

Copyright © 2015 by Academic Publishing House *Researcher*



Published in the Russian Federation  
Biogeosystem Technique  
Has been issued since 2014.  
ISSN: 2409-3386  
E-ISSN: 2413-7316  
Vol. 6, Is. 4, pp. 345-362, 2015

DOI: 10.13187/bgt.2015.6.345  
[www.ejournal19.com](http://www.ejournal19.com)



UDC 631,416,848

### Thermodynamic Status of Strontium in Chernozem at Application of Phosphogypsum

<sup>1</sup>Anatoly P. Endovitsky  
<sup>2</sup>Tatyana M. Minkina  
<sup>3</sup>Valery P. Kalinitchenko

<sup>1,3</sup>Institute of Soil Fertility of South Russia, Russian Federation  
346493 Persianovka, Rostov Region

<sup>2</sup>Southern Federal University, Russian Federation  
344006 Rostov-on-Don, Russian Federation  
Bolshaya Sadovaya Str., 105

<sup>1</sup>Expert

<sup>2</sup>Dr of Sc (Biol), Professor, Head of Department of Soil Science and Land Evaluation  
E-mail: [tminkina@mail.ru](mailto:tminkina@mail.ru)

<sup>3</sup>Dr of Sc (Biol), Professor, Director  
E-mail: [kalinitch@mail.ru](mailto:kalinitch@mail.ru)

#### Abstract

The thermodynamic state of major ions and Sr in carbonate chernozem of the Krasnodar Territory in making it phosphogypsum at doses of 10, 20, 40 t/ha is researched in the model experiment. On a basis of classical theory of electrolytes of solution in a model system, the mathematical model is proposed for calculating the thermodynamic state of Sr in the soil solution and the aqueous extract using the molar concentration values of the formal charge of the ions and ion pairs, as well as their activity coefficients. Given the association of ions and ionic strength the Sr activity in water extract compared to the ideal solution depending on the dose of phosphogypsum 10, 20, 40 t/ha reduces by 40; 44; 52 %. Estimated activity of Ca<sup>2+</sup> is decreased, respectively, by 41; 44; 53 %. It is a thermodynamic explanation of the increase of molar concentration of Ca/Sr ratio in soil at phosphogypsum apply.

The thermodynamic state of Sr in chernozem shows that at a dose of phosphogypsum 34 t/ha the molar concentration of Ca/Sr ratio does not reach a dangerous value in terms of the occurrence of the Kashin-Beck disease.

**Keywords:** chernozem, phosphogypsum, reclamation, ion thermodynamic state, Sr, association, activity, form of ion.

#### Введение

Состояние почв в условиях техногенного воздействия является современной экологической проблемой [1–5]. Sr является одним из особо опасных загрязняющих почву химических элементов. Внедрение Sr вместо Ca в структуру костной ткани живого организма вызывает урскую болезнь – хрупкость и травмы скелета, травмы внутренних органов.

Полагают, что урвовская болезнь наступает при пониженном соотношении весовых концентраций Ca/Sr [6]. В работе [7] указано, что в Амурской области, где распространена урвовская болезнь, содержание валового Ca в почвах не превышает 1 %. В работе [6] показано, что в районах Курской области, где в черноземах соотношение Ca/Sr=200, аномалии развития и признаки избыточной хрупкости костной ткани опорно-двигательной системы человека достоверно отсутствуют. В почвах Черноземья отношение Ca/Sr составляет в среднем 111. Анализ данных В.В. Ковальского [8] и других исследователей позволяет принять в качестве удовлетворительного с точки зрения охраны здоровья населения весовое соотношение Ca/ Sr в почве более 60.

В пресных водах концентрация Sr обычно намного ниже 1 мг/дм<sup>3</sup>, но встречаются районы с повышенной концентрацией этого иона в водах. Предельно-допустимая концентрация (ПДК) Sr в питьевой воде составляет 7 мг/дм<sup>3</sup> [6]. Кларк Sr в земной коре равен 340 мг/кг [9], варьирование в пределах 170–400 [10]. Среднее содержание Sr в почвах составляет 18–3500 мг/кг, причем наиболее высокие показатели характерны для черноземов и серых лесных почв России. Почвы, развитые на ледниковых отложениях в условиях гумидного климата Дании, очень бедны Sr, тогда как почвы такого же типа в США относительно богаты этим элементом. Среднее содержание Sr в верхнем слое почв США составляет 110–445 мг/кг. Наивысшие значения отмечены в почвах пустыни и почвах, развившихся на магматических породах [11]. Норматив ПДК Sr в почве не установлен. Содержание Sr 600 мг/кг принято считать верхней границей нормального содержания валового Sr в почвах [2].

Фосфогипс – один из основных промышленных источников загрязнения окружающей среды [12, 13]. Он содержит в своем составе более 60 химических элементов [7]. Свойства фосфогипса существенно варьируют в зависимости от источника происхождения сырья, использованного для приготовления удобрений.

Иллювиальный горизонт в солонцовых почвах, слитой горизонт в черноземах, уплотненная плужная подошва в пахотных почвах неблагоприятно влияют на плодородие. Многие ареалы черноземов обыкновенных в Краснодарском крае подвержены слитизации в связи с наличием обменного натрия, повышенным содержанием обменного магния в ППК, минералогическим составом, условиями формирования почвы [14–17]. Твердость верхнего обрабатываемого слоя 0–20 см относительно большая, 300–350 psi, но плотность нижележащего слоя столь велика, что пенетrometer вглубь просто не идет – 500 и более psi. Это означает антропогенную элювиально-иллювиальную дифференциацию почвенного профиля. Если по Определителю [16] – это солонец. Имеет место клиновидная форма структурных составляющих почвы в слое 30–60 см – по Определителю [16] это признак слитости. Для мелиорации черноземов и почв каштаново-солонцового комплекса применяют фосфогипс в дозах 10–30 т/га [2, 6, 14, 18–29]. Полагают возможным применять дозы до 40 т/га на основе экологического контроля [1, 3, 18, 29]. Доза фосфогипса 40 т/га апробирована нами с точки зрения его утилизации [22, 30]. Черноземы положительно отзываются на внесение в них фосфогипса [3, 22, 30, 31–38]. Фосфогипс вносят под трехъярусную вспашку на глубину до 40–45 см или глубокое безотвальное рыхление до 40–45 см [18, 19, 40]. Нами показано, что утилизацию фосфогипса следует проводить в черноземе в процессе роторной обработки слоя 20–40 см (30–60 см) [3, 22, 30–37, 39, 41–53]. Такое размещение мелиоранта обеспечивает его непосредственное воздействие на подлежащий мелиорации иллювиальный горизонт почвы [54]. Мы проводили производственные эксперименты, разрушали плотный слой почвы 30–60 см, вносили в него фосфогипс. Твердость почвы в слое 30–60 см уменьшалась до 300 psi, причем по сравнению со стандартом обработки твердость почвы уменьшалась также и в верхнем слое [22].

Фосфогипс оказывает разрыхляющее действие на органо-минеральную слитую часть почвы в силу эффекта сульфатной коррозии, что позволяет преодолеть слитизацию почвы. Фосфогипс имеет слабокислую реакцию pH=4,2–5,0, содержит P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> 1,5 %, что увеличивает доступность фосфора как исходного в почве, так и внесенного с фосфогипсом [1]. Улучшаются агрофизические свойства почвы, повышается урожайность возделываемых на мелиорированной почве сельскохозяйственных культур [1, 22, 24].

Полагают, что существует потенциальная возможность накопления вредных веществ в почве при мелиорации фосфогипсом [26]. Внесение их в почву в составе фосфогипса следует

контролировать с экологической точки зрения [1]. Однако существенных изменений уровня загрязнения растительных продуктов в случае внесения фосфогипса в рекомендуемых дозах как в краткосрочной, так и в долгосрочной практике, не зарегистрировано. Основным сырьем, при переработке которого получают отход фосфогипса, является практически не радиоактивный апатит Ковдорского месторождения. После внесения такого фосфогипса радиоактивность почвы остается на уровне естественного радиоактивного фона. Вместе с тем, если использовано другое сырье, например, апатит из Марокко, радиоактивность фосфогипса за счет содержащегося в нем Sr существенно возрастает. Проблема оптимизации доз фосфогипса для чернозема в отношении свинца и кадмия с точки зрения минимизации загрязнения была решена на базе термодинамических представлений о состоянии электролитов в почвенных растворах [42–44]. В отношении Sr таких исследований не проводилось.

Цель работы: предложить модель термодинамического состояния Sr в черноземе обыкновенном после внесения различных доз фосфогипса.

### Материалы и методы

Термодинамическое состояние главных ионов почвенной системы с учетом Sr до и после внесения в нее нейтрализованного до pH 5,0–5,3 фосфогипса изучено в модельном эксперименте. Почва – чернозем обыкновенный карбонатный южно-европейской фации слабопромерзающий северной зоны Краснодарского края. Образцы чернозема отбирали в районе станицы Каневской из слоя 20–40 см. Исследуемая почва имеет следующие свойства:  $C_{орг.}$  – 2,3 %; pH – 7,5; ЕКО – 36,9 ммоль(+)/100 г; обменные катионы (ммоль(+)/100 г):  $Ca^{2+}$  – 28,5;  $Mg^{2+}$  – 7,8;  $Na^{+}$  – 0,8;  $K_{обм.}$  – 26,6 мг/100 г;  $CaCO_3$  – 0,3 %;  $P_2O_{5подв.}$  – 1,5 мг/100 г; содержание физической глины – 57,4 %, ила – 36,0 %.

