

Г.А. Конарбаева¹ , З.М. Сергазинова^{2*} , В.В. Дёмин¹ 

¹Институт почвоведения и агрохимии СО РАН, Новосибирск, Россия

²НАО «Торайгыров университет», Павлодар, Казахстан

*e-mail: mszarinam@mail.ru

К ВОПРОСУ О ПОТЕРЯХ БРОМА В ПОЧВЕННЫХ ОБРАЗЦАХ В РЕЗУЛЬТАТЕ ДЛИТЕЛЬНОГО ХРАНЕНИЯ

В данной статье изучена проблема потерь брома при длительном хранении почвенных образцов. Для этого были исследованы почвенные образцы Кулундинской равнины. Основу почвенного покрова этой равнины составляют черноземы и каштановые почвы на водораздельных пространствах, развивающихся в отрыве от грунтовых вод. На склонах и в понижениях широко распространены полугидроморфные и гидроморфные солонцы и луговые почвы, часто засоленные. В почвенных образцах, отобранных по генетическим горизонтам, определены содержание гумуса, гранулометрический состав по Качинскому с пробоподготовкой пирофосфатом натрия, pH – потенциометрическим методом. Результаты исследования показали, что длительное хранение почвенных образцов приводит к очень значительным потерям валового брома, что может влиять на достоверность агроэкологических и эколого-геохимических оценок. Процент потерь брома в исследованных почвах варьирует в интервале от 86,36 % до 100 %. Это особенно важно при мониторинге состояния агроландшафтов, оценке биогеохимических циклов и планировании устойчивого землепользования. Наибольшие потери брома наблюдаются в горизонтах ВС (100 %) и С (100 %) луговой солончаковой слабогумусированной супесчаной почвы Кулундинской равнины, а также в горизонте В2 (100 %) каштановой легкосуглинистой почвы. Анализ почвенных образцов на содержание брома должен быть проведен сразу после их высушивания и растирки. Нами также изучены потери йода. Процент потерь йода варьирует в интервале 2-39,02 %. Строгой закономерности в потерях не обнаружено. Опубликованные исследования по потерям йода выполнены достаточно давно, о потерях брома вообще отсутствуют данные. Анализ потерь обоих галогенов за разные периоды хранения имеет высокую значимость для агроэкологии, особенно в зонах с интенсивным сельскохозяйственным использованием.

Ключевые слова: почва, бром, йод, потеря, летучесть.

G.A. Konarbaeva¹, Z.M. Sergazina^{2*}, V.V. Demin¹

¹Institute of soil science and agrochemistry Siberian Branch, Russian Academy of Science, Novosibirsk, Russia

²NJSC «Toraigrov University», Pavlodar, Kazakhstan

*e-mail: mszarinam@mail.ru

On the question of losses of bromine in soil samples as a result of long-term storage

In this article the problem of bromine losses during long-term storage of soil samples is studied. For this purpose, soil samples from the Kulunda Plain were studied. The soil cover of this plain is based on chernozems and chestnut soils on watershed areas developing in isolation from groundwater. Semi-hydromorphic and hydromorphic solonetz and meadow soils, often saline, are widespread on slopes and in depressions. In soil samples taken according to genetic horizons, humus content, granulometric composition according to Kachinsky method with sample preparation by sodium pyrophosphate, pH – by potentiometric method were determined. The results of the study showed that long-term storage of soil samples leads to very significant losses of gross bromine, the analysis of soil samples for bromine content should be carried out immediately after their drying and rubbing. We have also studied iodine losses. The percentage of iodine losses varies in the range of 2-39.02 %. No strict regularity in the losses was found. Published studies on iodine losses have been carried out quite a long time ago, there are no data on bromine losses at all. Analysis of losses of both halogens for the same soil sample for different storage periods would be very useful for making recommendations on storage periods.

Keywords: soil, bromine, iodine, storage losses, volatility.

Г.А.Конарбаева¹, З.М. Сергазинова^{2*}, В.В. Дёмин¹¹РГА СБ Агрохимия және топырақтану институты, Новосибирск, Ресей²«Торайғыров университеті» ҚАҚ, Павлодар, Қазақстан

*e-mail: mszarinam@mail.ru

Ұзақ мерзімді сақтау нәтижесінде топырақ үлгілеріндегі бромның жоғалуы

Бұл мақалада топырақ үлгілерін ұзақ уақыт сақтау кезінде бромның жойылу мәселесі зерттелген. Ол үшін Құлынды жазығының топырақ үлгілері зерттелді. Бұл жазықтың жер жамылғысының негізі жер асты суларынан бөлініп дамитын бөлінетін кеңістіктердегі қара топырақтар мен қызыл топырақтарынан тұрады. Беткейлерде және төмен жерлерде жартылай гидроморфты және гидроморфты сортаңдар мен көбінесе тұзды шалғынды топырақтар кең таралған. Генетикалық горизонттар бойынша іріктелген топырақ үлгілерінде қара шіріктің құрамы, натрий пиррофосфатымен сынама дайындау Качинскийдің гранулометриялық құрамы, Ph – потенциометриялық әдісі анықталды. Зерттеу нәтижелері топырақ үлгілерін ұзақ уақыт сақтау агроэкологиялық және экологиялық пен геохимиялық бағалаулардың дұрыстығына әсер етуі мүмкіндігі жалпы бромның айтарлықтай жоғалуына әкелетінін көрсетті. Зерттелген топырақтағы бром шығынының пайызы 86,36%-дан 100%-ға дейін өзгереді. Бұл әсіресе ауылшаруашылық ландшафттарының жағдайын бақылау, биогеохимиялық циклдарды бағалау және жерді тұрақты пайдалануды жоспарлау кезінде өте маңызды. Бромның ең үлкен шығыны ВС (100 %) және С (100 %) көкжиектерінде, сондай-ақ қызыл жеңіл сазды топырағының В2 (100 %) көкжиегінде байқалады. Бром құрамындағы топырақ үлгілерін талдау оларды кептіріп, сүрткеннен кейін бірден жүргізілуі керек. Сонымен бірге йодтың жоғалуын зерттелді. Йодтың жоғалу пайызы 2-39,02% аралығында өзгереді. Шығындардың қатаң заңдылықтары табылған жоқ. Йодтың жойылуы туралы жарияланған зерттеулер ұзақ уақыт бойы жүргізілді, бромның жойылуы туралы мәліметтер мүлдем жоқ. Әр түрлі сақтау кезеңдеріндегі екі галогеннің де жойылуын талдау агроэкология, әсіресе ауыл шаруашылығын көп пайдаланатын аймақтар үшін жоғары маңызға ие.

