

Министерство науки и высшего образования Российской Федерации
Федеральное государственное автономное образовательное
учреждение высшего образования
«ЮЖНЫЙ ФЕДЕРАЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи



ЩЕРБАКОВ АЛЕКСЕЙ ПАВЛОВИЧ

ТЯЖЕЛЫЕ МЕТАЛЛЫ В ПОЧВАХ ДЕЛЬТЫ РЕКИ ДОН И ПОБЕРЕЖЬЯ
ТАГАНРОГСКОГО ЗАЛИВА

1.5.19. Почвоведение (биологические науки)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Научный руководитель:

доктор биологических наук, профессор Минкина Татьяна Михайловна

Ростов-на-Дону – 2023

Список используемых сокращений

ГВ – гуминовое вещество

ГМС – гранулометрический состав

ЕКО - емкость катионного обмена

ИДА – нитрит дициклогексиламин

Кс - коэффициент концентрации

НТА – нитрилотриуксусная кислота

НТФ – нитрилотриметилфосфовая кислота

ОЭДФ – оксиэтилидендифосфовая кислота

ОДК – ориентировочно допустимая концентрация

ПДК – предельно допустимая концентрация

СП – степень подвижности

ТМ – тяжелый металл

ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота

Eh – окислительно-восстановительный потенциал

pH – водородный показатель

Zс – суммарный показатель загрязнения

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ	10
1.1 Источники поступления тяжелых металлов в экосистемы	11
1.1.1 Природные источники поступления металлов	12
1.1.2. Антропогенные источники загрязнения	13
1.2 Воздействие абиотических и биотических процессов, контролирующих массоперенос тяжелых металлов на границе аквальных и наземных экосистем	21
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ.....	35
2.1. Физико-географические условия территории исследования.....	35
2.2. Характеристика почвенного покрова и закладка площадок мониторинга ..	35
2.3. Методы исследования.....	42
ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ	47
3.1. Физико-химические свойства исследуемых почв.....	47
3.2. Уровень содержания тяжёлых металлов в почвах.....	58
3.3. Подвижность тяжелых металлов в почвах	85
3.4. Оценка загрязнения почв тяжёлыми металлами.....	93
ВЫВОДЫ	104
СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. Устье реки Дон и прибрежные районы Таганрогского залива Азовского моря — это уникальные по своей продуктивности территории Нижнего Дона и Северо-Восточного Приазовья. Благодаря водным ресурсам и плодородным почвам, этот район является важнейшим рекреационным ресурсом Ростовской области, а также выполняет важную роль в народном хозяйстве всего юга России (сельское хозяйство, орошаемое земледелие, рыбное хозяйство и пр.). Здесь расположены такие города как Ростов-на-Дону, Таганрог, Азов, Новочеркасск, Батайск, находятся крупные промышленные предприятия, выбрасывающие большие объемы загрязняющих веществ, влияя на устойчивость экосистем (Невидомская и др., 2016; Никаноров, 2014; Матишов и др., 2015; Минкина и др., 2016). Поступление химических элементов с речным стоком и с прилегающих водосборов, периодическое затопление пойменных ландшафтов, близость грунтовых вод, обусловили в почвах поймы высокую активность и напряженность геохимических процессов.

Одними из наиболее опасных поллютантов, попадающих в природные среды в результате антропогенной деятельности, являются тяжелые металлы (ТМ). Металлы не подвержены биodeградации с течением времени, за счет чего они способны накапливаться в объектах окружающей среды и нести угрозу для различных живых организмов, передаваясь по трофической цепи, что особенно опасно для устьевых экосистем, выполняющих роль природных барьеров благодаря активной аккумуляции всех привнесенных веществ. Механизмы процессов, обуславливающих состояние ТМ в почве, до настоящего времени изучены недостаточно, в том числе ввиду отсутствия надежных методов контроля уровня загрязнения почв данными поллютантами.

Цель работы — изучить пространственное и профильное распределение тяжелых металлов (Pb, Cr, Cu, Cd, Zn, Mn и Ni) и их подвижность в почвах дельты реки Дон и побережья Таганрогского залива.

Задачи исследования:

1. Определить влияние физических и химических свойств почв на пространственное распределение тяжелых металлов в почвах района исследования.
2. Установить внутрипрофильные особенности распределения тяжелых металлов в зональных и интразональных почвах района исследования.
3. Дать оценку подвижности тяжелых металлов в почвах исследуемой территории.
4. Выявить уровень антропогенной нагрузки на почвы рекреационных и природоохранных территорий по содержанию и составу соединений тяжелых металлов и буферной способности почв.

Основные положения, выносимые на защиту:

1. Для гидроморфных геохимических ландшафтов подчиненных позиций характерно более высокое накопление тяжелых металлов в почвах по сравнению с автоморфными. В почвах пойменных и прибрежных приморских ландшафтов дельты реки Дон и побережья Таганрогского залива пространственное распределение и подвижность Cr, Ni, Cd, Mn, Pb, Cu, Zn формируется под влиянием свойств почв, определяющих буферность, таких как содержание органического вещества, физической глины и карбонатов.
2. В групповом составе соединений тяжелых металлов почв дельты реки Дон и побережья Таганрогского залива преобладают прочно связанные формы. Среди непрочно связанных соединений ТМ большую часть составляют специфически сорбированные формы.
3. Показатели буферности почв и суммарного показателя загрязнения, рассчитанные с учетом непрочно связанных соединений тяжелых металлов, позволяют оценить уровень техногенной нагрузки на почвы рекреационных и природоохранных территорий. Буферная способность почв по отношению к Cr, Ni, Cd, Mn, Pb, Cu, Zn снижается от чернозема обыкновенного к неполноразвитой почве.

Научная новизна работы. Впервые изучены особенности аккумуляции и состава соединений ТМ в почвах прибрежных территорий в зависимости от их

генезиса и степени техногенной нагрузки на территорию. Выявлены закономерности пространственного и внутрипрофильного распределения ТМ в почвах устьевой области реки Дон и побережья Таганрогского залива. Установлены особенности трансформации и миграции исследуемых поллютантов в почвах прибрежной территории по соотношению форм непрочно связанных соединений металлов. Впервые дана оценка буферной способности почв дельты реки Дон и побережья Таганрогского залива по отношению к ТМ.

Теоретическая и практическая значимость результатов исследований.

Исследованы особенности поведения ТМ в почвах гидроморфного ряда территории устьевой области р. Дон и побережья Таганрогского залива, имеющей важнейшее природоохранное и рекреационное значение.

В работе использована комбинация площадных эколого-геохимических исследований и изучения механизмов взаимодействия компонентов почв с ТМ. Выявлены пространственные закономерности содержания ТМ в почвах и оценена степень загрязнения ими почв исследуемой территории, установлены факторы, влияющие на устойчивость прибрежных экосистем. Результаты мониторинговых исследований, экспериментальных подходов и методов дадут возможность прогноза динамики экологического состояния изучаемой территории в условиях антропогенного воздействия. Полученные данные станут методологической базой для планирования природоохранных мероприятий в дельтовых и прибрежных зонах юга России. Результаты работы имеют перспективы практического использования научными, производственными и природоохранными организациями для целей мониторинга почв, при оценке степени воздействия ТМ на состояние почв, экологическом нормировании химического загрязнения почв и определении предельно допустимой антропогенной нагрузки, разработке и внедрению способов восстановления почвенной компоненты загрязненных экосистем.

Методология исследований. Исследования проводились на основе комплексного системного подхода, включающего в себя аналитический обзор научной литературы в области оценки и мониторинга природно-антропогенных

почв, а также систематизацию и обработку экспериментальных данных, полученных в результате натурно-полевых наблюдений. В работе применялись математические методы обработки данных, такие как корреляционный анализ и статистический анализ. Решение поставленных задач осуществлялось с помощью использования специальных программ для составления графических материалов (Excel, SigmaPlot 12.5, STATISTICA 8, QGIS 3.10.9.).

Степень достоверности полученных данных. Достоверность выводов и научных положений диссертации подтверждается надежностью и обоснованностью используемых методик, осуществлением мониторинга в соответствии с методическими указаниями, проведением аналитических испытаний в соответствии с методическими рекомендациями ГОСТ, сопоставлением полученных результатов с данными отечественных и зарубежных исследований.

Апробация работы. Полученные в ходе выполнения работы результаты и сделанные на их основе выводы представлялись научной общественности в докладах, выступлениях, обсуждались на международных и все-российских научных конференциях: XVI Ежегодная молодежная научная конференция «Юг России: вызовы времени, открытия, перспективы» (Ростов-на-Дону, 2020), Международный молодежный научный форум «ЛОМОНОСОВ» (Москва, 2020, 2021), XIII международная научно-практическая конференция, посвященная 90-летию Донского государственного технического университета «Состояние и перспективы развития агропромышленного комплекса» (Ростов-на-Дону, 2020), XVII Ежегодная молодежная научная конференция «Наука и технологии Юга России» (Ростов-на-Дону 2021), XXII Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы экологии и природопользования» (Москва, 2021), XII Международная биогеохимическая школа, посвященная 175-летию со дня рождения В. В. Докучаева «Фундаментальные основы биогеохимических технологий и перспективы их применения в охране природы, сельском хозяйстве и медицине» (Тула, 2021), XXII Международная научно-практическая конференция «Актуальные проблемы экологии и природопользования» (Москва 2021),

«Мониторинг, охрана и восстановление почвенных экосистем в условиях антропогенной нагрузки» (Ростов-на-Дону - Таганрог, 2022).

Публикация результатов исследования. Наиболее существенные положения и результаты исследований отражены в 13 публикациях общим объемом 2,6 п.л., в том числе с долей автора 0,7 п.л.; среди них 3 статьи в международных базах Scopus/Web of Science; 10 статей и тезисов, индексируемых в базе РИНЦ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из разделов: «Введение», «Глава 1. Обзор литературы», «Глава 2. Объекты и методы исследования», «Глава 3. Результаты и их обсуждение», «Выводы», «Список литературы». Список использованной литературы включает 160 источников, в том числе 29 источников иностранных авторов. Содержание работы изложено на 122 страницах, включает 22 рисунка и 15 таблиц.

Соответствие паспорту специальности. Тема диссертационной работы соответствует паспорту специальности 1.5.19. Почвоведение в части «Теоретические и научно-методические проблемы химии почв. Проблемы техногенного и агрогенного химического загрязнения почв и изменения их естественной кислотности, состава почвенного поглощающего комплекса и почвенных водных мигрантов».

Личный вклад автора. Личный вклад соискателя состоит в определении актуальности темы исследований, проведении литературного обзора отечественной и зарубежной литературы по теме исследования, постановке целей и задач, разработке основных теоретических положений, подборе методик, непосредственном участии в получении данных, обработке и интерпретации полученных результатов, формулировке выводов, публикации научных работ. Доля личного участия в подготовке и написании диссертации составляет не менее 90 %.

Финансовая поддержка работы. Данная научная работа была поддержана грантами РНФ 20-14-00317 (2023–2024) Министерства науки и высшего образования РФ, соглашение № 075–15-2022-1122 (2022-2024); FENW-2023-0008

(2023-2025), Программы стратегического академического лидерства Южного федерального университета («Приоритет 2030»).

Благодарности. Автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю, зав. кафедрой почвоведения и оценки земельных ресурсов ЮФУ, д.б.н., проф. Т.М. Минкиной за совместную работу, ценные консультации, помощь и поддержку. к.б.н. Д.Г. Невидомской за всестороннюю помощь, к.б.н. Ю. А. Литвинову и Т.С. Дудниковой за рекомендации и помощь в подготовке графических материалов, профессорско-преподавательскому составу кафедры почвоведения и оценки земельных ресурсов ЮФУ и сотрудникам лаборатории «Мониторинг биосферы» и «Здоровье почв» за поддержку в исследованиях.

ГЛАВА 1 ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ

1.1. Источники поступления тяжелых металлов в экосистемы

Среди неорганических загрязняющих веществ наибольшую опасность представляют тяжелые металлы (ТМ) из-за их токсичности при избыточных концентрациях, устойчивости и сложной выводимости из системы: «почва-растения-животные-человек» (Копылова, 2012).

Металлы обладают высокой способностью к различным химическим, физико-химическим и биологическим реакциям. Многие из них характеризуются переменной валентностью и задействованы в окислительно-восстановительных процессах. ТМ и их соединения, под влиянием реакции среды могут проявлять высокую мобильность и способны перемещаться и перераспределяться в сопредельные среды (Вишневецкий и др., 2012; Махмутов и др., 2016). Источники поступления ТМ делят на природные (литогенные) и техногенные (рис. 1) (Махмутов и др., 2016; Попп и др., 2016; Скворцова, 2017; Ahmad et al., 2012).



Рисунок 1 - Источники поступления ТМ в почвы

1.1.1. Природные источники поступления металлов

Одним из основных источников поступления ТМ в корнеобитаемые горизонты почвенного профиля являются почвообразующие породы (Панасин и др., 2017), поскольку почвы наследуют элементный состав от почвообразующих пород, на которых они были сформированы (Сосорова и др., 2016). Литогенный источник (геологические минералы, в материале почвообразующей породы) доминирующий фактор, определяющий общую концентрацию ТМ в мировых почвах (Ahmad et al., 2012).

Типичные высокие концентрации ряда ТМ были обнаружены в магматических и осадочных породах. Так Cu, Mn, V и Zn имеют самые высокие концентрации в габбро и базальтах, а Co, Cr и Ni являются самыми распространенными по содержанию в ультра-морфической группе (перидотиты и серпентиниты) (Ahmad et al., 2012). Металлы включены в кристаллическую структуру породообразующих первичных минералов, которые кристаллизовались из магмы, к ним относятся элементы, такие как Fe, Al и Si (Ahmad et al., 2012; Hurley et al., 2017). В исследовании отмечается, что широкое варьирование содержания Cu и Zn определяется, разнообразием почвообразующих пород, различием их минералогического и гранулометрического состава (Панасин и др., 2015, 2017). На рис. 2 приведена блок-схема распределения горных пород по убыванию содержания в них ТМ (Ahmad et al., 2012).

Почвы способны адсорбировать катионы и анионы, которые напрямую связаны с типом и количеством вторичных минералов, включая глины, карбонаты и водные оксиды Fe и Mn, pH почвы и окислительно-восстановительные условия. Эта адсорбционная способность почвы оказывает глубокое влияние на биодоступность металлов (Ahmad et al., 2012; Hurley et al., 2017).



Рисунок 2 - Блок-схема последовательности пород по содержанию ТМ

Авторы публикаций (Водяницкий, 2010; Самойленко и др., 2017) отмечают, что при оценке содержания ТМ в почве, важно учитывать их поверхностное поступление, например, с атмосферными осадками и тонкой пылью. В частности, поступление Си в почвы агроландшафтов обеспечивается не только почвообразующими породами, но и метеоритной и космической пылью, вулканическими газами, брызгами морской воды, почвенно-грунтовыми водами и геохимической деятельностью человека (Панасин и др., 2015).

Поступление ТМ в атмосферу из природных источников существенно уступает промышленным выбросам (Гашкова и др., 2014; Дайнеко и др., 2016), многие из которых распространены повсеместно и неоднородно, включая

атмосферные отложения и переносимые на короткие расстояния частицы, удобрения, навоз, сточные воды, шламы (Ahmad et al., 2012).

1.1.2. Антропогенные источники загрязнения

Накопление микроэлементов можно считать антропогенным по при превышении верхней границы природного содержания, предложенного за величину, которая на три стандартных отклонения выше среднего регионального фоновое уровня микроэлементов (Сосорова и др., 2016). Антропогенное накопление ТМ в окружающей среде по данным (Ильин, 2012) может быть представлено в виде схемы (рис. 3).



Рисунок 3 - Накопление ТМ в окружающей среде

При этом загрязнение может носить обширный, воздействующий на большие площади или локализованный характер (Ahmad et al., 2012; Кашин, 2015). С увеличением антропогенной нагрузки уровень и масштаб загрязнения окружающей среды значительно возрастает (Воронкова и др., 2012). В результате особенностей процессов рассеяния химических веществ в непосредственной близости от источников загрязнения определяется образование зон с повышенными массовыми долями химических веществ, загрязняющих почву (Ракитский и др., 2020).

Вместе с тем локальное загрязнение из преобладающего единственного источника, например, завод по выплавке металла, может оказать существенное

влияние на почвенный покров, растительность и также на здоровье местного населения, особенно в тех странах, где недостаточен контроль за выбросами предприятий и нет стандартов качества почвы (Ahmad et al., 2012).

Основными антропогенными источниками поступления ТМ в окружающую среду являются: предприятия энергетической отрасли, предприятия химической промышленности, металлургические предприятия, рудодобывающие предприятия, производство стекла, выхлопные газы транспорта, средства защиты сельскохозяйственных культур от болезней и вредителей, сжигание нефти и различных отходов, удобрений, цемента и пр. (Владимиров и др., 2014; Дайнеко и др., 2016; Копылова, 2017; Минкина и др., 2017; Прохорова, 2013; Скворцова, 2017; Чикенева и др., 2015; Ahmad et al., 2012).

Различные отходы пищевой промышленности, отработанный гипс и осадки сточных вод поступают на почвенный покров и вносят существенный вклад в содержание ТМ в окружающей среде (Ahmad et al., 2012). Важным источником Pb, а также Mo и Ni являются любительские стрелковые клубы с используемыми в них летающими мишенями (Ahmad et al., 2012).

Отложение аэрозольных частиц, образующиеся при сжигании полезных ископаемых, пыли, пепла, отходы шахт и строительный мусор, содержащие ТМ могут загрязнять существующие почвы или формировать новые материалы пород, сделанных человеком почв (Ahmad et al., 2012). По данным (Буфетова, 2019) Cu поступает в основном с выбросами предприятий цветной металлургии, осадками сточных вод и пестицидов, широко используемых в сельском хозяйстве.