Для закладки эксперимента использован фосфогипс – отход производства фосфорной кислоты из апатитового сырья Ковдорского месторождения на Белореченском химкомбинате [7]. Валовое содержание Sr в фосфогипсе 2,7–6,5 г/кг [40], максимум до 13,5 г/кг (образец использован для выполнения эксперимента), количество воднорастворимого Sr – 1,02 г/кг. Дозы вносимого в почву фосфогипса 3,8; 7,6; 15,2 г/кг почвы (эквивалентно дозам 10, 20 и 40 т/га мелиоранта) (табл. 2). Для проведения модельного эксперимента почву измельчали до размера структурных отдельностей не более 2 мм, и перемешивали с фосфогипсом в заданной норме. Влажность почвы поддерживали 28–30 %, через 6 месяцев отбирали образцы почвы. Период достаточен для полного взаимодействия фосфогипса с почвой [48]. Раствор из образцов почвы извлекали путем проведения водной вытяжки при соотношении почва-вода 1:5 [17, 57–59]. Масса образца почвы 1 кг. Повторность эксперимента трехкратная.

Термодинамические свойства почвенных растворов зависят от ассоциации в них главных ионов. Имитацию почвенного раствора проводили методом водной вытяжки, которая в определенной степени подобна почвенному раствору. Результаты водной вытяжки можно использовать для оценки почвенного раствора [60]. Расчет термодинамического состояния Sr в почвенном растворе выполнен путем составления математической модели с использованием молярных концентраций, формальных значений заряда ионов и ионных пар, а также коэффициентов их активности [4–6, 41, 45, 46, 60–68, 52, 53].

Использованы значения констант нестойкости химических соединений по литературным данным [61, 65–68]. Ассоциаты с высокой нестойкостью в расчет не принимали. В почвенном растворе органическое вещество образует протонные комплексы с катионами солей. Процесс образования таких комплексов имеет значение при большом содержании органического вещества в почве на фоне дополнительных условий формирования комплексов с катионами солей [13, 47]. Органическая составляющая почвенного раствора не учитывалась в расчетах, поскольку не были определены концентрации гуминовых и фульвокислот [47, 69]. Включение этих кислот в систему уравнений материального баланса ионов понижает концентрации свободных форм ионов, соответственно, их активность [47]. Следовательно, принятое упрощение модели повышает степень запаса полученных расчетных данных в части учета возможностей пассивирования Sr.

Использованные в расчете уравнения, коэффициенты, параметры соответствуют классической теории состояния электролитов с учетом исследования и моделирования

почвенных растворов [41–48, 50, 66]. Параметры расчета рассмотрены нами ниже при обсуждении уравнений (1–31) и детально обоснованы в предыдущих работах [37, 38, 41–48, 50, 53, 68].

Суммарные концентрации ионов  $\text{CO}_3^{2-}$  и  $\text{HCO}_3^-$  находили расчетным способом, исходя из общей щелочности раствора  $\text{Alk}_\Sigma$ , pH и константы второй ступени диссоциации угольной кислоты  $K^0(\text{HCO}_3^-)$ :

$$(\text{CO}_3^{2-})_A = 0,94\text{Alk}_\Sigma 10^{-3} / (2 + a\text{H}^+ + y''(K^0(\text{HCO}_3^-) y')^{-1}), \quad (1)$$

$$(\text{HCO}_3^-)_A = 0,94\text{Alk}_\Sigma 10^{-3} - 2(\text{CO}_3^{2-})_A, \quad (2)$$

где 0,94 – коэффициент, учитывающий вклад карбонатной щелочности в общую щелочность для водных вытяжек (для почвенного раствора значение коэффициента 0,9) [45],  $y'$  – коэффициент активности однозарядной частицы (свободного иона или его ассоциата),  $y''$  – то же для двухзарядной частицы.

В водной вытяжке определяли трилонометрически водно-растворимую форму Ca в исходной и мелиорированной фосфогипсом почве. Водно-растворимую форму Sr получали методом атомно-абсорбционной спектроскопии для исходной почвы и фосфогипса. В мелиорированной почве водно-растворимую форму Sr определяли расчетным методом согласно исходному содержанию в почве и количеству Sr соответственно дозе внесения фосфогипса [70, 71] с учетом рекомендаций о пределе точности определения микроколичеств вещества в почве [58].

Статистическая оценка данных выполнена стандартным методом для малых выборок по показателю  $\text{HCP}_{05}$  [72].

Расчет равновесных концентраций и мольных долей свободных ионов и их ассоциатов выполняли путем решения системы уравнений материального баланса [37, 38, 41–48, 50, 51, 69]:

$$\begin{aligned} (\text{Ca}^{2+}) &= [\text{Ca}^{2+}] [1 + [\text{CO}_3^{2-}] [\text{K}(\text{CaCO}_3^0)]^{-1} + [\text{HCO}_3^-] [\text{K}(\text{CaHCO}_3^+)]^{-1} + [\text{SO}_4^{2-}] [\text{K}(\text{CaSO}_4^0)]^{-1}], \\ (\text{Mg}^{2+}) &= [\text{Mg}^{2+}] [1 + [\text{CO}_3^{2-}] [\text{K}(\text{MgCO}_3^0)]^{-1} + [\text{HCO}_3^-] [\text{K}(\text{MgHCO}_3^+)]^{-1} + [\text{SO}_4^{2-}] [\text{K}(\text{MgSO}_4^0)]^{-1}], \\ (\text{Sr}^{2+}) &= [\text{Sr}^{2+}] [1 + [\text{CO}_3^{2-}] [\text{K}(\text{SrCO}_3^0)]^{-1} + [\text{HCO}_3^-] [\text{K}(\text{SrHCO}_3^+)]^{-1} + [\text{SO}_4^{2-}] [\text{K}(\text{SrSO}_4^0)]^{-1}], \\ (\text{CO}_3^{2-}) &= [\text{CO}_3^{2-}] [1 + [\text{Ca}^{2+}] [\text{K}(\text{CaCO}_3^0)]^{-1} + [\text{Mg}^{2+}] [\text{K}(\text{MgCO}_3^0)]^{-1} + [\text{Sr}^{2+}] [\text{K}(\text{SrCO}_3^0)]^{-1} \\ &+ [\text{Na}^+] [\text{K}(\text{NaCO}_3^-)]^{-1}], \\ (\text{HCO}_3^-) &= [\text{HCO}_3^-] [1 + [\text{Ca}^{2+}] [\text{K}(\text{CaHCO}_3^+)]^{-1} + [\text{Mg}^{2+}] [\text{K}(\text{MgHCO}_3^+)]^{-1} + [\text{Sr}^{2+}] [\text{K}(\text{SrHCO}_3^+)]^{-1}], \\ (\text{SO}_4^{2-}) &= [\text{SO}_4^{2-}] [1 + [\text{Ca}^{2+}] [\text{K}(\text{CaSO}_4^0)]^{-1} + [\text{Mg}^{2+}] [\text{K}(\text{MgSO}_4^0)]^{-1} + [\text{Sr}^{2+}] [\text{K}(\text{SrSO}_4^0)]^{-1} \\ &+ [\text{Na}^+] [\text{K}(\text{NaSO}_4^-)]^{-1}], \end{aligned}$$

где  $(\text{Ca}^{2+})$ ,  $(\text{Mg}^{2+})$ ,  $(\text{Sr}^{2+})$ ,  $(\text{CO}_3^{2-})$ ,  $(\text{HCO}_3^-)$ ,  $(\text{SO}_4^{2-})$  – суммарные (общие) концентрации ионов, моль/л,  $[\text{Ca}^{2+}]$ ,  $[\text{Mg}^{2+}]$ ,  $[\text{Sr}^{2+}]$ ,  $[\text{Na}^+]$ ,  $[\text{SO}_4^{2-}]$ ,  $[\text{CO}_3^{2-}]$ ,  $[\text{HCO}_3^-]$  – равновесные концентрации свободных ионов, моль/л,  $\text{K}(\text{CaCO}_3^0)$ ,  $\text{K}(\text{CaHCO}_3^+)$ ,  $\text{K}(\text{CaSO}_4^0)$  и т.д. – концентрационные константы нестойкости ассоциатов.

Концентрационные константы нестойкости ассоциатов определяли делением термодинамической константы  $K^0$  на коэффициент активности  $y'$ ,  $y''$  для одно- и двухзарядных ионов и ионных пар соответственно.

Термодинамические значения констант равновесия приняты по Бьерруму [61]:

$$pK^0(\text{CaCO}_3) = 3,2; pK^0(\text{CaHCO}_3^+) = 1,26; pK^0(\text{CaSO}_4^0) = 2,31;$$

$$pK^0(\text{MgCO}_3) = 3,4; pK^0(\text{MgHCO}_3^+) = 1,16; pK^0(\text{MgSO}_4^0) = 2,36;$$

$$pK^0(\text{NaCO}_3^-) = 1,27; pK^0(\text{NaSO}_4^-) = 0,72.$$

Термодинамические константы нестойкости ассоциатов Sr определены по Спозито [60]:

$$pK^0(\text{SrCO}_3) = 2,94; pK^0(\text{SrHCO}_3^+) = 1,07; pK^0(\text{SrSO}_4^0) = 2,24.$$

Коэффициенты активности определяли по уравнению Дэвиса [61, 68]:

$$-\lg y = Az^2 \left( \frac{\sqrt{\mu^*}}{1 + \sqrt{\mu^*}} - 0,2\mu^* \right), \quad (3)$$

где коэффициент A зависит от температуры, при 25°C  $K = 0,5085$ ; z – заряд частицы (иона или ассоциата);  $\mu^*$  – эффективная ионная сила раствора, вычисленная по равновесным концентрациям форм существования ионов.

Термодинамические константы равновесия переводили в концентрационные с использованием коэффициентов активности ( $\gamma$ ) свободных ионов и ассоциатов [41, 50, 51, 73, 74]. После соответствующих преобразований получены окончательные уравнения материального баланса ионов в почвенном растворе чернозема обыкновенного, в которых концентрация ионов и термодинамические константы приведены в уравнениях (4–31) в численном виде соответственно дозам внесения фосфогипса 10, 20, 40 т/га.

В левой части уравнения (4–31) приведено общее содержание иона в водной вытяжке согласно системе уравнений материального баланса. Перед квадратными скобками в каждом из уравнений (4–31) приведены константы равновесия.