Түйін сөздер: топырақ, бром, йод, жоғалуы, ұшпалылық.

Введение

Согласно [1,2] бром – сильнолетучий элемент, а его соли легко растворимы. Кроме того, по мнению этих же авторов вопреки наблюдаемой сорбции брома органическим веществом и глинами, он известен как легковыщелачиваемый элемент из почвенного профиля, что может свидетельствовать о его потерях в профиле почв. На летучесть брома указывает и ряд авторов. Бром – летучий, токсичный элемент [3-6]. В свободном состоянии бром имеет двухатомное строение Br₂ (в парах обнаружены молекулы Br₄) обусловленное высокой летучестью и низкой энтальпией испарения [7]. По мнению Перельмана [8] ввиду высокой химической активности, бром подвижен в любой геохимической обстановке, легко мигрирует в виде растворимых соединений, редко образуя твердые минеральные формы.

В то же время хотелось бы отметить, что в классических учебниках по неорганической химии нами не найдено, что бром – сильнолетучий элемент [9-10], но при этом Реми [9] подчеркнута значительно большая

летучесть галогеноводородов по сравнению с галогенидами щелочных металлов.

Так как в поведении брома и йода в почвах много одинаковых моментов, поэтому мы подумали, что в случае с бромом и его потери возможны в результате длительного хранения.

Анализ проб горных пород свидетельствует о существенном снижении концентрации йода в образцах в процессе их хранения. Валовое содержание йода после пятилетнего хранения проб горных пород снижалось в среднем в 3 раза, а в отдельных случаях – в 10-кратных размерах [11].

По данным Кашина [12] при хранении измельченных проб в бумажных пакетах в течение 5 месяцев из них улетучивалось до 80% (в среднем 30%) йода (подвижной формы). Так что по мнению исследователя, наилучшим способом предотвращения потерь йода является сокращение до минимума сроков хранения проб.

Нами также изучены потери йода. Почвенные образцы из шести разрезов, которые хранили упакованными в двойные полиэтиленовые пакеты, были проанализированы с интервалом в

шесть месяцев. Некоторые результаты анализа приведены в таблице 1. [13]. Процент потерь йода варьирует в интервале 2-39,02 %. Строгой закономерности в потерях не обнаружено, однако необходимо отметить, что больший процент потерь наблюдается в почвах легкого гранулометрического состава, это обусловлено

скорее всего тем, что в них меньше йода, химически связанного с компонентами почвы. Удерживаемость почвой йода, связанного по механизмам сорбции, которой соответствует десорбция, гораздо слабее, поэтому он из почв легкого гранулометрического состава, к тому же обедненных гумусом, теряется больше [14].

Таблица 1 – Изменение содержания йода в почвах в результате длительного хранения образцов

Почва	Глубина, см	I, мг/кг почвы		Снижение концентрации I, %
		Свежий образец	Через 6 мес. хранен.	
Подзол иллювиально-гумусово-железистый	6-12	0.16	0.12	25.00
	12-16	0.13	0.09	30.70
	16-22	0.48	0.32	33.33
	27-34	0.98	0.82	16.32
	39-50	0.25	0.20	20.00
	80-90	0.30	0.24	20.00
	100-110	0.36	0.28	22.22
Глубокодерновая глубокоподзолистая	4-9	1.98	1.88	5.05
	12-16	0.31	0.28	9.67
	20-25	0.83	0.76	8.43
	45-50	0.63	0.52	17.46
	50-58	0.72	0.56	22.22
	58-63	0.40	0.32	20.00
Подзол иллювиально-железистый	2-4	0.81	0.75	7.40
	21-27	0.009	0.06	33.30
	41-49	0.45	0.31	31.11
	57-64	0.69	0.55	20.28
	64-69	0.41	0.25	39.02
Солодь луговая	10-18	0.70	0.64	8.57
	23-30	1.17	1.08	7.69
	40-50	2.49	2.44	2.00
	67-77	4.51	4.28	5.09
	85-95	3.98	3.56	10.55
Дерново-подзолистая со вторым гумусовым горизонтом	6-9	1.72	1.60	6.97
	9-14	0.51	0.48	5.88
	14-23	0.44	0.32	27.27
	23-32	0.62	0.56	9.67
	33-43	0.27	0.19	29.62
	44-55	0.40	0.32	20.00
	72-82	0.48	0.40	16.67

Кроме того, потери брома и йода в результате длительного хранения почвенных образцов обусловлены процессами высушивания их, так как определение элементов в сырых пробах возможно лишь в очень редких случаях. При высушивании образцов происходит испарение содержащейся в ней влаги, а также потери легколетучих химических элементов, к которым относятся бром и йод, последний в большей степени. Потери брома, также как и йода, могут происходить в процессе растирки почвенных

образцов, когда становится возможным улетучивание брома и йода, если они находятся в составе химических соединений, способных к разрушению.

Потери брома и йода, обусловленные хранением образцов, имеют не только аналитическую, но и агроэкологическую значимость, так как могут влиять на результаты оценки почвенного плодородия, биодоступности микроэлементов, а также общего экологического состояния агроландшафтов. В условиях антропоген-

ной нагрузки точная оценка содержания элементов становится особенно важной для разработки мер по охране и восстановлению почв.

Материалы и методы исследования

Для данного исследования мы использовали почвенные образцы Кулундинской равнины. Основу почвенного покрова этой равнины составляют черноземы и каштановые почвы на водораздельных пространствах, развивающихся в отрыве от грунтовых вод. На склонах и в понижениях широко распространены полугидроморфные и гидроморфные солонцы и луговые почвы, часто засоленные.

Первый ключевой участок располагался на берегу реки Баган (Новосибирская область). В мезорельефе были выделены три позиции (элювиальная, транзитная и аккумулятивная). В элювиальной зоне расположен чернозем южный деформированный маломощный легкосуглинистый осолоделый (разрез 1). В транзитной зоне – луговая сильносолонцеватая маломощная почва малогумусная и легкосуглинистая (разрез 2). В аккумулятивной зоне – солонец черноземно-луговой мелкий среднесуглинистый (разрез 3).

