



НАУКИ О ЗЕМЛЕ

УДК 550.47:631.48:416.3 (251.1:477.7)

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКИЕ И ГЕОГРАФО-ГЕНЕТИЧЕСКИЕ ОСОБЕННОСТИ РАСПРОСТРАНЕНИЯ ФТОРА В ПОЧВАХ СЕВЕРО-ЗАПАДНОГО ПРИЧЕРНОМОРЬЯ УКРАИНЫ

В.И. Тригуб

Одесский национальный университет
имени И.И. Мечникова, Украина,
65058, г. Одесса, Шампанский пер., 2
E-mail: v.trigub@mail.ru

Представлены результаты исследования особенностей распространения фтора в почвах северо-западного Причерноморья Украины. Исследовано влияние различных природных почвенных и ландшафтно-геохимических факторов на проявление фторидного загрязнения почв. Анализируется влияние физико-химических свойств черноземов южных на накопление и миграцию фтора по почвенному профилю. Показано, что накопление фтора в почвах определяется не только интенсивностью сельскохозяйственного использования, но в значительной степени зависит от гранулометрического состава почв, содержания карбонатов, положения почвы в системе элементарных ландшафтов.

Ключевые слова: фтор, черноземы южные, степные почвы, северо-западное Причерноморье Украины.

Введение

В последние десятилетия формируется учение о педосфере как особой земной оболочке – биогеомембране суши, зоне наиболее активных биосферно-геосферных взаимодействий. Ухудшение экологических условий среды обитания как следствие химической деятельности человека стало одной из основных экологических проблем современности.

С точки зрения геохимии ландшафтов и охраны окружающей среды важно не только исследовать содержание химического элемента в отдельном компоненте ландшафта и соотнести его с нормативами, но и изучить факторы и закономерности дифференциации ландшафтно-геохимического фона (уровней содержания химических элементов в компонентах ландшафта). Это необходимо, прежде всего, для целей фонового мониторинга в сети биосферных станций, в том числе и отдельных регионов.

Почва – один из самых информативных блоков ландшафтно-геохимической системы, в котором встречаются и взаимодействуют потоки вещества и энергии, связывающие все компоненты ландшафта в единое целое [1].

Фтор является одним из серьезных загрязняющих компонентов. Он обладает высокой химической активностью. Фтористые соединения, поступая в почвы, изменяют их физико-химические и биологические свойства, нарушают нормальное функционирование. Опасность фторидного загрязнения почв определяется не только масштабами его поступления из промышленных и сельскохозяйственных источников, но и от свойств самих почв и ландшафтно-геохимических условий, контролирующими его накопление и перераспределение [2]. Для геохимии фтора большое значение имеет плохая растворимость CaF_2 (около $2.10 \times 10^{-3}\%$), что предопределяет возможность осаждения фтора на кальциевом барьере [3].

Многочисленные исследования фторного режима относятся преимущественно к почвам лесной и лесостепной зон Украины. Что же касается степных ландшафтов юга Украины, которые относятся к кальций-классу (по А.И. Перельману), то фторидный режим их изучен слабо. Это, очевидно, объясняется тем, что с глинистыми минералами кальция фтор образует труднорастворимые соединения. Поэтому в почвах, богатых этим элементом могут накапливаться большие количества фтора при низкой его активности. Между тем орошение и связанное с ним внесение фосфорных удобрений и особенно фосфогипса, как химического мелиоранта орошаемых черноземов, делает проблему фторного загрязнения весьма актуальной. При этом, по нашему мнению, особый интерес представляет не накопление валового содержания

фтора в почвах, а динамика его активных форм, в виде которых фтор транслоцируется в различные части растений.

Цель настоящего исследования состояла в получении данных о содержании фтора в почвах северо-западного Причерноморья, его миграции по профилю черноземов южных, влиянии свойств почв и их положения в геохимических ландшафтах на накопление и перераспределение фтора.

