

ГЕОГРАФИЧЕСКИЕ НАУКИ / GEOGRAPHYDOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2017.57.055>Лисецкий Ф.Н.¹, Гаджиев Р.Ш.²¹ORCID: 0000-0001-9019-4387, профессор, доктор географических наук,²ORCID: 0000-0002-1002-9750, аспирант,

Белгородский государственный национальный исследовательский университет

*Исследование выполнено при финансовой поддержке в рамках Госзадания НИУ "БелГУ" на 2017-2019 гг.***ОЦЕНКА ГЕОХИМИЧЕСКОЙ ТРАНСФОРМАЦИИ ПОЧВ ВО ВРЕМЕНИ****Аннотация**

Исследованы геохимические особенности хронорядов лесостепных почв в условиях их природного воспроизводства под влиянием зональных типов растительности. Предложен новый способ интегральной оценки биогеохимической трансформации почв черноземного ряда во времени по наиболее информативному перечню макро- и микроэлементов, которые аккумулируются либо выносятся почвенными растворами из гумусовых горизонтов почв. Представлен приоритетный перечень из пяти микроэлементов, который может быть включен в состав контролируемых показателей в системе почвенно-экологического мониторинга земель сельскохозяйственного назначения. Показано, что на сельскохозяйственных землях необходима периодическая диагностика дефицита микроэлементов и его коррекция с помощью микроудобрений, компенсирующих потери наиболее быстро расходуемых микроэлементов.

Ключевые слова: почвообразование, хроноряды почв, микроэлементы, археологические памятники, лесостепь.

Lisetskii F.N.¹, Gadzhiev R.S.²¹ ORCID: 0000-0001-9019-4387, PhD in Geography, Professor,² ORCID: 0000-0002-1002-9750, postgraduate student,

Belgorod State National Research University

This study was performed within the framework of scientific studies at Belgorod National Research University financed by the Ministry of Science and Education of the Russian Federation in 2017-2019 years.

GEOCHEMICAL EVALUATION OF TRANSFORMATION OF SOILS IN TIME**Abstract**

Geochemical features of chronological series of forest-steppe soils in the conditions of their natural reproduction under the influence of the zonal vegetation types were investigated. A new way of integrated assessment of the biogeochemical transformation of a number of black earth soil in time for the most informative list of macronutrients and trace elements that are accumulated or taken out of the soil solutions of humus horizons has been proposed in the article. Priority list of five trace elements that may be included in the monitored parameters in the system soil-ecological monitoring of agricultural land was presented. It is shown that on agricultural land requires periodic diagnosis of trace elements deficiency and its correction with micronutrients that can compensate for the loss of the fastest spent trace elements.

Keywords: soil formation, chronological series of soils, trace elements, archaeological sites, forest-steppe.

Введение. Почва – это весьма специфический компонент биосферы, поскольку выступает природным буфером, контролирующим перенос химических элементов и соединений в атмосферу, гидросферу и живое вещество [4]. Почвы, обеспечивая основные экосистемные функции, находятся под давлением в результате расширения и интенсификации деятельности человека, что во многом определило заметные сдвиги в предпринятых за последние 15 лет усилиях для количественной оценки воздействий на почвы [5]. Для выявления возможного дефицита микроэлементов и его устранения необходима организация почвенно-экологического мониторинга с включением в контролируемые показатели элементов, которые влияют на рост и развитие растений, их урожай и качество продукции. В современных условиях агрохимическое обслуживание земель сельхозтоваропроизводителей обеспечивает периодическое поступление мониторинговых данных о содержании гумуса, питательных веществ и ограниченного круга микроэлементов. Большинство микроэлементов стало неотъемлемой частью живого и выделение только определённого их числа как необходимых для растений, животных и человека является только результатом несовершенства наших знаний. К шести незаменимым микроэлементам, ежесуточно необходимым человеку, перечень которых был установлен в 40-е–70-е гг. XX века (железо, йод, хром, медь, цинк, селен) [9], со временем прибавляли всё новые и новые. Для всё большего количества микроэлементов выясняется их физиолого-биохимическая роль: участие в сложных биологических и физиологических процессах, синтезе белка и нуклеиновых кислот, активизации деятельности ферментов, витаминов, гормонов и др. Если о физиолого-биохимической значимости эссенциальных микроэлементов имеется обширная специальная литература, то по ряду рассеянных элементов, которые играют малоизученную роль в почвообразовании и в транслокации в органы растений, сведения ограничены [1, 2, 11, 13 и др.].

