что характеризует климат как недостаточно увлажненный [19].

Преобладающие почвы в районе исследования – каштановые, доля которых (включая светло- и темно-каштановые) в составе почвенного покрова Тывы достигает 15% [20]. Они играют важную роль в сельском хозяйстве и их используют как пашню, также они входят в состав кормовых, преимущественно пастбищных угодий. В настоящее время в силу своей специфичности каштановые почвы межгорных степных котловин Алтае-Саянской горной области выделяются в особый тип почв – криоаридные [19, 21, 22]. По биогеохимическому районированию Тувинской горной области [23], исследованная территория относится к биогеохимическому поясу степных и сухостепных котловин.

Для характеристики содержания и профильного распределения галогенов (фтора, брома и йода) были выбраны 2 почвы (табл. 1).

Таблица 2. Физико-химические свойства изученных криоаридных почв Тувинской котловины

Горизонт	Образец, слой, см	pH _{H₂O}	Обменные катионы			C _{орг}	CaCO ₃	Ил	Физическая глина	УЭП
			Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺					
			смоль(+)/кг почвы							
Разр. КХ3-21. Криоаридная натечно-карбонатная почва										
АК	0–10	7.44	6.50	2.30	0.04	1.39	0.85	4.68	14.1	109
АК	10–15	7.95	8.50	3.44	0.27	1.44	5.94	10.5	20.9	266
ВРЛ	15–25	8.07	5.00	5.74	1.90	1.19	14.7	22.0	36.8	481
ВСАic	30–40	8.40	4.00	5.74	2.34	0.57	28.1	29.4	41.4	1042
С	40–50	8.45	2.50	1.97	0.77	0.28	12.1	23.9	39.2	512
Кротовина	10–40	8.50	Не определяли				3.37	Не определяли		182
Разр. ЧД2-21. Криоаридная натечно-карбонатная почва										
АК	0–6	6.70	6.50	1.64	0.04	1.85	2.00	3.12	12.1	52
АК	6–16	7.18	7.50	2.30	0.04	1.00	2.12	3.32	11.1	55
ВРЛ	20–30	7.67	6.50	2.30	0.05	0.96	3.47	4.48	12.2	84
ВСАic	30–40	7.96	7.50	2.46	0.04	0.61	20.87	10.48	21.1	169
С	48–58	8.47	4.00	3.44	0.01	0.40	7.16	4.00	11.4	128

Названия почв даны по двум классификациям: Классификация и диагностика почв СССР (КиДП СССР) [24] и Классификация и диагностика почв (КиДПР) [25] с дополнениями [21]. Формулы почвенных профилей составлены с использованием системы типодиагностических горизонтов в соответствии с [21]. В почвенных образцах, отобранных по генетическим горизонтам, определяли следующие показатели: содержание органического углерода (C_{орг}) по методу Тюрина, карбонатов – газовольметрическим методом, pH_{H₂O} – потенциометрическим методом [26]. Анализ гранулометрического состава проводили пипет-методом с предварительной обработкой образцов пирофосфатом натрия [27]. Содержание обменных катионов определено в спиртовой вытяжке по методу Пфеффера в модификации Молодцова и Игнатовой [28]. Засоление почв характеризовали удельной электропроводностью (УЭП) водной вытяжки (соотношение почва : вода = 1 : 5).

Валовое содержание фтора проанализировали по методике [29], подвижной формы – по методике [30]. Для определения брома использована комбинация 2-х методик. Первая часть анализа, включающая перевод пробы в раствор, выполнена по Каменеву [31], конечное определение – по классической методике Винклера, описанной в монографии Полянского [32]. Водорастворимую форму брома анализировали из водной вытяжки, в которой соотношение почва : вода было равно 1 : 4, а время взаимодействия – 4 ч. После центрифугирования и отделения раствора бром в полу-

ченной вытяжке определяли по Винклеру. Валовое содержание йода определяли кинетическим роданидно-нитритным методом по [33], концентрацию его солерастворимой формы – по методике авторов [13].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Криоаридные почвы относятся к отделу палево-метаморфических почв, который объединяет почвы, характеризующиеся сочетанием срединных палево-метаморфического (ВРЛ) и аккумулятивно-карбонатного (ВСА) горизонтов [21]. От остальных типов почв этого отдела криоаридные почвы отличаются поверхностным криогумусовым горизонтом АК, специфика которого проявляется в каштановых или красновато-бурых тонах окраски. Серые тона, характерные для всех других гумусо-аккумулятивных горизонтов, отсутствуют. Криогумусовый горизонт АК в изученных почвах характеризуется маломощностью (15–20 см), светло-коричневой окраской и низким содержанием C_{орг} (табл. 2).