В ходе исследований были поставлены следующие задачи: выявить географо-геохимические закономерности распределения фтора в почвенном покрове северо-западного Причерноморья Украины; охарактеризовать внутрипрофильное распределение валового и водорастворимого фтора в черноземах южных; выявить характер и степень взаимосвязи концентраций водорастворимого фтора в почвах с общим содержанием этого элемента, величиной рН, карбонатностью и другими свойствами почв; изучить влияние орошения и внесения удобрений на накопление и перераспределение фтора по почвенному профилю.

Объекты и методы исследования

Северо-западное Причерноморье Украины это своеобразный регион, где антропогенные воздействия на ресурсы почвенного плодородия отмечаются уже с VI в. до н.э. [4]. Исследованная территория находится в пределах южной Степи в зоне распространения черноземов южных Придунайской и Азово-Причерноморской провинции и представляет собой аккумулятивную равнину, прорезанную долинами и балками [5]. Речные долины, расширяясь в устье, образуют лиманы. Климат территории характеризуется как умеренно континентальный с продолжительным жарким летом, короткой мягкой зимой и недостаточным увлажнением. Среднегодовое количество атмосферных осадков составляет 370-400 мм. В настоящее время естественный растительный покров, под которым сформировались почвы, почти целиком преобразован деятельностью человека. Почвенный покров изучаемой территории представлен черноземами южными, развитыми на причерноморском ярусе лесса. На данной территории по мере движения с запада на восток отчетливо прослеживаются фациально-климатические различия черноземов южных. Для Заднепровья характерны черноземы южные теплой фации или мицелярно-карбонатные. Они характеризуются сравнительно большей мощностью гумусового горизонта, но более низким содержанием гумуса в верхнем горизонте, что объясняется высокой биологической активностью и быстрой минерализацией органического вещества. Карбонаты также отличаются высокой мобильностью и сезонной миграцией в пределах почвенного профиля. Выкристаллизовываются в виде псевдомицелия, в летние месяцы приближаются к поверхности, а в осенне-зимнее время опускаются ниже. Встречается также белоглазка, ее максимум приходится на переходный горизонт и верхнюю часть материнской породы. Мицелярно-карбонатные черноземы отличаются также глубокой выщелоченностью почвогрунтовой толщи от легкорастворимых солей и гипса – обычно до глубины 7–10 м [6].

В Заднепровье широко распространены черноземы южные (модальные), которые преобладают в восточной части от озера Китай до Днестровского лимана. Они отличаются от черноземов южных мицелярно-карбонатных отсутствием мицелярных форм карбонатов.

Восточнее Днестра распространены черноземы южные умеренно континентальной восточноевропейской фации. В отличие от черноземов южных теплой фации в них практически отсутствует карбонатный мицелий. Характеризуются также более высоким содержанием гумуса в верхнем горизонте при меньшей мощности гумусового горизонта; карбонаты представлены белоглазкой, легкорастворимые соли и гипс по мере продвижения на восток приближаются к дневной поверхности.

В южной, более пониженной части подзоны, распространены остаточные солонцеватые черноземы южные. Обычно они приурочены к слабосточным равнинным участкам, слабо выраженным в рельефе склонам подов и выположенным балок, где в комплексе с черноземами встречаются также пятна солонцов. По днищам балок и террасам рек распространены лугово-черноземные почвы.

Из приведенной выше характеристики почвенного покрова южной степной подзоны вытекает, что на фоне его однородности выявляются и существенные особенности отдельных ее частей, связанные как с изменением климатических условий в меридиональном и широтном направлениях, так и характером рельефа и других природных факторов [7].

Основываясь на выше перечисленных особенностях почвенного покрова северо-западного Причерноморья Украины, для сравнительно-географической характеристики почв по содержанию фтора целесообразно сопоставить два почвенно-географических района: Придунайскую и Азово-Причерноморскую провинции подзоны южной степи. Содержание валового и водорастворимого фтора определяли в черноземах южных (модальных и мицелярно-карбонатных), в том числе неорошаемых, орошаемых и орошаемых гипсованных, черноземах



южных остаточно-солонцеватых, лугово-черноземных почвах в комплексе с приморскими солончаками.