Ранее для древнеземледельческих районов [6-8] были установлены особенности биогеохимической трансформации старопашотных и залежных почв с обоснованием наиболее информативных и устойчивых геохимических индикаторов памяти почв. Элементарные почвообразовательные процессы, проявляющиеся во всем их многообразии по мере становления почвенного тела, влияют на трансформацию твердофазной части почвы и, соответственно, изменяют ее микроэлементный состав. Цель нашего исследования состояла в изучении биогеохимических особенностей зонального хронорядов почв в условиях их природного воспроизводства и разработке способа интегральной оценки изменений в твердофазной подсистеме почвы при ее становлении во времени.

Объекты и методы. Объектами исследований в 2013-2016 гг. стали разновозрастные почвы (по горизонтам А и АВ) и их материнские породы на территории Белгородской области. Для сравнения использованы полноголоценовые аналоги в ГПЗ «Белогорье»: темно-серая лесная почва под коренной дубравой заповедного участка «Лес на Ворскле» (8-й квартал, клено-дубняк снытевый), чернозем миграционно-мицелиарный мощный тяжелосуглинистый на

лесовидных суглинках под лугово-степной растительностью заповедного участка «Ямская степь», а также целинная черноземовидная супесчаная почва под злаково-разнотравной растительностью (Борисовский р-н Белгородской области). Для датировки возраста почв использовали исторические даты, результаты исследований археологических памятников, а также проводили верификацию локальных проявлений педогенеза по ранее разработанной модели формирования лесостепных почв во времени [3]. Изученные почвы датированы в диапазоне от 1646 г. н. э. до первой половины II тыс. до н. э. (Карповский вал Белгородской засечной черты, Хотмыжск (детинец), валы и городища Борисовское, Дмитриевское, Пороз, поселение первой половины II тыс. до н. э. и курганы у с. Герасимовка). Концентрацию 25 макро- и микроэлементов в почвах определяли на рентгеновском спектрометре «СПЕКТРОСКАН МАКС-GV» по методике измерений массовой доли химических элементов. После оценки их информативности в диагностике процессов педогенеза определен перечень из 16 использованных в анализе химических элементов, имеющих существенные отличия от материнских пород, как в отношении концентрации в гумусовых горизонтах, так и по рассеянию под влиянием элементарных почвообразовательных процессов (ЭПП). Классификацию объектов проводили в программном продукте STATISTICA 10.0, используя метод многомерного кластерного анализа (алгоритм древовидной кластеризации методом Варда в квадрате Евклидова расстояния).

Результаты и их обсуждение. Зональные эталоны почв (полноголоценовые почвы в автоморфных условиях) под разной растительностью (в среднерусской лесостепи это, прежде всего, дубравы и луговые степи) в геохимическом отношении во многом сходны, если это сравнение проводить по соотношению элементов в гумусово-аккумулятивном горизонте и в материнской породе. Но, если по 16 выбранным элементам почва горизонта А под дубравой на заповедном участке «Лес на Ворскле») имеет сильную связь с почвой Ямской степи (коэффициент корреляции (r) составляет 0,77), то с более легкой по гранулометрическому составу степной почвой на бровке речной долины Ворсклы теснота связи оценивается как средняя ($r = 0,51$), только при исключении наиболее отличающихся по содержанию элементов: в степной почве отмечено значительно более высокое содержание Ca, Pb и Mn. Сопоставление геохимических различий почв из горизонта А под дубравой и луговой степью (рис. 1) показало, что в наибольшей степени почвы в лесной обстановке характеризуются обеднением таких элементов, как Mg, Pb, As, Na, Sr, Ca, Ti, Ni при более активной аккумуляции (на 30%) V и Cr. Та же почва под дубравой при сравнении с аналогичным горизонтом близлежащей целинной супесчаной почвы в Борисовском р-не также отличается, но по несколько измененному ансамблю элементов из-за различия гранулометрического состава: более высокая концентрация отмечена по Fe, Al, V, но лесная почва уступает степной по содержанию Ca, Pb, Mn, Na, Cu, Ti, Sr.