До внесения фосфогипса:

$$0,35 \cdot 10^{-3} = [\text{Ca}^{2+}](1+1132,381[\text{CO}_3^{2-}] + 15,369[\text{HCO}_3^-]^2 + 145,823[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (4)$$

$$0,10 \cdot 10^{-3} = [\text{Mg}^{2+}](1+1795,306[\text{CO}_3^{2-}] + 12,215[\text{HCO}_3^-] + 162,393[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (5)$$

$$0,724 \cdot 10^{-6} = [\text{Sr}^{2+}](1+620,255[\text{CO}_3^{2-}] + 9,854[\text{HCO}_3^-] + 125,027[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (6)$$

$$1,20 \cdot 10^{-5} = [\text{Na}^{2+}](1+15,741[\text{CO}_3^{2-}] + 4,449[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (7)$$

$$1,698 \cdot 10^{-6} = [\text{CO}_3^{2-}](1+1132,381[\text{Ca}^{2+}] + 1795,306[\text{Mg}^{2+}] + 620,255[\text{Sr}^{2+}] + 15,741[\text{Na}^{+}]), \quad (8)$$

$$4,102 \cdot 10^{-4} = [\text{HCO}_3^-](1+15,369[\text{Ca}^{2+}] + 12,215[\text{Mg}^{2+}] + 9,854[\text{Sr}^{2+}]), \quad (9)$$

$$0,086 \cdot 10^{-3} = [\text{SO}_4^{2-}](1+145,823[\text{Ca}^{2+}] + 162,393[\text{Mg}^{2+}] + 125,027[\text{Sr}^{2+}] + 4,449[\text{Na}^{+}]), \quad (10)$$

После внесения 10 т/га фосфогипса:

$$1,90 \cdot 10^{-3} = [\text{Ca}^{2+}](1+754,735[\text{CO}_3^{2-}] + 12,547[\text{HCO}_3^-]^2 + 97,191[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (11)$$

$$0,45 \cdot 10^{-3} = [\text{Mg}^{2+}](1+1196,573[\text{CO}_3^{2-}] + 9,973[\text{HCO}_3^-] + 108,236[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (12)$$

$$9,607 \cdot 10^{-6} = [\text{Sr}^{2+}](1+413,401[\text{CO}_3^{2-}] + 8,045[\text{HCO}_3^-] + 83,331[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (13)$$

$$1,30 \cdot 10^{-5} = [\text{Na}^{2+}](1+12,851[\text{CO}_3^{2-}] + 3,632[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (14)$$

$$1,217 \cdot 10^{-6} = [\text{CO}_3^{2-}](1+754,735[\text{Ca}^{2+}] + 1196,573[\text{Mg}^{2+}] + 413,401[\text{Sr}^{2+}] + 12,851[\text{Na}^{+}]), \quad (15)$$

$$3,736 \cdot 10^{-4} = [\text{HCO}_3^-](1+12,547[\text{Ca}^{2+}] + 9,973[\text{Mg}^{2+}] + 8,045[\text{Sr}^{2+}]), \quad (16)$$

$$2,005 \cdot 10^{-3} = [\text{SO}_4^{2-}](1+97,191[\text{Ca}^{2+}] + 108,236[\text{Mg}^{2+}] + 83,331[\text{Sr}^{2+}] + 3,632[\text{Na}^{+}]), \quad (17)$$

После внесения 20 т/га фосфогипса:

$$2,75 \cdot 10^{-3} = [\text{Ca}^{2+}](1+679,290[\text{CO}_3^{2-}] + 11,904[\text{HCO}_3^-]^2 + 87,476[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (18)$$

$$0,50 \cdot 10^{-3} = [\text{Mg}^{2+}](1+1076,965[\text{CO}_3^{2-}] + 9,461[\text{HCO}_3^-] + 97,416[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (19)$$

$$18,49 \cdot 10^{-6} = [\text{Sr}^{2+}](1+372,029[\text{CO}_3^{2-}] + 7,632[\text{HCO}_3^-] + 75,001[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (20)$$

$$1,30 \cdot 10^{-5} = [\text{Na}^{2+}](1+12,192[\text{CO}_3^{2-}] + 3,446[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (21)$$

$$0,856 \cdot 10^{-6} = [\text{CO}_3^{2-}](1+679,290[\text{Ca}^{2+}] + 1076,965[\text{Mg}^{2+}] + 372,079[\text{Sr}^{2+}] + 12,192[\text{Na}^{+}]), \quad (22)$$

$$3,254 \cdot 10^{-4} = [\text{HCO}_3^-](1+11,904[\text{Ca}^{2+}] + 9,461[\text{Mg}^{2+}] + 7,632[\text{Sr}^{2+}]), \quad (23)$$

$$2,88 \cdot 10^{-3} = [\text{SO}_4^{2-}](1+87,476[\text{Ca}^{2+}] + 97,416[\text{Mg}^{2+}] + 75,001[\text{Sr}^{2+}] + 3,446[\text{Na}^{+}]), \quad (24)$$

После внесения 40 т/га фосфогипса:

$$4,50 \cdot 10^{-3} = [\text{Ca}^{2+}](1+569,003[\text{CO}_3^{2-}] + 10,894[\text{HCO}_3^-]^2 + 73,274[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (25)$$

$$0,75 \cdot 10^{-3} = [\text{Mg}^{2+}](1+902,112[\text{CO}_3^{2-}] + 8,659[\text{HCO}_3^-] + 81,600[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (26)$$

$$36,26 \cdot 10^{-6} = [\text{Sr}^{2+}](1+311,667[\text{CO}_3^{2-}] + 6,985[\text{HCO}_3^-] + 62,824[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (27)$$

$$1,30 \cdot 10^{-5} = [\text{Na}^{2+}](1+11,158[\text{CO}_3^{2-}] + 3,154[\text{SO}_4^{2-}]), \quad (28)$$

$$0,990 \cdot 10^{-6} = [\text{CO}_3^{2-}](1+569,003[\text{Ca}^{2+}] + 902,112[\text{Mg}^{2+}] + 311,667[\text{Sr}^{2+}] + 11,158[\text{Na}^{+}]), \quad (29)$$

$$3,364 \cdot 10^{-4} = [\text{HCO}_3^-](1+10,894[\text{Ca}^{2+}] + 8,659[\text{Mg}^{2+}] + 6,985[\text{Sr}^{2+}]), \quad (30)$$

$$4,925 \cdot 10^{-3} = [\text{SO}_4^{2-}](1+73,274[\text{Ca}^{2+}] + 81,600[\text{Mg}^{2+}] + 62,824[\text{Sr}^{2+}] + 3,154[\text{Na}^{+}]), \quad (31)$$

Алгоритм расчета, представленный уравнениями (4–31), реализован методом последовательных приближений с использованием компьютерной программы «ION-2» [75, 76].

### Результаты и обсуждение

Содержание Ca и Sr в фосфогипсе Белореченского химкомбината представлено в таблице 1.

Таблица 1

**Валовое содержание и водно-растворимые формы Ca и Sr в фосфогипсе  
Белореченского химкомбината, г/кг**

Ca		Sr		Отношение общего содержания Ca/Sr		Отношение водно- растворимых форм Ca <sub>вр</sub> /Sr <sub>вр</sub>	
валовое содержание	водно- растворима я форма	валовое содержание	водно- растворима я форма	весовое	молярно е	весовое	молярно е
252,0	81,66	13,5	1,024	18,67	40,78	79,76	174,2

При внесении фосфогипса в результате ассоциации ионов значительно уменьшается концентрация их свободных форм и ионная сила раствора (табл. 2). При этом возрастают коэффициенты активности однозарядных ( $\gamma'$ ) и двухзарядных ( $\gamma''$ ) ионов. Концентрационные константы нестойкости ассоциатов и комплексов в почвенном растворе изменяются.

Таблица 2

**Равновесная концентрация, моль/л (сверху) и мольная доля, % (снизу)  
свободной формы главных ионов в водной вытяжке из чернозема  
обыкновенного**

Вариант опыта	Эффективная ионная сила, $\mu$	Коэффициент активности одно ( $\gamma'$ , сверху) и двухзарядных ( $\gamma''$ , снизу)	[Ca <sup>2+</sup> ]	[Mg <sup>2+</sup> ]	[SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> ]	[Cl <sup>-</sup> ]	[Na <sup>+</sup> ]	[CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	[Sr <sup>2+</sup> ]	[HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ]
			·10 <sup>-3</sup>	·10 <sup>-3</sup>	·10 <sup>-3</sup>	·10 <sup>-3</sup>	·10 <sup>-5</sup>	·10 <sup>-6</sup>	·10 <sup>-6</sup>	·10 <sup>-4</sup>
Исходная почва	0,001409	0,9586	0,3434	0,0980	0,0807	0,30	1,1995	1,0846	0,7235	4,0756
		0,8453	98,114	98,040	93,798	100,00	99,962	63,878	98,544	99,356
После внесения 10 т/га фосфогипса	0,007717	0,9114	1,6277	0,3797	1,6708	0,30	1,292	0,453	8,409	3,6474
		0,6901	85,668	84,382	83,330	100,00	99,397	37,223	87,538	97,628
После внесения 20 т/га фосфогипса	0,01039	0,8995	2,2782	0,4067	2,3223	0,35	1,2827	0,2861	15,711	3,1559
		0,6547	82,844	81,330	80,637	100,00	99,208	33,427	84,984	96,985
После внесения 40 т/га фосфогипса	0,01610	0,8798	3,5158	0,5722	3,7705	0,30	1,2847	0,2808	29,260	3,2239
		0,5992	78,129	76,293	76,559	100,00	98,823	28,364	80,696	95,835
НСР <sub>05</sub> , моль/л			0,20	0,12	0,25	0,09	0,31	0,43	0,61	0,84

Результат расчета показывает, что мольные доли ассоциатов кальция и магния близки между собой как до, так и после внесения фосфогипса. Они составляют от 1,9 до 21,9 % Ca<sup>2+</sup> и от 2,0 до 23,7 % Mg<sup>2+</sup>. Наибольшая степень связывания в ассоциаты наблюдается у анионов CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> – от 36,1 до 71,6 %. Степень связывания в ассоциаты иона Sr<sup>2+</sup> в исходной почве равна

1,5 %, а при внесении возрастающей дозы фосфогипса она резко увеличивается с 12,5 до 19,3 %. Меньше всего связываются в ассоциаты катионы  $\text{Na}^+$ , от 0,04 до 1,2%, а также анионы  $\text{HCO}_3^-$ , от 0,7 до 4,2 %.