На основании полученных аналитических исследований по содержанию фтора в почвах сравнивали:

- содержание валовых форм фтора в верхнем горизонте черноземов южных Придунайской и Азово-Причерноморской провинций;
- содержание водорастворимых форм фтора в верхнем горизонте неорошаемых, орошаемых и орошаемых гипсованных черноземов южных Придунайской и Азово-Причерноморской провинций;
- содержание водорастворимых форм фтора в черноземов южных на водораздельном плато и террасовых равнинах в Придунайской и Азово-Причерноморской провинций;
- содержание водорастворимых форм фтора в почвах автономных и подчиненных ландшафтов Придунайской и Азово-Причерноморской провинций.

Такая группировка объединила почвы с учетом их географической и ландшафтной зависимости и позволила выяснить особенности его распределения в почвенном покрове изучаемой территории.

В образцах почв были определены валовые и водорастворимые формы фтора потенциметрическим методом с использованием ионоселективного электрода. Определение величины рН, солевой состав почв, гранулометрический состав проводили по общепринятым методикам.

Результаты и их обсуждение

Почва – наиболее активная сфера геохимических процессов. При длительном земледельческом использовании почв происходят разнообразные, часто трудно обратимые, изменения свойств, которые с хозяйственной точки зрения не всегда можно признать прогрессивными [8]. Главным критерием оценки фторидного загрязнения почв является превышение уровня содержания валового и растворимого фтора над фоном. Общеизвестно, что валовое содержание фтора в почвах зависит, прежде всего, от состава почвообразующих пород. Пространственная неоднородность их минералогического и гранулометрического состава отображается и на концентрации фтора. Исследования фонового содержания фтора изучаемой территории немногочисленны, а имеющиеся сведения носят обобщающий характер. За нашими исследованиями, валовое содержание фтора в верхних горизонтах черноземов южных, образцы которых отбирались в разных районах северо-западного Причерноморья, находятся в пределах 131,0–670,0 мг/кг (табл.1).

Содержание фтора в почвах Придунайской провинции значительно выше – 320,0–670,0 мг/кг, чем в почвах Азово-Причерноморской провинции – 131,0–251,0 мг/кг, что, по нашему мнению, связано с различиями карбонатности и гранулометрического состава почв провинций.

Таблица 1

Содержание валового фтора в пахотном горизонте черноземов южных северо-западного Причерноморья (мг/кг)

Почвенные провинции	Мелиоративное состояние почв		
	неорошаемые	орошаемые	орошаемые, гипсованные
Придунайская	$\frac{488.5}{380.0-670.0}$	$\frac{319.2}{310.0-328.0}$	$\frac{334.4}{318.0-360.5}$
Азово-Причерноморская	$\frac{211.8}{131.0-250.8}$	-	-

При сравнении валового содержания фтора в почвах разного мелиоративного состояния обращает на себя внимание тот факт, что богарные почвы в верхнем горизонте содержат больше фтора, чем орошаемые. Такую особенность можно объяснить постепенным переходом его валовых форм в растворимые за счет дополнительного поступления влаги с оросительными водами. При совместном влиянии орошения и гипсования на почвы количество фтора также увеличивается, но незначительно. Обращает на себя внимание также и то, что содержание фтора в почвах всей исследуемой территории на неорошаемых участках варьирует значительно сильнее, чем на орошении, что объясняется контрастностью гранулометрического состава пород, а также перераспределением фтора в результате водной миграции. Таким образом, валовое содержание фтора в почвах исследуемой территории зависит, прежде всего, от физико-химических свойств почв и их мелиоративного состояния.



Содержание растворимого фтора в почве, по литературным данным, определяется многими процессами: десорбцией, горизонтальной и вертикальной миграцией, содержанием солей, карбонатов, гранулометрическим составом почвы. Результаты наших исследований позволяют сделать определенные выводы о закономерностях распространения содержания растворимых форм фтора в почвах северо-западного Причерноморья (табл. 2).