Горизонт ВРЛ имеет палево-светло-бурую окраску, что отличает его от других срединных метаморфических горизонтов железисто-метаморфического и ксеро-метаморфического, имеющих яркую окраску. Другая отличительная особенность этого горизонта – его слабая оструктуренность по сравнению с другими срединными метаморфическими горизонтами. В горизонте ВСАic обнаружены 2 формы выделения педоген-

ных карбонатов: это натечные борозды и корочки на нижней поверхности включений щебнистого материала и пропиточно-мучнистые в мелкозем. Натечные карбонатные педогенные новообразования определяют название подтипа изученных криоаридных почв (табл. 1). Кроме того, криоаридные почвы обладают небольшой мощностью профиля, которая составляет 40–50 см. В почвах Улуг-Хемской котловины имеются также кротовины, являющиеся признаком биогенной турбации почвенной массы.

Криогумусовый горизонт изученных почв не вскипает от действия HCl , имеет нейтральную и слабощелочную реакцию среды и низкое содержание карбонатов (табл. 2). Как было отмечено выше, содержание $\text{C}_{\text{орг}}$ в нем также низкое. Щелочная реакция среды характерна для аккумулятивно-карбонатного горизонта BCAic , к этому же горизонту приурочен и максимум содержания карбонатов в профиле, достигающее 20–28%. Почвенно-поглощающий комплекс во всех горизонтах криоаридных почв насыщен основаниями, но сумма обменных катионов невелика (7–14 смоль/кг почвы). В составе обменных катионов доминирует кальций: 50–80% от их суммы. Содержание обменного натрия в разрезе ЧД2-21 низкое и не превышает 1% от суммы обменных катионов. В разрезе КХ3-21 в криогумусовом горизонте он составляет 1–2%, а в срединных горизонтах BPL и BCAic его содержание резко возрастает до 13–15%.

Гранулометрический состав изученных криоаридных почв изменяется по профилю почв и в пространстве. Например, почва разреза ЧД2-21 имеет более легкий гранулометрический состав, который изменяется вниз по профилю от супесчаного до легкосуглинистого. Почва разреза КХ3-21 – супесчаная в верхних 10 см, вниз по профилю гранулометрический состав становится более тяжелым – легко- и среднесуглинистым. Криоаридные почвы Улуг-Хемской котловины не засолены, о чем свидетельствуют низкие показатели УЭП.

Анализ физико-химических свойств почв исследованных разрезов показал, что почвенные образцы обоих разрезов по содержанию гумуса различаются весьма незначительно, а физической глиной, илом и карбонатами более обогащена почва разреза КХ3-21, что будет способствовать в них большей аккумуляции изученных галогенов.

Содержание валового фтора в почве обоих разрезов весьма существенно (рис. 1а), но при этом несколько меньше ПДК, равного 500 мг/кг со-

гласно литературе [34]. Стоит отметить, что в горизонтах D (разрез КХ3-21) и CD (разрез ЧД2-21) валовое содержание фтора превышает ПДК. Однако причины наблюдаемой закономерности, на наш взгляд, различаются. В первом случае это связано со значительным количеством физической глины и илистой фракции, а во втором – с содержанием карбонатов.

Валовое содержание брома и йода в изученных почвах весьма незначительно и соответствует содержанию гумуса (рис. 1б, в). Оно более значимо в разрезе КХ3-21 в сравнении с почвой разреза ЧД2-21, что обусловило чуть более высокое содержание в нем брома и йода. При этом степень гумусированности почв оказывает более значительное влияние на содержание йода в почвах [35–37]. В модельном опыте с использованием изотопа йода установлено, что органическим веществом почвы связывается до 90% внесенного в нее йода [38]. К аналогичному выводу пришли и японские исследователи: основная доля йода в почвах входит в состав органического вещества [39].

В целом необходимо отметить, что валовое содержание и брома, и йода в исследованных почвах Тывы достаточно низкое и находится на уровне каштановых почв юга Западной Сибири [40]. Кроме того, валовое содержание йода в почве разреза КХ3-21 изменяется в диапазоне от 0.54 до 9.65 мг/кг, а в почве разреза ЧД2-21 – от 0.43 до 1.98 мг/кг. Эти показатели аналогичны тем, что были найдены в каштановых почвах Тывы ранее (0.7–8.6 мг/кг) [23].