В городской среде к антропогенным источникам можно добавить: золошлакоотвалы, железнодорожный и авиатранспорт, предприятия по изготовлению строительных материалов, очистные сооружения, полигоны твердых бытовых отходов (Журавлева и др., 2012; Копылова, 2017; Казанцев, 2014; Казанцев и др., 2015; Теплякова и др., 2013; Юдина, 2017), являющиеся также источниками комплексного загрязнения почвенного покрова. Концентрация ТМ в городских почвах повышается за счет индустриализации, транспортировки и удаления отходов (Bespalov et al., 2018; Johnson et al., 2011; Rascio et al., 2011). В

частности, загрязнению Hg способствуют такие стационарные источники как горнодобывающие и перерабатывающие комбинаты, теплоэлектростанции, отдельные отрасли химической и электронной промышленности (Ракитский и др., 2020; Driscoll et al., 2013). Применение люминесцентных ламп, термометров, манометров и других приборов во многом повышает возможность загрязнения бытовых помещений (Ракитский и др., 2020; Wilson et al., 2018).

Значительными источниками ТМ в городской пыли являются автомобильные шины и тормозные накладки (Ahmad et al., 2012). С загрязнением ТМ поселков связано использование грузового транспорта, перевозящего добытую руду к месту переработки, легкового автотранспорта, теплоэлектроцентралей, продуктов сжигания топлива, городского мусора и т. д. (Копылова, 2017).

В последнее время, внимание агрохимии и агроэкологии по данным (Кашин, 2015), было направлено на изучение таких вопросов, как загрязнение ТМ почв, природных вод, растений, вызванного выбросами предприятий промышленности. Это связано с тем, что техногенное загрязнение ТМ отмечается практически во всех промышленно развитых районах России (Водяницкий, 2013; Кропачева и др., 2015). При этом специфика промышленного производства того или другого региона во многом определяет состав и степень загрязнения ТМ его территории (Скворцова, 2017). Загрязнение ТМ почв промышленных площадок сильно различается по концентрациям металлов и их количеству (вплоть до отдельных групп ТМ) зависит от типа промышленности, используемого сырья, производимой продукции и может возникнуть из-за пыли и разливов отходов, конечного продукта производства, топливной золы, а также выбросов от высоких температурных процессов, аварий и пожаров (Ahmad et al., 2012).

На территориях, занятых промышленными предприятиями, по данным (Буфетова, 2019) отмечается повышенное содержание Cd в почвах, что может быть связано с осаждением этого металла с атмосферными осадками. При постоянном поступлении атмосферных выбросов из стационарных источников вокруг предприятий образуются зоны с высоким уровнем ТМ в почве и скудной растительностью. При этом содержание ТМ в почвах сопоставимо с их

количеством в геохимических аномалиях естественного происхождения или даже превосходит его на несколько порядков в эпицентре.

В исследовании (Hurley et al., 2017) отмечают положительную связь между высокой концентрацией ТМ и высокой плотностью текстильных фабрик. В пределах городской территории, в разных районах состав ТМ в почвах может значительно различаться в зависимости от расположения промышленного объекта (Скворцова, 2017). В крупных городах на относительно небольшой площади располагается большое количество источников загрязнения различной природы, что определяет высокую интенсивность и неоднородность состава почвенных загрязнений.

Минеральные материалы, к которым относятся отходы карьеров, строительные отходы, топочный шлак, пепел и дноуглубительные работы часто важные источники загрязнения ТМ в городской и промышленных средах (Ahmad et al., 2012). Сильное загрязнение ТМ губительно действует на биоту, приводя к кардинальным изменениям структуры и функционирования наземных экосистем, а при непосредственной близости предприятий, к появлению техногенных пустошей и почти полной деградации экосистем. Высокий уровень загрязнения вблизи заводов представляет серьезную опасность для здоровья человека, не только прямым воздействием токсикантов, но и как следствие передвижения ТМ по трофическим цепям (Яковлев, 2013).

Поступление ТМ в почву агроценозов в большинстве случаев связано с применением удобрений и зависит от их доз внесения. Одним из основных источников поступления ТМ в агроценозы являются органические удобрения, которые существенно отличаются по их содержанию и соотношению (Лукин и др., 2018). Среди органических удобрений навоз распространенный источник ТМ и зависит от их содержания в корме для животных (Ahmad et al., 2012). Внесение неорганических и металлоорганических соединений, содержащих ТМ в качестве фунгицидов на полях и плантациях культур, таких как арсенат свинца (PbAsH_2O_4), ацетоарсенат $\text{Cu}(\text{C}_4\text{H}_6\text{As}_6\text{Cu}_4\text{O}_{16})$ «Парижский зеленый» ($\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{AsO}_2)_2$), «Bordeaux Mixture» ($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O} + \text{Ca}(\text{OH})_2$),

оксихлорид $\text{Cu}(\text{Cu}(\text{OH})_2 \cdot \text{CuCl}_2)$ и хлорид фенил ртути ($\text{C}_6\text{H}_5\text{ClHg}$) тоже значительно (Ahmad et al., 2012).

На содержание ТМ в удобрениях влияют состав исходного сырья и технологии производства при которых удаление ТМ не производится, в связи с чем концентрация их может различаться и составлять существенные величины (Кабата-Пендиас и др., 1990; Минакова и др., 2020; Якименко и др., 2017). Большая часть неорганических соединений, используемых в минеральных удобрениях, содержат значительные количества ТМ, среди которых фосфорные удобрения содержат самые высокие количества большинства ТМ, включая As, Cd, U, Th и Zn (Ahmad et al., 2012). Так (Воронкова и др., 2012) установили, что Pb и Cd имеют большее распространение в агроэкосистемах Дальнего Востока и часто встречаются при активном использовании фосфорных, а также нетрадиционных удобрений.

Проведя оценку накопления особо токсичных элементов (Cd, Hg, Pb) в сельскохозяйственных почвах, отмечено, что поступление ТМ в агроландшафты в основном происходит в результате применения фосфорных удобрений (Середа и др., 2014; Середа и др., 2016). При внесении удобрений в условиях повышенного увлажнения снижается содержание подвижных форм Mn и Co в пахотном слое, что приводит к их миграции в нижележащие горизонты почвы, вместе с тем увеличивается содержание подвижных форм Cu и Zn (Гайдукова и др., 2014). Побочные продукты промышленного производства такие как дымовая пыль от электродуговых печей и различные шлаки, были использованы для производства цинковых удобрений и могут приводить к недопустимому содержанию различных потенциально токсичных ТМ, в том числе Pb и Cd (Tiong et al., 2014; Wilson et al., 2018).

Микроудобрения являются источником, в большей части, Cu или Zn и вносят значительный вклад данных ТМ, но обычно они используются в тех сельскохозяйственных почвах, где содержание доступной формы этих элементов низкое (Ahmad et al., 2012). Ряд исследователей отмечает (Якименко и др., 2016; Liu et al., 2016; Rinklebe et al., 2014), что одним из источников высокого содержания

кадмия в почвах и в растениеводческой продукции являются минеральные и органические удобрения.

В аккумулятивных горизонтах сельскохозяйственных почв содержание меди выше, чем в лесных подстилках и гумусовых горизонтах лесных почв по (Анциферова, 2013; Панасин и др., 2015). Где дополнительное поступление меди связано с применением органических удобрений и средствами химизации. Поступление ТМ в почвы связано не только с дозой вносимых минеральных удобрений, но и от их состава (Конарбаева и др., 2017). Перемещение ТМ на почвенную поверхность от источника эмиссии может осуществляться воздушными потоками, переносящими осажденную пыль, аэрозольные частицы и газообразные формы ТМ, речным стоком или затоплением рек с последующим осаждением ТМ, движением вниз по склону минерального материала и богатой металлами горной породы, размещение транспортом материалов, содержащих ТМ (Ahmad et al., 2012).

За счет выбросов промышленных и хозяйственно-бытовых стоков в гидросеть и на почвы на местности и фильтрации через неэкранированные (недостаточно экранированные) днища водохранилищ осуществляется загрязнение водной среды (Пермяков и др., 2010). Осажденные частицы, содержащие ТМ из различных источников, переносятся в реки, и при обводнении большая часть взвешенных частиц перемещается с речным стоком на почву с последующим отложением на аллювиальных почвах (Kloster et al., 2015; Nort et al., 2017). Под выпадением кислотных осадков в подземных водах увеличивается концентрация ТМ, в частности Pb, Cu, Zn, Cd и особенно Al, который поступая через корневую систему в древесной ткани растения, оказывает угнетающее действие. Видимые повреждения наступают при $\text{pH}=2-3,6$, а нарушения роста без видимых повреждений при $\text{pH } 3,5-4,0$ (Пермяков и др., 2010).

Прибрежные территории могут в свою очередь высвобождать ТМ (Воронкова и др., 2012) накопленные в растениях в период вегетации в окружающую среду, в результате загрязнения их автомобильным транспортом, особенно в летний период. Загрязнение природных вод Zn является не только

результатом разрушения горных пород и минералов (сфалерит, цинкит, госларит, смитсонит, каламин), но также обусловлено сбросом сточных вод горно-обогатительных комбинатов и гальванических цехов, производств пергаментной бумаги, минеральных красок, вискозного волокна и др. (Буфетова, 2019).

Для сельскохозяйственных и городских почв известно множество антропогенных источников загрязнения ТМ (Alloway, 2013; Ding et al., 2017; Sarkar et al., 2012). К ним можно отнести краски, консерванты для древесины, содержащие в своем составе Cr, Cu и As, которые могут способствовать загрязнению почв в городской и сельской местности (Ahmad et al., 2012). Основными являются источники техногенного происхождения и в результате применение средств химизации при возделывании сельскохозяйственных культур (Середа и др., 2016). Большинство ТМ попадают в почву с выхлопными газами транспортных средств, отходами сточных вод, пестицидами, удобрениями, аэрогенными осадками предприятий (Еремченко и др., 2018). В исследовании (Юдина, 2015) приводятся данные аэрогенного поступления ТМ в результате эксплуатации автотранспорта, приводящие к загрязнению почв города Абакана.

Наиболее характерным загрязнителем для городских почв является Pb источником которого служат краски для дома и выхлопные газы от бензиновых двигателей (Ahmad et al., 2012). По данным авторов (Анисимов и др., 2019; Kabata-Pendias, 2011) высокие концентрации Zn в сельскохозяйственных почвах могут формироваться в зонах воздействия промышленных предприятий и транспортных магистралей. Осадки металлургических рудников одни из самых распространенных исторических источников загрязнения ТМ аллювиальных почв (Driscoll et al., 2013; Liu et al., 2016). Загрязненный шахтный осадок, распространенный источник загрязнения аллювиальных почв ТМ во всем мире, по данным (Ahmad et al., 2012) в некоторых из наиболее пострадавших долинах добыча полезных ископаемых длилась, 200 лет или более.

Основное количество поллютантов производимых предприятиями черной и цветной металлургии поступает в почву в виде техногенной пыли. Поступление ТМ из атмосферы на растительный и почвенный покровы осуществляется в виде сухих

и влажных выпадений (осадков в виде дождя и снега, туманов и росы). Распространенным источником поступления ТМ в сельскохозяйственные почвы большей части мира являются макроудобрения, за исключением слабо развивающихся стран, где их использование минимально или отсутствует (Subhashini et al., 2013; Wilson et al., 2018).

Несовершенство систем очистки отходов и выбросов предприятий, содержащих ТМ приводит к загрязнению почвы (Водяницкий, 2014; Липатов и др., 2018; Лодыгин, 2019; Фахрутдинов и др., 2013). Поступая в атмосферу, выбросы предприятий выпадают на почвенную поверхность, накапливаются в поверхностном горизонте и повторно включаются в природные и техногенные циклы (Самойленко и др., 2017). Высокие концентрации ТМ, в частности подвижных форм Zn, Cu, Pb, могут наблюдаться при невысоком воздействии выхлопов автотранспорта, что связано с физико-химическими особенностями почв (Юдина, 2015).

По данным (Попп и др., 2016) в почвы со сточными водами могут поступать Zn, Cr, Pb, Hg и в меньшей степени отмечают поступление Cd. Постепенное повышение концентраций ТМ в пахотных почвах может быть связано как с аэрогенным поступлением, так и антропогенной деградацией (дегумификация и подкисление) (Середа и др., 2016). В свою очередь ТМ служат индикаторами техногенного загрязнения городской почвы (Алексеев и др., 2013; Прохоров, 2015; Прохоров, 2015; Юдина, 2015), которая выступает в роли источника вторичного загрязнения грунтовых и поверхностных вод, воздушной среды и городской растительности (Ракитский и др., 2020).

1.2. Воздействие абиотических и биотических процессов, контролирующих массоперенос тяжелых металлов на границе аквальных и наземных экосистем

В результате воздействия загрязненного атмосферного воздуха на протяжении долгих лет, колебаний интенсивности загрязнения при изменении технологического процесса, эффективностью пылегазоулавливающих установок, влиянием метеорологических условий и других факторов (Курбаков и др., 2017; Шевердяев и др., 2020; Анциферова, 2013; Панасин и др., 2015), формируется содержание металлов в поверхностном слое почв. При этом каждый ландшафт имеет определенный набор микроэлементов, отражающий его особенности, с их средними концентрациями, определенный региональными факторами почвообразования (Сосорова и др., 2016). Для большинства ТМ почва является естественной депонирующей средой, в которой происходит их аккумуляция, контролируется накопление, перераспределение и массоперенос (Владимиров и др., 2014; Минкина и др., 2013; Михайленко, 2015; Скворцова, 2017), меньшая часть ТМ мигрирует с поверхностными и подземными водами.

При антропогенном загрязнении в большинстве случаев наблюдается полиэлементное загрязнение почв (Махмутов и др., 2016). Так в исследовании (Плеханова и др., 2019) отмечается, что наибольшая подвижность Pb, Zn и Cd наблюдалась при комплексном загрязнении почв ТМ.

Общее содержание ТМ в почве включает все формы их нахождения в виде свободных ионов, растворимых органических и неорганических комплексов в почвенном растворе, металлы, входящие в кристаллическую структуру первичных и вторичных минералов; металлы, адсорбированные на поверхности вторичных минералов, глин, оксидов и карбонатов, образующие прочные комплексы с органическим веществом почвы (Гиниятуллин и др., 2018; Невидомская и др., 2016; Ahmad et al., 2012). Мнение многих исследователей сходится в том, что наибольшую опасность для объектов биологической природы представляют не валовые, а мобильные формы металлов.

Для оценки степени загрязнения почвенного покрова химическими

веществами используют коэффициент техногенной концентрации элемента (K_{ct}), рассчитываемый как отношение концентрации элемента в исследуемой почве к концентрации элемента в фоновой почве (Самойленко и др., 2017). По мнению исследователей, (Помазкина и др., 2018; Сысо, 2013; Яковлев и др., 2011) следует отметить, что при оценке загрязнения различных почв с использованием нормативов ПДК и Зс, дать однозначный ответ об уровне загрязнения и негативном воздействии ТМ сложно, в частности в полевых условиях при изменении гидротермического режима ввиду отсутствия единого подхода к нормированию ТМ не только для разных почв, но и экосистем. Оценка загрязнения особенно актуальна для верхних почвенных горизонтов, поскольку в них находится основная масса корней, почвенная биота проявляет большую активность и максимальное содержание ТМ на территориях, подвергающихся загрязнению, обычно отмечается в верхнем слое 0-20 см почвенного профиля (Помазкина, 2018; Яковлев, 2013).

Подвижные формы ТМ в почвах, связаны в основном с органоминеральным комплексом, где при определенных условиях катионы подвижных соединений ТМ вступают в конкуренцию с другими обменными катионами в процессах связывания и высвобождения катионов. Так большая часть Cu в дерновых глеевых и аллювиальных почвах связана органоминеральными комплексами, проявляющими высокую устойчивость в широком диапазоне pH, что проявляется в тенденции уменьшения содержания подвижных форм Cu в данных почвах при увеличении кислотности (Панасин и др., 2015).

Степень токсичности и подвижности ТМ в почвенном покрове может зависеть от химической формы, состояния связей, свойств металла и почвы (Водяницкий, 2010; Кошелева и др., 2015; Ракитский и др., 2020; Du Laing, 2010; Shaheen et al., 2014; Subhashini et al., 2013; Vishneveckij et al., 2016). Фактором, отражающим миграционную активность металла, является количество фракции подвижных форм металлов (Пугаев и др., 2015). Миграционная способность ТМ может быть оценена вычислением соотношения содержания валовой и подвижной форм металлов, и называется степенью подвижности (СП) (Кошелева и др., 2015; Ладонин и др., 2011; Пугаев и др., 2015). В исследовании (Юдина, 2018) отмечают,

что средние концентрации валовых и подвижных форм Zn, Cu, Pb и Cd в почве зависели от величины транспортной нагрузки.

В работах (Минкина и др., 2017; Minkina et al., 2014) акцентировано внимание на том, что даже при близком расположении площадок мониторинга, их почвенный покров может быть представлен разными типами почв, что выражается в различном накоплении ТМ в почвах и растениях. Для анализа динамики содержания металлов в естественных условиях (Анциферова, 2013; Воробейчик и др., 2014) нужно рассматривать одни и те же участки, чтобы свести к минимуму риск ошибочного принятия пространственного изменения за изменение параметров во времени, что имеет большое значение в случае техногенного загрязнения, где пространственная изменчивость содержания металлов и кислотности находится в пределах десятков–сотен метров.