Рассчитывали концентрационные отношения  $\text{Ca}/\text{Sr}$  валовых и  $\text{Ca}_{\text{вр}}/\text{Sr}_{\text{вр}}$  водно-растворимых форм в почвенном растворе до и после внесения в почву возрастающих доз фосфогипса (табл. 3).

Таблица 3

**Валовое содержание и водно-растворимые формы Ca и Sr в черноземе обыкновенном до и после внесения фосфогипса, г/кг**

Вариант опыта	Ca		Sr		Отношение общего содержания Ca/Sr		Отношение водно-растворимых форм $\text{Ca}_{\text{вр}}/\text{Sr}_{\text{вр}}$	
	валовое содержание	водно-растворимая форма	валовое содержание	водно-растворимая форма	весовое	Молярное	Весовое	Молярное
Исходная почва	42,720	0,0702	0,1780	$0,317 \cdot 10^{-3}$	240,0	524,3	221,4	482,6
После внесения 10 т/га фосфогипса	43,750	0,3809	0,2293	$4,208 \cdot 10^{-3}$	190,8	416,8	90,5	197,8
После внесения 20 т/га фосфогипса	44,707	0,5514	0,2806	$8,099 \cdot 10^{-3}$	159,3	348,0	68,1	148,8
После внесения 40 т/га фосфогипса	46,622	0,9022	0,3832	$15,882 \cdot 10^{-3}$	121,7	265,8	56,8	124,1

При внесении дозы фосфогипса, равной 3,8 г на 100 г почвы, содержание валового Ca в почве возрастает на 2,41 %, тогда как концентрация Sr увеличивается на 28,8 %. Содержание водно-растворимых форм Ca и Sr резко возрастает в 5,4 и 13,3 раз соответственно. Весовое соотношение валовых концентраций  $\text{Ca}/\text{Sr}$  снижается на 20,4 %. Уменьшение соотношения водно-растворимых форм  $\text{Ca}_{\text{вр}}/\text{Sr}_{\text{вр}}$  гораздо более существенно – в 2,5 раза.

Увеличение дозы фосфогипса с 10 до 40 т/га вызывает повышение валовой концентрации Ca на 6,6%, Sr на 67,1 %, отношение концентраций понижается – валовые на 36,2 %, водно-растворимые на 37,2 %. Для дозы 40 т/га соотношение  $\text{Ca}/\text{Sr}$  меньше 60. Дозы 10 и 20 т/га по весовому соотношению концентраций  $\text{Ca}/\text{Sr}$  валовых и водно-растворимые формы  $\text{Ca}_{\text{вр}}/\text{Sr}_{\text{вр}}$  являются экологически безопасными – расчетная величина соотношения

Расчетная активность  $\text{Sr}^{2+}$ , согласно данным таблицы 2, составляет в контрольном варианте 83,3 % (произведение коэффициента активности двухзарядного иона  $y''$  0,8453 на мольную долю, % свободной формы главных иона в водной вытяжке, 98,544), при дозе фосфогипса 10 т/га 60,4 % (произведение коэффициента активности двухзарядного иона  $y''$  0,6901 на мольную долю, % свободной формы главных иона в водной вытяжке, 87,538), при дозе фосфогипса 20 т/га 55,6 % (произведение коэффициента активности двухзарядного иона  $y''$  0,6547 на мольную долю, % свободной формы главных иона в водной вытяжке, 84,984), при дозе фосфогипса 40 т/га 48,4 % (произведение коэффициента активности двухзарядного иона  $y''$  0,5992 на мольную долю, % свободной формы главных иона в водной вытяжке, 80,696). Коэффициент активности  $\text{Sr}^{2+}$  в термодинамической системе водной

вытяжки при рассматриваемых дозах фосфогипса соответственно на 39,6, 44,4, 51,6 % ниже, чем в идеальном растворе.

Расчетная активность  $\text{Ca}^{2+}$  по мере увеличения дозы фосфогипса понижается в большей степени, соответственно, на 40,9, 43,8, 53,2 %. Это является термодинамическим объяснением повышения отношения молярных концентрация  $\text{Ca}/\text{Sr}$  в почве в связи с внесением фосфогипса.

Следует учитывать большую атомную массу  $\text{Sr}$ , что обуславливает меньшую степень ассоциации  $\text{Sr}^{2+}$  по сравнению с общей для всех двухзарядных ионов моделью активности. С учетом этого в дальнейшем возможно полнее характеризовать термодинамическое состояние  $\text{Sr}$  в почвенном растворе и точнее назначать дозу фосфогипса.

Расчет показывает, что в нашем исследовании количество легкорастворимых соединений  $\text{Sr}$  возрастает с 1,84 до 4,15 % при увеличении дозы фосфогипса с 10 до 40 т/га. При этом количество легкорастворимых соединений кальция возрастает с 0,872 до 1,935 %. Увеличение количества  $\text{Sr}$  является главной причиной того, что отношение водно-растворимых концентраций  $\text{Ca}/\text{Sr}$  в 2 раза ниже, чем отношение валовых концентраций [8, 27].

Следует отметить, что весовое отношение концентраций  $\text{Ca}/\text{Sr}$  не соответствует известным представлениям о природе химических взаимодействий в почве [39]. Предпочтительно молярное отношение  $\text{M}\text{Ca}^{2+}/\text{M}\text{Sr}^{2+}$  [39]. При принятом экологически допустимом весовом отношении  $\text{Ca}/\text{Sr}$  в почве 60, молярное отношение составит  $\text{M}\text{Ca}^{2+}/\text{M}\text{Sr}^{2+}=131$ . Коэффициент для пересчета значений из действующей формы представления отношения концентраций в предлагаемую форму составляет 2,18.

Зависимость отношения молярных концентраций  $\text{Ca}/\text{Sr}$  для валовых и водно-растворимых форм в почве от вносимой дозы фосфогипса представлена на рис. 1.



Рис. 1. Зависимость отношения молярных концентраций  $\text{M}\text{Ca}^{2+}/\text{M}\text{Sr}^{2+}$  в черноземе обыкновенном в растворе от дозы вносимого фосфогипса: 1 – отношение общего содержания  $\text{Ca}$  и  $\text{Sr}$ , 2 – отношение содержания водно-растворимых форм  $\text{Ca}_{\text{вр}}$  и  $\text{Sr}_{\text{вр}}$

Графическое представление показывает, что изменение отношений валовых форм имеет плавный характер. Для водно-растворимых форм кривая имеет гиперболический характер, в начале графика наблюдается резкое уменьшение отношения  $\text{Ca}/\text{Sr}$ , затем кривая становится более пологой. Согласно рис. 1, предельно допустимая доза фосфогипса при максимально допустимом отношении водно-растворимых форм  $\text{Ca}$  и  $\text{Sr}$ , полученная путем интерполяции, составляет 34 т/га.

### Выводы

1. По результатам модельного эксперимента и математического моделирования термодинамического состояния  $\text{Sr}$  установлено, что внесение фосфогипса дозах 10, 20,



40 т/га в чернозем обыкновенный обуславливает возрастание эффективной ионной силы раствора в 5–10 раз, в результате ассоциации ионов в растворе термодинамический потенциал  $\text{Sr}^{2+}$  снижается. Активность  $\text{Sr}^{2+}$  при внесении дозы фосфогипса 10, 20, 40 т/га понижается соответственно на 40, 44 и 52 %. При этом расчетная активность  $\text{Ca}^{2+}$  понижается на 41, 44 и 53 %. Это является термодинамическим объяснением повышения отношения молярных концентрация  $\text{Ca}/\text{Sr}$  в почве в связи с внесением фосфогипса.

2. Исходя из минимально допустимого отношения молярных концентраций  $\text{M}\text{Ca}^{2+}/\text{M}\text{Sr}^{2+}=131$ , доза фосфогипса Белореченского химкомбината, вносимого в чернозем обыкновенный карбонатный, не должна превышать 34 т/га.

### Благодарности

Работа поддержана грантом Министерства образования и науки Российской Федерации № 5.885.2014/К.

### Примечания:

1. Аканова Н.И. Фосфогипс нейтрализованный – перспективное агрохимическое средство интенсификации земледелия (по материалам семинаров ОАО «МХК» ЕвроХим) // Плодородие. 2013. №1. С. 2–7. <http://plodorodie-j.ru/journal/2013-2/nomer-11/n60.html>

2. Белюченко И.С., Петренко Д.В. Содержание стронция по профилю различных почв в районе предприятия по производству фосфорных удобрений (на примере ОАО «Еврохим-БМУ», г. Белореченск) // Труды Кубанского государственного аграрного университета. 2012. № 35. С. 123–128.

3. Kalinichenko Valery P., Starcev Victor F. Recycling of poultry litter by method of Biogeosystem technique // International Journal of Environment Problems. 2015. Vol. (1). Is. 1. pp. 17–48. DOI: 10.13187/ijep.2015.1.17

4. Müller M.N., Lebrato M., Riebesell U., Barcelose Ramos J., Schulz K.G., Blanco-Ameijeiras S., Sett S., Eisenhauer A., Stoll H.M. Influence of temperature and  $\text{CO}_2$  on the strontium and magnesium composition of coccolithophore calcite // Biogeosciences. 11. Volume 11. Number 4. 2014. pp 1065–1075, 2014. [www.biogeosciences.net/11/1065/2014/](http://www.biogeosciences.net/11/1065/2014/) doi:10.5194/bg-11-1065-2014.

5. Nicholson, D. and N. Quirke Ion pairing in confined electrolytes. Preliminary Communication // Molecular Simulation. 2003. 29: 287–290. DOI: 10.1080/0892702031000078427

6. Рекомендации по использованию фосфогипса для мелиорации солонцов / Под ред. И.Н. Любимовой. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 2006. 46 с.