Второй участок расположен на низменной равнине в излучине реки Бурла (рядом с селом Бурла Алтайского края). Также заложена почвенная catena из трех разрезов. В элювиальной зоне расположена каштановая осолодевшая среднемощная легкосуглинистая почва (разрез 6). В транзитной зоне – солонец черноземно-луговой солончаковый высокогипсовый мелкий легкосуглинистый (разрез 4) и в аккумулятивной – луговая солончаковая малогумусная легкосуглинистая почва (разрез 5).

Участок в долине реки Кулунда находится в ее среднем течении у с. Нижняя Чуманка Алтайского края. В элювиальной зоне расположена лугово-черноземная маломощная слабогумусированная супесчаная почва (разрез 7), в элювиально-аккумулятивной зоне – солонец черноземно-луговой солончаковый легкосуглинистый (разрез 8), в аккумулятивной – луговая солончаковая маломощная слабогумусированная супесчаная почва (разрез 9).

В таблице 2 приведены некоторые физико-химические показатели и изменение валового содержания брома до и после длительного хранения в почвенных образцах изученных caten. Средние потери Br (%): 97,53. Стандартное отклонение потерь Br (%): 2,59.

Таблица 2 – Некоторые физико-химические показатели и изменение валового содержания брома до и после длительного хранения в почвенных образцах изученных caten

Разрез	Почва	Горизонт*	Глубина, см	Гумус, %	Физ. глина, %	Ил, %	pH (водн.)	Br валовый, мг/кг	Br, мг/кг (после хранения)	Процент потерь, %
P1 Баган	Чернозем южный легкосуглинистый	A+AB	0-20	1,96	23,3	14,6	6,2	10,4	0,14	98,65
		B	30-40	0,14	24,4	16,7	6,6	4,8	0,37	92,29
		B _k	62-72	0,09	14,2	2,2	7,4	2,1	0,13	93,81
		BC	90-100	0,05	28,1	18,5	7,4	2,3	0,00	100,00
P2 Баган	Луговая маломощная легкосуглинистая	A	0-10	3,81	23,2	7,1	6,3	20,9	0,16	99,23
		A _{пах.}	14-24	1,94	26,0	12,0	6,2	-	0,35	-
		B _k	30-40	0,93	36,7	26,2	7,5	16,7	0,37	97,78
		B _c	45-55	0,59	47,0	33,3	7,8	12,5	0,21	98,32
			80-90	0,34	63,4	35,8	8,4	10,2	0,11	98,92
P3 Баган	Солонец	A	0-10	3,94	21,4	4,9	6,4	5,8	0,02	99,66
		B	10-20	2,18	34,6	21,7	7,6	9,2	0,05	99,46
		B _c	20-27	1,30	45,5	31,1	8,3	21,4	0,06	99,72
		B	29-39	0,77	40,5	27,7	8,8	-	0,14	-
		BC	45-65	0,44	50,6	34,3	9,2	14,1	0,23	98,37
		C	90-100	0,22	44,4	27,7	9,2	7,4	0,13	98,24
P4 Бурла	Солонец черноземно-луговая солончаковая	A	0-4	5,76	15,1	3,9	7,3	5,8	0,15	97,41
		B ₁	4-16	2,44	41,4	27,1	-	9,2	0,35	96,20

Продолжение таблицы

	легкосуглинистая почва	B ₂	23-33	0,71	40,9	28,4	8,7	21,4	0,18	99,16
		B ₃	38-48	0,54	44,8	31,3	8,2	14,1	0,29	97,94
		BC	50-60	0,48	49,2	32,0	8,0	7,4	0,42	94,32
		CD	75-85	0,23	21,4	15,2	8,1	5,1	0,21	95,88
			103-113	0,25	28,8	19,4	8,2	-	0,10	-
\	\	А _{дерн.}	0-7	4,34	25,0	8,8	7,5	23,9	0,11	99,54
		А	7-21	2,00	30,4	18,4	7,8	21,0	0,19	99,10
		AB	22-32	1,07	29,6	19,7	8,4	17,7	0,36	97,97
		В	50-60	0,54	35,4	24,0	8,3	12,5	0,46	96,32
		BC	80-90	0,27	26,0	18,3	7,9	-	0,32	-
		С	100-110	0,24	27,3	18,9	7,7	8,2	0,23	97,20
Р6	Бурла	А _{дерн.}	0-4	3,40	20,4	7,7	6,5	2,0	0,10	95,00
		А _{старпах.}	4-20	2,12	21,1	8,0	6,7	2,1	0,14	93,33
		В ₁	22-32	1,14	25,7	16,8	6,5	-	0,08	-
		В ₂	45-55	0,75	18,1	12,0	6,8	1,3	0,00	100,00
		BCA	65-75	0,61	21,6	14,1	7,6	2,4	0,24	90,00
			95-105	0,28	-	-	8,0	2,6	0,18	93,08
Р7	Кулунда	А _{пах.}	0-20	2,03	11,6	4,7	6,3	3,3	0,06	98,18
		А _{старпах.}	20-32	0,97	10,9	5,6	6,7	2,7	0,01	99,63
		AB	32-39	0,57	11,2	5,8	6,6	2,2	0,05	97,73
		В	47-57	0,25	11,2	8,4	6,7	1,7	0,16	90,59
		BC	85-95	0,19	14,7	10,6	6,9	2,2	0,30	86,36
Р8	Кулунда	А	0-11	3,61	16,0	4,3	6,7	6,0	0,05	99,17
		В ₁	11-24	2,09	44,2	29,2	8,3	10,4	0,08	99,23
		В ₂	40-50	0,40	32,0	21,7	8,9	14,1	0,09	99,36
		BC _g	65-75	0,30	36,4	26,6	8,9	23,7	0,21	99,11
		С	88-98	0,22	34,5	23,0	8,7	23,0	0,00	100,00
Р9	Кулунда	А _k	20-30	0,71	22,3	12,8	7,7	11,7	0,14	98,80
		В _k	43-53	0,25	23,5	17,3	8,1	9,5	0,04	99,58
		BC _k	70-80	0,13	18,6	13,4	8,4	8,2	0,00	100,00
		С _k	93-103	0,11	17,9	11,7	8,3	7,9	0,00	100,00

Индексы горизонтов: А_{пах.} – пахотный горизонт, изменённый вспашкой; А_{дерн.} – дерновый горизонт; А_{старпах.} – старопашотный горизонт; BC_g – горизонты с признаками оглеения; А_k – гумусовый горизонт с карбонатами; В_k – горизонт с накоплением карбонатов; BC_k – переходный горизонт от В к С с признаками накопления карбонатов; С_k – материнская порода с карбонатами.