Теперь обратим внимание на формы галогенов. Содержание подвижной формы фтора в разрезе КХ3-21 достаточно значимое и варьирует от 2.25 до 38.0 мг/кг и только в слое 0–10 см он отсутствует. В разрезе ЧД 2–21 подвижный фтор в слое 0–30 см отсутствует и только ниже его количество становится более ощутимым: от 0.37 до 0.58 мг/кг.

Водорастворимый бром в изученных почвах распределен более равномерно в разрезе ЧД2-21, а в разрезе КХ3-21 он в горизонтах варьирует крайне неравномерно: от 0 до 0.055, далее – 0.004, затем – 0.096 мг/кг. Такое распределение обусловлено действием нескольких факторов, таких как величина pH, различием в содержании физической глины и илистой фракции.

Солерастворимая форма йода обнаружена только в горизонтах BCAic и D разреза КХ3-21, а почве разреза ЧД2-21 данная форма йода отсутствует. Такая ситуация в разрезе КХ3-21 связана с очень низкой концентрацией валового йода в слое 0–15 см, а в почве разреза ЧД2-21 отсутствие

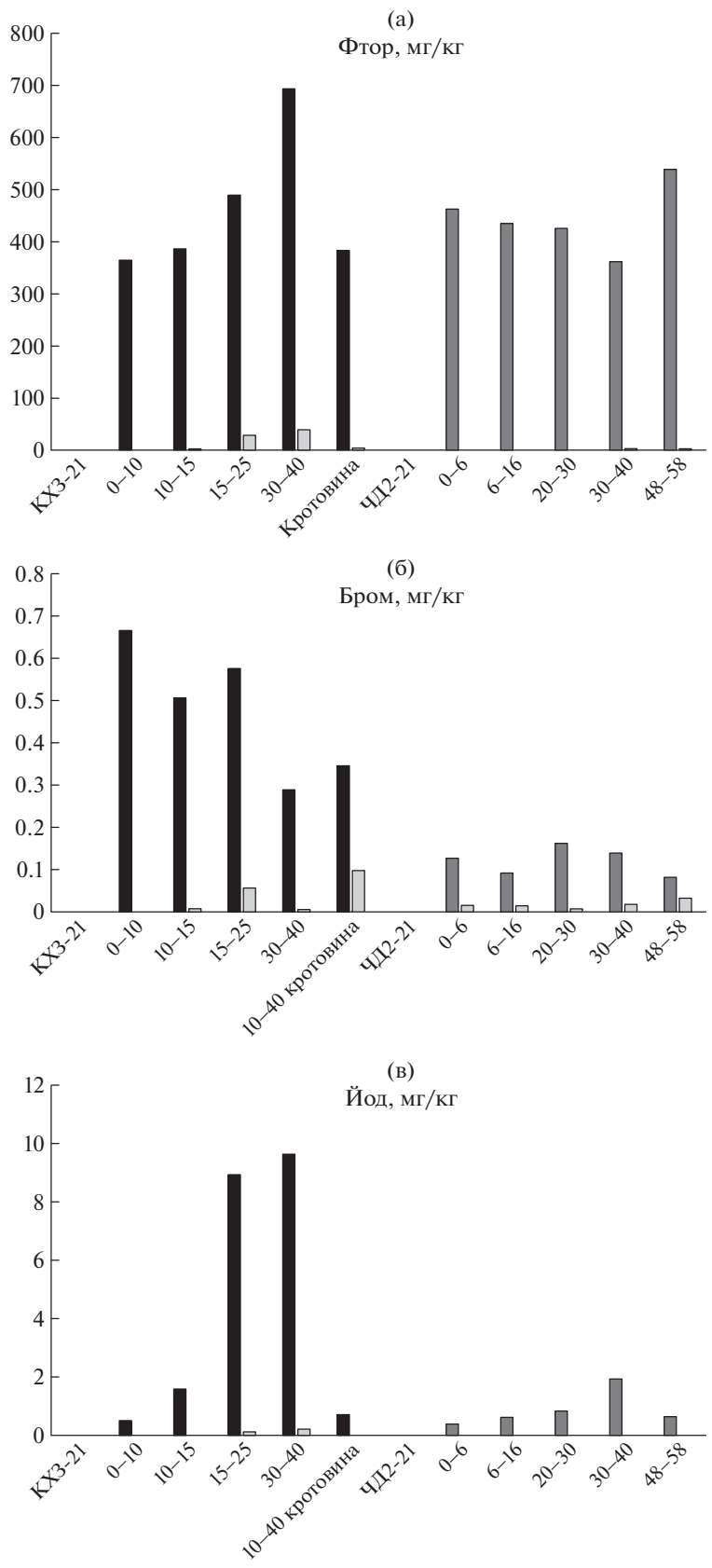


Рис. 1. Валовое содержание и подвижная форма фтора (а), валовое содержание и водорастворимая форма брома (б), валовое содержание и соле-растворимая форма йода (в) в каштановых почвах Тывы.

солерастворимой формы отмечено по всему профилю.

Содержание галогенов в почвах контролируется несколькими факторами: содержанием гумуса, глинистой и илистой фракциями, карбонатов, реакцией почвенной среды и водным режимом почв.

Рассмотрим более детально влияние этих факторов на аккумуляцию и миграцию галогенов. Влияние гумуса на содержание исследованных галогенов неодинаково. В меньшей степени он влияет на содержание фтора. Среди различных компонентов почвы, участвующих в процессах аккумуляции брома и йода, приоритетную роль играет гумус [35, 36, 41]. Влиянию же гранулометрического состава и водного режима почвы, реакции почвенной среды, присутствию полуторных оксидов и карбонатов исследователями придается разная значимость. В целом усиление или ослабление процессов аккумуляции и миграции исследованных галогенов в почвах зависят от того, какие из перечисленных факторов в них доминируют.

Большого накопления валового фтора в гумусово-аккумулятивном горизонте, как правило, не отмечено вследствие слабой сорбирующей способности органического вещества к фтору и малочисленностью возможных химических реакций между ними. Прямое фторирование углеводов — очень сильный экзотермический процесс, проходящий лишь в строго определенных условиях, поэтому вероятность взаимодействия