Таблица 2

Содержание водорастворимого фтора в пахотном горизонте черноземов южных северо-западного Причерноморья (мг/кг)

Почвенные провинции	Мелиоративное состояние почв		
	неорошаемые	орошаемые	орошаемые, гипсованные
Придунайская	Водораздельное плато		
	$\frac{1.83}{1.22-2.26}$	$\frac{2.96}{2.10-3.20}$	-
	Террасовая равнина		
	$\frac{2.54}{1.70-3.47}$	$\frac{2.95}{2.30-3.44}$	$\frac{4.12}{2.05-6.75}$
Азово-Причерноморская	Водораздельное плато		
	$\frac{1.40}{0.49-3.96}$	$\frac{1.91}{1.62-2.19}$	-

Наиболее низкие концентрации фтора в верхнем горизонте определены в неорошаемых черноземах южных Азово-Причерноморской провинции. При орошении количество водорастворимого фтора увеличивается повсеместно, но особенно высокие концентрации характерны для орошаемых гипсованных почв Придунайской провинции. Для водорастворимых форм характерны также некоторые колебания в содержании фтора в зависимости от гранулометрического состава, количества гумуса, легкорастворимых солей и карбонатности почв. Повышенное содержание растворимых форм фтора характерно и для засоленных почв. Существует также закономерное увеличение содержания фтора в орошаемых и особенно орошаемых гипсованных почвах. Внесение органических удобрений (навоза) способствует ослаблению активности фтора в почве [9].

Содержание водорастворимых форм фтора в почвах автономных ландшафтов характеризуются значительными расхождениями. Наиболее высокие концентрации характерны для почв подчиненных ландшафтов Придунайской провинции – 6.20–6.48 мг/кг, наиболее низкие (0.87–3.14) мг/кг содержат почвы автономных элювиальных ландшафтов (табл. 3). Минимальные концентрации фтора обнаружены в верхних горизонтах автономных почв легкого гранулометрического состава Азово-Причерноморской провинции, что связано, прежде всего, с низким содержанием его валовых форм. Почвы подчиненных ландшафтов содержат более высокие концентрации водорастворимого фтора. Максимальные значения характерны для солонцовых горизонтов и горизонтов аккумуляции солей содовых солончаков.

Таблица 3

Содержание водорастворимого фтора в почвах автономных и подчиненных ландшафтов северо-западного Причерноморья (мг/кг)

Почвенные провинции	Автономные ландшафты	Подчиненные ландшафты
Азово-Причерноморская	$\frac{1.76}{0.87-3.14}$	$\frac{2.74}{2.21-3.28}$
	Придунайская	$\frac{2.97}{2.50-3.44}$

О высокой миграционной активности фтора говорит закономерное увеличение его количества в верхнем горизонте трансэлювиальных (склоны) и субквальных (поймы рек и речек, днища балок и блюдца) ландшафтов. Содержание фтора на склонах варьирует в пределах 0.7–2.3 мг/кг, в поймах рек и днищах балок – 3.1–6.9 мг/кг.

Исследования профильного распределения фтора черноземов южных показали, что в верхних горизонтах фоновое содержание валового фтора варьирует в пределах 320–350 мг/кг, при этом на неорошаемых участках его содержание в верхних горизонтах выше, чем на орошаемых. С глубиной по профилю и в различных горизонтах лессовой толщи почвы содержание фтора увеличивается до 600–800 мг/кг. Максимальное количество обнаружено на глубине 14 м в Придунайской почвенной провинции – 1064 мг/кг (рис. 1, 2).

