

ВЛИЯНИЕ ВНЕСЕНИЯ ФОСФОГИПСА И ФОСФОРНЫХ УДОБРЕНИЙ НА ФОНД ФТОРА В АГРОЦЕНОЗАХ ЛЕСОСТЕПИ ЗАПАДНОЙ СИБИРИ

*Г.А. Конарбаева, д.б.н., В.Н. Якименко, д.б.н., Институт почвоведения и агрохимии СО РАН
630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 8/2, Россия
E-mail: konarbaeva@issa-siberia.ru*

Работа выполнена в рамках государственного задания ИПА СО РАН

В проведенных исследованиях установлено, что мелиорация корковых солонцов фосфогипсом в год его внесения сопровождалась заметным увеличением содержания в почве валового (на 10-20%) и водорастворимого (в 2-3 раза) фтора, главным образом, в зоне внесения мелиоранта – пахотном слое; ниже по профилю почвы концентрация галогена изменялась незначительно. За годы последействия фосфогипса содержание мобильных форм фтора в солонце существенно снижалось; накопления галогена в продукции выращиваемых зерновых культур не отмечалось. Многолетнее внесение фосфорных удобрений в агроценозах на серой лесной почве вызвало повышение общего содержания фтора и его водорастворимой формы в верхнем почвенном слое на 20-40%. При сбалансированном внесении минеральных удобрений содержание фтора в почве агроценоза и клубнях картофеля не превышало установленные нормативные показатели.

Ключевые слова: почва, агроценоз, фосфогипс, фосфорные удобрения, валовой фтор, формы фтора.

Для цитирования: Конарбаева Г.А., Якименко В.Н. Влияние внесения фосфогипса и фосфорных удобрений на фонд фтора в агроценозах лесостепи Западной Сибири// Плодородие. – 2021. – №5. – С. 109-112. DOI: 10.25680/S19948603.2021.122.27.

Использование минеральных удобрений и мелиорантов – один из основных факторов эффективного функционирования агроценозов, способствующих увеличению урожайности сельскохозяйственных культур и сохранению почвенного плодородия. Вместе с тем, систематическое их внесение может оказывать и негативное воздействие на окружающую среду, включая почвы и растительность, в связи с тем, что в состав удобрений входят, как правило, не только действующее вещество удобрения, но и различные сопутствующие компоненты и примеси, не всегда полезные при избыточном их поступлении. К таковым можно отнести, например, галогены (F и Cl), из которых наибольший интерес представляет фтор. Несмотря на определенную физиологическую роль, которую фтор играет в жизнедеятельности организмов [1–3], при неконтролируемом его поступлении и накоплении в агроэкосистемах он может оказывать негативное воздействие, как на свойства почвы, так и на рост и развитие растений, а также качество их продукции. Фосфорные удобрения – важный фактор улучшения питания выращиваемых культур и фосфогипс – эффективный мелиорант солонцов, часто содержат значительные примеси фтора. По расчетам [4], содержание фтора в простом и двойном суперфосфате может достигать 4%. Присутствие в составе фосфогипса 0,3–0,8% фтора [3] и вносимые его зачастую значительные мелиорирующие дозы способствуют поступлению в почву заметного количества этого галогена; кроме того, гипсование проводят обычно с определенной регулярностью.

В связи с вышесказанным, изучения статуса и динамики фтора в агроэкосистемах при систематическом применении фосфорных удобрений и фосфогипса имеет важное значение для агрохимии и экологии [5–8].

Цель работы – оценить трансформацию фонда фтора в агроценозах при использовании фосфорных удобрений и фосфогипса.