Сушка образцов производилась при комнатной температуре в специально оборудованном помещении. Растирали образцы в фарфоровой ступке, и просеивали через сито 1 мм. Образцы хранились в двойных полиэтиленовых пакетах при комнатной температуре и без доступа света.

Определение брома проводилось йодометрическим методом, по методике Винклера. Предварительное озоление и перевод в раствор осуществлялся по методике В.Ф. Каменева [15].

В почвенных образцах, отобранных по генетическим горизонтам, определены содержание гумуса, гранулометрический состав по Качинскому с пробоподготовкой пирофосфатом натрия, pH – потенциометрическим методом.

Результаты исследования и их обсуждение

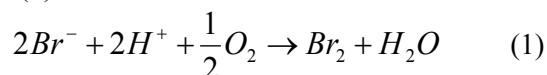
Преобладающие формы брома в разных почвах:

- в щелочных почвах (pH > 7) преобладают броматы (BrO₃⁻), которые обладают более высокой устойчивостью к потере через испарение или выщелачивание;

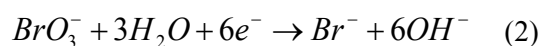
- в нейтральных и слабокислых почвах (pH 5,5–7) основными формами брома являются бромиды (Br⁻), которые могут окисляться или адсорбироваться на органическом веществе и минералах;

- в кислых почвах ($\text{pH} < 5,5$) потери брома наиболее значительны из-за возможного окисления бромидов до элементарного брома (Br_2), который легко улетучивается.

Согласно таблице 2, окисление бромидов в кислых почвах подтверждено высокой потерей брома (1):



Восстановление броматов в щелочных почвах, объясняет относительно низкие потери брома (2):



Исследование потерь брома в почвенных образцах показало значительное уменьшение его содержания в зависимости от условий хранения. Важными факторами, влияющими на потери, являются pH почвы, гранулометрический состав и содержание гумуса.

Зависимость потерь брома от pH почвы – потери брома выше в кислых почвах, но остаются значительными и в щелочных условиях (рисунок 1).

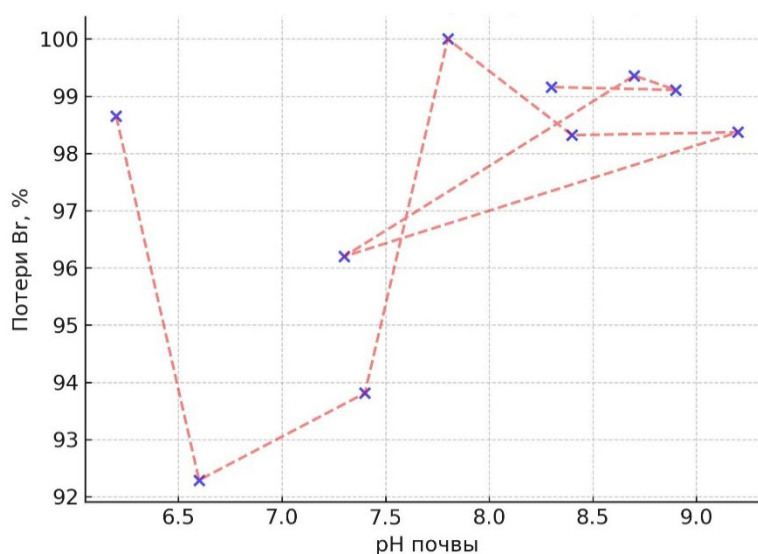


Рисунок 1 – Зависимость потерь брома от pH почвы

Зависимость потерь брома от содержания глины – потери брома снижаются при увеличении содержания глины (рисунок 2). Наиболее высокие потери наблюдаются в песчаных и супесчаных почвах.

Зависимость потерь брома от содержания гумуса – при увеличении гумуса потери брома уменьшаются (рисунок 3). Это связано с высокой сорбционной способностью органического вещества.

Установленные зависимости потерь брома от pH , гранулометрического состава и содер-

жания гумуса подчёркивают необходимость комплексного агроэкологического подхода к хранению и анализу почв. Это особенно актуально при агрохимическом мониторинге, разработке технологий устойчивого земледелия, а также при проектировании безопасного хранения образцов в рамках долгосрочных экологических наблюдений. Значительные потери брома могут исказить картину загрязнения почв, сделать недостоверными агрохимические карты и привести к ошибкам в интерпретации результатов экологического мониторинга.