В равных автономных ландшафтно-геохимических условиях почвы, находящиеся на положительных элементах рельефа, имели низкие концентрации микроэлементов по сравнению с почвами, расположенными в отрицательных элементах рельефа (Сосорова и др., 2016). Исследования (Sarkar et al., 2012) показали, что изменения в содержании форм ТМ в различные сезоны года могут наблюдаться как для подвижных форм, так и валовых, с максимальными уровнями ранней весной, поздней осенью и зимой, а минимальными – летом.

Под действием биотических и абиотических факторов образуются зоны высокой концентрации элементов и обеднения теми или другими элементами (Сосорова и др., 2016). В результате действия многих разнообразных биологических и абиотических факторов в аридных экосистемах происходит не мобилизация и вынос микроэлементов, а иммобилизация и аккумуляция в гумусовом горизонте, микроэлементов с переменной валентностью (Сосорова и др., 2016).

Среди биотических факторов, влияющих на массоперенос ТМ на границах сред, нужно учитывать произрастающие растения, метаболическую активность почвенных микроорганизмов (Еремченко и др., 2018; Кошелева и др., 2015). При изменении климатических факторов, в почвах, различающихся по свойствам и

видам техногенного загрязнения наблюдаются отличия в процессе метаболизма микробного сообщества (Помазкина и др., 2018). Миграция в сопредельные среды, аккумуляция, скорость разложения загрязняющих веществ содержащих ТМ в почвах и донных отложениях определяется внешними (температурный и водный режимы почвы, физическими, физико-химическими, биогеохимические свойства почв, геоморфологические особенности ландшафта, характер растительного покрова, наличие антропогенных источников загрязнения и их характеристика) и внутренними факторами (свойства атома химического элемента и его соединений) (Дильмухаметова и др., 2019; Дмитриева и др., 2018; Жернакова и др., 2011; Кошелева и др., 2015; Лодыгин, 2018; Минкина и др., 2016; Михайленко, 2015; Пермяков и др., 2010; Федоров и др., 2012; Ahmad et al., 2012, Caldelas et al., 2017; Ding et al., 2017; Minkina et al., 2015; Fedorov et al., 2011).

В исследованиях (Анциферова, 2013; Панасин и др., 2015) приводят данные о валовом содержании Си в аккумулятивных горизонтах дерново-подзолистых почв, различающихся по водному режиму. В полугидроморфных разновидностях содержание Си по сравнению с автоморфными имело низкое значение, при этом в оглеенных моренных суглинках содержание Си было больше, чем в неоглеенных.

Внутрипрофильное распределение микроэлементов в почвенных горизонтах по (Кошелева и др., 2015; Кузьменкова и др., 2015; Панасин и др., 2015; Сергеев и др., 2017; Середа и др., 2016) находится в зависимости от химического состава почвообразующих пород, почвообразовательных условий, агрохимической и агрофизической характеристики почв, количества применяемых минеральных и органических удобрений, химических мелиорантов. При внесении удобрений в результате сельскохозяйственного использования почвы изменяются физико-химические свойства почв, что в целом отражается на подвижности и общем содержании ТМ (Ильин, 2012; Минакова и др., 2018; Минакова и др., 2020; Балюк и др., 2012). Применение минеральных удобрений, может оказывать как прямое влияние на накопления ТМ, так и косвенное (Пугаев, 2016). Стоит отметить, что органические удобрения имеют немаловажное значение при снижении подвижности ТМ (Копытовский, 2015).

Различные способы обработки почвы влияют на соотношение прочно связанных и кислоторастворимых соединений Zn и Pb. При безотвальной и отвальной обработках в черноземе выщелоченном наблюдалось увеличение содержания кислоторастворимых соединений Pb. Различия в обеспеченности почв Mn (Сергеев и др., 2017) зависели от условий их почвообразования, реакции среды, водного режима агроценозов, активности микроорганизмов, которые влияют на величину окислительно-восстановительного потенциала.

Ряд исследователей (Антоненко и др., 2012; Еремченко и др., 2018; Ильин, 2012; Минкина и др., 2016; Панасин и др., 2015; Переломов и др., 2017; Плеханова и др., 2019; Помазкина и др., 2018; Помазкина, 2018; Сосорова и др., 2016) отмечают, что в системе раствор-твердая фаза разных типов почв поведение ТМ зависит от ГМС, содержания легкорастворимых солей, количества и качества ГВ, содержания оксидов Fe и Al, содержания карбонатов, pH, окислительно-восстановительного потенциала и других свойств. При этом поглощение отдельных элементов повышается при снижении pH и ЕКО.

Уменьшение содержания гумуса в почве и подкисление способствует увеличению подвижности ТМ. Различия в содержании и поведении ТМ (Помазкина и др., 2018) при различных свойствах почв отражаются на различном их воздействии на другие компоненты агроэкосистем. Исследования (Еремченко и др., 2018; Минкина и др., 2012) показали, что существенный вклад в иммобилизацию Cd в почве на промышленных территориях был обусловлен гидроксидом Fe и органическим веществом. Ряд исследований (Ильин, 2012; Помазкина, 2018) выявили, что в миграции, процессах обмена, комплексообразования, хелатирования и хемосорбции ТМ существенную роль играют свойства почв. При высоком содержании подвижного фосфора (P_2O_5) и калия (K_2O) и при снижении содержания обменных кальция (Ca^{2+}) и магния (Mg^{2+}), наблюдается влияние на изменение содержания ТМ в почвах (Якименко и др., 2016).

Совокупность свойств почв различных типов формируют буферность почв по отношению к ТМ (Бауэр, 2018; Еремченко и др., 2018; Минкина и др., 2016),

главным образом за счет физической глины, карбонатов и гумуса, а также гидроксидов Fe и Mn и S (Водяницкий, 2014; Ильин, 2012; Конарбаева и др., 2017; Кропачева и др., 2016; Минкина и др., 2016; Сосорова и др., 2016; Kabata-Pendias, 2011; Vishneveskij et al., 2016). Данные свойства почв осуществляют механизмы специфической и неспецифической сорбции металлов почвенными минералами, высокомолекулярными органическими соединениями, окклюдируются, соосаждения в виде малорастворимых соединений и др., иммобилизирующие ТМ и способствующие выносу их из почвенного профиля (Анисимов и др., 2018; Манджиева и др., 2014).

Состав глинистых минералов и гуминовых веществ, их свойства и взаимодействие, определяют формирование структурно-агрегатного состава почв, плотность сложения, оказывают влияние на поглощение и перенос загрязняющих веществ, степень развития эрозионных процессов, контролируют подвижность и доступность соединений микроэлементов для биологических объектов наземных экосистем (Безносиков и др., 2010; Безносиков и др., 2012; Ильин, 2012; Лодыгин, 2019; Пинский и др., 2013; Помазкина и др., 2018; Чимитдоржиева и др., 2014; Kloster et al., 2015).

Минералогический состав почвы, полученный из исходных материнских пород, также определяет текстуру почвы (процентное содержание частиц песка, ила и глины) и влияет на физико-химические свойства почв (Ahmad et al., 2012). Почвы легкого ГМС содержат в себе меньшие концентрации ТМ, чем тяжелого состава (Анисимов и др., 2019; Kabata-Pendias, 2011). В исследовании (Анциферова, 2013; Панасин и др., 2015) обнаружили прямую корреляционную связь между валовым содержанием Cu с содержанием физической глины и илистой фракцией.

При исследовании (Сергеев и др., 2017) недостаточная обеспеченность агроценозов Zn была связана с низким его содержанием в почвообразующих породах и облегченным ГМС почв. Поликомпонентность и полифункциональность твердой фазы почвы по (Кропачева и др., 2016), приводит к многообразным формам существования ТМ в почвах. Так, содержание кислоторастворимой формы

ТМ в почве зависит не только от количества и минералогического состава фракции физической глины, но и от концентрации других необменных катионов (K^+ , NH_4^+ и др.), проявляющих конкуренцию за специфические места в почвенной матрице (Якименко и др., 2016).

В источнике (Панасин и др., 2015) отмечено, что среди тонкодисперсных минеральных частиц, концентраторами Си служат в большей степени илистая и коллоидная фракции. В исследованиях (Анциферова, 2013; Панасин и др., 2015) была обнаружена корреляционная связь между содержанием Си в дерновых почвах и физической глиной, а также гумусом, что показывает закрепление большей части Си в тонкодисперсных органоминеральных комплексах.

Исследования (Панасин и др., 2015; Шевердяев и др., 2020) показали, что активная сорбция Си происходит твердой фазой почв, в особенности коллоидно-дисперсной фракцией минералов группы монтмориллонита, при этом ионы Cu^{2+} могут замещать ионы кристаллической решетки минерала. Закрепление ТМ на поверхности глинистых минералов зависит от степени покрытия их органическими веществами гумуса. На минеральных поверхностях происходит сильная адсорбция гуминовых и фульвокислот, посредством хемосорбции в минералы гидроксидов Fe, Al, Mn и, возможно, через кофлокуляцию с неорганическими коллоидами (Vishneveckij et al., 2016). Не мало важную роль в сорбции микроэлементов играет внутреннее сродство отдельных ионов металлов к поверхностям адсорбции почвы и растворимых почвенных лигандов (Ракитский и др., 2020; Subhashini et al., 2013). Сорбция металлов почвенными глинистыми минералами из-за присутствия на их поверхности органоминеральных пленок в 3–4 раза превышает, сорбцию металлов чистыми глинистыми минералами.

Ионы металлов, поступающие с почвенным раствором, быстро достигают видимого равновесия с адсорбционными поверхностями за несколько часов, однако большинство ионов проходят дальнейшую медленную сорбцию в течение нескольких месяцев и переходят из «лабильного» в «нелабильное» состояние (Кропачева и др., 2016; Сосорова и др., 2016). При этом адсорбция на глинистых минералах блокирует многие функциональные группы гуминовых веществ,

отвечающие за связи с ТМ. При высокой температуре увеличивается количество ионов металлов с достаточным количеством энергии, необходимой для преодоления энергетических барьеров адсорбции или десорбции, в результате чего они способны мигрировать (Vishneveckij et al., 2016).

На растворимость ТМ в большинстве почв значительное влияние оказывают комплексообразующие лиганды, в частности органические, среди которых наиболее распространены фульво- и гуминовые кислоты, присутствующие во всех почвенных порах (Конарбаева и др., 2017; Du Laing, 2010). Кулоновское движение, создаваемое отрицательным зарядом на гумусе, притягивает катионных металлов, в особенности катионы щелочных и щелочноземельных металлов (Vishneveckij et al., 2016). Ионы ТМ связываются с органическим веществом почвы образуют соли гумусовых кислот и элементы связываются в растворимые и нерастворимые комплексные соединения, малодоступные для растений (Дмитриева и др., 2018; Копытовский, 2015; Nort et al., 2017). Образуемые растворимые комплексные соединения гуминовых веществ и ТМ имеют возможность удерживать катионы ТМ в почвенном растворе, осуществлять вероятное загрязнение грунтовых вод при их растворении и впоследствии накапливаться в растительных организмах (Сартаков и др., 2013; Дмитриева и др., 2018; Середа и др., 2016).

С созданием устойчивых комплексных соединений ТМ связано проявление гумусовыми веществами защитной функции в почвах (Дмитриева и др., 2018; Tiong et al., 2014). По мнению (Дмитриева и др., 2018; Корнев и др., 2010), взаимодействие, приводящее к созданию прочных соединений переходных металлов с гуминовыми веществами, как правило, является предпочтительным. На связывание ТМ гумусовыми веществами оказывают влияние свойства твердой фазы почв, химические свойства металла, состав и кислотность жидкой фазы почв, редокспотенциал, присутствие как органических, так и неорганических лигандов, образующих комплексные соединения с металлами, наличие сродства между металлами, гумусовыми веществами и твердой фазой (Кропачева и др., 2015). Наибольшим сродством к гуминовым и фульвокислотам обладает Cu, наименьшее сродство было обнаружено у Cd (Shaheen et al., 2014). При этом при pH=5 у Cd

наблюдалась значительная неспецифическая связь с глиноземно-силикатной глинистой фракцией. При слабом сродстве лигандов с поверхностью и металлом, не происходит значительного влияния их на процессы сорбции ТМ.

Природа и концентрация присутствующих лигандов, влияют на процесс комплексобразования в растворе, в результате чего может происходить как иммобилизация, так и вторичная мобилизация ТМ (Копчик, 2014; Кропачева и др., 2016; Сосорова и др., 2016; Alloway, 2013). Реакции комплексобразования чувствительны к величине уровня рН и связаны с размером и зарядом катионов, при этом высокие ионные потенциалы элементов показывают высокую степень гидратации в растворе, приводят к более легкому осаждению. При высоких значениях рН адсорбция глинистыми минералами и образование комплексных соединений гуминовых веществ с металлами увеличивается, но при этом происходит уменьшение адсорбции на поверхности глины гуминовых веществ, приводящее к их растворению (Vishneveckij et al., 2016). В экспериментах (Помазкина и др., 2018) выявлено, что наряду с влиянием показателей ионной силы и кислотностью среды на связывание ионов ТМ гуминовыми кислотами, наблюдалась конкуренция ионов за реакционные центры. На примере исследования (Шевердяев и др., 2020), Cu образует комплексно-гетерополярные соли, в которые входят и внутрикомплексные с гумусовыми кислотами.

Исследования (Панасин и др., 2015) установили обратную зависимость между содержанием гумуса и соотношением концентрации подвижных соединений Cu к валовому содержанию в дерново-подзолистых почвах. По данным (Кропачева и др., 2015; Плеханова и др., 2010), доля металлов, удерживаемых органической фракцией, может достигать 40–60 % от их валового содержания, в зависимости от типа и уровня загрязнения. Значительный вклад в сорбционную емкость почв к ТМ среди органических лигандов вносят гумусовые вещества, где большую роль проявляют гумусовые кислоты (Кропачева и др., 2015). Гуминовые вещества могут изменять адсорбцию ТМ как в сторону уменьшения, так и увеличения за счет устойчивости комплексов металл–гумат и металл–гумат–минерал, изменять характер взаимодействия ионов металлов с минеральными

частицами, наряду с почвенно-экологическими условиями, такими как pH почвенного раствора. Уровень pH и природа лигандов, вместе с содержанием и формой азота в них, влияют на устойчивость и миграцию комплексных соединений Cu с гумусовыми веществами (Дмитриева и др., 2018; Жернакова и др., 2011; Панасин и др., 2015). Способность к образованию хелатных комплексов с Cu отмечают (Панасин и др., 2015), такие комплексные соединения растворимы и подвижны в широком диапазоне pH.

Вертикальная миграция комплексов Cu с неспецифичными низкомолекулярными органическими веществами и фульвокислотами вниз по профилю в полугидроморфных почвах, вероятно в анаэробных условиях, где Cu восстанавливается и утрачивает свою подвижность (Панасин и др., 2015). В исследовании (Панасин и др., 2015) при увеличении содержания фульвокислот, уменьшению соотношения $C_{гк} : C_{фк}$ снижалась СП Cu, что также наблюдалось при увеличении количества свободных гумусовых кислот и гуматов одно-валентных катионов. Органические лиганды не гуминового происхождения могут увеличивать подвижность металлов, тем не менее влияние таких лигандов на растворимость металлов частично зависит от растворимости и устойчивости органической кислоты в почве (Vishneveckij et al., 2016). В исследованиях (Артамонова и др., 2016) отмечается, что ввиду особенности связи Ni, Zn, Cd низкомолекулярными органическими соединениями они проявляют большую подвижность. Такого рода соединения могут образовываться из природных корневых экссудатов (цитрат, малат, оксалат) и в результате использования определенных пестицидов, один из которых глифосат. Большое разнообразие функциональных групп полидентатных лигандов участвует в связывании катионов металлов (Кропачева и др., 2015).

Органические лиганды антропогенного происхождения (ЭДТА, НТА, НТФ, ОЭДФ и др.) оказывают влияние на связывание ТМ ввиду их широкого использования и поступления больших количеств в водоемы, в результате, возникает конкуренция металлов в комплексообразовании и возможное закрепление ТМ комплексами, что может приводить к перераспределению

металлов между жидкой и твердой фазами (Кропачева и др., 2015). Комплексоны могут переводить ТМ из связанного состояния в подвижное, что увеличивает опасность загрязнения ими почвенно-грунтовых и поверхностных вод (Кропачева и др., 2016). Значительное повышение мобильности ТМ наблюдается в случае с высокодентатными комплексонами при нейтральной и слабощелочной реакции среды, по сравнению с природными низкомолекулярными органическими лигандами (уксусная, щавелевая, лимонная, винная кислоты, глицин и др.) где повышение мобильности ТМ менее значительно (Кропачева и др., 2016).

Данные полевых и лабораторных исследований (Дидик и др., 2014; Копчик, 2014; Кропачева и др., 2016) дают подтверждение сильной ремобилизации ТМ в почве под воздействием ЭДТА. Ряд авторов (Водяницкий, 2010; Кропачева и др., 2016; Плеханова и др., 2010) сходятся во мнении, что сильными накопителями ТМ в почвах с обедненным органическим веществом выступают гидроксиды Fe и Mn, где концентрация может достигать 50 % от их валового содержания.

Важную роль в иммобилизации ТМ осуществляют аморфные формы гидроксидов в виде самостоятельных фаз, пленки, покрывающей минеральные частицы органоминеральных комплексов. Сорбционная емкость данной формы по отношению к ТМ у них выше по сравнению с кристаллическими гидроксидами (Кропачева и др., 2016). Высокой сорбцией к ТМ обладают также водные оксиды Mn и Fe (Кошелева и др., 2015).