органических компонентов гумуса непосредственно с F крайне ограничена. Если F поступает в почву в виде HF, энергия диссоциации которой равна 135 ккал/моль, то разрыв его в почвенных условиях практически невозможен. Остается только взаимодействие с ионом F⁻, легко образующимся из элементного фтора. Отсутствие биогенного накопления фтора в почвах подтверждается и величиной КБП равного 0.097 [42]. Присутствие же F⁻ в гумусовой толще позволяет предположить его закрепление по сорбционным механизмам, либо за счет обменных реакций с другими галоидпроизводными.

Валовое содержание брома, по нашим данным, в изученных почвах изменяется от 0.29 до 0.67 мг/кг в почве разреза КХ3-21, в разрезе ЧД2-21 — от 0.08 до 0.16 мг/кг. Валовое содержание йода изменяется в диапазоне от 0.54 до 9.65 мг/кг.

Взаимодействие органических соединений с бромом и йодом происходит по одинаковым механизмам, но с одной отличительной особенностью.

Большую склонность органических соединений к бромированию, нежели к йодированию, попытались объяснить, используя характерную реакцию для хлора, брома и йода [43].

$$\Gamma_3^- = \Gamma_2 + \Gamma^-$$

Устойчивость иона Γ_3^- зависит от природы галогена и характеризуется константой равновесия, величины которых для Cl, Br и I соответственно равны 0.2, 16.0 и 700. То есть от хлора к йоду устойчивость Γ_3^- быстро возрастает. Может быть, именно этим объясняется большая склонность органических веществ к взаимодействию с хлором и бромом, нежели с йодом. Поглощенные гумусовыми веществами бром и йод трудно вымываются даже горячей водой, что свидетельствует не только об их адсорбции, но и хемосорбции [44]. Этот факт играет важную роль для йода с точки зрения экологии.

Можно также предположить, что заметное превышение содержания брома над йодом, прежде всего в гумусовых горизонтах, связано с одной особенностью, присущей только HBr (если рассматривать галоидводороды как основные агенты реакций галогенирования). Присоединение HBr по двойной связи при галоидировании моноолефинов происходит не только в соответствии с правилом Марковникова, но и другим аномальным путем, который не характерен для HI [45]. Так что возможностью осуществления большего числа реакций с образованием бромистых соединений можно объяснить более высокую концентрацию брома в почве.

В то же время вполне закономерно, что такие небольшие количества валового брома и йода обусловили и незначительное количество водорастворимого брома и солерастворимого йода (рис. 1).