На ранних стадиях выветривания и почвообразования состав микроэлементов в почве, как правило, наследуется от материнской породы. Со временем, однако, состояние микроэлементов в почве начинает дифференцироваться под действием доминирующих почвообразовательных процессов [4]. Почвы по отношению к земной коре характеризуются обогащением ($\approx 1-10$) по таким элементам, излучавшихся нами, как K, Na, Ca, Sr, Zn, Al, Ti, Si, Zr, Pb, Mn, As [12].

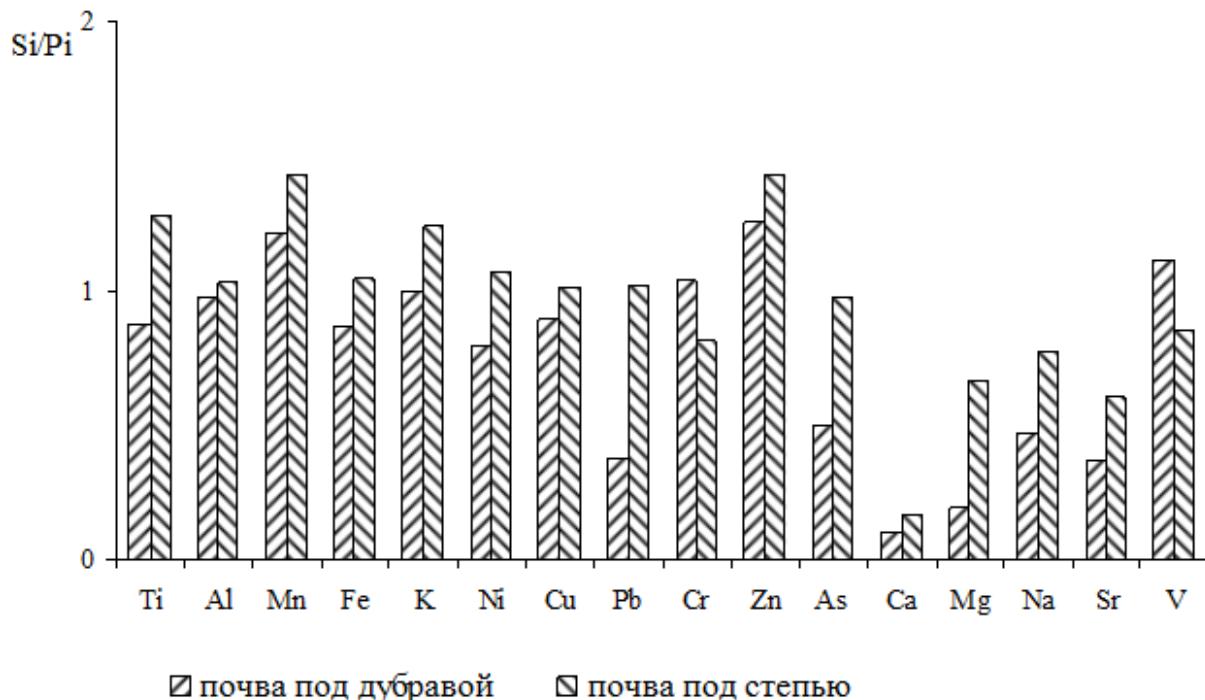


Рис. 1 – Сравнение распределения соотношения S_{ci}/P_{ci} по основным химическим элементам в горизонте А (S) и материнской породе (P) эталонных территорий (заповедных участков): почва под дубравой (Лес на Ворскле), почва под луговой степью (Ямская степь)

Судьба микроэлементов, мобилизованных при биогеохимической трансформации минеральной части почвы, может определяться тем, что они в конкретных обстановках могут быть осаждены, включены в минералы, адсорбированы компонентами почвы, адсорбированы или абсорбированы органическим веществом, но и вымыты (выщелочены) из почвы [4]. Концентрация и рассеяние химических элементов – это противоположные явления, которые определяют одну из важных особенностей геохимических подходов к изучению сред и их временных

состояний. Анализ средних значений соотношений концентрации химических элементов в почве (Si) и материнской породе (Pi), т.е. Si/Pi по 18 горизонтам (A и AB) в 12 разновозрастных почвах, формирующих зональный хроноряд, показал, что в гумусовых горизонтах почв аккумулируются 11 химических элементов (Si/Pi > 1), что можно представить в виде убывающего ряда: Mn>Pb>Cu=Zn>Ti=Ni=K>V=Cr=Fe=Al, а 5 химических элементов характеризуются выносом: As>Sr>Na>Mg=Ca. В условиях лесостепи (с климатическими параметрами: среднегодовая температура +6-7 °С, сумма осадков – 550-630 мм в год) на породах суглинистого состава к стабильным элементам – компонентам почвенной системы отнесены Ti, Al, Mn, Fe, K, Ni, Cu, Pb, Cr, V, Zn, а к подвижным Ca, Sr, Na, Mg, As. Этот перечень обоснован в результате сопоставления геохимических особенностей почв региона и их материнских пород.