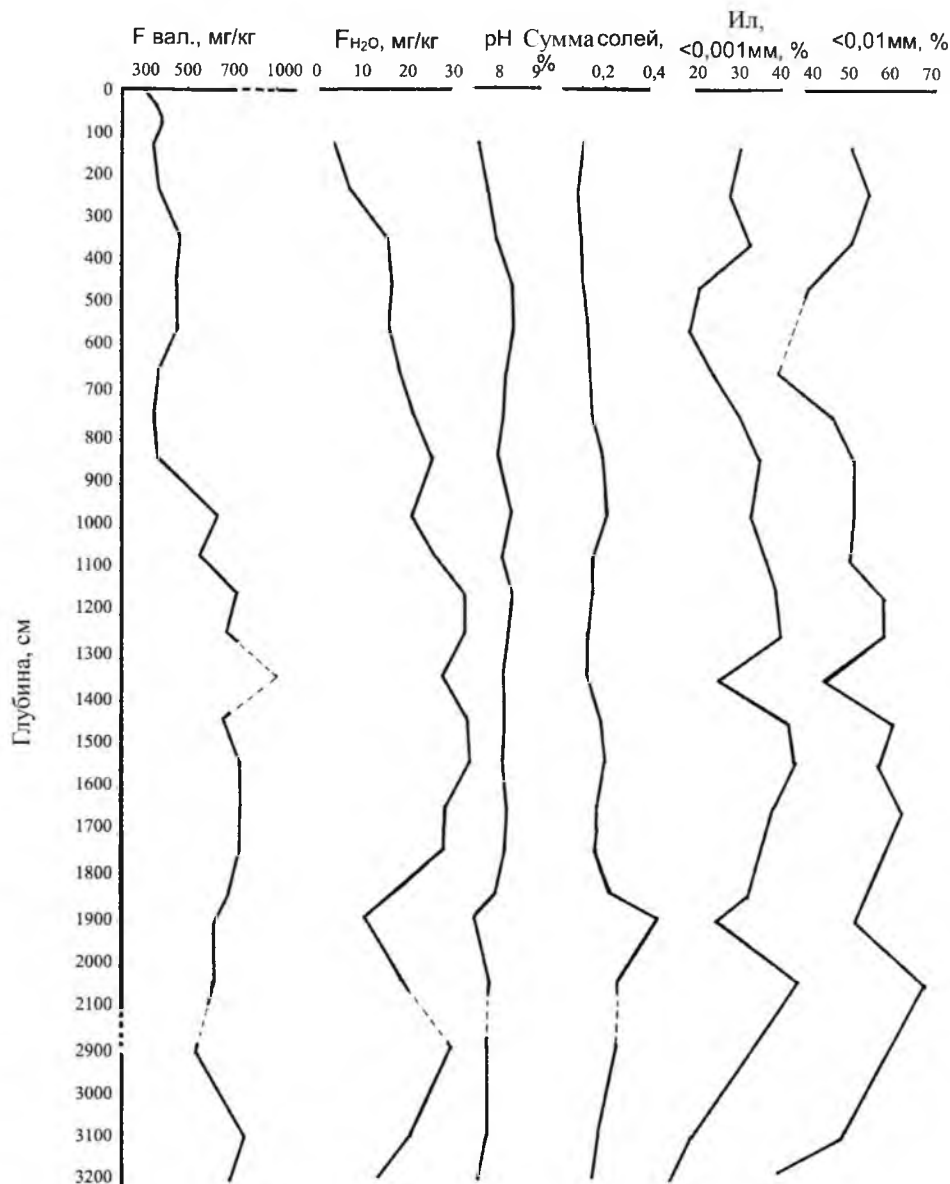


Рис. 1. Профильное распределение валового и водорастворимого фтора и физико-химических показателей почв и лессовой толщи: орошаемый участок

Водорастворимые формы фтора в профиле почв автономных ландшафтов распределены следующим образом: в пахотном горизонте содержание фтора варьирует от 0.95 мг/кг до 2.52 мг/кг. В подпахотном горизонте (30–50 см) его содержание несколько уменьшается. Глубже по профилю происходит увеличение водорастворимого фтора, причем на глубине 140–150 см иногда более 30 мг/кг. Такой характер распределения свидетельствует об интенсивной нисходящей миграции водорастворимого фтора в профиле автономных почв. Минимальные концентрации обнаружены в верхних горизонтах, что связано с более низким содержанием его валовых форм. В карбонатных горизонтах черноземов южных происходит увеличение содержания водорастворимого фтора, что, по-видимому, обусловлено присутствием фтора в форме флюорита (CaF₂).

Таким образом, внутривертикальное распределение валового и водорастворимого фтора орошаемых и неорошаемых черноземов южных северно-западного Причерноморья Украины имеет следующие общие черты:

- с глубиной количество фтора увеличивается;
- легкие по гранулометрическому составу горизонты содержат меньше фтора, чем тяжелые;
- незасоленные меньше чем засоленные;
- бескарбонатные меньше чем карбонатные;
- максимум концентраций приурочен к почвообразующим породам.