Достаточно давно установлено, что приоритетное концентрирование микроэлементов наблюдается в более тонких гранулометрических фракциях почв. Галогены не являются исключением. Данные работы [46] свидетельствуют о том, что до 41–69% фтора накапливается в илистой фракции и только 0.26–3.97% — в песчаной.

Для брома также характерно накопление в илистой фракции, и нами выявлена существенная связь между этими параметрами в почвах юга Западной Сибири ($r = 0.68$) [47]. По аналогии с бромом на концентрацию йода в профиле почв оказывает влияние и содержание илистой фракции. Связь между этими параметрами в почвах Тывы находится на следующем уровне. Были рассчитаны коэффициенты корреляции и детерми-

нации для илистой фракции и валового содержания фтора, брома и йода в обоих разрезах. Для разреза КХЗ-21 величины r^2 и d_{yx} оказались равными: для фтора – 0.94 и 0.89, для брома – 0.80 и 0.64, для йода – 0.97 и 0.94 соответственно. Для разреза ЧД2-21 эти коэффициенты следующие: для фтора – (–0.70) и 0.49, для брома – 0.39 и 0.15, для йода – 0.99 и 0.98 соответственно. Более высокие результаты характерны для почвы разреза КХЗ-21, в которой физико-химические свойства более способствуют аккумуляции галогенов. Так что в почве разреза КХЗ-21 отмечена существенная связь между содержаниями илистой фракции и брома, а также йода.

Стоит отметить, что для бромид-, йодид-анионов весьма характерно образование комплексных соединений по типу присоединения с катионами К, Со, Сu, Ni, Zn, Sn, Fe, т.е. с катионами, постоянно присутствующими в почве. Это могут быть соединения типа $K[Bi I_4]$ или $Cu_2[Hg I_4]$. В почвах весьма вероятно образование комплексных солей алюминия типа $M[Al \Gamma_4]$, где М – металл, а Γ^- – галоген. Возможно образование комплексных соединений, в которых внутренняя сфера представлена катионом металла и органическим радикалом, а анион галогена находится во внешней сфере, например $[As(CH_3)_4]Br$ или $[As(C_6H_5)_4]I_3$ [48]. Скорее всего, вероятность образования таких соединений более приоритетна для брома.

Реакция почвенной среды оказывает неоднозначное влияние на содержание галогенов. В работе [49], изучая процесс поглощения фтора пятью щелочными и одной кислой почвой, выяснили следующее: щелочные почвы поглотили фтора из раствора NaF с $C = 16$ мг/л – 59–120 мг/кг почвы, а кислые почвы поглотили его во много раз больше. Это позволило авторам сделать вывод, что щелочные почвы обладают низкой способностью к фиксации фтора. В работе [50], исследуя кинетику связывания фтора, также пришли к заключению, что количество фтора, связываемое почвой, растёт с понижением величины рН почвы.

В щелочной среде анионы брома не только более устойчивы [51, 52], но и величинами окислительно-восстановительных потенциалов допускаются присутствие полного набора анионов брома (бромиды Br^- , гипобромита BrO^- , бромата BrO_3^- , пербромата BrO_4^-), из-за чего концентрация галогена может несколько повышаться.

Проходящие в щелочной среде реакции с участием анионов йода прямо или косвенно также приводят к образованию наиболее устойчивых его анионов, конкретно I^- и IO_3^- . Следует также

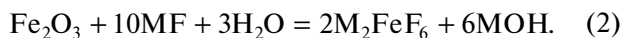
иметь в виду, что в условиях слабощелочной среды процессы эти могут быть реализованы не полностью. Зато потери свободного йода в щелочной среде практически исключены, т.к. образовавшийся свободный элемент в дальнейшем может быть легко связан.

В отношении изученных почв Тывы следует подчеркнуть, что различие в величине рН весьма заметно. В почве разреза КХЗ-21 она изменяется от 7.44 до 9.40, т.е. от слабощелочной до сильнощелочной, а в разрезе ЧД2-21 – от почти нейтральной до слабощелочной. Слабощелочная среда в почве разреза ЧД2-21 обусловила несколько повышенное содержание валового фтора, что мы обсудили выше. В то же время было вполне ожидаемым, что валовое содержание брома и йода в почве разреза КХЗ-21 будет несколько больше в сравнении с почвой разреза ЧД2-21 ввиду более высокого показателя рН.