В исследовании (Vishneveckij et al., 2016) была отмечена связь Pb при низком уровне pH исключительно с оксидом Mn при нейтральной реакции среды с оксидом Fe. На открытых поверхностях оксидов Fe и Mn может происходить повторная адсорбция ТМ (в зависимости от растворения оксида, толщины оксидного покрытия), где при повышении содержания ионов Fe^{2+} и Mn^{2+} в растворе создается сильная конкуренция за адсорбционные места металлов на органическом веществе, краях глинистых минералов, оксидных поверхностях Fe^{3+} и Mn^{4+} (Конарбаева и др., 2017; Кропачева и др., 2016).

В результате реакций восстановления растворимость микроэлементов может быть повышена, но вместе с тем влияние на растворимость металлов в соляных

средах является комплексом нескольких независимых процессов, помимо образования комплексов, в него входят катионный обмен с Na^+ , повышение ионной силы, приводящее к уменьшению адсорбции, возможность флокуляции или дисперсия коллоидов, влияние на pH и Eh (Ракитский и др., 2020; Du Laing, 2010). Увеличению растворимости металлов при высоком уровне pH способствует наличие анионов SO_4^{2-} , F^- , NO_3^- , Cl^- с HCO_3^- и CO_3^{2-} , в публикации (Vishneveckij et al., 2016) отмечают усиленный интерес к хлорокомплексу, за умеренно выраженное сродство Cd к Cl.

Высвобождение катионов ТМ из (гидр)оксидов Al, Fe и Mn происходит наиболее легко в кристаллических формах, в аморфных формах этих (гидр)оксидов десорбция под воздействием комплексонов ухудшается, в частности в большей степени для низкодентатных комплексонов (НТА, ИДА) (Копытовский, 2015). ТМ могут сорбироваться поверхностью солей кальция за счет сходства Ca, например, с Cd или высокой степени сродства с неорганическим лигандом (например, Pb для PO_4), что способствует положительному влиянию, в частности, карбонатов на хемосорбцию ТМ (Артамонова и др., 2016; Ильин, 2012).

Реакция среды осуществляет контроль поглощения ТМ глинистыми минералами и гумусовыми веществами (Nort et al., 2017). Вместе с этим известно, что почвы способны сохранять до определенной величины антропогенной нагрузки нормальное функционирование, в результате взаимодействия буферных систем, поддерживающих определенный диапазон ионов водорода (Еремченко и др., 2018).

Величина кислотности среди других факторов, оказывающих влияние на растворимость ТМ, имеет большее значение (Shaheen et al., 2014; Subhashini et al., 2013). С повышением pH почвы вместе с парциальным давлением захваченного CO_2 в результате затопления почвы происходит осаждение карбонатов металлов (Vishneveckij et al., 2016). Имеющиеся данные природных почв Пермского края показывают увеличение подвижности ТМ пропорционально повышению уровня pH (Еремченко и др., 2018; Митракова, 2012).

Поведение ТМ при изменении pH различно и прежде всего связано с

химическими свойствами данных элементов, зависящими от pH и отвечающими за мобильность. Подвижность, например, Zn и Cd сильно зависит от pH. Известно, что при изменении pH почвы фиксируют резкое возрастание мобильности Pb и Zn (Водяницкий, 2010; Самойленко и др., 2017). В исследованиях приводят мнения, что избыточное поступление ионов H_2PO_4^- в почвенную среду приводит к подкислению и увеличивает мобильность ТМ. Повышение уровня pH приводило к уменьшению подвижности ТМ, за счет меньшей их миграции за пределы почвенных горизонтов в результате увеличивалась аккумуляция их подстилкой и гумусовым горизонтом.

Большая часть микроэлементов показывает высокую подвижность в диапазоне pH = 5,5–7,5 (Помазкина и др., 2018). Наиболее подвижны в кислой среде и токсичны Cd и Hg по сравнению с Cu и Zn. Тем не менее в слабокислой и кислой среде Cu достаточно миграционно способна, при понижении уровня pH происходит увеличение вертикальной миграции ее подвижных соединений (Панасин и др., 2015; Переломов и др., 2017). В нейтральной и щелочной среде умеренную токсичность проявляют Pb и Cd, в отличие от Cr, Cu и Zn, которые проявляют слабую подвижность.

В почвах, имеющих кислую реакцию среды, умеренно подвижными и менее токсичными являются Cr, Cu, Zn. Отмечается высокая подвижность и высокая токсичность Hg, независящая от кислотно-щелочных условий (Помазкина и др., 2018).

Существенное влияние на уровень pH почвы оказывают окислительно-восстановительные реакции (Водяницкий, 2014; Vishneveckij et al., 2016). Уменьшение окислительно-восстановительного потенциала вызвано его природой, присутствием углеродистого субстрата, микробная активность, степенью ограничения проникновения кислорода и наличие альтернативных акцепторов электронов. Некоторые ТМ становятся более растворимыми в анаэробных условиях (Водяницкий, 2010; Ильин, 2012).

Переход ТМ из почвенного покрова в водоёмы зависит от свойств веществ, содержащих ТМ, гидродинамического режима, физико-химической обстановки в

устьевых частях рек, соотношения концентраций ТМ в воде и грунтах, pH, окислительно-восстановительного потенциала, скорости осадконакопления, мощности осажденного слоя и др. (Буфетова, 2018; Буфетова, 2020; Михайленко, 2015; Федоров и др., 2010). В почвах в условиях избыточного увлажнения подвижность ТМ возрастает (Копытовский, 2015). В анаэробных почвах некоторые металлы изменяют валентность в диапазоне окислительно-восстановительного потенциала, например, As (Кошелева и др., 2015; Ракитский и др., 2020). При этом интенсивность миграции микроэлементов в водную среду увеличивается при поверхностном и латеральном стоке (Водяницкий и др., 2014; Плеханова и др., 2019).

В зависимости от прочности и связывания ТМ с твердой фазой почвы, меняется уровень загрязнения ими водных объектов (Кропачева и др., 2015). Данные исследований (Конарбаева и др., 2017) показывают передвижение комплексных соединений гумусовых кислот и ТМ в бассейнах рек с последующим осаждением и накоплением их в пойменных почвах.

Помимо пойменных почв показателями загрязнения речного бассейна являются донные отложения, накапливающие ТМ за долгое время. Различие местных условий и особенностей морфологии водотоков формируют существенные различия в содержании ТМ (Буфетова, 2020). Донные отложения озёр, активно аккумулируют ТМ, среди которых можно выделить Pb, Cu, Zn, Sn, Ag, W (Макаров, 2016).

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Физико-географические условия территории исследования

Дельта реки Дон расположена с восточной стороны между городами Ростов и Батайск, с западной стороны примыкает к Таганрогскому заливу. Границей дельты Дона с севера является рукав Мертвый Донец, южной границей является река Дон. Длина дельты составляет 30 км, ширина в районе авандельты достигает 24 км. Площадь дельты между рекой Дон и Мертвым Донец составляет 34 тыс. га. Общая площадь дельты 55 тыс. га. (Водно-болотные угодья России... 2006).

Таганрогский залив — северо-восточная часть Азовского моря. Длина залива — 140 км, ширина у входа 31 км, глубина составляет от 2 до 6 м. Таганрогский залив отделен от моря косами Долгой и Белосарайской, площадь Таганрогского залива 5600 км² (Читаева, 2016).

2.2. Характеристика почвенного покрова и закладка площадок мониторинга

В целях комплексной характеристики ландшафтов природных (природоохранных, рекреационных) и техногенных (импактных) территорий и в природоохранных, рекреационных и импактных зонах заложено 43 площадки мониторинга.

В соответствии с ландшафтно-гидрологическими и почвенно-литологическими условиями с учетом различной интенсивности и направленности антропогенного воздействия территория исследования разделена на следующие зоны (рис. 4): 1) пойма нижнего течения р. Дон от Цимлянского водохранилища до истока р. Мертвый Донец; 2) дельта р. Дон; 3) побережье Таганрогского залива от р. Миус в северной части и от косы Долгая в южной части; 4) поймы малых рек, впадающих в залив (р. Кагальник, Миус, Сухая Чубурка и Мокрая Чубурка); 5) импактная зона промышленного кластера в центре г. Таганрога — крупного порта на северном побережье залива. Для долины Нижнего Дона характерно наличие широкой поймы с обилием надводной и луговой растительности. Дельта Дона

представлена несколькими песчаными островами, густо изрезанными пологими впадинами высохших старых русел рек. Рукава и каналы дельты имеют естественные русловые стволы на высоте до 1,5 м над уровнем межени (Федоров и др., 2010). Общая площадь современной дельты Дона составляет около 540 км². Северный берег побережья Таганрогского залива характеризуется преобладанием абразионных и эрозионных процессов, южная часть, от косы Долгой, отличается относительно более интенсивными аккумулятивными процессами (Konstantinova et al., 2020). Пойменные и прибрежные ландшафты Нижнего Дона и Таганрогского залива представлены чередованием водоемов, порослыми ивами, пойменными лугами, песчаными дюнами, пляжами и косами, парками, садами и другими древесными насаждениями.

Основу почвенного покрова территории исследования формируют гидроморфные и полугидроморфные почвы на аллювиальных отложениях (Федоренко и др., 2022) в поймах р. Дон и малых рек, аллювиально-морских отложениях дельты Дона, лиманных отложениях на границе эстуариев крупных рек и морских отложениях Таганрогского залива, представленные луговыми почвами и обширной группой аллювиальных почв (Федоров и др., 2012). Отличительной чертой данных почв является высокая интенсивность почвообразования в условиях регулярного увлажнения поверхностными и грунтовыми водами, постоянное современное осадконакопление, вариативность морфологического строения и физико-химических свойств (Михайленко, 2015; Федоренко и др., 2022). В пойменных и прибрежных ландшафтах района исследований преобладают аллювиальные луговые (насыщенные и слоистые). На южном побережье залива в понижениях на морских и аллювиальных отложениях распространены солончаки соровые. В автоморфных условиях почвообразующими породами выступают лессовидные отложения и выходы элювия известняка-ракушечника, на которых сформировались черноземы обыкновенные, неполноразвитые степные.

На площадках № 6, 26, 38, 41, 42 и 43 заложены полнопрофильные почвенные разрезы, характеризующие почвы различного генезиса (зональные и интразональные), на остальных площадках – прикопки на глубину 0-20 см.

Классификация и диагностика почв проведена согласно Классификации почв 1977 с разделением до видов. На всех площадках мониторинга отобраны образцы поверхностных почвенных горизонтов на глубину 0–20 см в соответствии с ГОСТ 17.4.3.01-2017. В полнопрофильных разрезах отбор почвенных проб проводился по горизонтам; при мощности горизонта свыше 40 см отобрано не менее 2 проб с различной глубины. Масса объединенной пробы составляла не менее 1 кг.

Места отбора почвенных проб с территории дельты Дона и побережья Таганрогского залива представлены на рисунке 4 и таблице 1.

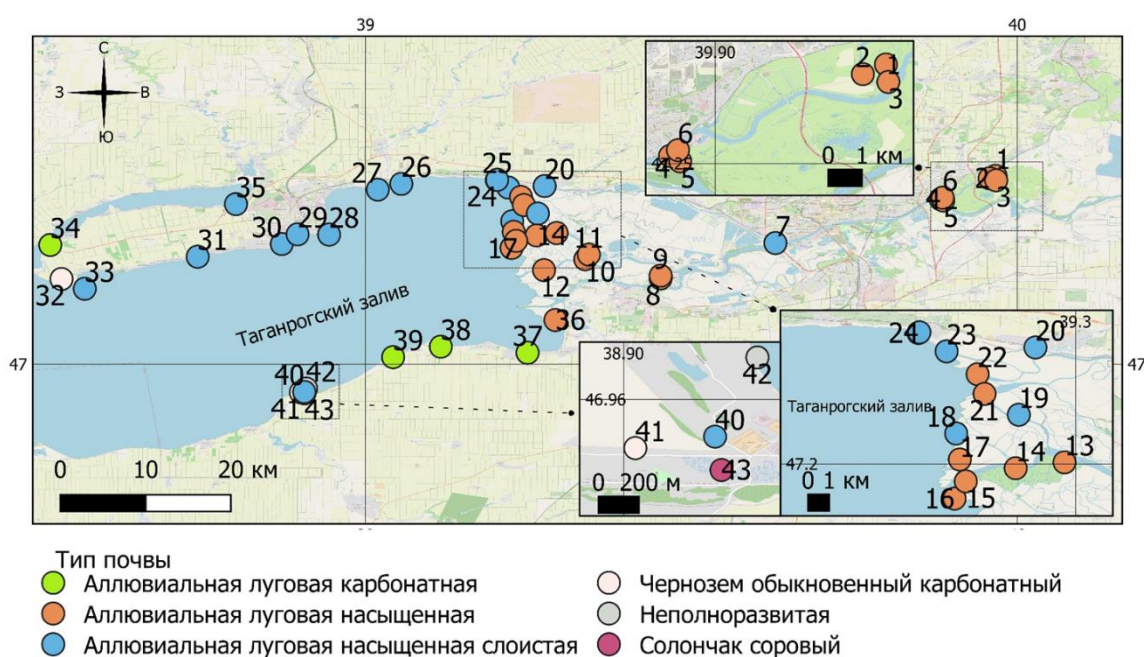


Рисунок 4 - Местоположение точек отбора почвенных проб с территории дельты реки Дон и побережья Таганрогского залива

Таблица 1 - Координаты и описание площадок мониторинга дельты Дона и побережья Таганрогского залива

Площадка мониторинга, №	Координаты площадки мониторинга		Название почвы	Описание площадки мониторинга
	X	Y		
1	39.966633	47.288639	Алз	2,5 км в юго-восточном направлении от центра п. Реконструктор.
2	39.957628	47.284879	Алз	в границах плана земель АОЗТ "Реконструктор" ООО СХП "Искра".
3	39.967563	47.281822	Алз	слияние р. Тузлов и р. Аксай.
4	39.882374	47.252996	Алз	левый берег р. Аксай в районе паромной переправы, впадение р. Аксай в р. Дон.
5	39.886372	47.250878	Алз	г Аксай, слияние р. Аксай и р. Дон.
6	39.885467	47.255253	Алз	г Аксай, на слиянии р.Аксай и р.Дон.
7	39.628860	47.185629	Алс	г. Ростов-на-Дону, Кумжинская роща, ответвление несудоходного рукава р. Дон – Мертвый Донец.
8	39.452199	47.131573	Алз	1,7 км на запад от станицы Елизаветинской, вблизи базы отдыха «Стрелка».
9	39.452701	47.135693	Алз	500 м на север от базы отдыха «Стрелка».
10	39.337015	47.160818	Алз	1,3 км на юго-запад от х. Рогожкино. Разветвление рукавов р. Дон: Большая Кутерьма и Мокрая Каланча.
11	39.342562	47.168053	Алз	х. Рогожкино. Разветвление рукавов р. Дон: Большая Кутерьма и Мокрая Каланча.

Продолжение Таблицы 1

12	39.273806	47.144240	Алз	6,3 км на юго-запад от х. Рогожино. Впадение рукава Старый Дон в Таганрогский залив
13	39.293052	47.201038	Алз	3,8 км на запад от п. Топольки. Впадение рукава Большая Кутерьма в залив Впадение р. Большая Кутерьма в Таганрогский залив.
14	39.262373	47.197337	Алз	6,3 км на запад от п. Топольки. Впадение р. Большая Кутерьма в Таганрогский залив.
15	39.231028	47.189113	Алз	8,9 км на запад от п. Топольки. Впадение рукава Большая Кутерьма в залив Впадение р. Большая Кутерьма в залив.
16	39.223963	47.178273	Алз	Впадение р. Большая Кутерьма в Таганрогский залив.
17	39.227286	47.202831	Алз	8 км на запад от п. Топольки. Впадение р. Большая Кутерьма в Таганрогский залив.
18	39.224999	47.219127	Алс	9 км на запад от п. Топольки, впадение протоки р. Мертвый Донец в Таганрогский залив.
19	39.264345	47.230904	Алс	5 км на юг от с. Синявского, впадение протоки р. Мертвый Донец в Таганрогский залив.
20	39,27476	47,27312	Алс	500 м на запад от с. Синявское.
21	39.242822	47.244008	Алз	3,5 км на юго-запад от с. Синявского, впадение протоки р. Мертвый Донец в Таганрогский залив.
22	39.238433	47.256372	Алз	3,8 км на юго-восток от х. Морской Чулек, впадение протоки р. Мертвый Донец в Таганрогский залив.

Продолжение Таблицы 1

23	39.218967	47.270717	Алс	1,7 км на юго-восток от х. Морской Чулек, впадение протоки р. Мертвый Донец в Таганрогский залив.
24	39,2013	47,2822	Алз	450 м на ЮЗ от п. Морской Чулек, 30 метров до кромки воды (Таганрогский залив)
25	39,20188	47,28262	Алс	400 м на юго-запад от х. Морской Чулек.
26	39,054848	47,276438	Алз	с. Приморка, 20 м на юго-восток от винзавода.
27	39,01871	47,26755	Алс	окрестности с. Приморка, устье р. Самбек
28	38,944	47,1987	Алс	г. Таганрог, промышленная зона, порт, 20 м от кромки воды
29	38.895712	47.199089	Алс	г. Таганрог, Приморский пляж, 200 м на юго-восток от Парка «Приморский»
30	38,871407	47,184202	Алс	п. Петрушкино 500 м от границы п. Петрушкино и г. Таганрог, 7 метров до кромки воды (Таганрогский залив)
31	38,742341	47,164775	Алс	п. Веселый 20 метров от санатория «Мир» 15 метров до кромки воды (Таганрогский залив)
32	38.5334000	47.1306500	Чо	ООПТ «Беглицкая коса»
33	38.5690800	47.1156500	Алз	ООПТ «Беглицкая коса» Замкнутое понижение на побережье Таганрогского залива.
34	38,51621	47,18271	Алк	окрестности с Лакедемоновка слева от моста через Миусский лиман.
35	38,80111	47,24534	Алс	400 м. на северо-восток от х Дарагановка.