7. Любимова И.Н., Борисочкина Т.И. Влияние потенциально-опасных химических элементов, содержащихся в фосфогипсе, на окружающую среду. М.: Почв. ин-т им. В.В. Докучаева РАСХН, 2007. 45 с.

8. Ковальский В.В. Геохимическая экология. Москва: Наука, 1974. 299 с.

9. Кларковое число [https://ru.wikipedia.org/wiki/Кларковое\\_число](https://ru.wikipedia.org/wiki/Кларковое_число).

10. Виноградов А.П. Закономерности распределения химических элементов в земной коре. // Геохимия. 1956. № 1. С. 6–52.

11. Агрохимия <http://openacc.ru/tyazhelye-metally/781-soderzhanie-bariya-i-stronciya-v-pochve.html>

12. Потатуева Ю.А., Сидоренкова Н.К., Прищеп Е.Г. Агроэкологическое значение примесей тяжелых металлов и токсичных элементов в удобрениях // Агрохимия. 2002. № 1. С. 85–95.

13. Minkina T., Samokhin A., Nazarenko O. Influence of soil contamination by heavy metals on organic matter // Man and soil at the third millennium. Proceedings of third Internat. Congress of the ESSC. Valencia (Spain), 2002. V.2. pp. 1859–1865.

14. Быстрицкая Т.Л. Генезис слитых почв долин среднего течения рек Урала и Кубани. Автореф дис ... канд биол наук. Москва, 1993. <http://www.referun.com/n/genezis-slityh-pochv-dolin-srednego-techeniya-rek-urala-i-kubani>

15. Власенко В.П. Гидрометаморфизм почв Северо-Западного Кавказа при их сельскохозяйственном использовании. Автореф дис ... докт с.-х. наук. Краснодар, 2012.
16. Полевой определитель почв. М.: Почвенный ин-т им. В.В. Докучаева, 2008. 182 с. [http://soils.narod.ru/download/field\\_guide\\_int.pdf](http://soils.narod.ru/download/field_guide_int.pdf)
17. Хаджинов Н.И. Химическая мелиорация солонцовых и солонцевато-слитых почв южной части Ставропольской возвышенности. Автореф дисс ... канд с.-х. наук. Москва, 1987. <http://earthpapers.net/himicheskaya-melioratsiya-solontsovyh-i-solontsevato-slityh-pochv-yuzhnoy-chasti-stavropolskoj-vozvyshehnosti>
18. Березин Л.В. Экологические проблемы использования мелиорированных земель в Западной Сибири // Мелиорация и водное хозяйство. 2005. №6. С. 56–58.
19. Березин Л.В., Сапаров А.С., Канн В.М., Шаяхметов М.Р. Технология комплексной мелиорации экосистем России и Казахстана. Алматы-Омск, 2013. 215 с.
20. Вавилова Е.В., Любимова И.Н. Стронций в мелиорируемых фосфогипсом почвах солонцовых комплексов // Вестник Российской академии сельскохозяйственных наук. 1997. № 4. С. 38.
21. Имгрунт И.И. Влияние приемов повышения плодородия почвы на урожай зерна кукурузы / Агроэкология Северо-Западного Кавказа: проблемы и перспективы. Белореченск: ООО «Эльбрус», 2004. С. 65–72.
22. Мищенко Н.А., Громько Е.В., Калинин В.П., Черненко В.В., Ларин С.В. Эколого-рекреационный рециклинг фосфогипса в черноземе на примере Краснодарского края // Плодородие. 2009. № 6. С. 25–26.
23. Петренко Д.В., Белюченко И.С. Влияние отходов Белореченского химзавода на содержание Sr в окружающих ландшафтах // Экологический вестник Северного Кавказа. 2012. Т.8. № 1. С. 4–79.
24. Семендяева Н.В. Теоретические и практические аспекты химической мелиорации солонцов Западной Сибири. Новосибирск, 2005. 154 с.
25. Скуратов Н.С. и др. Руководство по контролю и регулированию почвенного плодородия орошаемых земель. Новочеркасск, 2000. 86 с.
26. Хусаинов А.Т., Сарсенова А.А., Султанова М.Д. Эколого-токсикологическая оценка и регламентация доз внесения фосфогипса на солонцах по содержанию тяжелых металлов // Развитие идей почвозащитного земледелия в новых социо-экономических условиях: Мат. Междунар. науч.-практ. конф., посвященной 90 летию со дня рождения академика А.И. Бараева. Шортанды, 2004. С. 359–362.
27. Калинин В.П., Ендовицкий А.П., Зармаев А.А., Батукаев А.А., Бакоев С.Ю., Зинченко А.В. Педогенетическое обоснование технических средств управления вещественным составом дисперсной системы почвы // Вестник Чеченского государственного университета. 2014. № 1. С. 187–196.
28. Батукаев А.А., Москаленко А.П., Овчинников В.Н., Калинин В.П., Москаленко С.А., Дикаев З.С. Экологическая политика и экологическая экономика на основе биогеосистемотехники. // Проблемы развития АПК региона. 2014 год. Т. 17. №1(17). С. 23–27.
29. Лернер Л.А., Любимова И.Н., Каханович З.Н., Грачев А.А. Атомно-абсорбционное определение Sr в фосфогипсах и почвах в модельных опытах для оценки возможности загрязнения почв // Почвоведение. 1984. № 2. С. 142–148.
30. Бакоев С.Ю., Мищенко Н.А., Ендовицкий А.П., Калинин В.П. Термодинамическое обоснование рециклинга фосфогипса в черноземе // Плодородие. 2010. № 1. С. 11–13.
31. Калинин В.П. Патент на изобретение RU № 2387115 С2. Устройство для внесения вещества при ротационном внутрипочвенном рыхлении. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 27 апреля 2010 г. Патентообладатель ИППЮР. Заявка № 2008124500/12(029710) от 16.06.2008. Опубликовано 27.04.2010. Бюл. № 12. 6 с.
32. Калинин В.П., Ильин В.Б., Ендовицкий А.П., Черненко В.В. Патент на изобретение RU № 2476055 С2. Способ синтеза вещества внутри тонкодисперсной системы. Патентообладатель: ООО Структура К°. МПК Кл. А01С 23/00 (2006.01). Заявка № 2011100187/21(000278) от 11.01.2011. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 27 февраля 2013 г. Опубликовано 27.02.2013. Бюл. №6.

33. Матишов Г.Г., Калиниченко В.П., Шаршак В.К., Илларионов В.В., Ладан Е.П., Генева Е.Д., Мищенко Н.А., Ендовицкий А.П., Черненко В.В., Суковатов В.А., Ильина Л.П., Зинченко А.В. Патент на изобретение RU №2438293 С1. Способ долговременного управления продуктивностью степных биogeосистем юга России. МПК А01В 13/14 (2010.01) А01В 39/08 (2010.01). Патентообладатели: Учреждение Российской Академии наук Южный научный центр РАН. Институт плодородия почв юга России. Заявка 2010116534/20(023500) от 26.04.2010. Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 10 января 2012 г. Опубликовано 10.01.2012. Бюл. №1.

34. Минкина Т.М., Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П., Федоров Ю.А. Карбонатно-кальциевое равновесие в системе вода-почва. Ростов-на-Дону: Изд-во Южного федерального университета, 2012. 376 с.

35. Радевич Е.В., Калиниченко В.П. Свойства темно-каштановых почв солонцового комплекса при химической мелиорации фосфогипсом // Плодородие. 2010. № 3. С. 29–30.

36. Endovitsky Anatoly P., Kalinichenko Valery P., Minkina Tatiana M. Carbonate Calcium Equilibrium in Soil Solution as a Driver of Heavy Metals Mobility // International Journal of Environment Problems. 2015. Vol. (2). Is. 2. pp. 136-153. DOI: 10.13187/ijer.2015.2.136 www.ejournal33.com

37. Kalinitchenko V.P., Batukaev A.A., Zarmaev A.A., Minkina T.M., Starcev V.F., Dikaev Z.S., Magomadov A.S., Jusupov V.U. Biogeosystem technique as a contribution to global food sustainability // 248th ACS National Meeting & Exposition. 13<sup>TH</sup> IUPAC International Congress Of Pesticide Chemistry. Crop, Environment, and Public Health Protection. Technologies for a Changing World. Co-sponsored by IUPAC and ACS-AGRO. August 10-14, 2014. San Francisco, California, USA. Abstracts. AGRO 143. P. 37.

38. Kalinitchenko V.P., Batukaev A.A., Zinchenko V.E., Zarmaev A.A., Magomadov A.S., Chernenko V.V., Startsev V.F., Bakoev S.U., Dikaev Z.S. Biogeosystem technique as a method to overcome the Biological and Environmental Hazards of modern Agricultural, Irrigational and Technological Activities // Geophysical Research Abstracts. EGU General Assembly. Vienna, 2014. DOI: Vol. 16, EGU2014-17015

39. Ильина Л.П., Суковатов В.А., Черненко В.В., Калиниченко В.П. Перспективные способы мелиорации комплексных солонцовых почв юго-востока Ростовской области // Вестник южного научного центра РАН. 2008. Т. 4. № 2. С. 69–77.

40. Окорков В.В. Химическая мелиорация солонцов в Казахстане // Земледелие. 1991. № 10. С. 46–48.

41. Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П., Ильин В.Б., Иваненко А.А. Коэффициенты ассоциации и активность ионов кадмия и свинца в почвенных растворах // Почвоведение. 2009. № 2. С. 218–225.

42. Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П., Ильин В.Б., Иваненко А.А. Термодинамическое состояние кадмия и свинца в почвах каштаново-солонцового комплекса // Агрoхимия. 2008. № 9. С. 59–65.

43. Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П., Иваненко А.А., Мищенко Н.А. Влияние мелиорации фосфогипсом на состояние свинца и кадмия в черноземах // Агрoхимия. 2011. № 10. С. 58–69.

44. Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П., Минкина Т.М. Состояние свинца и кадмия в черноземе после внесения фосфогипса // Почвоведение. 2014. № 3. С. 340–350. DOI: 10.7868/S0032180X14030058

45. Минкин М.Б., Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П. Карбонатно-кальциевое равновесие в почвенных растворах. М.: МСХА, 1995. 210 с.

46. Минкин М.Б., Ендовицкий А.П., Левченко В.М. Ассоциация ионов в почвенных растворах // Почвоведение. 1977. № 2. С. 49–58.

47. Минкин М.Б., Камынина Л.М., Манахина А.А., Ендовицкий А.П. Влияние органического вещества на карбонатно-кальциевое равновесие в водных вытяжках из солончаковатых солонцов // Изв. Северо-Кавказского научного центра высшей школы. 1979. № 4. С. 90–94.

48. Минкин М.Б., Горбунов Н.И., Садименко П.А. Актуальные вопросы физической и коллоидной химии почв. Ростов-на-Дону: РГУ, 1982. 280 с.

49. Суковатов В.А., Черненко В.В., Калиниченко В.П. Свойства солонцовых почв при различных способах мелиорации // Плодородие. 2008. № 5 (44). С. 33–35.
50. Batukaev, A.A., Endovitsky A.P., Minkina T.M., Kalinichenko V.P., Dikaev Z.S., Sushkova S.N. Chemical equilibrium of soil solution in steppe zone soil // American Journal of Agricultural and Biological Sciences 9 (3): 420–429, 2014. DOI:10.3844/ajabssp. 2014. 420.429 Published Online 9 (3) 2014 (<http://www.thescipub.com/ajabs.toc>)
51. Endovitsky A.P., Minkina T.M. Kalinichenko V.P., Batukaev A.A., Dikaev Z.S., Sushkova S.N. The association of ions in the soil solution of saline soils // American Journal of Agricultural and Biological Sciences 9 (2): 238–244, 2014. ISSN: 1557-4989. ©2014 Science Publication. doi:10.3844/ajabssp.2014.238.244 Published Online 9 (2) 2014 (<http://www.thescipub.com/ajabs.toc>)
52. Minkin M.B., Yendovitsky A.P. Conditions for the formation of the chemical composition of soil solutions // XIII Congress of the International Society of Soil Science (Hamburg, 13-20.8.1986). Hamburg, 1986. V. 11. pp. 396–397.
53. Minkin M.B., Yendovitsky A.P., Andreyev A.G. Role of associate-ionic and protonic equilibria in the formation of the chemical composition of soil solutions // Advances in soil science. Soviet pedologists to the XIII-th International Congress of Soil Science. M.: Nauka, 1986. pp. 34–40.
54. Мигуцкий А.С., Парфенов А.И. Мелиорация солонцовых почв лесостепи Западной Сибири // Тезисы докладов VI съезд Всесоюзного общества почвоведов / Грузинский НИИ почвоведения, агрохимии, и мелиорации. Тбилиси, 1981. Кн. 5. С. 110-111.
55. Минеев В.Г. Химизация земледелия и природная сфера. М.: Агропромиздат, 1990. 287 с.
56. Glazko Valery I., Galzko Tatiana T. Conflicts of Biosphere and Agroecosystems // International Journal of Environment Problems. 2015. Vol. (1). Is. 1. pp. 4–16. DOI: 10.13187/ijep.2015.1.4 [www.ejournal33.com](http://www.ejournal33.com)
57. Руководство по химическому анализу поверхностных вод суши / Под ред. А.Д. Семенова. Л.: Гидрометеиздат, 1977. 541 с.
58. Soil Guideline Values. Science Report SC050021/SGV. Bristol: Environment Agency, 2009. [https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/313899/SCHO0709BQRO-e-e.pdf](https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/313899/SCHO0709BQRO-e-e.pdf)
59. Soil Sampling and Methods of Analysis. 2008. Second Edition. Edited by M.R. Carter and E.G. Gregorich. Canadian Society of Soil Science. Taylor & Francis Group, LLC. [http://www.planta.cn/forum/files\\_planta/methods\\_of\\_analysis\\_212.pdf](http://www.planta.cn/forum/files_planta/methods_of_analysis_212.pdf)
60. Орлов Д.С. Химия почв. М.: Изд-во МГУ, 1992. 399 с.
61. Лурье Ю.Ю. Справочник по аналитической химии. М.: Химия, 1979. 480 с.
62. Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Самохин А.П., Статовой А.А. Поглощение меди, цинка и свинца черноземом обыкновенным при моно- и полиэлементном загрязнении // Агрохимия. 2005. № 8. С. 58–64.
63. Резников А.А., Шапошник В.А. Компьютерное моделирование образования ионных пар в растворе электролита // Вестник ВГУ. Серия: Химия. Биология. Фармация. 2005. № 2. С. 65–68.
64. Сборник санитарно-гигиенических нормативов и методов контроля вредных веществ в объектах окружающей среды. М., 1991.
65. Минкина Т.М., Пинский Д.Л., Манджиева С.С., Бауэр Т.В., Сушкова С.Н., Кушнарера А.В. Влияние сопутствующего аниона на баланс катионов в системе почва-раствор (на примере чернозема обыкновенного) // Почвоведение. 2014. № 8. С. 932–940. DOI: 10.7868/S0032180X14080103
66. Sposito Garrison. The Future of an Illusion: Ion Activities in Soil Solutions, Soil Science Society of America Journal 48: 531–536, 1984. doi:10.2136/sssaj1984.03615995004800030012x
67. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L.G., Sykes K.W. Stability constants of metal-ion complexes with solubility products of inorganic substances. Part II. Inorganic ligands. London: The Chemical Society, 1958. 131 p. <http://library.wur.nl/WebQuery/clc/210262>
68. Davies C.W. Ion association. London: Butterworths Sci. Publ., 1962. 190 p. <http://www.sciencemag.org/content/143/3601/37>

69. Lisetskii F.N., Pavlyuk Ya.V., Kirilenko Zh.A. and Pichura V.I. Basin organization of nature management for solving hydroecological problems // Russian Meteorology and Hydrology. 2014. Vol. 39. №. 8. pp. 550–557. DOI: 10.3103/S106837391408007X
70. Методические указания по определению валового содержания стронция и кальция в почвах. М., ЦИНАО. 1999.
71. Теория и практика химического анализа почв / Ред. Л.А. Воробьева. М.: ГЕОС, 2006. 400 с.
72. Дмитриев Е.А. Математическая статистика в почвоведении. М.: Изд-во МГУ, 1995. 320 с.
73. Amakor X.N., Jacobson A.R., Cardon G.E. Improving estimates of soil salinity from saturation paste extracts in calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 2013. 3: 792–799. DOI: 10.2136/sssaj2012.0235.
74. Chialvo A.A., Cummings P.T., Cochran H.D., Simonson J.M., Mesmer R.E. Na<sup>+</sup>–Cl<sup>-</sup> ion pair association in supercritical water // J. Chem. Phys. 1 December 1995. V. 103. Issue 21. pp. 9125–9516. <http://dx.doi.org/10.1063/1.470707>
75. Бакоев С.Ю., Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П., Иваненко А.А. Компьютерная программа ION-2 для расчета ассоциат-ионного равновесия в почвенном растворе // Плодородие. 2009. № 6. С. 22–23.
76. Ендовицкий А.П., Калиниченко В.П., Бакоев С.Ю., Иваненко А.А., Суковатов В.А., Радевич Е.В. Программа для ЭВМ «ION-2». Свидетельство о государственной регистрации: Федеральная служба по интеллектуальной собственности, патентам и товарным знакам. 27.04.2009.

#### References:

1. Akanova NI Neutralized phosphogypsum – a promising agrochemical for intensive agriculture (based on seminars of "MCC" EuroChem) // Fertility. 2013. №1. pp. 2–7. <http://plodorodie-j.ru/journal/2013-2/nomer-11/n60.html> (in Russian)
2. Belyuchenko IS, DV Petrenko The content of strontium in the profile of different soils in the area of enterprise for the production of phosphate fertilizers (by the example of "Eurochem-BMU", Belorechensk) // Proceedings of the Kuban State Agrarian University. 2012. № 35. pp. 123–128. (in Russian)
3. Kalinichenko Valery P., Starcev Victor F. Recycling of poultry litter by method of Biogeosystem technique // International Journal of Environment Problems. 2015. Vol. (1). Is. 1. pp. 17–48. DOI: 10.13187/ijep.2015.1.17 (in Russian)
4. Müller M.N., Lebrato M., Riebesell U., Barcelose Ramos J., Schulz K.G., Blanco-Ameijeiras S., Sett S., Eisenhauer A., Stoll H.M. Influence of temperature and CO<sub>2</sub> on the strontium and magnesium composition of coccolithophore calcite // Biogeosciences. 2014. Volume 11. Number 4. pp 1065–1075, [www.biogeosciences.net/11/1065/2014/](http://www.biogeosciences.net/11/1065/2014/) doi:10.5194/bg-11-1065-1075, 2014.
5. Nicholson, D. and N. Quirke Ion pairing in confined electrolytes. Preliminary Communication // Molecular Simulation. 2003. 29: 287–290. DOI: 10.1080/0892702031000078427
6. Recommendations for the use of phosphogypsum for melioration of solonetz / Ed. IN Lyubimova. М.: Soil. Inst VV Dokuchaev, 2006. 46 p. (in Russian)
7. Lyubimova IN, Borisochkina TI Effect of potentially hazardous chemicals contained in phosphogypsum on environment. М.: Soil Inst. VV Dokuchaev, 2007. 45 p. (in Russian)
8. Kowalsky V. Geochemical ecology. Moscow: Science, 1974. 299 pp. (in Russian)
9. Clark [https://ru.wikipedia.org/wiki/Кларковое\\_число](https://ru.wikipedia.org/wiki/Кларковое_число).
10. Vinogradov AP Laws of distribution of chemical elements in the earth's crust // Geochemistry. 1956. № 1. pp. 6–52. (in Russian)
11. Agrochemistry <http://openacc.ru/tyazhelye-metally/781-soderzhanie-bariya-i-stronciya-v-pochve.html> (in Russian)
12. Potatueva YA, Sidorenkova NK, Prishchep EG Agroecological value of impurities of heavy metals and toxic elements in fertilizers // Agrochemistry. 2002. № 1. pp. 85–95. (in Russian)