Методика. Полевой опыт по изучению влияния интенсивности использования минеральных удобрений на эколого-агрохимическое состояние агроценоза [9] был заложен в 1988 г. в Новосибирском Приобье на исходно целинной серой лесной почве со следующей характеристикой: содержание гумуса – 4,9 %, физической глины – 30,8 %, емкость катионного обмена – 21,1 мг-экв/100 г, валовое содержание азота – 0,22 %, фосфора – 0,15 (подвижного – 18 мг/100 г), калия – 1,5 % (обменного – 12 мг/100 г), почвообразующая порода – лессовидный карбонатный суглинок. Сначала провели три ротации 4-польного овощного севооборота, затем выращивали картофель в монокультуре [10]. В данном сообщении рассматриваются наиболее контрастные варианты опыта: без удобрений, NP и NPK. Средняя урожайность картофеля в этих вариантах за последние 20 лет составила, соответственно, 94, 114 и 264 ц/га. В контрольном варианте фактором, лимитирующим продуктивность, являлся нарастающий перманентный дефицит всех макроэлементов, а в фоновом (NP) – калия.

Фосфорные удобрения в виде двойного суперфосфата вносили ежегодно весной перед посадкой растений в дозе 60-90 кг д.в./га в зависимости от конкретной культуры [9]; за годы проведения опытов в вариантах NP и NPK было внесено суммарно приблизительно по 2300 кг д.в./га (N – около 3,5, K – 4,5 т/га). Содержание валового фтора в используемом удобрении составляло 0,45 %, водорастворимого – 0,085 %.

Содержание и распределение фтора в почве при внесении фосфогипса изучали с 1986 г. в полевом опыте на корковых солонцах Западной Барабы и Ишим-Иртышского междуречья. Общим признаком исследуемых солонцов являются их высокая насыщенность поглощенным натрием (36,2 – 40,6% от емкости поглощения) и наличие соды на поверхности или небольшой глубине. Содержание гумуса в слое 0-20 см в данных почвах изменяется от 4,8 до 5,4 %, сумма поглощенных оснований – от 42,5 до 45,9 мг-экв/100 г,

реакция среды (рН) – от 9,0 до 9,4; содержание физической глины варьирует в интервале 57,4 – 65,4%, ила – 37,8 – 40,8%.

В опытах исследовали влияние вносимого мелиоранта (фосфогипса) в дозах 25, 45 и 65 т/га на свойства почв и продуктивность культур. Средняя урожайность пшеницы в вариантах опыта составила: контроль – 3,2 ц/га; 25 т/га фосфогипса – 10,4; 45 т/га – 15,8; 65 т/га – 14,8 ц/га. В используемом фосфогипсе концентрация валового фтора составляла 0,7%, водорастворимой формы – 0,05%.

Агрохимические анализы почв проводили общепринятыми методами [11]. Валовой фтор в почвенных образцах определяли спектрофотометрическим методом с ализаринкомплексом без предварительной отгонки [12], подвижный фтор по разработанной нами методике [13], водорастворимый фтор – потенциометрическим методом.

Результаты и их обсуждение. В почвах земледельческой зоны Западной Сибири естественное содержание валового фтора от 120 до 480 мг/кг [14, 15], при среднем значении около 300 мг/кг, и определяется, в основном, минералогическим и гранулометрическим составом почвы. В исследуемой серой лесной почве перед закладкой опыта (в целинном состоянии) содержалось 220-230 мг F/кг (в верхней части профиля, табл. 1), что сопоставимо со средними региональными значениями. В нижней части профиля уровень фтора несколько повышается, что обусловлено соответствующим утяжелением гранулометрического состава и свидетельствует об активной аккумуляции этого галогена глинистыми минералами.

Длительное экстенсивное (без удобрений) сельскохозяйственное использование почвы практически не отразилось на содержании фтора в почвенном профиле по сравнению с целиной (см. табл. 1). В то же время, многолетнее систематическое внесение фосфорных удобрений привело к значительному возрастанию почвенного уровня валового фтора, в пахотном слое оно составило 90-110 мг/кг относительно целинной почвы. В нижележащих почвенных слоях также отмечалась тенденция к увеличению содержания валового фтора при равномерном его распределении. Очевидно, что основная фиксация и накопление фтора происходили непосредственно в зоне его внесения (пахотный горизонт).