В связи с высокой растворимостью большинства солей брома, условия увлажнения почв существенно влияют на интенсивность его миграции. Вследствие этого в почвах промывного или периодически промывного водного режима миграция и вынос элемента будет усиливаться. В почвах с водным режимом непромывного или выпотного типа скорость данного процесса естественно снижается, что создает благоприятные условия для накопления анионов брома. В изученных почвах Тывы водный режим в целом непромывной, однако в разрезе КХЗ-21 содержание валового брома чуть больше, чем в ЧД2-21, который характеризуется более легким гранулометрическим составом (табл. 2), поэтому наблюдаемое содержание галогенов вполне было ожидаемым.

Для внутрпочвенной миграции изученных галогенов очень важным является наличие геохимических барьеров. Для фтора важную роль играет низкая растворимость его наиболее распространенной соли CaF_2 , произведение растворимости (ПР) которой составляет 4.0×10^{-11} , что предопределяет возможность осаждения фтора на кальциевом геохимическом барьере [51]. Данный фактор следует оценить как положительный с точки зрения экологии, т.к. он ослабляет миграционную способность галогена в почвенном профиле. Кроме того, содержащиеся в почве оксиды и гидроксиды Al и Fe, обладающие высокой сорбционной способностью и склонностью к взаимодействию с F^- , также ослабляют миграцию фтора в профиле почвы. Очевидно, что в этом случае наиболее вероятны сорбция и реакции комплексообразования F с Al и Fe с образованием

фторалюминатов и фторферратов, где М – одно-валентный катион:



Для внутрипочвенной миграции брома и йода важным является наличие карбонатного геохимического барьера, на котором происходит аккумуляция брома и йода, особенно йода, хотя уровень их накопления все же меньше, чем в гумусовом горизонте.

Что касается подвижных форм изученных галогенов, то необходимо отметить следующее. Содержание подвижного фтора особого опасения не вызывает, водорастворимого брома – достаточно низкое. А вот ситуация с валовым содержанием и солерастворимой формой йода – очень напряженная. Имеются публикации о крайне тяжелой ситуации с природным йод-дефицитом в республике Тыва [23, 53, 54]. Полученные нами результаты также свидетельствуют об этом. Очевидно, что проблема с содержанием йода в почве требует самого пристального внимания тех, кто несет ответственность за здоровье населения.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, ситуация с содержанием галогенов (фтора, брома и йода) в исследованных почвах на территории Тывы складывается следующим образом. Прежде чем об этом говорить, необходимо подчеркнуть, что, к сожалению, в России не разработаны гигиенические нормативы на содержание валового фтора, брома и йода в почве, поэтому мы ориентируемся на данные, опубликованные в научной литературе. Концентрация валового фтора находится в пределах нормы – ПДК для фтора = 500 мг/кг [34], так что содержание валового фтора в почвах Тывы в целом соответствует норме. В то же время, по полученным нами данным, характерна обедненность почв содержанием валового брома и особенно йода, но по бромю из-за отсутствия гигиенических нормативов мы не можем дать оценку содержания этих галогенов в почвах. В соответствии с критериями Ковальского [5], валовое содержание йода в почве принято считать до 5 мг/кг недостаточным, 5.0–40 – нормальным и >40 мг/кг – избыточным. В разрезе ЧД2-21, где содержание йода варьирует в интервале от 0.43 до 1.98 мг/кг, следует говорить об острой его недостаточности. В почве разреза КХ3-21 отмечено крайне низкое содержание валового йода в слое 0–15 см, далее оно находится в пределах нормы. Низкие концентрации валового брома и йода естественно обусловили и весьма