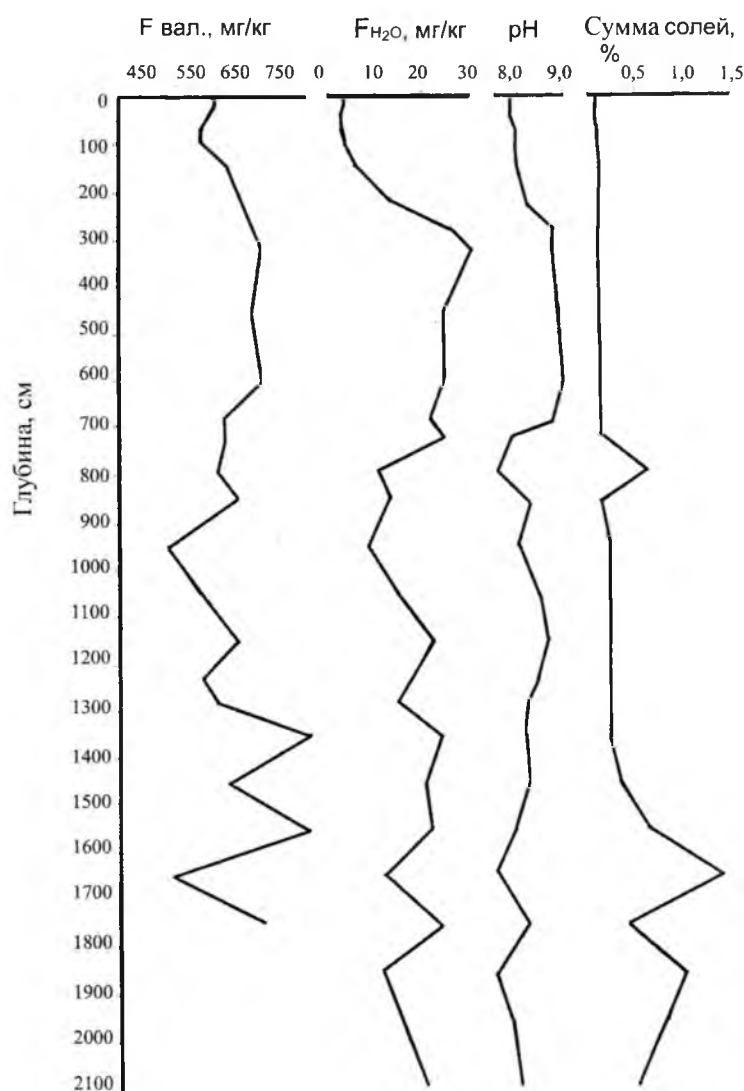


Рис. 2. Профильное распределение валового и водорастворимого фтора и физико-химических показателей почв и лессовой толщи: неорошаемый участок

О миграционной активности фтора можно судить и по результатам лизиметрических исследований. Изучение химического состава почвенных (лизиметрических) растворов позволяет оценить роль почвы как природного фильтра для элементов и их соединений, установить их влияние на состав грунтовых вод, формирующихся за счет почвенного стока [10]. Определения содержания фтора в лизиметрических водах исследуемой территории, а также влияние удобрений (фосфогипса) на накопление фтора в почвенных растворах ранее не проводились. С целью изучения вертикальной миграции фтора на Дунай-Днестровской оросительной системе были установлены лизиметры конструкции Шиловой на глубинах 30 и 60 см. В работе использованы средние данные, полученные за двухлетний период наблюдений. При орошении водами, которые содержали 0.43 мг/л фтора, содержание фтора в лизиметрических водах составило 0.22 мг/л. Таким образом, полевые исследования лизиметрических вод подтвердили высокую поглощательную способность черноземных почв в отношении фторидов, содержащихся в оросительных водах.

На участках, где вносился фосфогипс, содержание фтора увеличилось, в отдельных случаях, более чем в два раза, что может привести к значительному загрязнению почвенных вод и накоплению микроэлемента в растениях.