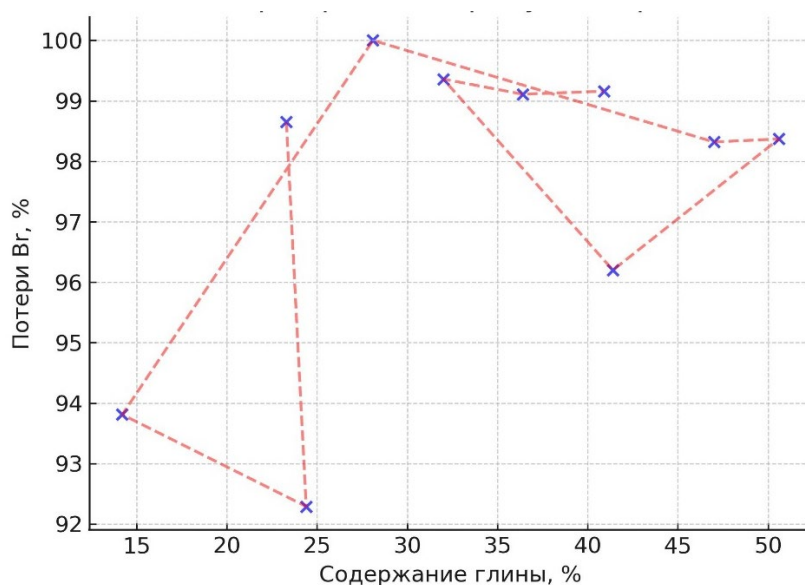


Рисунок 2 – Зависимость потерь брома от содержания глины

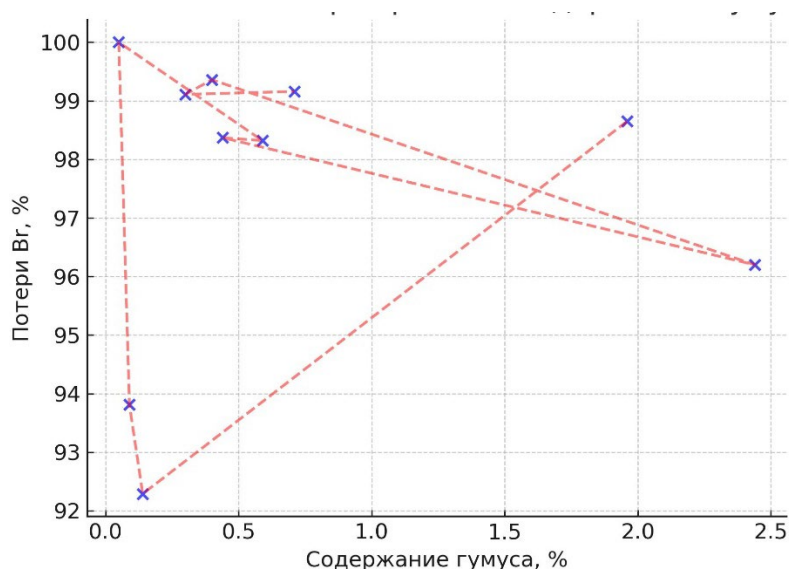
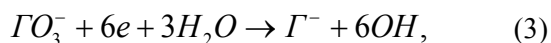


Рисунок 3 – Зависимость потерь брома от содержания гумуса

Кроме того, говоря о возможных потерях брома по аналогии с йодом, желательно сопоставить химические реакции, которые могут происходить с этими галогенами и способствовать их потерям. Вероятность осуществления этих реакций зависят от pH почвы. В щелочной среде бромат- и йодат-анионы более устойчивы, хотя возможно их восстановление до галогенид-анионов [10]. Уравнения, которые будут приведены ниже, характерны как для брома, так и йода, поэтому используем символ «Г» (3).



Возможна реакция (4) между этими галогенами и анионом гидроксила OH^- [9]



Что касается реакции (2), то термодинамическая неустойчивость аниона OG^- приводит его к реакции (5) диспропорционирования с

образованием устойчивых анионов в щелочной среде



скорость которой быстро возрастает при переходе от Br к I, а далее либо ион GO_3^- остается, либо по реакции (1) восстанавливается до галогенид-аниона I^- .

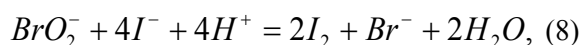
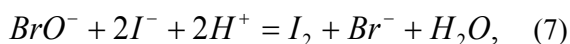
Помимо окислительного распада для бромноватистой (HBrO) и иодноватистой (HOI) кислот характерны реакции по следующей схеме (6):



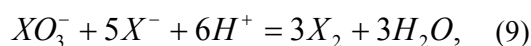
ведущие к образованию бромноватой (HBrO_3) или иодноватой (HIO_3) кислот.

Таким образом, реакции с участием различных анионов брома и йода, протекающие в почвах с нейтральной и слабокислой средой, приводят только к анионам Br^- и I^- , а в щелочной среде – к большему числу их наиболее устойчивых анионов. И чем прочнее они связаны, тем меньше вероятность их потерь.

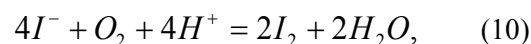
Поскольку нас интересуют потери брома по аналогии с йодом, то следует отметить, что в кислых почвах (например, дерново-подзолистые почвы) возможны реакции (7, 8) между ионами брома и йода с образованием свободного йода, в дальнейшем улетучивающегося [16]:



Наиболее осуществимой может быть реакция по уравнению (7), так как для протекания реакции по уравнению (8) требуется более высокая кислотность среды, почти не встречающаяся в почвах этого типа. Так что бром в какой-то мере способствует потерям йода. Для бромид- и йодид-анионов характерна в кислой среде еще одна реакция (9), но уже с потерей и брома и йода: бромиды количественно окисляются до брома, а йодиды – до йода, (где $\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}$) но для осуществления этих реакций требуется сильноокислая среда [4]:



Существует и еще одно различие между бромом и йодом. Под действием солнечного света и кислой среды происходит окисление йода кислородом воздуха и возможны его потери с поверхности почвы (10):



Для брома такая реакция не характерна, и она позволяет нам предположить, что из-за этой реакции возможно увеличение вероятности потерь йода.

Теперь кратко обсудим прочность связи органического вещества с интересующими нас галогенами, другими словами проблему химического взаимодействия брома и йода с органическим веществом почвы, возможность реализации которых в почве достаточно много. Взаимодействие органических соединений с Br и I аналогично, но имеется одно различие. Большую склонность органических соединений к бромированию, нежели к йодированию, можно объяснить возможной реакцией для Cl, Br и I: $\text{I}_3^- = \text{I}_2 + \text{I}^-$ [10]. Устойчивость иона I_3^- зависит от природы галогена и характеризуется константой равновесия (10):

$$K = \frac{[\text{I}_3^-]}{[\text{I}_2][\text{I}^-]}, \quad (10)$$

равной соответственно для Cl^- , Br^- , I^- 0,2; 16,0 и 700, т. е. от Cl к I устойчивость иона I_3^- быстро возрастает, что способствует взаимодействию органических соединений только с Cl^- и Br^- . Из этого следует, что йод, взаимодействующий с органическим веществом, удерживается достаточно прочно, следовательно, в этом случае его потери должны быть меньше, чем брома.

Несмотря на значительное количество возможных реакций брома и йода с органическими соединениями, присутствующими в почве, что свидетельствует об активном их связывании, необходимо отметить, что связь эта временная и непрочная. При наличии благоприятных условий образовавшиеся по этим реакциям органические галоидпроизводные могут вступать в реакции с обменом галогена на

другие анионы или группы анионов, что может приводить при благоприятных условиях к потерям брома или йода, либо к их совместной потере.

Гидроксильная группа карбоновых кислот легко замещается анионами брома и йода с образованием галоидангидридов кислот типа $C_nH_{2n+1}COG$, а ненасыщенные карбоновые кислоты также легко взаимодействуют с галогенами и галогеноводородами, присоединение которых происходит по двойной связи [16]. Более того, как присоединение галоида по кратной связи, так и замещение им алкильного водорода в зависимости от природы галоида протекает с различным энергетическим эффектом: хлорирование и бромирование протекают с выделением, а йодирование – с поглощением тепла [10,17-19].