Окончание Таблицы 1

36	39.291237	47.067766	Алз	2,7 км на запад от с. Кагальник. Впадение рукава Старый Дон в Таганрогский залив.
37	38,5334	47,13065	Алк	Окрестности с. Круглое
38	39,1154	47,0269	Алк	Павло-Очаковская коса, 1,3 км на юго-восток от базы отдыха «Оазис».
39	39,042271	47,010857	Алк	550 м на север от с. Семибалки.
40	38,905944	46,957583	Алс	450 м на север от х. Чумбур Косы.
41	38.900764	46.956842	Чо	х. Чумбур-Коса, 1,2 км на юг от дистали Чумбур Косы.
42	38.908698	46.962727	Н	х. Чумбур-Коса, 700 м на юго-восток от дистали Чумбур Косы.
43	38,906361	46,955417	Ск	200 м на север от х. Чумбур Косы.

2.3. Методы исследования

Отобранные образцы почв были просушены до воздушно-сухого состояния при естественной влажности. Из каждого просушенного почвенного образца была составлена средняя проба методом конверта, весом 300 г. Средние почвенные образцы были подготовлены методами специальной и общей пробоподготовки. При специальной пробоподготовке образцы почв были перетерты в агатовой ступке и просеяны через сито с диаметром ячеек 0,25 мм. Вес подготовленного почвенного образца 5 г. При общей пробоподготовке образцы почв были перетерты в фарфоровой ступке фарфоровым пестиком и просеяны через сито 1 мм, вес пробы 300 г. В почвенных образцах были определены физические и химические свойства почв по следующим методикам: определение органического вещества – по методу Тюрина в модификации ЦИНАО (ГОСТ 26213–2021); определение фракций физической глины ($<0,01$ мм) и ила ($<0,001$ мм) - седиментационным методом с использованием пипетки Качинского с пирофосфатной подготовкой (Вадюнина и др., 1986); обменные катионы Ca^{2+} и Mg^{2+} – по методу Шаймухаметова (Шаймухаметов, 1993); обменный Na^+ по ГОСТ 26950-86; содержание карбонатов в почве – комплексометрическим методом по С.А. Кудрину (Воробьева, 2006); рН водной вытяжки – потенциометрическим методом (ГОСТ 26423-85). Состав легкорастворимых солей и величину сухого остатка в пробах и почв определяли в водной вытяжке (при соотношении 1:5) (Воробьева, 2006), на основании полученных данных проводили оценку степени и химизма засоления (Панкова и др., 2006). Валовое содержание ТМ и полуторных оксидов Fe и Al было определено рентген - флуоресцентным методом на спектрокане Макс-GV (Россия) согласно (ГОСТ 33850–2016).

Для оценки подвижности ТМ в почвах выполнена параллельная экстракция 3 вытяжками: 1 % NH_4Ac с рН 4,8, 1 % ЭДТА в NH_4Ac и 1 н. HCl , позволяющими определить содержание обменных, комплексных и специфически сорбированных форм (Бауэр, 2018; Minkina et al., 2018), которые суммарно составляют группу непрочных связанных (НС) соединений ТМ (рис. 5).

Комплексные + обменные		Обменные		Обменные + специфически сорбированные
1% ЭДТА в ААБ		1н. ААБ		1н. HCl

Рисунок 5 - Схема параллельного экстрагирования подвижных форм ТМ

Содержание ТМ в составе прочно связанных (ПС) соединений определено по разности между валовым содержанием и содержанием НС соединений (Алексеев и др., 2017). Данная группа ТМ имеет важное экологическое значение, поскольку входящие в нее соединения металлов могут поступать в растения и мигрировать в другие сопредельные среды. Для учета роли различных соединений металла (обменных, комплексных и специфически сорбированных) в изменении подвижности рассчитывали их долю в групповом составе. Разница между величиной валового содержания металла и его НС соединениями характеризует группу прочно связанных соединений (ПС) (Бурачевская, 2014).

Оценку степени загрязнения почв поллютантами была проведена на основе сравнения содержания ТМ в почве с предельно допустимыми концентрациями (ПДК) химических веществ в почве (СанПиН 1.2.3685–21), ориентировочно допустимыми концентрациями (ОДК) (МУ 2.1.7.730-99), а также с кларком почв (Виноградов, 1957).

Суммарное загрязнение почв охарактеризовано с помощью суммарного показателя загрязнения (Z_c), характеризующего степень химического загрязнения почв и грунтов обследуемой территории вредными веществами различных классов опасности, рассчитанного по отношению содержания ТМ в исследуемой пробе почвы к фоновому содержанию элементов в почве ($C_{\text{фон}}$) (Саеи и др., 1990) (1):

$$Z_c = \sum Kc_i - (n - 1) \quad (1)$$

где Kc_i – коэффициент концентрации отдельных элементов и/или соединений, n – число учитываемых элементов и соединений с $Kc_i > 1$. Согласно значениям, Z_c

выделяются следующие категории загрязнения (МУ 2.1.7.730-99): неопасная (<4), допустимая (4–8), малоопасная (8–16), умеренно опасная (16–32), опасная (32–64), очень опасная (64–128) и чрезвычайно опасная (>128). За фоновый аналог не загрязненной почвы для расчетов коэффициентов концентрации использовалась почва из исследования (Minkina et al, 2017).

K_{Ci} рассчитан по формуле (Сагет и др., 1990) (2):

$$K_{Ci} = C_i / C_b \quad (2)$$

где C_i – содержание ТМ (мг/кг) в исследуемой пробе, C_b – фоновое значение ТМ (мг/кг).

Для определения фона (C_b) использован метод, предложенный Reimann et al (2005), основанный на применении графической проверки с использованием статистических и географических отображений, эмпирических кумулятивных функций распределения, подходящих для оценки пороговых значений и диапазона фоновых данных. И был рассчитан по формуле (3):

$$C_b = MED + 2 \left(\frac{|X_1 - MED| + |X_2 - MED| + |X_n - MED|}{n} \right) \quad (3)$$

где $C_{фон}$ – фоновая концентрация ТМ в почве, MED – медиана выборки. Расчет фоновых концентраций проведен для супесчаных и суглинистых почв отдельно.

Для выявления основных свойств почв, оказывающих существенное влияние на поглощение и миграцию поллютантов, была рассчитана буферная способность почв по отношению к ТМ по методике (Ильин и др., 2001), основанной на сопоставлении ранга каждого показателя с соответствующим ему баллом и последующим суммировании всех баллов, полученных для каждого показателя (табл. 2).

Таблица 2 - Шкала буферности почв по отношению к тяжелым металлам
(Ильин и др., 2001)

Показатель	Пределы содержания (ранги)	Начисляемое число баллов
1	2	3
Гумус, %	<1	1
	1,1-2	2
	2,1-4	3,5
	4,1-6	5
	6,1-8	6,5
	8,1-10	8
	<10	9
Физическая глина, %	<10	2,5
	11-20	5
	21-45	10
	46-60	15
	<60	20
Полуторные оксиды (подвижные Fe + Al), %	<1	1
	1,1 -2	2,5
	2,1-3	4
	3,1-4	5,5
Карбонаты, %	4,1-5	7
	<0,5	1,5
	0,6-1,5	3,5
	1,6-2,5	6,5
	2,6-3,5	9,5
	3,6-4,5	12,5
Реакция среды (pH)	<4,5	15,5
	5,1-5,5	2,5
	5,6-6,0	5
	6,1-6,5	7,5
	6,6-7,0	10
	7,1-7,5	12,5
	7,6-8,0	15

Согласно методике расчета суммы баллов буферности, выделяются следующие градации буферности почв по отношению к ТМ: очень низкая (<10), низкая (11-20), средняя (21-30), повышенная (31-40), высокая (41-50), очень высокая (>50).

Математическая обработка результатов исследования проводилась с помощью статистических функций пакетов программ SigmaPlot 12.5, STATISTICA 8. Статистический анализ включал расчет описательных статистик, расчет коэффициента корреляции Спирмена и критерия Краскела-Уолиса. Отличия между содержанием ТМ в почвах рассчитано для наиболее распространенных аллювиальной луговой карбонатной, аллювиальной луговой насыщенной и аллювиальной луговой насыщенной слоистой почвой. Результаты считали статистически значимыми при $p \leq 0,05$. Картографический материал представлен с использованием программы QGIS 3.10.9.

ГЛАВА 3. РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

3.1. Физико-химические свойства исследуемых почв

В образцах почв, отобранных с площадок мониторинга содержание органического вещества, составило от 0,1 % до 3,1 %. Уровень pH находился в пределах 7,3–8,9, что характеризует нейтральную и слабощелочную реакцию среды. Содержание карбоната Са было низким и составляло от 0,2 до 8,3 %. Содержание обменных катионов Са и Mg варьировалось от 3,2 до 36,3 % и от 0,2 до 6,8 % соответственно. Гранулометрический состав исследованных почв был сильно различался от рыхлого песка (содержание частиц <0,01 мм - 1,3 %) до тяжелого суглинка (56,8 %). На большинстве площадок мониторинга исследуемые почвы обладали легкосуглинистым ГМС. Содержание илистой фракции (<0,001 мм) находилось в пределах 0,1–29,8 % (табл. 3).

Таблица 3 - Физико-химические свойства почв дельты Дона и побережья Таганрогского залива (слой 0–20 см)

Площадка мониторинга, №	Индекс почв	pH _{вод}	CaCO ₃	Сорг	Обменный Ca ²⁺	Обменный Mg ²⁺	Сумма обменных оснований	SiO ₂	Fe ₂ O ₃	Al ₂ O ₃	Ил (<0,001 мм)	Физ. глина (<0,01 мм)	Гранулометрический состав
			%		смоль(+)/кг			%					
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
1	Алз	7,7	2,2	1,9	10,7	2,0	13,5	68,2	2,4	6,9	13,9	26,4	Суглинок легкий
2	Алз	7,6	1,4	1,9	16,7	2,0	19,9	71,7	3,0	8,3	10,5	21,4	Суглинок легкий
3	Алз	8,1	6,5	1,1	11,3	2,0	15,1	71,5	3,3	9,0	14,2	24,5	Суглинок легкий
4	Алз	8,0	1,1	4,3	36,3	6,0	43,5	63,8	4,6	10,2	28,4	45,8	Суглинок тяжелый
5	Алз	7,9	1,2	3,3	33,0	6,0	39,8	65,4	5,2	11,8	27,0	47,7	Суглинок тяжелый
6	Алз	7,9	2,3	1,8	12,7	2,0	16,1	57,4	3,1	8,4	12,5	21,8	Суглинок легкий
7	Алс	8,0	1,2	0,2	4,9	0,5	6,0	80,4	0,6	2,3	0,1	1,3	Песок рыхлый
8	Алз	7,4	0,3	2,2	16,7	3,3	22,1	70,4	3,4	9,3	10,9	23,4	Суглинок легкий
9	Алз	7,3	0,2	2,0	14,1	1,7	17,3	64,4	4,3	9,5	11,4	28,8	Суглинок легкий
10	Алз	7,9	0,8	0,3	5,0	0,2	6,8	71,5	2,7	2,7	1,4	3,5	Песок рыхлый
11	Алз	7,8	0,6	1,3	8,2	1,8	11,4	74,6	2,8	6,2	7,6	14,0	Супесь
12	Алз	8,7	0,9	0,8	12,9	2,0	16,3	68,6	3,5	7,1	1,4	17,9	Супесь
13	Алз	8,1	0,6	0,4	11,5	2,1	15,2	67,6	3,8	7,1	7,4	14,0	Супесь
14	Алз	7,6	3,5	2,5	16,0	1,5	18,9	64,4	4,2	8,9	13,8	28,1	Суглинок легкий
15	Алз	7,8	0,8	2,4	16,2	3,2	21,3	69,2	4,2	8,5	12,2	26,8	Суглинок легкий
16	Алз	8,1	4,4	1,1	17,8	3,7	22,5	74,5	4,3	8,7	13,7	29,5	Суглинок легкий
17	Алз	7,3	0,4	1,7	18,0	2,0	21,8	70,4	2,7	7,3	11,0	24,7	Суглинок легкий
18	Алс	7,4	0,8	1,7	11,5	2,0	15,2	70,8	4,0	8,1	8,2	20,5	Суглинок легкий
19	Алс	7,7	1,8	1,8	18,7	2,0	21,9	73,9	4,3	11,8	13,0	26,0	Суглинок легкий
20	Алс	7,8	0,6	1,9	12,1	1,9	14,9	71,3	3,3	7,4	7,1	18,5	Супесь
21	Алз	7,9	2,7	2,3	14,7	3,3	19,9	66,1	3,2	9,6	13,9	26,4	Суглинок легкий
22	Алз	7,6	0,9	1,9	16,7	2,0	20,1	68,4	2,3	6,8	10,5	21,4	Суглинок легкий
23	Алс	7,6	0,9	0,2	5,6	0,3	6,9	57,1	2,6	7,2	0,2	6,3	Песок связный
24	Алз	8,0	2,3	1,2	13,0	1,5	16,8	68,6	3,2	8,8	3,7	19,2	Супесь
25	Алс	7,4	4,2	1,8	15,3	2,3	18,9	58,0	3,5	7,6	5,6	19,2	Супесь
26	Алс	8,1	0,9	0,9	7,7	1,5	11,3	45,5	2,1	5,5	2,8	19,6	Супесь
27	Алс	7,5	3,4	1,0	9,8	1,1	12,1	56,9	3,3	8,0	6,8	19,1	Супесь
28	Алс	7,9	1,9	1,6	10,2	1,1	12,9	63,2	3,5	9,0	2,4	18,6	Супесь

Окончание Таблицы 3

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
29	Алс	8,2	0,7	0,4	6,8	0,5	8,6	73,1	2,3	7,3	2,1	17,2	Супесь
30	Алс	8,0	4,4	0,6	3,2	1,0	5,9	54,1	3,6	8,9	0,3	4,0	Песок рыхлый
31	Алс	8,2	3,2	0,6	5,2	0,5	6,3	65,6	3,0	7,1	1,8	4,2	Песок рыхлый
32	Чо	7,5	1,9	5,4	28,9	6,8	37,1	68,5	4,5	11,0	24,0	47,3	Суглинок тяжелый
33	Алс	7,7	0,6	3,5	11,0	2,4	14,9	63,5	3,7	9,4	15,6	27,3	Суглинок легкий
34	Алк	7,5	2,7	2,2	16,2	3,5	21,6	56,5	4,3	9,7	10,8	23,7	Суглинок легкий
35	Алс	7,6	2,3	1,2	9,3	2,0	12,7	61,5	4,4	10,9	6,9	14,0	Супесь
36	Алз	8,9	8,3	2,1	12,0	2,0	15,8	70,3	4,4	8,7	21,5	29,1	Суглинок легкий
37	Алк	7,8	2,8	2,0	18,1	2,1	22,4	82,7	0,8	3,7	9,7	29,0	Суглинок легкий
38	Алк	7,8	1,3	0,8	6,0	1,5	8,7	52,8	2,5	5,9	7,6	13,9	Супесь
39	Алк	7,8	4,8	1,9	7,7	1,3	9,9	60,9	4,8	10,9	5,9	12,7	Супесь
40	Алс	7,9	3,1	3,3	19,8	2,9	24,3	61,2	5,2	11,6	17,6	33,2	Суглинок средний
41	Чо	7,8	3,7	3,4	26,9	4,1	33,7	68,2	5,3	6,1	29,8	56,8	Суглинок тяжелый
42	Н	7,9	6,1	0,2	6,4	1,5	9,1	81,8	0,7	1,4	2,9	5,3	Песок связный
43	Ск	8,1	1,1	3,4	15,9	6,5	25,1	45,3	4,9	10,1	20,2	36,1	Суглинок средний

*Примечание: Алз – аллювиальная луговая насыщенная почва, Алс – аллювиальная луговая насыщенная слоистая почва, Алк – аллювиальная луговая карбонатная почва, Ск – солончак сорový, Чо – чернозем обыкновенный, Н – неполноразвитая почва.