низкие концентрации водорастворимого брома и солерастворимого йода. Отсутствие стандартов на содержание водорастворимого брома позволяет только констатировать данный факт, а вот низкое содержание солерастворимого йода с позиций экологии крайне негативно отражается на здоровье населения, что требует принятия срочных мер для изменения ситуации.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Mc Call S., Cummings C., Bhavé G., Vanacore R.* Bromine is an essential trace element for assembly of collagen IV scaffolds in tissue development and architecture // *Cell*. 2014. V. 157. Iss. 6. P. 1380–1392.
2. *Jeziarska-Madziar M., Pinskiar P.* Fluoride in common Reeds (*Phragmites Australis*) sampled from Old Warta Reservoirs near Lubon and Radzewice, Poland // *Fluoride Res. Report*. 2003. V. 36 (1). P. 21–24.
3. *Cronin S.J., Manoharan V., Hedley M.J., Loganathan P.* Fluoride: Review of its fate, bioavailability and risks of fluorosis in grazed-Pasture systems in New Zealand // *New Zealand J. Agric. Res.* 2000. V. 43. P. 295–321.
4. *Loganathan P., Hedley M.J., Wallace G.C., Roberts A.H.C.* Fluoride accumulation in pasture forage and soils following long-term applications of phosphorus fertilizers // *Environ. Pollut.* 2001. V. 115. P. 275–282.
5. *Ковальский В.В.* Биологическая роль йода // Биологическая роль йода. Научн. Тр. ВАСХНИЛ. М.: Колос, 1972. С. 3–32.
6. *Авцын А.П., Жаворонков А.А., Пуш М.А.* Микроэлементозы человека. М.: Медицина, 1991. 495 с.
7. *Duborska E., Uric M., Seda M.* Iodine biofortification of vegetables could improve iodine supplementation status // *Agronomy*. 2020. № 10. P. 1574–1585.
8. *Kiferle C., Martinelli M., Salzano A.M., Gonzali S.* Evidences for a nutritional role of iodine in plants // *Front Plant Sci*. 2021. V. 12. Iss. 616868. DOI: org/https://doi.org/10.3389/fpls.2021.616868
9. *Vobecky M., Babicky A., Lener J.* Effect of increased bromide intake of iodine excretion in rats // *Biol. Trace Element Res.* 1996. V. 55. P. 215–219.
10. *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.
11. *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.
12. *Ильин В.Б.* Элементный химический состав растений. Новосибирск: Наука, СО, 1985. 129 с.
13. *Конарбаева Г.А., Ермолов Ю.В.* К вопросу о целесообразности извлечения йода из почв нейтральным солевым раствором // *Агрохимия*. 2005. № 4. С. 67–72.
14. *Миллер А.Д., Шнейдер Л.А., Вычужанина И.П.* Методы определения общего содержания и подвижной фазы йода и брома в горных породах и природных водах для целей геохимических поисков. Л.: ОНТИ ВИТР, 1968. 55 с.