Фенол и его производные бромруются даже легче, чем ароматические углеводороды, так как водород гидроксильной группы, являясь заместителем первого рода, направляет вступающие атомы галогенов в орто- и пароположения, по аналогичной схеме происходит галоидирование ароматических аминов, в которых аминогруппа, также как гидроксильная в фенолах облегчает этот процесс [17]. Вообще при взаимодействии ароматических соединений с галогенами, последние связываются наиболее прочно именно при внедрении в бензольное кольцо, что давно установлено. Другими словами, если бром и йод внедрены в бензольное кольцо, то в этом случае их потери будут значительно меньше.

Чтобы говорить о возможных потерях брома, следует обсудить какие почвенные факторы могут влиять на механизмы взаимодействия брома и йода с компонентами почвы и насколько в этом случае в образующихся соединениях бром и йод будут прочно связаны.

По нашему мнению, к ним относятся процессы сорбции, обмена и комплексообразования.

Наиболее простой механизм связывания анионов брома и йода – физическая сорбция, в процессе которой осаждающимися объемными аморфными осадками оксидов и гидроксидов алюминия и железа происходит сорбция и окклюзия различных ионов брома и йода. Сорбция возможна за счет присутствия аморфных осадков оксидов и гидроксидов алюминия и железа, а также Na – монтмориллонита, однако

физическая сорбция сопровождается десорбцией, следовательно, в этом случае возможны потери как йода, так и брома. Если же имеет место окклюзия, при которой возможно внедрение брома и йода в пустоты, образующихся в окристаллизованных минералах под действием влаги и температуры, то в этом случае интересующие нас галогены должны удерживаться прочнее, что может в какой-то степени снизить их потери. К образованию комплексных ионов с избытком ионов брома и йода проявляют склонность алюминий и железо, что более выражено в интразональных почвах, обогащенных галогенами.

Вследствие летучести брома, о которых свидетельствуют ряд авторов [1,3,4, 20] возможны его потери и с поверхности почвы, при этом больший процент потерь должен быть в почвах легкого гранулометрического состава, в которых, может преобладать бром, связанный по механизмам сорбции и окклюзии, нежели за счет химических реакций. Помимо реакции почвенной среды и содержания гумуса на прочность связывания брома в почвенном профиле по аналогии с йодом влияют гранулометрический состав почв. Более значимое количество илистой фракции способно удерживать и большее количество галогена.

По нашему мнению, более нежелательным являются потери йода не только по причине его достаточно низких концентраций в почвах юга Западной Сибири [21], исключением являются интразональные почвы, но и по той роли, которую он играет в жизни живых организмов. Бром также необходим для живых организмов [22-25], хотя долгое время его эссенциальность не была точно подтверждена и только недавно ученые Вандербильского университета (США) установили, что без брома молекулы коллагена IV типа, играющие важную роль в сохранении эпителиальных и эндотелиальных клеточных оболочек, не могут связываться друг с другом должным образом для образования структурного белка соединительной ткани, что может привести к нарушению её развития [26].

Таким образом, высокая подвижность брома в различных геохимических условиях и его способность мигрировать в виде растворимых соединений могут объяснять зафиксированные в данном исследовании значительные потери элемента при длительном хранении образцов. В процессе хранения возможны процессы

испарения растворимых соединений брома, его десорбции с поверхности почвенных частиц и последующего вымывания, особенно в условиях изменения влажности образцов. Для оценки потерь брома в процессе хранения важно учитывать его исходное содержание в свежих образцах. Проведенный анализ показал, что концентрация брома в свежих образцах значительно выше, чем после длительного хранения, при этом потери достигают 86,36–100%. Это подтверждает, что немедленный анализ сразу после отбора проб позволяет получить наиболее точные данные о содержании брома, исключая влияние летучести и выщелачивания. Оптимальный период составляет не более 3–5 дней после высушивания и растирки, так как в этот интервал потери элемента минимальны. При необходимости более длительного хранения следует использовать герметичную упаковку, исключающую контакт с воздухом и влагой, а также пониженную температуру, что замедлит испарение и десорбцию брома.

Заключение

Таким образом, проведенные нами исследования показали, что длительное хранение почвенных образцов (в нашем случае 3 года) приводит к крайне значительным потерям валового брома, что может исказить результаты почвенно-экологического анализа. Это имеет

важные экологические последствия, поскольку влияет на точность оценки содержания микроэлементов, необходимых для агроэкологических, биогеохимических и мониторинговых исследований. Потери йода также значительны, особенно в условиях почв с низким содержанием гумуса, что дополнительно усложняет агрохимическую интерпретацию данных. Для обеспечения достоверности экологических и агрохимических заключений анализ почвенных образцов на содержание брома и йода необходимо проводить в кратчайшие сроки после их высушивания и растирки. Значимость полученных данных возрастает на фоне вызовов, связанных с обеспечением продовольственной безопасности, охраной агроэкосистем и устойчивым землепользованием. Результаты данного исследования могут служить основой для разработки практических рекомендаций по агроэкологическому мониторингу, экологически ориентированному проектированию сельскохозяйственных систем и минимизации потерь летучих элементов в почвенной среде. С учётом того, что опубликованные исследования по потерям йода были выполнены достаточно давно, а данные о потерях брома практически отсутствуют, особенно в сопоставлении с йодом, актуальным и перспективным направлением представляется систематическое изучение динамики потерь обоих галогенов в зависимости от сроков и условий хранения.