Таблица 4 - Описательные статистики физических и химических свойств почв дельты Дона и побережья Таганрогского залива (слой 0-20 см)

Статистические параметры	pH	CaCO ₃	C _{орг}	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Сумма обменных оснований	<0,001 мм	<0,01 мм
		%		смоль(+)/кг			%	%
Аллювиальная луговая насыщенная (n=20)								
Среднее	7.9	2.1	1.1	15.7	2.5	18.9	12.3	24.7
Медиана	7.9	1.2	1.1	14.4	2.0	16.9	11.8	24.6
Минимум	7.3	0.2	0.1	5.0	0.2	5.3	1.4	3.5
Максимум	8.9	8.3	2.5	36.3	6.0	42.9	28.4	47.7
Стандартное отклонение	0.4	2.2	0.5	7.3	1.4	8.7	7.0	9.8
Коэффициент вариации	5.2	103.7	51.8	46.6	56.4	103.0	57.0	39.8
Аллювиальная луговая насыщенная слоистая (n=15)								
Среднее	7.8	2.0	0.8	10.1	1.5	12.3	6.0	16.6
Медиана	7.8	1.8	0.7	9.8	1.5	11.5	5.6	18.6
Минимум	7.4	0.6	0.1	3.2	0.3	4.2	0.1	1.3
Максимум	8.2	4.4	2.0	19.8	2.9	22.7	17.6	33.2
Стандартное отклонение	0.3	1.4	0.6	4.9	0.8	5.7	5.6	9.2
Коэффициент вариации	3.5	67.9	73.1	48.8	55.6	104.4	92.9	55.4
Аллювиальная луговая карбонатная (n=4)								
Среднее	7.7	2.9	1.0	12.0	2.1	14.1	8.5	19.8
Медиана	7.8	2.8	1.1	11.9	1.8	13.8	8.7	18.8
Минимум	7.5	1.3	0.5	6.0	1.3	7.3	5.9	12.7
Максимум	7.8	4.8	1.3	18.1	3.5	21.8	10.8	29.0
Стандартное отклонение	0.1	1.4	0.4	6.0	1.0	7.0	2.2	7.9
Коэффициент вариации	1.9	49.7	36.5	50.2	47.3	97.5	25.7	39.6

Чернозем обыкновенный карбонатный (n=2)								
Среднее	7.6	2.8	2.6	27.9	5.5	33.6	26.9	52.1
Медиана	7.6	2.8	2.6	27.9	5.5	33.6	26.9	52.1
Минимум	7.5	1.9	2.0	26.9	4.1	31.0	24.0	47.3
Максимум	7.8	3.7	3.1	28.9	6.8	35.7	29.8	56.8
Стандартное отклонение	0.2	1.3	0.8	1.4	1.9	3.3	4.1	6.7
Коэффициент вариации	3.3	64.8	41.6	5.3	46.6	51.8	17.2	14.1
Неполноразвитая (n=1)								
Среднее	7.9	6.1	0.9	25.9	2.1	28.4	49.6	26.8
Солончак сорový (n=1)								
Среднее	8.1	1.1	1.7	15.9	6.5	25.1	20.2	36.1

При детальном рассмотрении основных выделенных почвенных типов были выявлены следующие особенности. На площадках, представленных аллювиальной луговой насыщенной почвой содержание органического вещества, варьировалось от 0,1 % до 2,5 %. Величина pH находилась в пределах от нейтральной до слабощелочной 7,3–8,9. Содержание карбоната Са составило 0,2–8,3 %. Содержание обменных катионов кальция и магния находилось в диапазоне 5,0–36,3 % для Са и 0,2–6,0 % для Mg. ГМС данной почвы различался в широком диапазоне от рыхлого песка с содержанием фракции <0,01 мм – 3,5 % до тяжелого суглинка с содержанием фракции <0,01 мм – 47,7 %. Содержание илистой фракции находилось в диапазоне 1,4–28,4 %. В профиле почвы содержание органического вещества плавно снижалось вниз по профилю с 2,6 до 1,3 %. Содержание карбонатов вниз по профилю не изменялось (0,6–0,9 %). Уровень pH повышался вниз по профилю (7,6–7,8). Содержание катионов Са и Mg в большей части генетических горизонтов оставалось на одном уровне. Содержание физической глины и фракции ила плавно увеличивалось с поверхностного горизонта вниз по профилю. В целом профиль почвы не засолен. Слабое засоление хлоридно-сульфатного типа обнаружено в самом нижнем горизонте.

На площадках, представленных аллювиальной луговой насыщенной слоистой почвой содержание органического вещества, находилось в пределах 0,12–2,03 %. Уровень pH изменялся в диапазоне 7,4–8,2 от нейтральной до слабощелочной. Процентное содержание карбонатов Са варьировалось от 0,55 до 4,4 %. Содержание обменных катионов Са и Mg составило 3,2–19,8 % и 0,3–2,9 %. Процентное содержание физической глины составило 1,3–33,2 %. Содержание илистой фракции находилось в пределах 0,1–17,6 %. В профиле данной почвы (площадка № 26) наблюдалось плавное снижение содержания органического вещества и карбонатов вниз по профилю. Напротив, с увеличением глубины повышалось процентное содержание физической глины и ила. Изменения в содержании обменных катионов и уровне реакции среды (pH) носили скачкообразный характер как в сторону увеличения, так и в сторону уменьшения

вниз по профилю. Верхняя часть профиля слабозасолена, тип засоления сульфатно-хлоридный.

В профиле аллювиальной луговой карбонатной почвы содержание органического вещества составило 0,46–1,28 %. Данная почва обладала нейтральной pH 7,5–7,8. Содержания карбонатов составило 1,3–4,8 %. Содержание органического вещества было низким и снижалось вниз по профилю от 1,0 до 0,3 %. Содержание обменных катионов Ca и Mg увеличивалось с поверхностного горизонта вниз по профилю и находилось в пределах 6,0–8,6 % для Ca, 1,5–2,9 % для Mg. Содержание физической глины плавно увеличивалось с глубиной 13,0–16,1 %. В профиле данной почвы засоление отсутствовало.

В заложенном разрезе чернозема обыкновенного содержание органического вещества резко снижалось от дернового горизонта Ad (2,32 %) до иллювиального горизонта BC₁ca (0,46 %), далее вниз по профилю уменьшение содержания органического вещества было менее резким и в горизонте BC_{ca} составило 0,35 %. Содержание карбонатов увеличивалось с поверхностного горизонта плавно, в горизонте AB_{ca} наблюдалось резкое увеличение содержания карбонатов. Уровень pH увеличивался плавно с поверхностного горизонта, находился в диапазоне 7,7–8,0. Содержание обменного Ca плавно снижалось вниз по профилю с 25,3 % до 23,6 %. В содержании обменного Mg также наблюдалось снижение с 5,1 % в горизонте Ad до 4,5 % в горизонте A_{ca}. Содержание физической глины и ила плавно увеличивалось с поверхности вниз по профилю.

Содержание органического вещества в неполно развитой почве было самым низким среди исследуемых почв и составило 0,1 %, уровень pH - 7,7. Содержание карбоната Ca не превышало составило 2,3 %, а содержание обменных катионов Ca и Mg составило 6,4 и 1,5 % соответственно. Почва характеризовалась песчаным ГМС, содержание частиц <0,01 мм - 5,3 %, илистой фракции - 2,9 %.

Солончак соровый содержал 2,0 % органического вещества. Уровень pH в данной почве был слабощелочным и составил 7,9. Содержание карбоната Ca составило 1,1 %, обменных катионов Ca и Mg составило - 21,0 и 2,2 % соответственно. ГМС был представлен средним суглинком с содержанием частиц

<0,01 мм - 36,1 %, илистой фракции - 20,2 %. Концентрация органического вещества в профиле солончака сорового уменьшалось от поверхностного горизонта до горизонта ВСg относительно плавно с 1,8 до 1,5 %. Во вниз лежащих горизонте Сg при переходе к горизонту С наблюдается резкое снижение содержания органического вещества до 0,30 %. Содержание карбонатов в профиле почвы изменялось незначительно с 1,1 % в поверхностном горизонте Ag до 0,6 % в горизонте С. Уровень рН увеличивался с поверхностного горизонта до конца профиля (7,9–8,1), с горизонта Сg кислотность оставалась равной 8,1. Содержание обменного Са плавно снижалось вниз по профилю с 21,0 до 19,8 %, напротив содержание обменного Mg возрастало также плавно с 2,2 до 4,6 %. Содержание физической глины и ила увеличивалось с поверхностного горизонта вниз по почвенному профилю. В горизонте С содержание физической глины составляет 42,1 %, ила – 32,1 %. Профиль солончака характеризовался очень сильным засолением в поверхностном горизонте, в целом был засолен. В поверхностном горизонте наблюдался сульфатно – хлоридный тип засоления, вниз лежащих горизонтах хлоридно-сульфатный тип.

Почвы исследуемой территории относятся в основном к слабощелочным. Наиболее распространенные полугидроморфные почвы, такие как аллювиальные луговые насыщенные почвы характеризуются преимущественно легкосуглинистыми разновидностями, аллювиальные луговые насыщенные слоистые и аллювиальные луговые карбонатные – супесчаными. Свойства почв в рамках подтипов аллювиальных почв варьируют слабо ($CV < 10\%$). Отличия карбонатных подтипов внутри типа аллювиальных почв заключается в повышенном содержании $CaCO_3$ (табл. 4). Почвы автоморфных ландшафтов представлены черноземами обыкновенными карбонатными тяжелосуглинистыми и неполноразвитой почвой с тяжелосуглинистым гранулометрическим составом. Гидроморфный солончак соровый представляет собой средний суглинок, относится к очень сильнозасоленным. Свойства почв в рамках подтипов аллювиальных почв, согласно данным описательной статистики, варьируют слабо (табл. 5).

По распределению фракции ила и физической глины профили почв представлены двумя типами: недифференцированными и увеличенным содержанием в нижней части профиля (в случае наличия глеевого процесса в верхней части профиля).

Таблица 5 - Внутрипрофильное распределение физических и химических свойств некоторых почв территории дельты реки Дон и побережья Таганрогского залива

Горизонт. глубина. см	Сорг, %	Содержание гранулометрических фракций, %		CaCO ₃ , %	Обменные катионы. смоль (+)/кг		pH	Плотный остаток, %
		Физ. глина ($<0.01\text{мм}$)	Ил ($<0.001\text{мм}$)		Ca ²⁺	Mg ²⁺ /Na ⁺		
Аллювиальная луговая насыщенная среднесуглинистая на аллювиальных отложениях								
Ad 0-3	2.6±0.21	32.5±1.5	16.0±1.64	0.6±0.02	16.4±1.3	1.6±0.4	7.5±0.04	0.11±0.003
A 3-9	2.2±0.18	32.1±1,07	17.8±1.87	1.7±0.04	16.6±0.9	1.8±0.3	7.6±0.05	0.13±0.004
AB 9-31	1.6±0.11	32.5±1,92	17.1±2.01	2.8±0.06	15.9±1.4	1.7±0.1	7.7±0.06	0.15±0.006
B 31-46	0.6±0.04	32.9±1,54	17.4±1.55	2.9±0.05	14.0±1.5	1.4±0.2	7.8±0.02	0.23±0.008
[A] 46-71	1.3±0.09	33.0±2,19	16.0±1.62	1.7±0.03	16.4±1.1	1.9±0.1	7.8±0.01	0.49±0.013
Аллювиальная луговая насыщенная слоистая среднесуглинистая на морских отложениях								
A' 0-4	1.20±0.06	31.5±1,01	14.8±0.36	2.6±0.55	18.1±1.2	2.9±0.2	8.3±0.06	0.49±0.003
A'' 4-12	1.16±0.03	31.7±1,07	15.0±1.15	3.3±0.48	17.9±1.6	2.8±0.2	8.2±0.03	0.26±0.021
A''' 12-30	0.93±0.01	32.8±1,64	16.8±1.03	3.2±0.36	17.2±1.4	3.1±0.1	8.1±0.01	0.23±0.008
A'''' 30-42	0.87±0.05	33.6±1,92	17.0±1.89	2.9±0.29	16.9±0.8	3.6±0.3	8.0±0.01	0.20±0.005
A''''' 42-53	0.81±0.04	33.9±2,15	19.9±1.66	2.6±0.32	17.3±1.2	3.7±0.1	7.9±0.02	0.19±0.023
AG 53-59	0.52±0.04	35.1±2,89	14.6±1.67	3.1±0.18	18.1±1.3	4.8±0.2	8.0±0.03	0.11±0.011
G 59-90	0.58±0.03	40.8±2,64	16.2±1.34	4.9±0.23	18.0±1.5	6.1±0.3	8.1±0.04	0.06±0.004
Аллювиальная луговая карбонатная супесчаная на морских отложениях								
Ad 0-3	1.0±0.09	13.0±1,21	7.2±0.48	2.3±0.03	6.0±0.2	1.5±0.1	7.8±0.04	0.09±0.001
A 3-10	0.6±0.03	14.0±1,16	8.1±0.66	0.8±0.01	7.2±0.4	2.0±0.1	8.0±0.06	0.06±0.003
Bg 10-25	0.3±0.01	16.1±0,92	12.8±1.13	0.1±0.01	8.6±0.5	2.9±0.1	7.9±0.01	0.08±0.004

Окончание Таблицы 5

Чернозем обыкновенный карбонатный среднесуглинистый на лессовидных суглинках								
Ad 0-5	2.32±0.16	40.6±2,81	24.0±1.84	0.9±0.02	25.3±1.6	5.1±0.3	7.7±0.05	0.08±0.007
A1 5-20	2.20±0.11	41.5±1,38	24.6±1.52	1.8±0.01	24.8±1.6	4.8±0.2	7.8±0.06	0.05±0.002
Aca 20-35	1.80±0.17	42.6±1,79	25.1±0.96	2.0±0.04	24.8±1.3	4.5±0.4	7.8±0.08	0.05±0.001
ABca 35-52	1.16±0.09	43.1±2,08	25.3±2.27	3.4±0.03	24.2±1.5	5.3±0.3	7.9±0.06	0.05±0.003
BC1ca 52-100	0.46±0.01	43.9±2,54	25.6±2.15	4.1±0.01	23.6±2.0	6.2±0.1	8.0±0.04	0.04±0.002
BCca 100-135	0.35±0.02	43.3±2,88	27.8±2.63	5.8±0.02	25.1±1.9	5.1±0.3	8.0±0.07	0.01±0.003
Неполноразвитая тяжелосуглинистая почва на элювии известняка-ракушечника								
A 0-32	0.99±0.06	49.6±2,64	26.8±1.64	16.1±0.17	25.9±2.1	2.1±0.2	8.0±0.03	0.16±0.012
C дно	0.46±0.03	45.6±4,18	27.9±2.22	18.9±0.25	26.8±2.2	2.9±0.2	8.2±0.01	0.11±0.004
Солончак сорový среднесуглинистый на морских отложениях								
Ag 0-7	1.80±0.08	35.4±3,24	19.5±1.14	2.1±0.11	16.0±1.2	6.1±0.3/ 2.2±0.1	8.2±0.08	2.23±0.192
BCg 7-25	1.52±0.06	37.8±2,43	22.0±1.92	1.0±0.07	15.2±1.3	7.1±0.4/ 1.5±0.1	8.0±0.04	1.84±0.112
Cg 25-42	0.80±0.02	40.5±1,68	28.2±2.43	0.8±0.02	17.6±0.8	7.0±0.5/ 1.2±0.1	8.1±0.03	1.60±0.097
C 42-дно	0.30±0.02	42.1±2,03	32.1±3.06	0.6±0.03	17.8±1.6	5.6±0.3/ 1.2±0.1	8.1±0.03	1.41±0.048

3.2. Уровень содержания тяжелых металлов в почвах

Установлено, что в поверхностном слое почв большинства площадок мониторинга прибрежной зоны Таганрогского залива валовое содержание ТМ не превышает кларковые значения почв, ПДК и ОДК (Виноградов, 1957; МУ 2.1.7.730–99, 1999; СанПИН-1.2.3685-21) (табл. 7). Встречается незначительное превышение ПДК Mn, Ni, Cu, Pb и Cd и ОДК Cd, что указывает на наличие локального источника загрязнения. Сходная закономерность отмечается по обменным (подвижным формам). При этом содержание обменных форм ТМ превышает ПДК на более чем 50 % площадок мониторинга (рис. 6). В отдельных случаях содержание обменных форм Mn и Pb превышает ПДК в 4 раза (табл. 6 и 8).

Таблица 6 - Статистические параметры валового содержания и обменных форм тяжелых металлов в почвах, мг/кг

Переменная	Среднее	Медиана	Минимум	Максимум	Стандартное отклонение	Коэффициент вариации	Кларк	ПДК/ОДК
Валовое содержание								
Mn	782.3	96.7	39.7	35.0	83.3	24.5	850,0	1500/-
Ni	718.1	95.7	33.6	33.6	68.3	18.9	40,0	80/-
Cr	66.1	51.2	19.9	12.3	10.2	2.5	70,0	-/150
Zn	1910.0	174.0	83.0	69.4	202.6	126.8	50,00	100/220
Cu	327.6	20.3	16.3	11.5	43.6	20.3	20,00	55/132
Pb	41.9	21.0	41.2	32.8	52.3	82.6	10,00	32/130
Cd	782.3	96.7	39.7	35.0	83.3	24.5	0,26	0,50/2
Обменные формы								
Mn	53.7	38.8	6.0	307.0	51.8	96.5	-	140/-
Ni	1.3	1.2	0.2	3.3	0.7	57.4	-	4/-
Cr	1.7	1.2	0.2	6.3	1.4	83.2	-	6/-
Zn	0.8	0.7	0.1	3.2	0.6	78.2	-	23/-
Cu	6.4	4.4	0.3	37.6	8.0	124.8	-	3/-
Pb	1.3	1.2	0.0	6.7	1.2	90.9	-	6/-
Cd	0.04	0.03	0.01	0.14	0.03	75.94	-	0,22/-