1. Изменение содержания фтора в серой лесной среднесуглинистой почве за 30 лет сельскохозяйственного использования, мг/кг

| Слой почвы, см | Целина | Без удобрений | NP | NPK | HCP ₀₅ |
|-----------------------------|--------|---------------|-----|-----|-------------------|
| <i>Валовой фтор</i> | | | | | |
| 0-20 | 224 | 225 | 318 | 336 | 45 |
| 20-40 | 230 | 231 | 240 | 250 | 28 |
| 40-60 | 238 | 235 | 246 | 249 | 24 |
| 60-80 | 232 | 235 | 245 | 250 | 24 |
| 80-100 | 235 | 234 | 240 | 241 | 24 |
| <i>Водорастворимый фтор</i> | | | | | |
| 0-20 | 3,2 | 3,4 | 4,1 | 5,0 | 0,8 |
| 20-40 | 2,2 | 2,3 | 2,9 | 4,5 | 0,4 |
| 40-60 | 1,8 | 1,8 | 1,9 | 2,5 | 0,3 |
| 60-80 | 1,3 | 1,2 | 1,4 | 1,9 | 0,3 |
| 80-100 | 0,9 | 0,9 | 1,0 | 1,2 | 0,3 |

В связи с отсутствием в настоящее время ПДК на фтор по ГОСТу, при оценке его почвенного содержания ориентируются обычно на имеющиеся литературные

данные [16], в соответствии с которыми допустимый уровень валового фтора в почве составляет менее 500 мг/кг, критический – 500-1000, недопустимый – более 1000 мг/кг. Поэтому можно полагать, что длительное внесение фосфорных удобрений в опыте не привело к повышению содержания фтора в почве до критического уровня.

Внесение в почву в качестве мелиоранта фосфогипса также отразилось на почвенном содержании фтора (табл. 2). Анализ почвенных образцов коркового солонца, отобранных через год после внесения фосфогипса показал, что содержание валового фтора существенно увеличилось в слое 0-10 см – примерно на 30, 50 и 90 мг/кг в вариантах с внесением, соответственно, 25, 45 и 65 т/га мелиоранта. Использование разных доз фосфогипса не привело к увеличению содержания фтора в нижележащих слоях коркового солонца; общий уровень галогена по профилю почвы не изменился по сравнению с контрольным вариантом.

2. Изменение содержания фтора в корковом солонце при внесении возрастающих доз фосфогипса, мг/кг

| Слой почвы, см | Контроль (без внесения фосфогипса) | Доза внесенного фосфогипса, т/га | | | HCP ₀₅ |
|-----------------------------|------------------------------------|----------------------------------|------|------|-------------------|
| | | 25 | 45 | 65 | |
| <i>Валовой фтор</i> | | | | | |
| 0-10 | 328 | 359 | 380 | 422 | 29 |
| 10-20 | 441 | 442 | 444 | 444 | 15 |
| 20-30 | 540 | 543 | 543 | 544 | 9 |
| 30-40 | 551 | 553 | 552 | 554 | 8 |
| 40-60 | 487 | 493 | 492 | 496 | 8 |
| 60-80 | 450 | 449 | 450 | 450 | 7 |
| 80-100 | 362 | 363 | 364 | 364 | 7 |
| <i>Подвижный фтор</i> | | | | | |
| 0-10 | 23 | 53 | 62 | 72 | 12 |
| 10-20 | 33 | 34 | 35 | 39 | 8 |
| 20-30 | 42 | 40 | 43 | 43 | 10 |
| 30-40 | 49 | 48 | 48 | 49 | 10 |
| 40-60 | 45 | 45 | 46 | 50 | 7 |
| 60-80 | 44 | 43 | 44 | 45 | 7 |
| 80-100 | 44 | 44 | 43 | 44 | 6 |
| <i>Водорастворимый фтор</i> | | | | | |
| 0-10 | 2,5 | 9,5 | 11,6 | 14,3 | 4,9 |
| 10-20 | 4,5 | 4,9 | 4,9 | 6,4 | 1,6 |
| 20-30 | 5,4 | 5,4 | 5,9 | 6,4 | 1,2 |
| 30-40 | 5,9 | 6,5 | 7,5 | 8,0 | 2,6 |
| 40-60 | 6,8 | 10,0 | 9,9 | 10,7 | 2,5 |
| 60-80 | 6,9 | 11,0 | 11,3 | 11,5 | 2,7 |
| 80-100 | 6,5 | 7,9 | 9,8 | 10,4 | 2,1 |