Предлагаемый показатель геохимической зрелости почвы или отдельных ее генетических горизонтов (ST) отражает баланс относительного накопления консервативных компонентов вещественного состава почвы в результате выноса более миграционно подвижных компонентов.

Используя результаты анализа валового состава и указанную выше группировку компонентов по их подвижности, расчет показателя геохимической зрелости почвы каждой почвы – члена хроноряда (ST_i) на момент времени t предлагается выполнять по формуле:

$$ST_i = 100 \cdot \frac{(S_{C1}/P_{C1} \cdot S_{C2}/P_{C2} \cdot \dots \cdot S_{Cn}/P_{Cn})^{1/n}}{(S_{L1}/P_{L1} \cdot S_{L2}/P_{L2} \cdot \dots \cdot S_{Lm}/P_{Lm})^{1/m}}, \quad (1)$$

где (C1, C2...Cn) – стабильные и (L1, L2...Lm) – подвижные компоненты вещественного состава в почве (S) и материнской породе (P).

В предложенном перечне диагностических элементов важно рассматривать их парагенные ассоциации, так как взаимодействие между химическими элементами может быть антагонистическим или синергическим, а это влияет на возможность растений избирательно поглощать те или иные элементы. В ходе почвообразования происходит увеличение мощности гумусового горизонта и его гумусированности, где складываются особые взаимодействия органо-минеральных комплексов со средой, окружающей корни растений. Со временем, по мере выщелачивания (декальцинации) верхних горизонтов почв, при синергизме кальция с Cu, Mn, Zn снижается антагонизм Ca с такими элементами как Al, Fe, Co, Ni.

Для лесостепных почв, как показал анализ, в числителе формулы (1) целесообразно подставлять результаты определения валового состава по 11-ти, а в знаменателе – по 5-ти указанным выше элементам. В этих биоклиматических условиях, если представить моделируемую ситуацию стартовых условий педогенеза, когда преобразование материнской породы еще не началось, величина ST будет равной 90. Рост этой величины, прежде всего, возможен за счет уменьшения значений в знаменателе формулы (1), что будет диагностировать процесс элювиирования, сопровождаемый выносом Ca, Sr, Mg, Na, As. В частности, для черноземного ряда почв в условиях лесостепи установлено, что порядок рассеяния химических элементов в ранжированном возрастающем ряду имеет вид: Ca<Sr<Mg<Na<As. Тогда концентрация стабильных компонентов вещественного состава почвы (в числителе) либо отражает относительный рост, либо опережает вынос. Комплекс взаимосвязанных процессов концентрации-рассеяния обусловлен их длительностью и поэтому величина ST по мере развития почв должна увеличиваться во времени.

Областью корректного применения формулы (1) являются расчеты для тех почв, которые сформированы на материнских породах суглинистого состава и в их геохимических особенностях не зафиксировано влияние антропогенного загрязнения, особенно тяжелыми металлами. Поэтому некоторые почвы на культурном слое с аномальным содержанием некоторых химических элементов были исключены из анализа. В качестве примера назовем изученные нами почвы на многослойном памятнике Дмитриевское городище (Шебекинский район Белгородской области), крепость которого была сооружена на меловом плато в VII в. до н. э., а в IX-X вв. н. э. она была воссоздана аланами из меловых блоков. Почвы на разновременных оборонительных валах крепости до сих пор отличаются высокой концентрацией кальция и ассоциированного с ним стронция, а также отмечено значительное (более чем в 2 раза) превышение концентрации марганца по сравнению с исходной породой. Второе ограничение связано с такими ситуациями, когда развитие почв идет по сценарию аппликативного почвообразования (почвы на земляных курганах, невысоких земляных валах, на эскарпах городищ и т.п.), где материнской породой выступают погребенные гумусовые горизонты.