* Примечание: Виноградов, 1957; МУ 2.1.7.730–99, 1999; СанПИН-1.2.3685–21

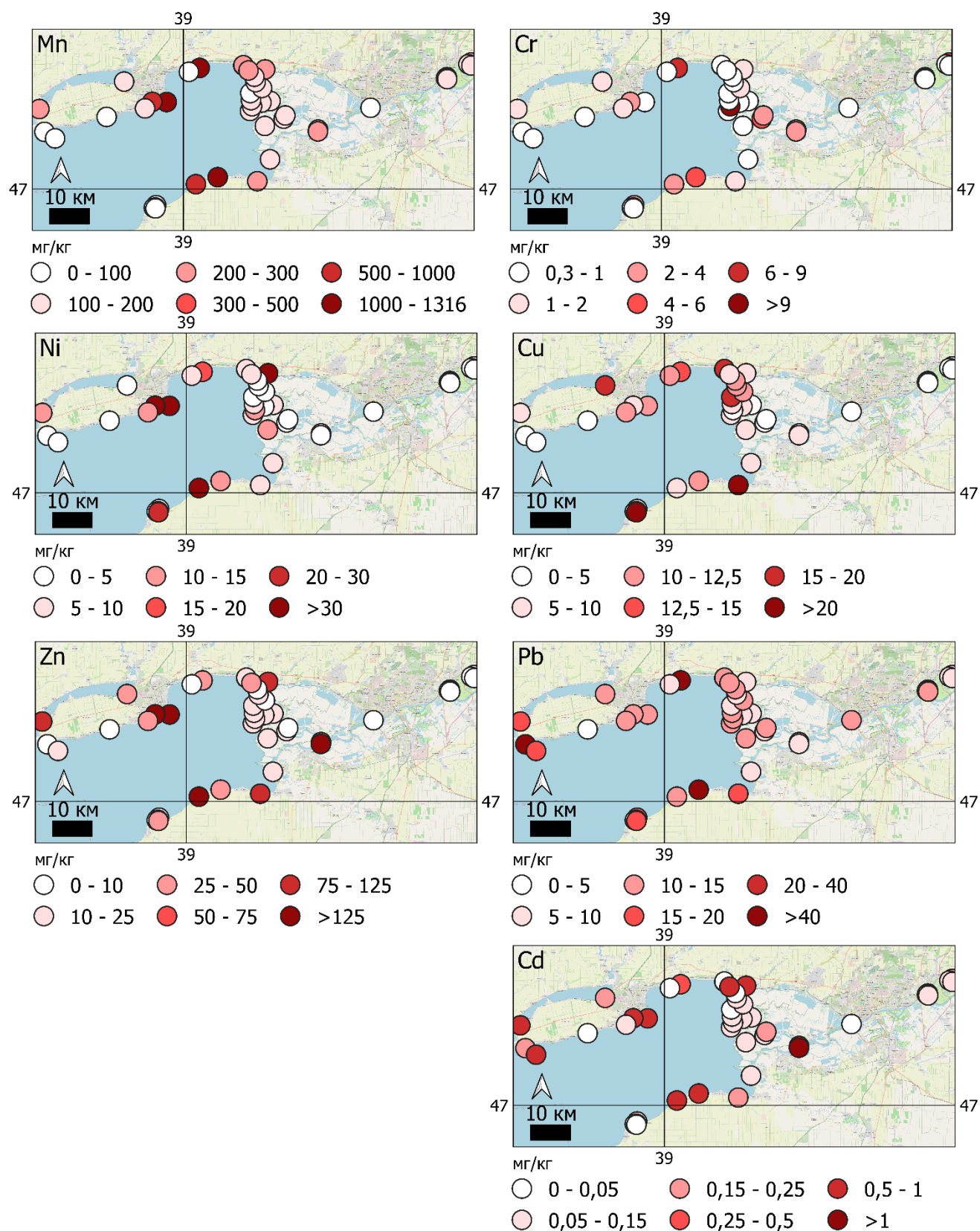


Рисунок 6 - Пространственное распределение обменных форм тяжелых металлов в почвах прибрежной зоны Таганрогского залива и дельты р. Дон

Таблица 7 - Общее содержание тяжелых металлов в почвах дельты реки Дон и побережья Таганрогского залива (слой 0–20 см)

Площадка мониторинга, №	Название почвы	Содержание тяжелого металла, мг/кг						
		Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Алз	1910.0	112.0	32.1	56.4	68.1	21.5	0.5
2	Алз	854.1	101.3	29.3	32.1	67.1	17.8	0.5
3	Алз	567.1	94.9	41.4	38.5	59.5	14.4	0.5
4	Алз	885.6	98.6	61.4	49.8	98.2	30.5	0.4
5	Алз	872.6	104.9	57.5	45.6	96.0	31.6	0.2
6	Алз	607.3	102.9	32.3	35.7	69.4	16.7	0.2
7	Алс	66.1	51.2	27.1	12.3	10.2	2.5	0.1
8	Алз	469.8	118.8	35.7	34.6	202.6	9.9	0.3
9	Алз	886.6	106.9	50.8	41.4	102.0	12.6	0.2
10	Алз	376.4	88.3	26.1	28.6	64.0	20.3	0.2
11	Алз	890.8	80.0	19.9	16.7	32.0	13.1	0.3
12	Алз	713.1	98.1	31.1	40.7	58.2	19.0	0.2
13	Алз	626.9	94.2	24.7	22.1	54.9	19.8	0.3
14	Алз	588.5	90.2	25.0	38.7	50.2	16.8	0.2
15	Алз	646.9	107.5	43.8	29.4	68.4	27.9	0.4
16	Алз	654.0	83.7	30.0	31.0	50.0	14.8	0.2
17	Алз	655.0	95.1	23.5	31.0	41.7	15.7	0.2
18	Алс	702.3	87.9	37.2	29.7	53.3	16.4	0.2
19	Алс	539.2	90.0	33.7	30.2	55.1	18.9	0.2
20	Алс	1346.0	85.8	57.9	35.8	105.0	35.8	0.3
21	Алз	673.2	80.0	25.4	25.4	37.2	13.7	0.3
22	Алз	765.3	104.8	31.5	21.1	62.4	23.7	0.2
23	Алс	780.7	97.4	22.9	36.9	74.1	18.9	0.2
24	Алз	731.1	83.2	33.4	36.5	75.1	8.1	0.2
25	Алс	1410.0	71.0	63.0	26.5	115.0	30.9	0.4
26	Алс	592.0	86.0	20.3	34.6	67.5	8.5	0.2
27	Алс	1371.0	96.3	64.0	29.8	121.0	33.8	0.3
28	Алс	452.6	86.5	38.0	24.6	124.4	41.7	0.3
29	Алс	468.7	73.5	24.9	25.9	38.0	14.2	0.3
30	Чо	924.6	174.0	44.0	36.2	144.5	41.4	0.5
31	Алс	623.8	80.5	30.2	27.4	94.3	14.9	0.4
32	Чо	724.6	107.4	56.3	46.6	100.2	126.8	3.2
33	Алс	902.0	108.3	48.6	39.7	111.4	15.3	1.4
34	Алк	1075.0	119.0	81.0	69.4	201.0	42.0	0.3
35	Алс	1159.0	121.0	83.0	45.0	175.0	53.0	0.2
36	Алз	723.1	110.2	37.9	32.5	63.2	17.7	0.2
37	Алк	793.2	118.6	54.8	60.9	99.9	33.0	0.6
38	Алк	701.0	63.5	28.2	29.5	54.0	19.0	0.3

Окончание Таблицы 7

1	2	3	4	5	6	7	8	9
39	Алк	716,3	65,8	31,4	25,8	298,8	25,1	1,5
40	Алс	1364,0	113,4	75,3	71,2	124,6	42,9	0,8
41	Алс	743,6	95,9	59,0	49,6	134,6	42,9	1,5
42	Н	343,3	36,0	26,0	3,4	7,5	10,9	0,2
43	Ск	1294,0	93,2	63,0	62,6	101,7	36,3	0,6

*Примечание: Алз – аллювиальная луговая насыщенная почва, Алс – аллювиальная луговая насыщенная слоистая почва, Алк – аллювиальная луговая карбонатная почва, Ск – солончак сорový, Чо – чернозем обыкновенный, Н – неполноразвитая почва.

Анализ распределения валового содержания ТМ в почвах прибрежных зон показал, что интервал средних значений колеблется в значительных пределах, что обусловлено, с одной стороны, неоднородностью почвенно-литологических условий, а с другой стороны, приуроченностью к антропогенным источникам. Максимальные вариации отмечены для валовых содержаний Zn и Cd, а также для подвижных соединений Cr, Zn и Pb (рис. 7).

Наибольшее содержание ТМ, в том числе НС соединений, отмечалось для почв, расположенных вблизи промышленного города Таганрога, Беглицкой косы Чумбур-косы – объектов туризма и отдыха (рис. 8).

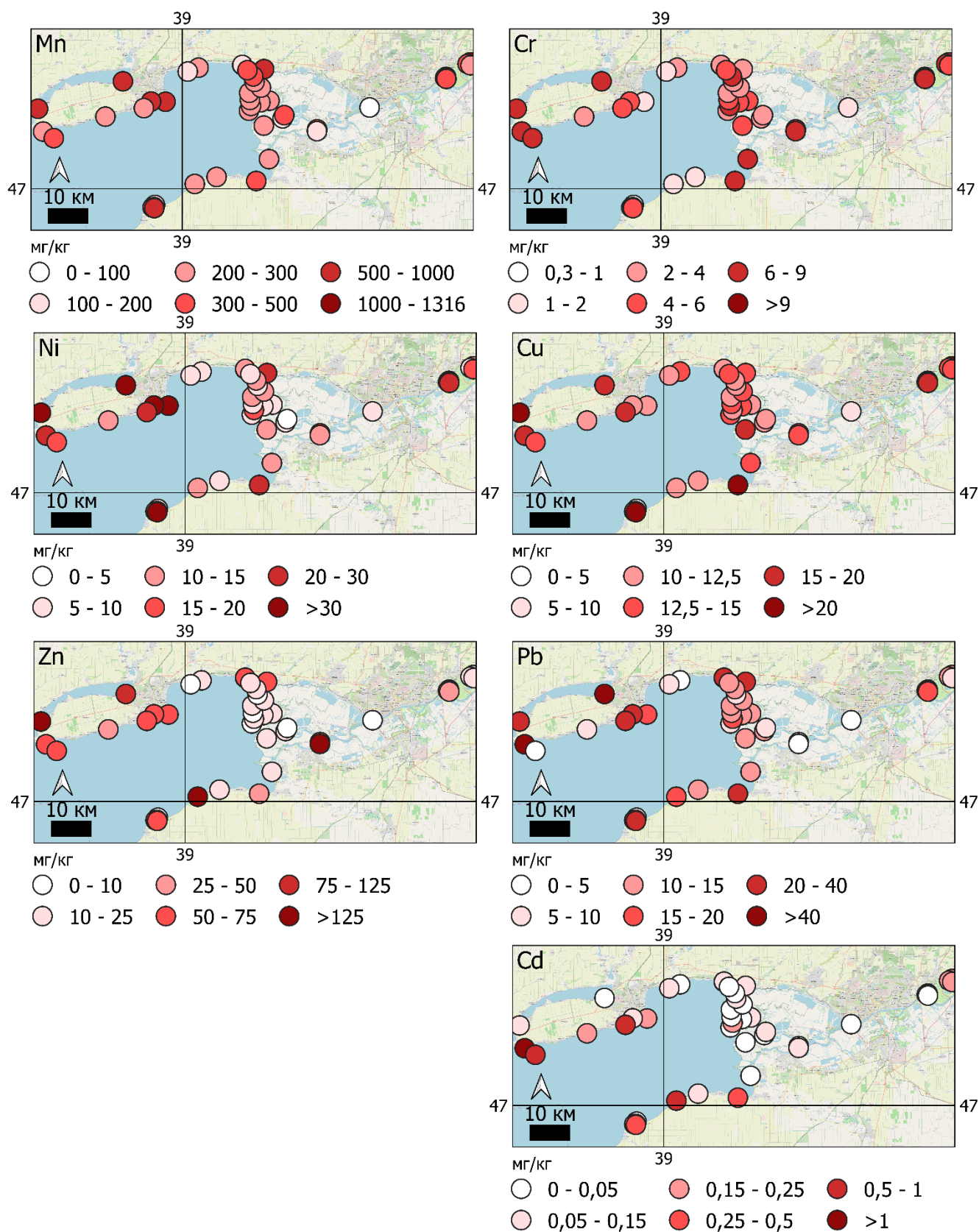


Рисунок 7 - Пространственное распределение валового содержания тяжелых металлов в почвах прибрежной зоны Таганрогского залива и дельты р. Дон

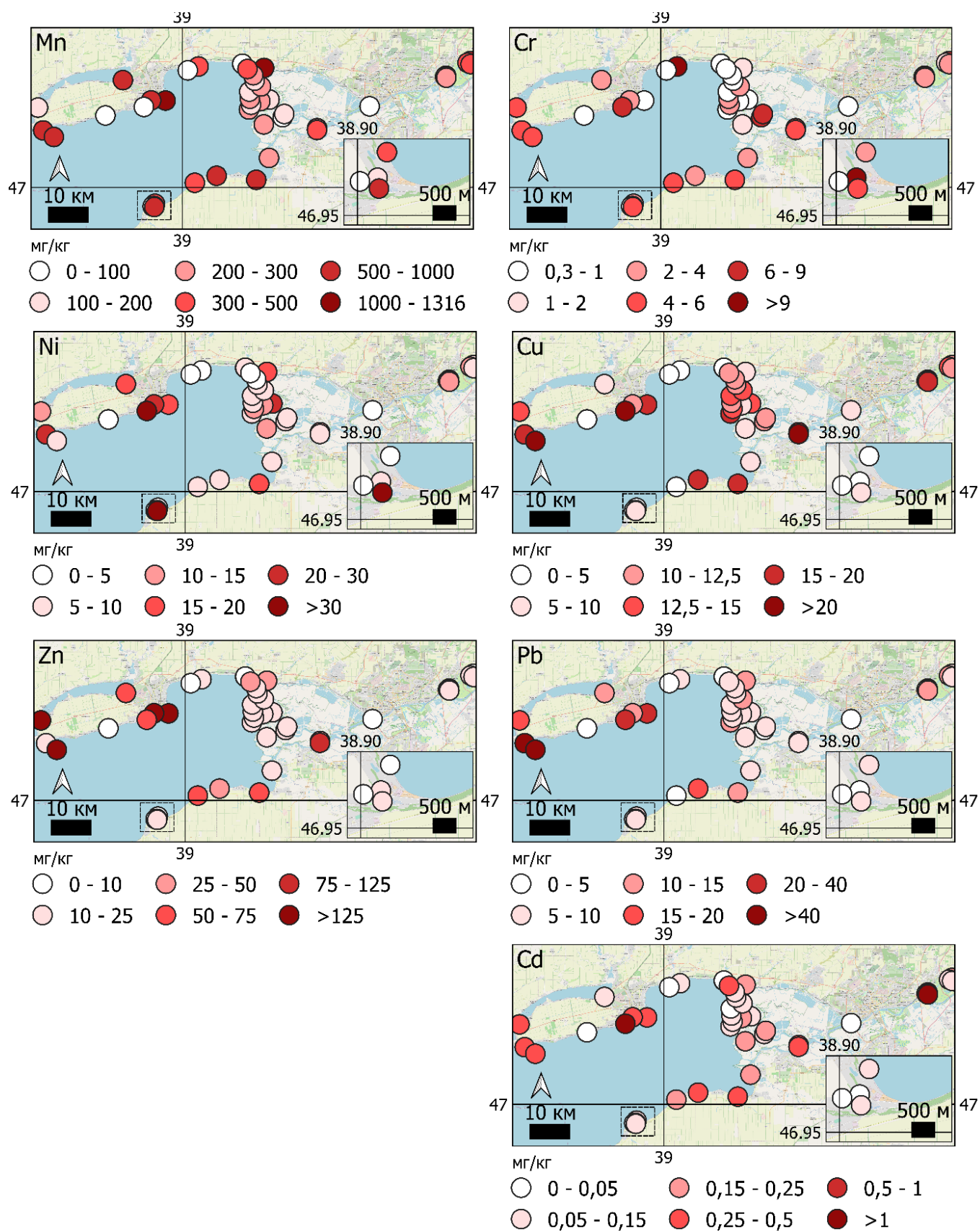


Рисунок 8 - Пространственное распределение непрочно связанных соединений тяжелых металлов в почвах прибрежной зоны Таганрогского залива и дельты р. Дон

Таблица 8 - Содержание непрочно связанных соединений тяжелых металлов в почвах дельты реки Дон и побережья Таганрогского залива (слой 0-20 см), мг/кг