Полученные результаты обусловлены спецификой поведения фтора, которое во многом определяется содержанием в почве илистой фракции и кальция. Роль илистой фракции в аккумуляции фтора весьма значительна, что подтверждают многочисленные исследования. Так, корреляция между содержанием ила и валового фтора в серой лесной почве отмечена в диапазоне $r = 0,52-0,61$, в корковых солонцах $r = 0,83-0,85$, при отсутствии таковой с частицами размером больше 0,001 мм. Наличие в почвах кальциевого геохимического барьера, что связано с низкой растворимостью CaF₂, играет важную роль в вертикальной миграции фтора [17]. Следует отметить, что в корковых солонцах валовое содержание кальция очень значительно и возрастает от 1,1 % в слое 0-10 см до 6,8% в слое 60-70 см; в нижней части профиля (100-120 см) уровень кальция снижается до 4,7% [15]. В серой лесной почве содержание кальция существенно ниже, однако и в ней его количество весьма значимо и варьирует от 1,5 до 2,0%, возрастая вниз по почвенному профилю. Таким образом, вероятность свя-

звания фтора кальцием в исследуемых почвах довольно высокая.

Несмотря на важность данных по содержанию и накоплению в почвах валового фтора, его поведение в почве, поступление в растения и пищевую цепь определяются уровнем подвижных форм элемента, т.е. количеством фторид-анионов, не связанных прочно с компонентами почвы и способных к миграции.

Исследования показали, что распределение водорастворимого фтора в целинной серой лесной почве и во всех вариантах опыта носит одинаковый, равномерно убывающий характер (см. табл. 1). Наибольшее его содержание отмечается в верхнем горизонте, минимальное – в нижней части профиля. Данное снижение почвенного уровня водорастворимого фтора вызвано, вероятно, влиянием подстилающих почвообразующих пород – лессовидных карбонатных суглинков, обуславливающих рост активности кальциевого геохимического барьера, связывающего фтор.

Сельскохозяйственная эксплуатация исследуемой почвы без использования фосфорных удобрений практически не отразилась на содержании водорастворимого фтора в профиле почвы – ни в пахотном слое, ни в нижележащих горизонтах (см. табл. 1). При длительном применении фосфорных удобрений содержание в почве этой формы фтора достоверно возросло, особенно в верхней части профиля. Отметим, что при дополнительном внесении калийных удобрений интенсивность накопления в почве мобильных соединений фтора увеличивалась. Известно, что фториды щелочных металлов (K, Na), в отличие от щелочноземельных (Ca, Mg), достаточно хорошо растворимы в воде и в определенной степени способны к миграции. Очевидно, что в почве с повышенным уровнем калия интенсивность образования его соединений с фтором возрастала, соответственно, увеличивалось и содержание подвижных фторид-анионов.

Концентрация водорастворимого фтора в почвах оценивается согласно следующим градациям [18]: предельно допустимая концентрация (ПДК) равна 10 мг/кг, допустимый уровень – 0–10, критический – 10–30, недопустимый – более 30 мг/кг. Следовательно, длительное использование довольно высоких доз фосфорных удобрений не привело к повышению концентрации мобильного фтора в почве до экологически опасного уровня. В целом аналогичная ситуация отмечалась и при накоплении и распределении мобильного фтора в солонцовых почвах. Внесение возрастающих доз фосфогипса сопровождалось существенным увеличением содержания водорастворимого фтора, прежде всего, в верхнем почвенном слое (т.е. в зоне внесения). Таким образом, мелиорация солонцов высокими дозами фосфогипса не вызвала их агрогенного загрязнения фтором.