Литература

1. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. – М.: Мир, 1989. – 439 с.
2. Michael Olshansky, Tate Pumphrey, Nilank Shah. Bromine // *Encyclopedia of Toxicology*. – 4th ed. – Vol. 2. – 2024. – P. 287–294. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00248-7>
3. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов: в 6 кн. – М.: Недра, 1996. – Кн. 3. – 351 с.
4. Bratec T., Kirchhübel N., Baranovskaya N. et al. Towards integrating toxicity characterization into environmental studies: case study of bromine in soils // *Environ Sci Pollut Res*. – 2019. – Vol. 26. – P. 19814–19827. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05244-5>
5. D. Brown. Bromine // *Encyclopedia of Toxicology*. – 3rd ed. – 2014. – P. 557–558. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00256-6>
6. Flury M., Papritz A. Bromide in the natural environment: Occurrence and toxicity // *Journal of Environmental Quality*. – 1993. – Vol. 22, No. 4. – P. 747–758. <https://doi.org/10.2134/jeq1993.00472425002200040017x>
7. Гринвуд Н., Эрншо А. Химия элементов: в 2 т. – М.: Бином. Лаборатория знаний, 2008. – Т. 2. – 265 с.
8. Перельман А. И. Геохимия. – М.: Высшая школа, 1989. – 528 с.
9. Реми Г. Курс неорганической химии. – М.: Иностран. лит., 1963. – Т. 1. – 920 с.
10. Некрасов Б. В. Основы общей химии. – М.: Химия, 1973. – Т. 1. – С. 270–296.
11. Виноградов Б. П. Гипергенные ореолы йода на рудных месторождениях Атасуйского типа (Центральный Казахстан): Автореф. дис. ... канд. геол.-м. наук. – Л., 1982. – 27 с.
12. Кашин В. К. Биогеохимия, физиология, агрохимия йода. – Л.: Наука. Ленингр. отд-ние, 1987. – 260 с.
13. Конарбаева Г. А. Валовое содержание и распределение йода в профиле некоторых почв Западной Сибири // *Агрохимия*. – 2003. – № 8. – С. 66–73.

14. Bosland L., Leroy O. Modeling of the decomposition of iodine oxides aerosols (IOx) in the containment – Consequences on the understanding of volatile iodine behaviour in the containment // *Progress in Nuclear Energy*. – 2025. – Vol. 180. – №105576. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2024.105576>
15. Уильямс У. Дж. Определение анионов. – М.: Химия, 1982. – 622 с.
16. Каменев В.Ф. Определение йода и брома в почве, воде и биологическом материале растительного и животного происхождения // *Химия в сельском хозяйстве*. – 1965. – №1 – С. 26–38.
17. Карпер П. Курс органической химии. – Л.: Госхимиздат, 1960. – 1216 с.
18. Anh Thu Nguyen, Houng Kang, Truong Giang Luu et al. Recent progress in visible light-driven halogenation: Chlorination, bromination, and iodination // *Bulletin of the Korean Chemical Society*. – 2024. – Vol. 45, No. 9. – P. 738–758. <https://doi.org/10.1002/bkcs.12896>
19. Yu-Ping Zhao, Jia-Lu Liao, Jiuzhong Huang et al. Iodine(iii)-mediated oxidative chlorination, bromination and iodination of chromone derivatives using alkyl halides as the solvent and halogen source // *Organic Chemistry Frontiers*. – 2024. – Issue 9. https://doi.org/10.1039/rsc_crossmark_policy
20. Ioannis Liagkouridis, Ian T. Cousins, Anna Palm Cousins. Emissions and fate of brominated flame retardants in the indoor environment: A critical review of modelling approaches // *Science of The Total Environment*. – 2014. – Vol. 491–492. – P. 87–99.
21. Конарбаева Г. А. Галогены в природных объектах юга Западной Сибири: Автореф. дис. ... д-ра биол. наук. – Новосибирск, 2008. – 33 с.
22. Müller E., von Gunten U., Tolu J. et al. Reactions of hypobromous acid with dimethyl selenide, dimethyl diselenide and other organic selenium compounds: kinetics and product formation // *Environmental Science: Water Research and Technology*. – 2024. – Vol. 10, No. 3. – P. 620–630. <https://doi.org/10.1039/d3ew00787a>
23. Zhang D., Yang X., Wang T. et al. Advances in organic fluorescent probes for bromide ions, hypobromous acid and related eosinophil peroxidase: A review // *Analytica Chimica Acta*. – 2023. – Vol. 1244. – Article 340626. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340626>
24. Remick K. A., Helmann J. D. The elements of life: A biocentric tour of the periodic table // *Advances in Microbial Physiology*. – 2023. – Vol. 82. – P. 1–127. <https://doi.org/10.1016/bs.ampbs.2022.11.001>
25. Valdecir F. Ximenes, Nelson H. Morgon, Aguinaldo R. de Souza. Hypobromous acid, a powerful endogenous electrophile: Experimental and theoretical studies // *Journal of Inorganic Biochemistry*. – 2015. – Vol. 146. – P. 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.02.014>
26. Bromine is an essential trace element for assembly of collagen IV scaffolds in tissue development and architecture // *Cell*. – 2014. – Vol. 157, No. 6. – P. 1380–1392.

References

1. Anh Thu Nguyen, Houng Kang, Truong Giang Luu, Sung-Eun Suh, Hee-Kwon Kim. (2024) Recent progress in visible light-driven halogenation: Chlorination, bromination, and iodination. *Bull. Korean Chem. Soc.*, vol. 45, no. 9, pp. 738–758. <https://doi.org/10.1002/bkcs.12896>
2. Bosland L., Leroy O. (2025) Modeling of the decomposition of iodine oxides aerosols (IOx) in the containment – Consequences on the understanding of volatile iodine behaviour in the containment. *Prog. Nucl. Energy*, vol. 180, no. 105576. <https://doi.org/10.1016/j.pnucene.2024.105576>
3. Bratec T., Kirchhübel N., Baranovskaya N., et al. (2019) Towards integrating toxicity characterization into environmental studies: case study of bromine in soils. *Environ. Sci. Pollut. Res.*, vol. 26, pp. 19814–19827. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05244-5>
4. Brown D. (2014) Bromine. *Encycl. Toxicol.*, 3rd ed., pp. 557–558. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-386454-3.00256-6>
5. Flury M., Papritz A. (1993) Bromide in the natural environment: Occurrence and toxicity. *J. Environ. Qual.*, vol. 22, no. 4, pp. 747–758. <https://doi.org/10.2134/jeq1993.00472425002200040017x>
6. Greenwood N., Earnshaw A. (2008) *Химия элементов: в 2 томах* [Chemistry of the Elements: In Two Volumes]. Moscow: Binom. Laboratoriya znaniy, vol. 2, 265 p.
7. Ioannis Liagkouridis, Ian T. Cousins, Anna Palm Cousins. Emissions and fate of brominated flame retardants in the indoor environment: A critical review of modelling approaches // *Science of The Total Environment*. – 2014. – Vol. 491–492. – P.87–99.
8. Ivanov V.V. (1996) *Экологическая геохимия элементов: в 6 кн.* [Ecological Geochemistry of Elements: In 6 Books]. Moscow: Nedra, book 3, 351 p.
9. Kabata-Pendias A., Pendias H. (1989) *Микроэлементы в почвах и растениях* [Trace Elements in Soils and Plants]. Moscow: Mir, 439 p.
10. Karrer P. (1960) *Курс органической химии* [Course of Organic Chemistry]. Leningrad: Goskhimizdat, 1216 p.
11. Kamenyev V.F. (1965) *Определение йода и брома в почве, воде и биологическом материале растительного и животного происхождения* [Determination of iodine and bromine in soil, water, and biological material of plant and animal origin]. *Химия в сельском хозяйстве*, no. 1, pp. 26–38.
12. Kashin V.K. (1987) *Биогеохимия, фитопизиология, агрохимия йода* [Biogeochemistry, Phytophysiology, Agrotechnology of Iodine]. Leningrad: Nauka. Leningrad. otd-nie, 260 p.
13. Konarbaeva G.A. (2003) *Валовое содержание и распределение йода в профиле некоторых почв Западной Сибири* [Total content and distribution of iodine in the profile of some soils of Western Siberia]. *Агрохимия*, no. 8, pp. 66–73.