13. Minkina T., Samokhin A., Nazarenko O. Influence of soil contamination by heavy metals on organic matter // *Man and soil at the third millennium. Proceedings of third Internat. Congress of the ESSC. Valencia (Spain), 2002. V.2. pp. 1859–1865.*
14. Bystritskaya TL The genesis of coalescent soils of the valleys of the middle reaches of the rivers Ural and Kuban. Abstract Dis ... candidate of Biol Sciences. Moscow, 1993. <http://www.referun.com/n/genezis-slityh-pochv-dolin-srednego-techeniya-rek-urala-i-kubani> (in Russian)
15. Vlasenko VP Hydrometamorphism of soils of North-West Caucasus at agricultural use. Abstract Diss ... Doc Agric Sciences. Krasnodar. 2012. (in Russian)
16. Field guide of soils. M.: Soil Inst VV Dokuchaev, 2008. 182 p. [http://soils.narod.ru/download/field\\_guide\\_int.pdf](http://soils.narod.ru/download/field_guide_int.pdf) (in Russian)
17. Khadzhinov NI Chemical reclamation of alkaline solonetzic and solonetzic-coalescent soil of southern part of Stavropol Height. Abstract Diss ... Candidate of Agric Sciences. Moscow, 1987. <http://earthpapers.net/himicheskaya-melioratsiya-solontsovyh-i-solontsevat-slityh-pochv-yuzhnoy-chasti-stavropolskoy-vozvysheynosti> (in Russian)
18. Berezin LV Environmental problems of meliorated lands use in Western Siberia // *Irrigation and Water Management. 2005. №6. pp. 56–58.* (in Russian)
19. Berezin LV, Saparov AS, Cann VM, Shayakhmetov MR Technology of complex reclamation of ecosystems of Russia and Kazakhstan. Almaty – Omsk, 2013. 215 pp. (in Russian)
20. Vavilova EV, Lyubimova IN Strontium in phosphogypsum reclaimed alkaline soil complexes // *Bulletin of the Russian Academy of Agricultural Sciences. 1997. № 4. pp. 38.* (in Russian)
21. Imgrunt II Influence of methods of fertility increasing of soil on harvest of corn / *Agroecology of Northwestern Caucasus: problems and prospects. Belorechensk: OOO "Elbrus", 2004. pp. 65–72.* (in Russian)
22. Mishchenko NA, Gromyko EV Kalinichenko VP, Chernenko VV, Larin SV Ecological and recreational phosphogypsum recycling in chernozem on example of the Krasnodar Territory // *Fertility. 2009. № 6. pp. 25–26.* (in Russian)
23. Petrenko DV, Belyuchenko IS Influence of Belorechensk chemical plant waste on the content of Sr in the surrounding landscape // *Ecological Bulletin of the North Caucasus. 2012. V. 8. № 1. pp. 4–79.* (in Russian)
24. Semendiayeva NV Theoretical and practical aspects of chemical reclamation of solonetz of Western Siberia. Novosibirsk, 2005. 154 pp. (in Russian)
25. Skuratov NS et al. Guidelines for the control and regulation of irrigated soil fertility. Novocherkassk, 2000. 86 p. (in Russian)
26. Husainov AT, Sarsenova AA, Sultanov MD Ecological and toxicological assessment and regulation of application dose of phosphogypsum to solonetz on of heavy metals content // *Development of ideas of conservation agriculture in the new socio-economic conditions: Mat. Intern. scientific and practical. Conf. on 90<sup>th</sup> Anniversary of Academician AI Barayev. Shortandy, 2004. pp 359-362.* (in Russian)
27. Kalinichenko VP, Endovitsky AP, Zarmaev AA, Batukaev AA, Bakoev SY, Zinchenko AV Pedogenetic justification of technical means for the soil disperse systems material composition control // *Bulletin of the Chechen State University. 2014. № 1. pp. 187–196.*
28. Batukaev AA, Moskalenko AP Ovchinnikov VN, Kalinichenko VP, Moskalenko SA, Dikaev ZS. Environmental policy and environmental economics based on Biogeosystem technique. // *Problems of development of agribusiness in the region. 2014. Number 1 (17). pp. 23–27.* (in Russian)
29. Lerner LA, Lyubimova IN, Kahanovich ZN, Grachev AA Atomic absorption determination of Sr in phosphogypsum and soil in model experiments to assess the possibility of soil contamination // *Soil Science. 1984. № 2. pp. 142–148.* (in Russian)
30. Bakoev SY, Mishchenko NA, Endovitsky AP, Kalinichenko V.P. Thermodynamic substantiation of the recycling of phosphogypsum in blacksoil // *Fertility. 2010. № 1. pp. 11–13.* (in Russian)

31. Rotating cultivator for under-humus soil layer. Geneva. Switzerland. The international Bureau of WIPO. Geneva. Switzerland. Patent cooperation treaty WO 2005/099427 A1. International application: PCT RU/2005/000195. Classification of subject matter: A01B 13/08, 13/16, 49/02. International filing date: 15 April 2005 (15.04.2005). International publication date: 27 October 2005 (27.10.2005). Priority date: 2004111564 16 April 2004 (16.04.2004) RU. Applicant: Institut Plodorodiya Pochv Uga Rossii (IPPYUR). Inventor: V. Kalinichenko.
32. Kalinichenko VP, Il'in VB, Endovitsky AP, Chernenko VV The patent for the invention RU № 2476055 C2. A method of synthesizing matter within the soil fine system. Patentee LLC Structure K°. IPC Cl. A01C 23/00 (2006.01). Application № 2011100187/21 (000278) on 11.01.2011. Registered in the State Register of Inventions of the Russian Federation February 27, 2013. Posted 02.27.2013. Bull. №6. (in Russian)
33. Matishov G.G., Kalinichenko V.P., Sharshakov V.K., Illarionov V.V., Ladan E.P., Geney E.D., Mishchenko N.A., Endovickii A.P., Chernenko V.V., Sukovatov V.A., Ilyina L.P., A.V. Zinchenko. Patent RU № 2438293. Method of long-term productivity management of steppes biogeosystem of southern Russia. IPC A01B 13/14 (2010.01) A01V 39/08 (2010.01) . Patentees: Southern Scientific Center Institution of the Russian Academy of Sciences, Institute of Soil Fertility of South Russia. Application 2010116534 / 20 (023500) on 26.04.2010 . Registered 10.01.2012 Bull. Number 1. (in Russian)
34. Minkina TM, Endovitsky AP, Kalinichenko VP, Fedorov Y. Calcium carbonate equilibrium in the water-soil system. Rostov-on-Don: Southern Federal University, 2012. 376 p. (in Russian)
35. Radevich EV, Kalinichenko VP The properties of dark chestnut solonetz complex soils at chemical amelioration with phosphogypsum // Fertility. 2010. № 3. pp. 29–30. (in Russian)
36. Endovitsky Anatoly P., Kalinichenko Valery P., Minkina Tatiana M. Carbonate Calcium Equilibrium in Soil Solution as a Driver of Heavy Metals Mobility // International Journal of Environment Problems. 2015. Vol. (2). Is. 2. pp. 136–153. DOI: 10.13187/ijep.2015.2.136 www.ejournal33.com (in Russian)
37. Kalinichenko V.P., Batukaev A.A., Zarmaev A.A., Minkina T.M., Starcev V.F., Dikaev Z.S., Magomadov A.S., Jusupov V.U. Biogeosystem technique as a contribution to global food sustainability // 248th ACS National Meeting & Exposition. 13<sup>TH</sup> IUPAC International Congress Of Pesticide Chemistry. Crop, Environment, and Public Health Protection. Technologies for a Changing World. Co-sponsored by IUPAC and ACS-AGRO. August 10-14, 2014. San Francisco, California, USA. Abstracts. AGRO 143. P. 37.
38. Kalinichenko V.P., Batukaev A.A., Zinchenko V.E., Zarmaev A.A., Magomadov A.S., Chernenko V.V., Startsev V.F., Bakoev S.U., Dikaev Z.S. Biogeosystem technique as a method to overcome the Biological and Environmental Hazards of modern Agricultural, Irrigational and Technological Activities // Geophysical Research Abstracts. EGU General Assembly. Vienna, 2014. DOI: Vol. 16, EGU2014-17015
39. Ilyina LP Sukovatov VA, Chernenko VV, Kalinichenko VP. Advanced methods of complex reclamation of alkaline soils of the southeast of Rostov region // Herald of the Southern Scientific Center of RAS. 2008. V. 4. № 2. pp. 69–77. (in Russian)
40. Okorkov VV Chemical reclamation of solonetz in Kazakhstan // Agriculture. 1991. № 10. pp. 46–48. (in Russian)
41. Endovitsky AP Kalinichenko VP, Ilyin VB, Ivanenko AA Coefficients of association and activity of ions of cadmium and lead in soil solution // Soil Science. 2009. № 2. pp. 218–225. (in Russian)
42. Endovitsky AP, Kalinichenko VP, Ilyin VB, Ivanenko AA Thermodynamic state of cadmium and lead in the soils of chestnut solonetz complex // Agrochemistry. 2008. № 9. pp. 59–65. (in Russian)
43. Endovitsky AP, Kalinichenko VP, Ivanenko AA, NA Mishchenko Influence of soil reclamation with phosphogypsum on the state of lead and cadmium in chernozem // Agrochemistry. 2011. № 10. pp. 58–69. (in Russian)
44. Endovitsky AP Kalinichenko VP, Minkina TM State of lead and cadmium in chernozem after making phosphogypsum // Soil Science. 2014. № 3. pp. 340–350, DOI: 10.7868/S0032180X14030058 (in Russian)