Под термином «подвижный фтор» понимают совокупность всех фторид-анионов, способных к миграции и не связанных прочно с компонентами почвы. Подвижный фтор изучали только в корковых солонцах после их мелиорации, в которых он накапливается в верхней части профиля с максимумом в слое 0–10 см в зависимости от доз вносимого фосфогипса.

Следует отметить, что при систематическом использовании фосфорных удобрений содержание в почве водорастворимого фтора стабилизировалось (см. табл. 1). При разовом внесении даже высоких мелиоратив-

ных доз фосфогипса содержание в почве мобильных форм фтора постепенно заметно снижалось, за счет как процессов его фиксации, так и, возможно, некоторой миграции в нижележащие горизонты.

Очевидно, что механизмы поглощения фтора разными типами почв принципиально не различаются, хотя акценты, в связи с несходством физико-химических свойств (величина pH, содержание глинистых минералов и карбонатов), могут быть несколько смещены. Изменения агрохимических свойств почв в результате использования средств химизации отразятся и на специфике процессов фиксации-мобилизации отдельных ионов, в т.ч. фтора. Расчеты показали, что серая лесная почва в варианте опыта NPK поглощает фтор до 1,5 раз интенсивнее по сравнению с целиной; потенциальная способность мелиорированных солонцов поглощать фтор при внесении наиболее часто используемых доз фосфогипса превышает в 2,5–3,5 раза способность естественных солонцов.

Проведенные исследования показали, что использование удобрений и мелиорантов отразилось на содержании фтора в растительной продукции. В опыте на серой лесной почве содержание фтора (мг/кг сух. в-ва) в клубнях картофеля составляло: в контрольном варианте – 2,2, NPK – 3,0, NPK – 2,1 (в ботве, соответственно, 4,2, 4,9, 4,2). Следовательно, при сбалансированном минеральном питании растений накопление в них фтора заметно снижается; если во взаимодействии фтора и фосфора, видимо, существует определенный синергизм, то фтора и калия – антагонизм.

Максимально допустимый уровень (МДУ) содержания фтора в кормовых корне- и клубнеплодах в России составляет 20 мг/кг, в ряде зарубежных стран эти требования строже – ПДК для фтора установлена на уровне 2,3 мг/кг; по отечественным нормативам ПДК фтора в овощах и фруктах не должны превышать 2,5 мг/кг [7]. Таким образом, результаты опытов свидетельствуют, что длительное внесение относительно высоких, сбалансированных доз минеральных удобрений не привело к загрязнению фтором товарной части урожая картофеля.

Исследования на солонцах показали, что при внесении возрастающих доз фосфогипса определенное количество фтора накапливалось в соломе пшеницы. Содержание фтора в соломе (мг/кг сухого вещества) зависит от дозы мелиоранта и может быть рассчитано по формуле $Y = 0,03 X + 5,37$,

где X – доза фосфогипса, т/га.

В целом анализ зерна и соломы пшеницы, выращиваемой на солонцах, показал, что содержание фтора в зеленой массе культуры варьировало в пределах 3,9–6,3 мг/кг, а в соломе – от 5,6 до 6,9 мг/кг сухого вещества, что соответствует зарубежным нормативам (в России они не разработаны). В зерне фтор не обнаружен (ПДК для зерновых продуктов – 2,5 мг/кг).

Заключение. Проведенные исследования показали, что длительное сельскохозяйственное использование почв без применения средств химизации практически не отражается на почвенном фонде фтора, подвижность фтор-ионов не увеличивается. Многолетнее применение фосфорных удобрений в дозах 60–90 кг д.в./га на зональной серой лесной почве и мелиорация солонцов фосфогипсом в дозах 25–65 т/га сопровождалась заметным увеличением содержания валового фтора и его

форм в почве. Накопление этого галогена происходило, главным образом, в зоне его внесения – пахотном слое почв, ниже по профилю содержание фтора изменялось не существенно.