14. Konarbaeva G.A. (2008) Galogeny v prirodnykh ob'ektakh yuga Zapadnoy Sibiri [Halogens in natural objects of southern Western Siberia]. *Doct. Biol. Sci. diss. abstr.* Novosibirsk, 33 p.
15. Liagkouridis I., Cousins I.T., Cousins A.P. (2014) Emissions and fate of brominated flame retardants in the indoor environment: A critical review of modelling approaches. *Sci. Total Environ.*, vol. 491–492, pp. 87–99.
16. Müller E., von Gunten U., Tolu J., Bouchet S., Winkel L.H.E. (2024) Reactions of hypobromous acid with dimethyl selenide, dimethyl diselenide and other organic selenium compounds: kinetics and product formation. *Environ. Sci. Water Res. Technol.*, vol. 10, no. 3, pp. 620–630. <https://doi.org/10.1039/d3ew00787a>
17. Nekrasov B.V. (1973) *Osnovy obshchey khimii* [Fundamentals of General Chemistry]. Moscow: Khimiya, vol. 1, pp.270–296.
18. Olshansky M., Pumphrey T., Shah N. (2024) Bromine. *Encycl. Toxicol.*, 4th ed., vol. 2, pp. 287–294. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-824315-2.00248-7>
19. Perelman A.I. (1989) *Geokhimiya* [Geochemistry]. Moscow: Vysshaya shkola, 528 p.
20. Remick K.A., Helmann J.D. (2023) The elements of life: A biocentric tour of the periodic table. *Adv. Microb. Physiol.*, vol. 82, pp. 1–127. <https://doi.org/10.1016/bs.ampbs.2022.11.001>
21. Remy G. (1963) *Kurs neorganicheskoy khimii* [Course of Inorganic Chemistry]. Moscow: Inostr. lit., vol. 1, 920 p.
22. Valdecir F.X., Nelson H.M., Aguinaldo R.S. (2015) Hypobromous acid, a powerful endogenous electrophile: Experimental and theoretical studies. *J. Inorg. Biochem.*, vol. 146, pp. 61–68. <https://doi.org/10.1016/j.jinorgbio.2015.02.014>
23. Vinogradov B.P. (1982) Gipergennyye oreoly yoda na rudnykh mestorozhdeniyakh Atasuyskogo tipa (Tsentral'nyy Kazakhstan) [Hypergenic halos of iodine in ore deposits of the Atasuy type (Central Kazakhstan)]. *Cand. Geol.-Min. Sci. diss. abstr.* Leningrad, 27 p.
24. Williams W.J. (1982) *Opreделение anionov* [Determination of Anions]. Moscow: Khimiya, 622 p.
25. Yu-Ping Zhao, Jia-Lu Liao, Jiuzhong Huang, Shi-Kai Xiang, Chen-Fu Liu. (2024) Iodine(iii)-mediated oxidative chlorination, bromination and iodination of chromone derivatives using alkyl halides as the solvent and halogen source. *Org. Chem. Front.*, issue 9. https://doi.org/10.1039/rsc_crossmark_policy
26. Zhang D., Yang X., Wang T., Ji X., Wu X. (2023) Advances in organic fluorescent probes for bromide ions, hypobromous acid and related eosinophil peroxidase: A review. *Anal. Chim. Acta*, vol. 1244, article 340626. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2022.340626>

Сведения об авторах:

Конарбаева Галина Акмүлдиновна – доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник Института почвоведения и агрохимии СО РАН (Новосибирск, Россия, e-mail: konarbaeva@issa-siberia.ru);

Сергазинова Зарина Мухтаровна – PhD, ассоц. профессор (доцент) НАО «Торайгыров университет» (Павлодар, Казахстан, e-mail: wwwszm@mail.ru);

Демин Вячеслав Владимирович – ведущий инженер Института почвоведения и агрохимии СО РАН (Новосибирск, Россия, e-mail: elf-86.5@mail.ru).

Information about authors:

Konarbayeva Galina Akmul'dinovna – PhD, Senior Researcher, Institute of Soil Science and Agrochemistry, Siberian Branch of Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia, e-mail: konarbaeva@issa-siberia.ru).

Sergazinova Zarina Mukhtarovna – PhD, Associate Professor (Associate Professor) NAO 'Toraigrov University' (Pavlodar, Kazakhstan, e-mail: wwwszm@mail.ru).

Vyacheslav Vladimirovich Dyomin – Leading Engineer, Institute of Soil Science and Agrochemistry, Siberian Branch, Russian Academy of Sciences (Novosibirsk, Russia, e-mail: elf-86.5@mail.ru)

Авторлар туралы мәлімет:

Қонарбаева Галина Акмүлдиновна – биология ғылымдарының докторы, РҒА Топырақтану және агрохимия институтының жетекші ғылыми қызметкері (Новосибирск, Ресей, электрондық пошта: konarbaeva@issa-siberia.ru)

Сергазинова Зарина Мухтаровна – PhD, доцент (доцент) «Торайгыров университеті» КЕАҚ (Павлодар, Қазақстан, электрондық пошта: wwwszm@mail.ru)

Вячеслав Владимирович Демин – РҒА Топырақтану және агрохимия институтының жетекші инженері (Новосибирск, Ресей, электрондық пошта: elf-86.5@mail.ru)

Поступило 30 апреля 2024 года

Принято 20 августа 2025 года