Анализ классификационного положения изученных почв и их горизонтов с учетом пороговых расстояний объединений показал, что наиболее тесной связью обладают горизонты A и AB одного профиля (из-за их парагенетической связности), значительное влияние оказывает географическое соседство объектов и лишь затем сказывается роль возраста почв, которая как фактора влияния ослабевает после 2500-3000 лет.

Результаты кластерного анализа членов хроноряда по данным о средневзвешенном содержании химических элементов, использованных в формуле (1), в гумусовом горизонте (A+AB) разновозрастных почв показали, что основными классифицирующими факторами выступают: 1) почвенно-генетические особенности, сходным образом проявляющиеся в объектах из одного географического района; 2) близкая к климаксу «зрелость» почв, что отражается в сходстве зональных эталонов лесостепи (лесных и степных почв); 3) антропогенно заданные модели развития новообразованных почв: на вновь экспонированной материнской породе (почвы на эскарпе и оборонительном вале) или на гумусовом материале (курганы) при определенном влиянии различного возраста почв.

Соотношение тех изменений мощности аккумулятивного (A1) и переходного (AB) горизонтов, которые происходят во времени, может выступать индикатором саморазвития гумусового профиля почв. В частности, соотношение A/AB можно использовать как показатель зрелости морфологического строения почв: оно должно

уменьшаться с возрастом почвы по мере снижения скорости формирования гумусово-аккумулятивного горизонта при общем увеличении мощности гумусового горизонта (A+AB). Но при этом происходят и многообразные качественные изменения во внутрипрофильной дифференциации вещества. По мере реализации почвообразовательного процесса отмечается закономерное увеличение величины ST во времени: в гор. А от 130 при возрасте почв 1000 лет до 244 при возрасте 10000 лет, а в гор. АВ от 107 при возрасте почв 1000 лет до 208 при возрасте 10000 лет. Примечательно, что в процессах формирования отдельных горизонтов в гумусовом профиле отмечается синхронность и поэтому диапазон различий между генетическими горизонтами увеличивается от 10 до 100 веков на относительно небольшую величину показателя ST – от 23 до 37 (рис. 2). Это свидетельствует о парагенетической сопряженности формирования отдельных горизонтов в пределах гумусового профиля.

График изменения величины ST во времени имеет вид экспоненциальной функции, которую путем линеаризации (рис. 2) можно представить следующим образом:

$$\ln ST = at + b, \quad (2)$$

где t – продолжительность почвообразования, годы; эмпирические коэффициенты: $a = 7 \cdot 10^{-5}$ и $8 \cdot 10^{-5}$ (для гор. А и АВ соответственно), $b = 4,781$ и $4,561$ (для гор. А и АВ соответственно).

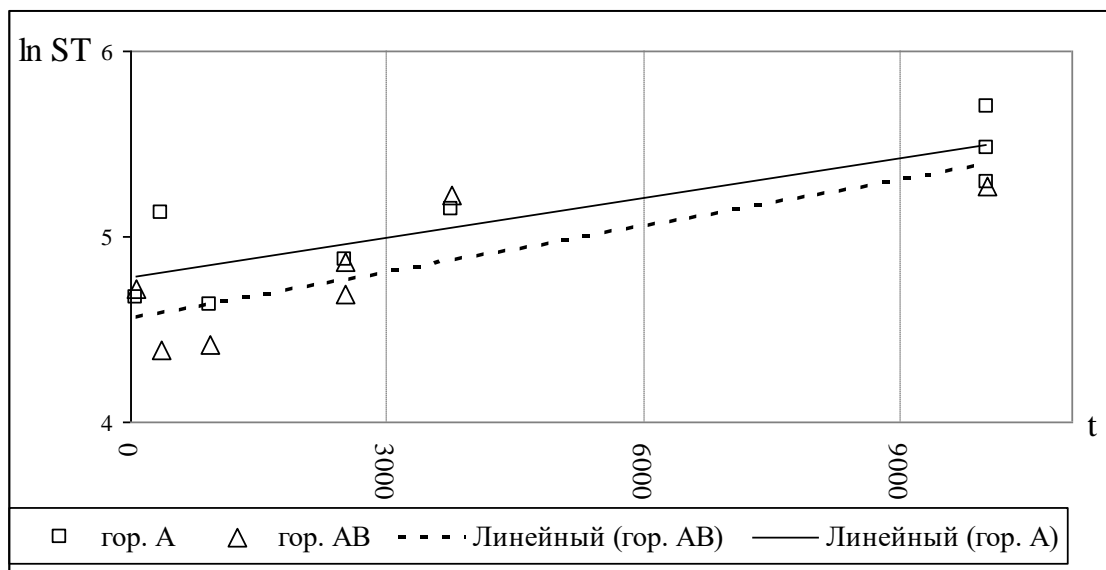


Рис. 2 – Изменение величины показателя геохимической трансформации ($\ln ST$) генетических горизонтов почв (А и АВ) во времени (t , годы)