45. Minkin M.B., Endovitsky A.P., Kalinichenko V.P. Carbonate-calcium equilibrium in the soil solution. Moscow: Publishing House of the ICCA, 1995. 210 p. (in Russian)
46. Minkin M.B., Endovitsky A.P. Levchenko V.M. Association of Ions in Soil Solutions // Soil Science. 1977. №2. pp. 49–58. (in Russian)
47. Minkin M.B., Kamynina L.M. Manikhina A.A. Endovitsky A.P. The influence of organic matter on calcium carbonate equilibrium in water extracts from solonchak solonetzic soils // Proceedings. North-Caucasus Scientific Center of Higher School. Natural sciences. 1979. No. 4. pp. 90–94. (in Russian)
48. Minkin Mikhail, Gorbunov NI, Sadimenko PA Topical issues of physical and colloid chemistry of soils. Rostov-on-Don: Rostov State University, 1982. 280 pp. (in Russian)
49. Sukovatov VA, Chernenko VV, Kalinichenko VP Properties of alkaline soils at different methods of reclamation // Fertility. 2008. № 5 (44). pp. 33–35. (in Russian)
50. Batukaev, A.A., Endovitsky A.P., Minkina T.M., Kalinichenko V.P., Dikaev Z.S., Sushkova S.N. Chemical equilibrium of soil solution in steppe zone soil // American Journal of Agricultural and Biological Sciences 9 (3): 420–429, 2014. DOI:10.3844/ajabssp. 2014. 420.429 Published Online 9 (3) 2014 (<http://www.thescipub.com/ajabs.toc>)
51. Endovitsky A.P., Minkina T.M. Kalinichenko V.P., Batukaev A.A., Dikaev Z.S., Sushkova S.N. The association of ions in the soil solution of saline soils // American Journal of Agricultural and Biological Sciences 9 (2): 238-244, 2014. ISSN: 1557-4989. ©2014 Science Publication. doi:10.3844/ajabssp.2014.238.244 Published Online 9 (2) 2014 (<http://www.thescipub.com/ajabs.toc>)
52. Minkin M.B., Yendovitsky A.P. Conditions for the formation of the chemical composition of soil solutions // XIII Congress of the International Society of Soil Science (Hamburg, 13-20.8.1986). Hamburg, 1986. V. 11. pp. 396–397.
53. Minkin M.B., Yendovitsky A.P., Andreyev A.G. Role of associate-ionic and protonic equilibria in the formation of the chemical composition of soil solutions // Advances in soil science. Soviet pedologists to the XIII-th International Congress of Soil Science. M.: Nauka, 1986. pp. 34–40.
54. Migutsky AS, AI Parfenov Reclamation of alkaline soils of forest-steppe of Western Siberia // Abstracts of the VI Congress of the All-Union Society of Soil Science / Georgian Research Institute of Soil Science, Agrochemistry and Land Reclamation. Tbilisi, 1981. Book. 5. pp. 110–111. (in Russian)
55. Mineev VG Chemisation of agriculture and natural spheres. M.: Agropromizdat, 1990. 287 pp. (in Russian)
56. Glazko Valery I., Galzko Tatiana T. Conflicts of Biosphere and Agroecosystems // International Journal of Environment Problems. 2015. Vol. (1). Is. 1. pp. 4–16. DOI: 10.13187/ijep.2015.1.4 [www.ejournal33.com](http://www.ejournal33.com) (in Russian)
57. Guidance on chemical analysis of dry land surface waters / Edited A.D. Semenov. L.: Gidrometeoizdat, 1977. 541 pp. (in Russian)
58. Soil Guideline Values. Science Report SC050021/SGV. Bristol: Environment Agency, 2009. [https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment\\_data/file/313899/SCH00709BQRO-e-e.pdf](https://www.gov.uk/government/uploads/system/uploads/attachment_data/file/313899/SCH00709BQRO-e-e.pdf)
59. Soil Sampling and Methods of Analysis. Second Edition. Edited by M.R. Carter and E.G. Gregorich. Canadian Society of Soil Science. Taylor & Francis Group, LLC, 2008. [http://www.planta.cn/forum/files\\_planta/methods\\_of\\_analysis\\_212.pdf](http://www.planta.cn/forum/files_planta/methods_of_analysis_212.pdf)
60. Orlov DS Soil Chemistry. M.: MSU Publishing, 1992. 399 pp. (in Russian)
61. Lurie YY Handbook of Analytical Chemistry. M.: Chemistry, 1979. 480 pp. (in Russian)
62. Minkina TM, Pinsky DL, Samokhin AP, Statovoy AA The absorption of copper, zinc and lead in the ordinary blacksoil at mono- and poly-element pollution // Agrochemistry. 2005. № 8. pp. 58–64. (in Russian)
63. Reznikov AA, Shaposhnik VA Computer simulation of the formation of ion pairs in the electrolyte solution // Bulletin of Voronez State University. Series: Chemistry. Biology. Farmatseya. 2005.2: 65–68. (in Russian)
64. Collection of sanitary standards and methods of control of harmful substances in the environment. M., 1991. (in Russian)



65. Minkina TM, Pinsky DL, Mandzhieva SS, Bauer TV, Sushkova SN, Kushnarev AV Effect of concomitant anion to cation balance in the soil-solution (on example of ordinary black soil) // Soil science. 2014. № 8. pp. 932–940. DOI: 10.7868/S0032180X14080103 (in Russian)
66. Sposito G.. The Future of an Illusion: Ion Activities in Soil Solutions, Soil Science Society of America Journal 48: 531–536, 1984. doi:10.2136/sssaj1984.03615995004800030012x
67. Bjerrum J., Schwarzenbach G., Sillen L.G., Sykes K.W. Stability constants of metal-ion complexes with solubility products of inorganic substances. Part II. Inorganic ligands. London: The Chemical Society, 1958. 131 p. <http://library.wur.nl/WebQuery/clc/210262>
68. Davies C.W. Ion association. London: Butterworths Sci. Publ., 1962. 190 p. <http://www.sciencemag.org/content/143/3601/37>
69. Lisetskii F.N., Pavlyuk Ya.V., Kirilenko Zh.A. and Pichura V.I. Basin organization of nature management for solving hydroecological problems // Russian Meteorology and Hydrology. 2014. Vol. 39. №. 8. pp. 550–557. DOI: 10.3103/S106837391408007X (in Russian)
70. Guidelines for the determination of total content of strontium and calcium in the soil. M. CINAO, 1999. (in Russian)
71. Theory and practice of chemical analysis of soil / Ed. LA Vorobyova. M.: GEOS, 2006. 400 pp. (in Russian)
72. Dmitriev EA Mathematical Statistics in Soil Science. Moscow: Moscow State University Press, 1995. 320 pp. (in Russian)
73. Amakor X.N., Jacobson A.R., Cardon G.E. Improving estimates of soil salinity from saturation paste extracts in calcareous soils. Soil Sci. Soc. Am. J. 2013. 3: 792–799. DOI: 10.2136/sssaj2012.0235.
74. Chialvo A.A., Cummings P.T., Cochran H.D., Simonson J.M., Mesmer R.E. Na<sup>+</sup>–Cl<sup>-</sup> ion pair association in supercritical water // J. Chem. Phys. 1 December 1995. V. 103. Issue 21. pp. 9125–9516. <http://dx.doi.org/10.1063/1.470707>
75. Bakoyev S.Y., Endovitsky A.P., V.P. Kalinichenko, A.A. Ivanenko Computer program ION-2 for calculation of ion-associate equilibrium in soil solution // Fertility. 2009. № 6. pp. 22–23. (in Russian)
76. Endovitsky A.P., V.P. Kalinichenko, S.Y. Bakoyev, A.A. Ivanenko, V.A. Sukovatov and E.V. Radevich, Certificate of the state registration of computer program No 2009612162 «ION-2". Patentee Don State Agrarian University. 2009. (in Russian)

УДК 631.416.848

### Термодинамическая характеристика состояния стронция в черноземе обыкновенном при внесении фосфогипса

<sup>1</sup> Анатолий Петрович Ендовицкий

<sup>2</sup> Татьяна Михайлова Минкина

<sup>3</sup> Валерий Петрович Калиниченко

<sup>1,3</sup> Институт плодородия почв юга России, Российская Федерация  
346493 Персиановка, Октябрьского района, Ростовской области,  
ул. Кривошлыкова, корпус 2

<sup>2</sup> Южный Федеральный университет, Российская Федерация  
344006 Ростов-на-Дону, ул. Б. Садовая, 105

<sup>1</sup> Эксперт

<sup>2</sup> Доктор биологических наук, профессор, заведующая кафедрой почвоведения и оценки земельных ресурсов

E-mail: [tminkina@mail.ru](mailto:tminkina@mail.ru)

<sup>3</sup> Доктор биологических наук, профессор, директор

E-mail: [kalinitch@mail.ru](mailto:kalinitch@mail.ru)

**Аннотация.** Рассмотрено термодинамическое состояние главных ионов и Sr в черноземе обыкновенном карбонатном Краснодарского края при внесении в него

фосфогипса в дозах 10, 20, 40 т/га в модельном эксперименте. На основе классической теории состояния электролитов в растворах в модельной системе предложена математическая модель расчета термодинамического состояния Sr в почвенном растворе и водной вытяжке с использованием молярных концентраций, формальных значений заряда ионов и ионных пар, а также коэффициентов их активности. С учетом ассоциации ионов и ионной силы расчетная активность Sr в водной вытяжке по сравнению с идеальным раствором уменьшается на 40; 44; 52 % в зависимости от дозы фосфогипса 10, 20, 40 т/га соответственно. Расчетная активность  $\text{Ca}^{2+}$  понижается, соответственно, на 41; 44; 53 %. Это является термодинамическим объяснением повышения отношения молярных концентрация Ca/Sr в почве в связи с внесением фосфогипса.

Термодинамическое состояние Sr в черноземе свидетельствует, что при дозе фосфогипса 34 т/га отношение молярных концентрация Ca/Sr не достигает значения, опасного с точки зрения возникновения урвской болезни.

**Ключевые слова:** чернозем, фосфогипс, мелиорация, термодинамическое состояние, Sr, ассоциация, активность, формы ионов.