Установлено, что при длительном систематическом внесении научно обоснованных доз минеральных удобрений в автоморфную почву, а также, средств мелиорации в корковые солонцы, возрастающий фонд почвенного фтора, тем не менее, не превышал установленного критического уровня. При сбалансированном внесении удобрений содержание фтора в растительной продукции было ниже установленных предельно допустимых концентраций. Вместе с тем, постоянный контроль за эколого-агрохимической ситуацией в интенсивных агроценозах необходим.

Литература

1. Авцын А.П., Жаворонков А.А., Риш М.А., Строчкова Л.С. Микроэлементозы человека. – М.: Медицина, 1991. – 495 с.
2. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 438 с.
3. Шеуджен А.Х. Биогеохимия. – Майкоп: Адыгея, 2003. – 1028 с.
4. Гладушко В.И. Внесение фтора в почвы с удобрениями // Химизация сельского хозяйства. – 1992. – № 1. – С. 17-21.
5. Семендяева Н.В., Елизаров Н.В. Солевой состав грунтовых вод и длительно мелиорированных солонцов Барабы // Почвоведение. – 2017. – №10. – С. 1220-1228.

6. Семендяева Н.В., Добротворская Н.И., Елизаров Н.В. Вторичное засоление химически мелиорированных солонцов и его последствия // Почвоведение. – 2019. – № 11. – С. 1373-1382.
7. Танделов Ю.П. Фтор в системе почва-растение. – М.: Россельхозакадемия, 2004. – 106 с.
8. Литвинович А.В., Павлова О.Ю. Фтор в системе почва – растение при применении в сельском хозяйстве средств химизации // Агрохимия. – 2002. – № 2. – С. 66-76.
9. Якименко В.Н. Калий в агроценозах Западной Сибири. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2003. – 230 с.
10. Якименко В.Н. Баланс калия, урожайность культур и калийное состояние почвы в длительном полевом опыте в лесостепи Западной Сибири // Агрохимия. – 2019. – № 10. – С.16-24.
11. Агрохимические методы исследования почв. – М.: Наука, 1975. – 656 с.
12. 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.
13. Конарбаева Г.А. Галогены в почвах юга Западной Сибири. – Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2004. – 200 с.
14. 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.
15. Перельман А.И. Геохимия элементов в зоне гипергенеза. – М.: Недра, 1972. – 287 с.
16. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. – М., 2021.

INFLUENCE OF APPLICATION OF PHOSPHOGYPSUM AND PHOSPHORIC FERTILIZERS ON THE FOUNDATION OF FLUORINE IN AGROCENOSSES OF THE FOREST-STEPPE OF WESTERN SIBERIA

G.A. Konarbaeva^{*}, V.N. Yakimenko

Institute of Soil Science and Agrochemistry, Siberian Division, Russian Academy of Science, pr. Lavrentyeva, 8/2, Novosibirsk, 630090, Russia

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

In the studies carried out, it was found that the reclamation of crustal solonchaks with phosphogypsum in the year of its introduction was accompanied by a noticeable increase in the content of gross (by 10-20%) and water-soluble fluorine (by 2-3 times) in the soil, mainly in the zone of ameliorant application. – arable layer; down the soil profile, the halogen concentration changed insignificantly. During the years of the aftereffect of phosphogypsum, the content of mobile forms of fluorine in the solonchak significantly decreased; no accumulation of halogen in the products of cultivated grain crops was noted. Long-term application of phosphorus fertilizers in agroecosystems on gray forest soil caused an increase in the total content of fluorine and its water-soluble form in the upper soil layer by 20-40%. With a balanced application of mineral fertilizers, the fluorine content in the soil of the agroecosystem and potato tubers did not exceed the established standard indicators.

Key words: soil, agroecosystem, phosphogypsum, phosphorus fertilizers, gross fluorine, forms of fluorine.