Почвы, которые испытали почвенные деградации (эродированные и, соответственно, карбонатные разновидности на склонах, дефлированные, плакорные, но истощенные при интенсивном земледелии в результате физико-химической деградации и т. п.), во многом сходны по микроэлементному составу с новообразованными почвами. Их сравнение с полнопрофильными (голоценовыми) аналогами позволяет определить приоритетный перечень микроэлементов для контролируемых показателей в системе почвенно-экологического мониторинга земель сельскохозяйственного назначения. А так как порядок биогенного накопления химических элементов в лесостепных черноземных почвах следующий: $Mn > Fe > Ni > Cu > Zn$, то наиболее уязвимыми микроэлементами из-за более активного выноса в условиях агроценоза могут быть названы Cu, Ni, Zn, Fe и Mn . Таким образом, это позволяет расширить приоритетный перечень, обычно определяемых микроэлементов в целях агроэкологического мониторинга, с четырех (B, Zn, Mn, Cu) до 5-8 микроэлементов.

Закключение. Предложенный способ оценки биогеохимической трансформации лесостепных почв черноземного ряда по 16 диагностическим макро- и микроэлементам, аккумулируемых либо выносимых почвенными растворами из гумусовых горизонтов почв, позволяет составить ранжированный ряд макро- и микроэlementов по скорости их аккумуляции, что имеет практическое значение для прогноза противоположного процесса – потерь микроэлементов в результате их биологического выноса в почвах агроландшафтов. В агропедоценозах необходима периодическая диагностика дефицита микроэлементов и его коррекция с помощью микроудобрений, компенсирующих потери наиболее уязвимых микроэлементов: Cu, Ni, Zn, Fe, Mn , а также Mo, I, B .

Список литературы/ References

1. Bol'shakov V. A. Microelements and heavy metals in soils // Eurasian Soil Science. – 2002. – V. 35. – No 7. – P. 749–753.
2. de Paul Obade V., Lal R. Soil quality trace elements. Towards a standard technique for soil quality assessment // Geoderma. – 2016. – V. 265. – P. 96–102.
3. Goleusov P. V., Lisetskii F. N. Soil development in anthropogenically disturbed forest-steppe landscapes // Eurasian Soil Science. – 2008. – V. 41. – No 13. – P. 1480–1486. <http://dx.doi.org/10.1134/S1064229308130188>. EID: 2-s2.0-58049213325
4. Kabata-Pendias A., Pendias H. Trace elements in soils and plants. 1984. V. 315. Boca Raton: CRC press.
5. Legaz B. V., De Souza D. M., Teixeira R. F. M., Antón A., Putman B., Sala S. Soil quality, properties, and functions in Life Cycle Assessment: an evaluation of models // Journal of Cleaner Production. – 2017. – V. 140. – P. 502–515.