15. *Крешков А.П.* Основы аналитической химии. М.: Химия, 1970. Т. 1. 471 с.
16. *Геология СССР*. Т. 29. Тувинская АССР. Ч. 1. Геологическое описание / Под ред. А.В. Сидоренко. М.: Недра, 1966. 464 с.
17. *Носин В.А.* Почвы Тувы. М.: Изд-во АН СССР, 1963. 342 с.
18. *Гуркова Е.А.* Специфика дифференциации почвенного покрова Центрально-Тувинской котловины // Сибир. экол. журн. 2009. Т. 16. № 2. С. 202–210.
19. *Волковинцер В.И.* Степные криоаридные почвы. Новосибирск: Наука, СО, 1978. 208 с.
20. Единый государственный реестр почвенных ресурсов России Республика Тыва. электр. ресурс // <https://egrpr.esoil.ru/content/adm/adm17.html> (дата обращения 24.10.2022).
21. Полевой определитель почв. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с.
22. *Бронникова М.А., Герасимова М.И., Конопляникова Ю.В., Гуркова Е.А.* Криоаридные почвы как генетический тип в классификации почв России: география, морфология, диагностика // Почвоведение. 2022. № 3. С. 263–280.
23. *Лузанов А.В.* Приоритетные элементы (I, Se, Mn, Co, Cu, Zn, Hg) в наземных экосистемах Тувинской горной области: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Новосибирск, 2005. 43 с.
24. Классификация и диагностика почв СССР. М.: Колос, 1977. 221 с.
25. Классификация и диагностика почв России. Смоленск: Изд-во "Ойкумена", 2004. 342 с.
26. Теория и практика химического анализа почв / Под ред. Воробьевой А.А. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
27. Теории и методы физики почв / Под ред. Шеина Е.В., Карпачевского Л.О. М.: Гриф и К, 2007. 616 с.
28. Руководство по лабораторным методам исследования ионно-солевого состава нейтральных и щелочных минеральных почв. М.: Изд-во ВАСХНИЛ, 1990. 235 с.
29. *Головкова Т.В., Краснова Н.М.* Определение валового фтора в почве с помощью ионселективного электрода // Бюл. Почв. ин-та им. В.В. Докучаева. М., 1988. № 42. С. 19–22.
30. *Конарбаева Г.А., Парфенов А.И.* Способ фотометрического определения фтора: А.С. № 1670600, приоритет от 04.05.1987.
31. *Каменев В.Ф.* Определение йода и брома в почве, в воде и биологическом материале растительного и животного происхождения // Химия в сел. хоз-ве. 1965. № 1. С. 26–38.
32. *Полянский Н.Г.* Аналитическая химия брома. М.: Наука, 1980. 240 с.
33. *Проскуракова Г.Ф., Никитина О.Н.* Ускоренный вариант кинетического роданидно-нитритного метода определения микроколичеств йода в биологических объектах // Агрохимия. 1976. № 7. С. 140–143.
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. *Виноградов А.П.* Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 234 с.
36. *Розен Б.Я.* Геохимия брома и йода. М.: Недра, 1970. 132 с.
37. *Кашин В.К., Иванов Г.М.* Йод в почвах Забайкалья // Почвоведение. 1991. № 11. С. 142–151.
38. *Тихомиров Ф.А., Каспаров С.В., Моисеев И.Т.* Вопросы почвенной химии радиойода // Почвоведение. 1981. № 6. С. 38–47.
39. *Yamada Hidekazu, Kiriya Totsuya, Onagawa Yuji.* Speciation of iodine in soils // Soil Sci. Plant Nutr. 1999. V. 45. № 3. P. 563–568.
40. *Конарбаева Г.А.* Галогены в природных объектах юга Западной Сибири: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. Новосибирск, 2008. 33 с.
41. *Кабата-Пендиас А., Пендиас Х.* Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 438 с.
42. *Добровольский Г.В.* География микроэлементов. Глобальное рассеяние. М.: Мысль, 1983. 272 с.
43. *Некрасов Б.В.* Основы общей химии. М.: Химия, 1973. Т. 1. С. 270–296.
44. *Ермоленко Н.Ф.* Микроэлементы и коллоиды почв. Минск: Наука и техника, 1966. 315 с.
45. *Ингольд К.* Механизм реакций и строение органических соединений. М.: Изд-во иностр. лит-ры, 1959. 673 с.
46. *Otueti J.A., 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.
47. *Конарбаева Г.А.* Содержание и распределение водорастворимого брома в почвах юга Западной Сибири // Агрохимия. 2001. № 9. С. 60–65.
48. *Уэллс А.* Структурная неорганическая химия М.: Мир, 1987. Т. 2. С. 646–685.
49. *Bower C.A., Hatcher J.T.* Adsorption of fluoride by soils and minerals // Soil Sci. 1967. V. 103. № 3. P. 151–154.
50. *Корнблюм Э.А., Цюрупа И.А.* Скорость поглощения фтора фосфогипса образцами солонцов и солодей Заволжья // Генезис и мелиоративное освоение почв солонцовых территорий. М., 1986. С. 80–87.
51. *Перельман А.И.* Геохимия элементов в зоне гипергенеза. М.: Недра, 1972. 287 с.
52. *Перельман А.И.* Геохимия. М.: Высш. шк., 1979. 422 с.
53. *Осокина И.В., Манчук В.Т.* Состояние зубной эндемии в республике Тыва // Пробл. эндокринологии. 1999. Т. 45. № 4. С. 24–27.
54. *Савченков М.Ф., Селятицкая В.Г., Колесников С.И.* Йод и здоровье населения Сибири. Новосибирск: Наука, 2002. 286 с.

Gross Content and Mobile Forms of Halogens (Fluorine, Bromine and Iodine) in the Soils of Republic of Tyva

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

*^aInstitute of Soil Science and Agrochemistry SB RAS
prosp. Academica Lavrentijeva 8/2, Novosibirsk 630090, Russia*

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

The chemical composition of the soils of the Republic of Tyva has been studied and evaluated from an ecological standpoint. This is important both from a scientific and practical point of view. Halogens play a significant role in the vital activity of living organisms. They, like other macro- and microelements, are involved in the process of forming the food chain: atmosphere – soil – natural waters – plants – animals – man. When assessing the biogeochemical value of a particular halogen, it is important to know not only its gross content, but also the concentration of its mobile forms capable of migration and participation in the dynamic equilibrium between the solid phase of the soil and the soil solution. This is due to the fact that plants are supplied with nutrients due to the mobile forms of various elements. At the present stage, the study of halogens is clearly insufficient, fluorine is among the most studied, iodine is less, and bromine is very poorly studied.

Key words: Republic of Tyva, soil, content and distribution of halogens.