Выводы

В процессе исследования определены основные географо-геохимические особенности распределения фтора в почвах северо-западного Причерноморья Украины:



- в результате интенсивной миграции фтора происходит его аккумуляция в почвах подчиненных ландшафтов;
- фтор интенсивно мигрирует в пределах почвенного профиля, накапливаясь, чаще всего, в гумусовых и карбонатных горизонтах;
- количество валового и водорастворимого фтора в почвах зависит от содержания в них гумуса, физической глины, карбонатов кальция, величины рН;
- агротехническое преобразование почв способствует существенному изменению в них геохимии фтора;
- орошение, вследствие ирригационного выщелачивания фтора, способствует его перераспределению по генетическим горизонтам и выносу вглубь профиля. При этом происходит увеличение водорастворимого фтора в слое 0–50 см.;
- внесение фосфогипса способствует увеличению запасов фтора в черноземах южных;
- сравнивая значения водорастворимого фтора со значениями ПДК, можно констатировать, что содержание фтора в почвах северо-западного Причерноморья не превышает их, но имеют высокие значения. К тому же значения ПДК могут изменяться по мере накопления экспериментальных и теоретических сведений о влиянии фтора на биотические компоненты почв, включая высшие растения;
- необходимым условием контроля за загрязнением почв является установление региональных уровней содержания фтора в почвах разных территорий.

Список литературы

1. Глазовская М.А. Геохимия природных и техногенных ландшафтов СССР. – М.: Высшая школа, 1988. – 328 с.
2. Кремленкова Н.П. Накопление и перераспределение техногенного фтора в почвах южной части Нечерноземной зоны // Почвоведение. – 1993. – №9. – С. 87–93.
3. Перельман А.И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1979. – 423 с.
4. Лисецкий Ф.Н., Ергина Е.И. Развитие почв Крымского полуострова в позднем голоцене // Почвоведение. – 2010. – №6. – С. 643–657.
5. Природа Украинской ССР. Почвы / Н.Б. Вернандер, И.Н. Гоголев, Д.И. Ковалишин и др. – К.: Наукова думка, 1986. – 216 с.
6. Орошение на Одессине. Почвенно-экологические и агротехнические аспекты / И.Н. Гоголев, Р.А. Баер, А.Г. Кулибабин и др.; Науч. ред. И.Н. Гоголев, В.Г. Друзяк. – Одесса: Ред.-изд. отдел, 1992. – 436 с.
7. Позняк С.П. Орошаемые черноземы юго-запада Украины. – Львов: ВНТЛ, 1977. – 240 с.
8. Лисецкий Ф.Н. Антропогенная трансформация почв сухостепной зоны под влиянием античного и современного этапов землепользования // Почвоведение. – 2008. – №8. – С. 913–927.
9. Тригуб В.І., Позняк С.П. Фтор у чорноземах південного заходу України: Монографія. – Львів: ЛНУ імені Івана Франка, 2008. – 148 с.
10. Аржанова В.С. Миграция микроэлементов в почвах (по данным лизиметрических исследований) // Почвоведение. – 1977. – №4. – С. 71–79.

ECOLOGICAL-GEOCHEMICAL AND GEOGRAPHICAL-GENETICAL FEATURES OF FLUORINE DISTRIBUTION IN THE SOILS OF THE NORTHWEST BLACK SEA REGION OF UKRAINE

V.I. Trigub

Odessa I.I. Mechnikov National University, 2 Shampanskiy St., Odessa, 65058, Ukraine

E-mail: v.trigub@mail.ru

Materials of research of the distribution of fluorine in soils of the northwest Black Sea region of Ukraine have been provided. The effect of various natural soil and landscape-geochemical factors on the manifestation of fluoride contamination of soils has been analyzed. An analysis of the impact of physical and chemical characteristics of the southern chernozems on the migration and accumulation of fluorine in the soil profile has been given. It is shown that the accumulation of fluorine in the soil is determined not only by the intensity of agricultural use, but also depends on granulometric structure of soil, content of carbonates, position of the soil in the system of elementary landscapes.

Keywords: fluorine, southern chernozems, steppe soils, northwest Black Sea coast of Ukraine.