6. Lisetskii F. N., Marinina O. A., Gadzhiev R. S., Vorobyeva E. Ya. Rationale for indicators of arable farming duration (based on research findings in the county of the antique polis of Kerkitis) // The Social Sciences. – 2016. – V. 11. – Is. 13. – P. 3361–3365.
7. Lisetskii F. N., Smekalova T. N., Marinina O. A. Biogeochemical features of fallow lands in the steppe zone // Contemporary Problems of Ecology. – 2016. – V. 9. – No. 3. – P. 366–375. <http://doi.org/10.1134/S1995425516030094>
8. Lisetskii F., Stolba V. F., Marinina O. Indicators of agricultural soil genesis under varying conditions of land use, Steppe Crimea // Geoderma. – 2015. – V. 239–240. – P. 304–316. <http://dx.doi.org/10.1016/j.geoderma.2014.11.006>
9. Mertz W. The essential trace elements // Science. – 1981. – V. 213. – P. 1332–1338.
10. Motavalli P. P., Jintaridith B., Lehmann J., Goynes K. W., Gilles J. Assessing and managing soil quality for sustainable agricultural system / Presented at the SANREM CRSP Annual Meeting, Los Banos, The Philippines, 26-29 May 2008 // Sustainable Agriculture and Natural Resource Management (SANREM) Knowledgebase. 2016. <http://hdl.handle.net/10919/68519>
11. Pardo T., Clemente R., Epelde L., Garbisu C., Bernal M. P. Evaluation of the phytostabilisation efficiency in a trace elements contaminated soil using soil health indicators // Journal of hazardous materials. – 2014. – V. 268. – P. 68–76.
12. Speidel D. H., Agnew A. F. The natural geochemistry of our environment. Boulder, Colo. : Westview Press, 1982. – 214 p.
13. Teng Y., Wu J., Lu S., Wang Y., Jiao X., Song L. Soil and soil environmental quality monitoring in China: a review // Environment international. – 2014. – V. 69. – P. 177–199.

ГЕОЛОГО-МИНЕРАЛОГИЧЕСКИЕ НАУКИ / GEOLOGY AND MINERALOGY

DOI: <https://doi.org/10.23670/IRJ.2017.57.143>

Пушкин А.А.¹, Римкевич В.С.²

¹ORCID: 0000-0002-4579-0507, Кандидат физико-математических наук,

²ORCID: 0000-0002-4579-0507, Кандидат геолого-минералогических наук,

Институт геологии и природопользования,

Дальневосточное отделение Российской академии наук

УСТАНОВЛЕНИЕ ЗОН ГЕТЕРОФАЗНЫХ РЕАКЦИЙ

Аннотация

Данная работа посвящена вопросу установления зон гетерофазных реакций. Определение зон реакций для каждой температуры производится нами по минимуму погрешностей аппроксимаций экспериментальных данных различными функциями. В качестве пробных функций выбраны четыре вида уравнений: степенная функция, экспоненциальный закон и уравнения Авраами и Праута-Томпкинса. В случае равенства погрешностей аппроксимаций для двух функций предпочтение отдается функции, погрешность константы скорости для которой меньше. В качестве примера рассматривается реакция фторирования анортозитов гидроdifторидом аммония. Результат определения зон реакций для данного примера согласуется с результатом определения по традиционному критерию (по величине энергии активации).

Ключевые слова: зона реакции, погрешность аппроксимации, погрешность константы скорости, гидроdifторид аммония, энергия активации.

Pushkin A.A.¹, Rimkevich V.S.²

¹ORCID: 0000-0002-4579-0507, PhD in Physics and Mathematics,

²ORCID: 0000-0002-4579-0507, PhD in Geology and Mineralogy,

Institute of geology and nature management, Far Eastern Branch of RAS

THE DETERMINATION OF HETEROPHASE REACTIONS ZONES

Abstract

This work is devoted to the question of heterophase reactions zones identification. The determination of the reactions zones is executed by us by minimum of errors of experimental data approximations by various functions. The four functions are selected as probes: the power function, exponential law and Avraami and Prout-Tompkins equations. Preference is given to the function with less rate constants errors in the case of equality of approximation errors. The reaction of fluorination of anorthosites by ammonia hydrodifluoride is given as an example. The result of reactions zones determination is agreed with result received by the traditional criterion (by value of activation energy).

Keywords: reaction zone, approximation error, rate constant error, ammonia hydrodifluoride, activation energy.

В Институте геологии и природопользования ДВО РАН разрабатывается фторидная технология переработки силикатного сырья. С целью проведения термодинамических (apriori) [1, с. 108] и кинетических (aposteriori) [2, с. 37] расчетов гетерофазных реакций в ходе технологического процесса создана расчетная программа на языке программирования Visual Basic.

Известно, что скорость гомофазных реакций определяется столкновениями между частицами. Результаты столкновений зависят от энергий частиц, точнее, от разницы между энергией активированного комплекса и средней энергией частиц. От столкновений скорость реакции зависит и в случае гетерофазных реакций. Если скорость реакции не только зависит, но и определяется столкновениями, то говорят, что такая реакция протекает в кинетической зоне. В случае, когда ход реакции определяется диффузией, говорят, что реакция протекает в диффузионной зоне.