№	Mn			Cr			Ni			Cu			Zn			Pb			Cd		
	Обменные	Комплексные	Специфически сорбированные	Обменные	Комплексные	Специфически сорбированные	Обменные	Комплексные	Специфически сорбированные	Обменные	Комплексные	Специфически сорбированные	Обменные	Комплексные	Специфически сорбированные	Обменные	Комплексные	Специфически сорбированные	Обменные	Комплексные	Специфически сорбированные
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
1	106.3	265.5	341.7	1.8	1.8	4.9	1.1	2.3	5.3	0.6	2.2	8.1	1.2	0.6	7.5	0.8	2.4	4.5	0.08	0.02	0.10
2	36.3	165.1	217.2	1.0	3.9	4.6	0.8	3.5	6.5	0.2	3.2	10.0	1.7	2.9	14.4	0.9	4.8	5.2	0.04	0.03	0.05
3	35.0	55.6	299.8	1.2	4.5	5.6	0.8	2.0	6.9	0.4	2.0	9.5	1.8	0.6	10.5	1.0	1.9	4.7	0.04	0.03	0.04
4	64.4	33.6	121.8	1.4	1.4	3.6	2.7	4.1	5.6	1.5	3.6	9.5	4.1	2.1	13.9	0.7	3.7	4.1	0.01	0.02	0.09
5	38.8	44.8	186.0	1.3	4.7	5.4	0.7	2.5	10.7	0.4	2.8	12.8	1.4	0.8	17.7	1.2	3.3	9.0	0.04	0.05	0.08
6	33.6	118.3	121.8	0.7	0.7	1.8	1.7	4.1	5.6	0.8	3.6	9.5	5.8	2.1	13.9	2.1	3.7	4.1	0.06	0.02	0.09
7	13.6	12.5	22.2	1.0	3.0	4.7	0.7	0.4	1.0	0.4	1.0	5.2	2.3	1.0	2.9	0.2	0.4	0.5	0.01	0.01	0.01
8	113.6	88.8	139.1	1.2	1.2	3.2	1.0	1.8	3.9	1.0	9.5	14.2	37.6	20.0	49.2	0.8	2.9	3.0	0.04	0.02	0.10
9	78.0	85.1	132.8	1.1	1.1	2.9	1.9	3.8	8.9	0.3	5.8	13.9	7.1	3.0	30.8	1.6	1.9	1.9	0.02	0.02	0.08
10	23.8	36.2	39.3	1.9	1.9	5.1	0.5	2.2	5.3	0.4	4.6	5.8	3.5	4.1	4.8	0.7	1.7	2.2	0.03	0.01	0.04
11	34.5	56.7	99.0	1.3	1.3	3.5	1.0	1.9	5.2	0.4	2.7	9.3	3.0	2.1	11.0	1.9	3.0	3.3	0.07	0.05	0.07
12	38.9	46.8	133.0	1.0	3.9	4.2	2.5	1.5	6.7	0.7	2.4	6.2	6.3	3.8	5.9	1.9	2.2	3.5	0.05	0.04	0.07
13	39.9	44.0	99.0	1.9	2.1	2.2	1.9	5.0	7.0	0.5	3.7	9.2	4.8	1.3	9.6	0.8	2.7	3.8	0.04	0.01	0.10
14	56.5	61.0	113.0	3.2	4.0	5.2	0.9	2.3	7.5	0.7	2.1	6.0	6.1	2.7	13.9	0.9	4.4	4.7	0.03	0.04	0.10
15	43.2	44.0	99.0	0.2	0.2	2.9	2.3	2.3	5.8	0.5	3.7	9.2	5.4	1.3	9.6	1.8	2.7	3.8	0.03	0.01	0.10
16	65.9	67.3	156.2	1.2	1.2	3.2	1.2	1.2	4.7	0.7	4.3	10.1	5.1	3.7	15.1	1.3	1.4	2.5	0.02	0.02	0.04
17	48.2	54.2	123.9	1.3	5.0	6.1	1.3	1.0	3.1	0.7	1.3	8.4	5.6	3.2	8.7	1.3	3.9	4.1	0.04	0.03	0.06
18	28.9	31.0	98.4	1.0	1.0	2.7	0.8	2.6	5.8	1.9	3.0	7.7	4.4	3.7	11.4	0.9	2.0	4.0	0.01	0.01	0.01
19	67.8	79.9	123.6	0.8	0.8	2.1	0.9	1.0	5.2	1.5	6.0	6.3	2.6	3.3	16.3	1.2	3.6	5.3	0.03	0.02	0.04
20	92.0	153.0	272.4	3.3	6.6	7.0	6.2	4.5	6.2	0.7	3.9	4.8	5.3	7.3	17.1	1.0	4.4	5.8	0.05	0.01	0.16
21	40.0	51.5	63.9	1.6	1.6	4.3	0.9	0.9	4.4	1.1	5.2	5.8	5.7	2.3	7.8	0.8	2.5	3.9	0.03	0.04	0.07

Окончание Таблицы 8

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
22	34.7	56.0	143.4	1.4	1.0	4.6	0.7	0.9	2.9	1.3	3.8	5.9	2.4	6.6	13.0	1.2	1.9	3.6	0.01	0.01	0.04
23	90.2	72.0	147.7	0.5	1.2	3.4	1.2	0.8	1.7	0.8	2.6	7.8	13.0	7.9	17.8	1.6	2.5	4.7	0.02	0.01	0.10
24	24.0	40.1	48.0	1.4	1.2	3.0	1.1	1.1	2.8	0.1	0.5	0.7	1.7	2.4	4.2	0.2	0.5	0.7	0.01	0.01	0.01
25	147.0	189.0	386.0	3.3	4.6	5.0	5.3	5.2	6.6	1.4	7.5	7.1	19.4	24.0	32.1	2.6	7.9	9.6	0.03	0.05	0.11
26	12.0	13.0	42.2	2.2	2.2	5.9	1.5	2.1	3.7	0.2	1.7	2.2	0.8	1.0	11.8	0.4	0.5	0.4	0.01	0.01	0.14
27	307.0	231.0	352.0	1.1	0.3	1.5	6.3	10.7	9.3	0.9	5.3	5.9	10.5	15.7	48.5	1.7	5.1	7.6	0.05	0.02	0.07
28	6.0	4.0	81.0	1.1	2.4	2.3	1.3	1.1	3.3	0.2	2.5	3.1	0.3	0.3	5.2	0.2	0.3	1.6	0.01	0.01	0.01
29	10.0	10.0	20.0	1.6	1.2	2.2	1.1	0.9	2.8	1.1	1.2	2.4	0.7	0.9	1.8	0.3	0.3	0.8	0.01	0.01	0.01
30	70.0	40.0	80.0	1.5	1.0	1.8	0.9	0.8	2.3	0.4	1.1	2.1	0.4	0.2	1.9	0.2	0.3	0.8	0.10	0.07	0.12
31	13.0	36.0	49.0	0.7	0.8	1.2	0.9	0.8	2.3	0.2	0.1	0.2	0.5	0.4	0.7	0.2	0.4	0.3	0.10	0.07	0.10
32	38.5	135.4	278.3	0.4	0.1	4.1	0.2	6.5	14.2	0.2	6.6	8.9	0.5	2.1	15.3	6.7	10.2	24.0	0.09	0.07	0.12
33	25.9	258.2	285.7	0.4	0.3	4.3	0.6	4.2	4.5	0.4	10.3	13.0	5.6	4.2	42.0	1.4	1.7	2.4	0.14	0.04	0.16
34	10.0	8.0	97.0	0.9	1.0	2.7	2.2	4.7	8.1	0.7	6.2	7.6	31.9	32.8	61.7	4.7	5.6	8.5	0.05	0.02	0.10
35	50.0	339.0	341.0	0.8	0.9	1.6	0.8	7.3	8.8	2.2	0.7	2.7	12.9	18.4	32.2	1.2	4.7	7.2	0.02	0.04	0.08
36	67.0	76.9	120.4	1.2	4.5	4.9	2.0	3.3	4.3	0.6	2.8	4.6	3.7	5.1	10.1	1.0	3.8	4.1	0.07	0.03	0.08
37	133.8	165.0	231.4	1.0	0.3	2.9	1.7	5.3	12.4	3.2	4.6	10.7	23.6	3.9	23.7	3.1	3.6	5.7	0.09	0.08	0.20
38	62.2	100.0	158.0	0.2	0.4	2.0	2.6	1.0	4.1	1.3	6.7	7.5	9.5	4.4	14.8	2.7	4.9	5.6	0.07	0.02	0.10
39	22.4	3.9	283.0	1.1	0.4	3.4	2.0	3.0	6.3	0.2	0.9	1.0	1.7	3.6	60.5	0.0	0.2	1.7	0.01	0.01	0.22
40	6.3	5.1	114.3	2.3	2.3	6.2	1.4	3.2	4.9	0.7	4.1	5.2	1.9	0.4	13.2	0.2	0.3	2.0	0.01	0.01	0.04
41	19.9	25.0	47.1	1.0	2.9	3.4	2.4	12.3	20.9	1.4	7.6	15.4	10.2	17.6	24.4	1.6	2.5	12.2	0.10	0.29	0.87
42	25.6	47.1	138.0	1.3	0.7	2.0	0.6	0.6	2.7	0.7	0.2	0.8	0.4	0.9	2.6	1.6	1.6	3.7	0.03	0.01	0.04
43	35.0	48.0	571.0	0.2	1.5	3.1	4.3	9.7	22.1	0.3	4.6	4.0	4.5	7.6	11.3	1.3	2.9	4.3	0.01	0.01	0.04

*Примечание: Алз – аллювиальная луговая насыщенная почва, Алс – аллювиальная луговая насыщенная слоистая почва, Алк – аллювиальная луговая карбонатная почва, Ск – солончак сорový, Чо – чернозем обыкновенный, Н – неполноразвитая почва.

По результатам расчета критерия Краскела-Уолиса выявлены различия в накоплении элементов различных подтипов аллювиальных почв с учетом их ГМС. Для НС соединений Cd наблюдается большее варьирование в почвах различных типов. В аллювиальной луговой карбонатной почве содержание НС соединений Cd значительно выше чем в других гидроморфных почвах. В аллювиальной луговой насыщенной почве содержание НС соединений Cd выше, чем в аллювиальной луговой насыщенной слоистой. В целом, содержание Mn, Ni, Zn и Cd значительно выше, а Cu – значительно ниже в карбонатных подтипах, по сравнению с другими аллювиальными почвами. Различия усиливаются с облегчением ГМС (рис. 9).

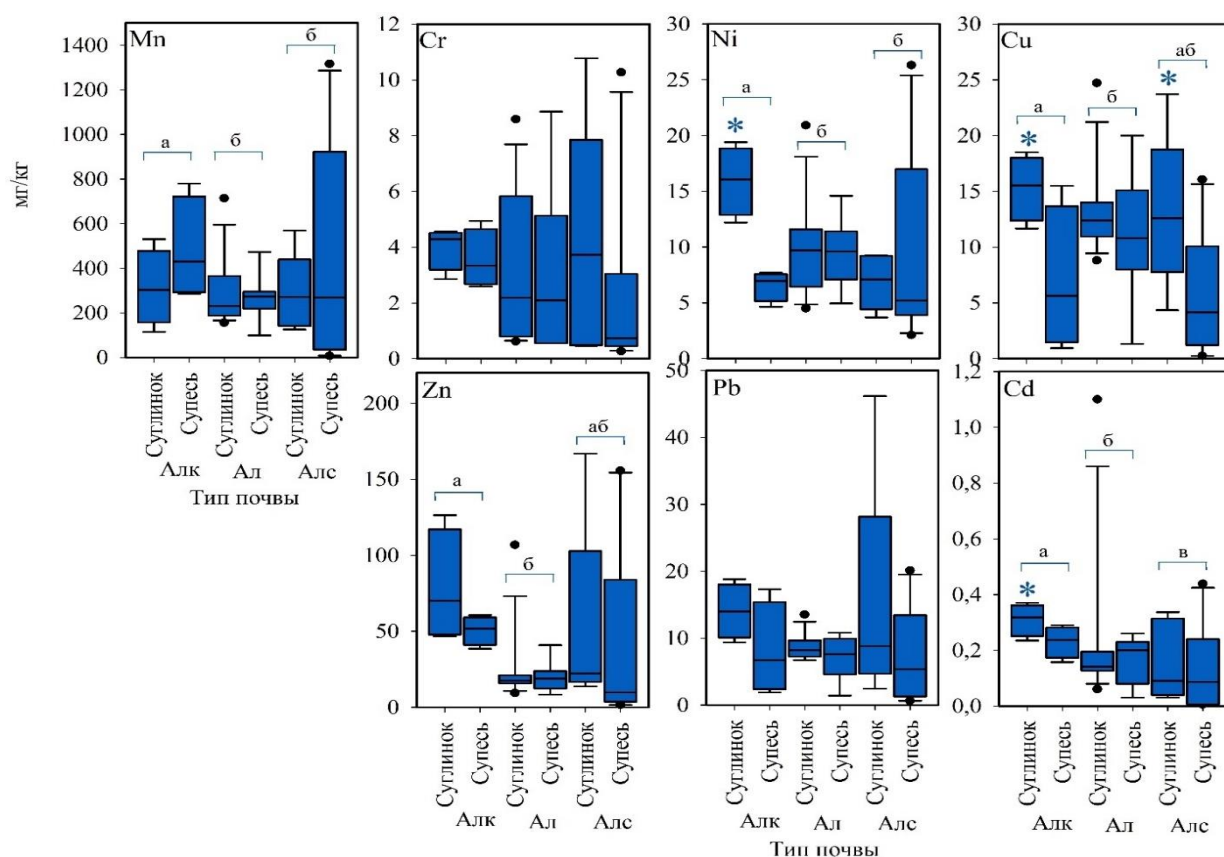


Рисунок 9 - Непрочно связанные формы ТМ в суглинистых и супесчаных аллювиальной луговой карбонатной (Алк), аллювиальной луговой насыщенной (Ал) и аллювиальной луговой насыщенной слоистой (Алс) почвах. Разные буквы обозначают значительные различия ($p < 0,05$) между подтипами почв, полученные в результате расчета критерия Краскела-Уолиса, * отмечены значительные различия между суглинистыми и супесчаными почвами в пределах одного подтипа

С использованием коэффициента корреляции Спирмена выявлена взаимосвязь (при $p < 0.01$) обменных ($r = 0,49-0,71$) и непрочно связанных ($r = 0,49-0,72$) форм ТМ между собой. Высокая степень тесноты связи между двумя и более металлами указывает на сходный характер их поведения в почвах и общее происхождение (Konstantinova et al, 2019). Степень взаимосвязи между элементами уменьшается с повышением подвижности рассматриваемой фракции ТМ в ряду: валовые формы > непрочно связанные формы > обменные формы. Уменьшение тесноты взаимосвязи обусловлено наличием нескольких источников происхождения обменных соединений ТМ в почвах прибрежных территорий Таганрогского залива и Нижнего Дона. На основе корреляционного анализа выделено две группы обменных форм ТМ. Первая группа представлена элементами, с одним ярко выраженным источником происхождения – Mn, Zn и Cd, которые имеют 4 и более положительные корреляции с другими металлами, а вторая со смешанным – Cr, Ni, Cu и Pb, которые имеют меньшее количество достоверных корреляций с другими металлами (табл. 9). В пойменных почвах повышенное содержание обменных форм ТМ связано, как с условиями их формирования, так и результатом техногенной активности на побережье. При этом наиболее высокие концентрации обменных форм ТМ первой группы характерны для пойменных почв вблизи города и Беглицкой косы – территорий, подверженных техногенной нагрузке (рис. 2).

Таблица 9 - Коэффициенты корреляции Спирмена, характеризующие взаимосвязи между обменными формами тяжелых металлов

Элемент	Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd
Mn	1.00	0.52	0.63	0.49	0.71	0.32	0.70
Cr	0.52	1.00	0.34	0.17	0.35	0.29	0.50
Ni	0.63	0.34	1.00	0.45	0.67	0.28	0.39
Cu	0.49	0.17	0.45	1.00	0.59	0.29	0.13
Zn	0.71	0.35	0.67	0.59	1.00	0.44	0.66
Pb	0.32	0.29	0.28	0.29	0.44	1.00	0.53
Cd	0.70	0.50	0.39	0.13	0.66	0.53	1.00

*Примечание: Жирным шрифтом отмечены корреляции значимые при $p < 0,05$

Интенсивность накопления и распределение ТМ в профилях почв напрямую

обусловлены экологическими условиями формирования почв и их буферными свойствами (Минкина и др., 2016). Активной аккумуляции металлов способствовали высокое содержание Сорг и ила в почве (табл. 5). В аллювиальных луговых почвах с супесчаным ГМС низкое содержание ТМ было связано с низким содержанием органического вещества, обменных катионов, илистой фракции. По сравнению с водораздельными участками миграция и перераспределение ТМ по профилю почв протекает более интенсивно по сравнению с пойменными почвами (Алексеев и др., 2017; Мартынов, 2015). Выявлена неравномерность распределения ТМ в профиле исследуемых почв и большая вариабельность содержания как в целом, так и внутри каждого типа почв. Профильное распределение содержания ТМ в почвах природных ландшафтов исследуемого района характеризуется наличием биогенной и сорбционной аккумуляции: в гумусовых и иллювиальных горизонтах на глеевых, карбонатных и солевых барьерах. Так, в аллювиальных почвах наблюдается равномерное внутрипрофильное распределение большинства микроэлементов с накоплением в нижней, оглеенной части профиля. В почвах с выраженной слоистостью распределение элементов имеет дифференцированный характер, что обусловлено процессами сортировки в результате постоянного переноса и переотложения почвенного материала. Для чернозема обыкновенного характерен регрессионно-аккумулятивный тип дифференциации металлов. В солончаке соровом наблюдается биогенное накопление в верхних засоленных горизонтах и аккумуляция элементов в оглеенном горизонте, что обусловлено наличием солевого и глеевого барьеров. В неполноразвитой почве дифференциация ТМ по профилю почвы не установлена (табл. 5).

Одной из возможных причин формирования условий для повышенного накопления ТМ в данных почвах является щелочная реакция среды и наличие карбонатных и глеевых горизонтов, где образуются геохимические барьеры.

В супесчаных аллювиальных луговых почвах первостепенное значение приобретают процессы гидрогенной аккумуляции, но содержание ТМ в таких почвах низкое из-за слабой гумусированности почв, низкого содержания

поглощенных катионов, илистых частиц (Минкина и др., 2016).

Одновременно при фильтрации паводковых вод происходит вынос ряда элементов из одних горизонтов в другие или за пределы почвенного профиля к территории авандельты и некоторым косам южного и северного побережья Таганрогского залива (Алексеев и др., 2017; Мартынов, 2015). Это создает значительную сложность и пестроту распределения ТМ в почвах авандельты и побережья Таганрогского залива.

В гидроморфных почвах данной группы аккумулируется большая часть привносимых водами малых степных рек и водотоками речной системы Дона загрязняющих веществ в составе взвешенных частиц твердого стока.

Как показывают полученные данные, повышенное содержание Mn связано с содержанием органического вещества в исследуемых почвах и физической глины, что способствует закреплению данного металла в почвах. Так, содержание Mn в неполноразвитой почве среди исследованных почв самое низкое (площадка № 42), что отражает низкое содержание гумуса и физической глины в данной почве. Подобное наблюдение было отмечено для аллювиальной луговой насыщенной почвы (площадка № 8) в месте ответвления от р. Дон рукава Каланча и в месте разделения гирл Мокрая каланча и Большая кутерьма (площадка № 10), где понижение содержания гумуса и физической глины, также сопровождавшееся низкой концентрацией Mn, вероятно вызвано проявлением водной эрозии при разделении двух водных потоков (рис. 10). Высокое содержание Mn в аллювиальной луговой насыщенной почве (площадка № 1) может быть связано с поступлением его с фракцией мелкой пыли в речном стоке.

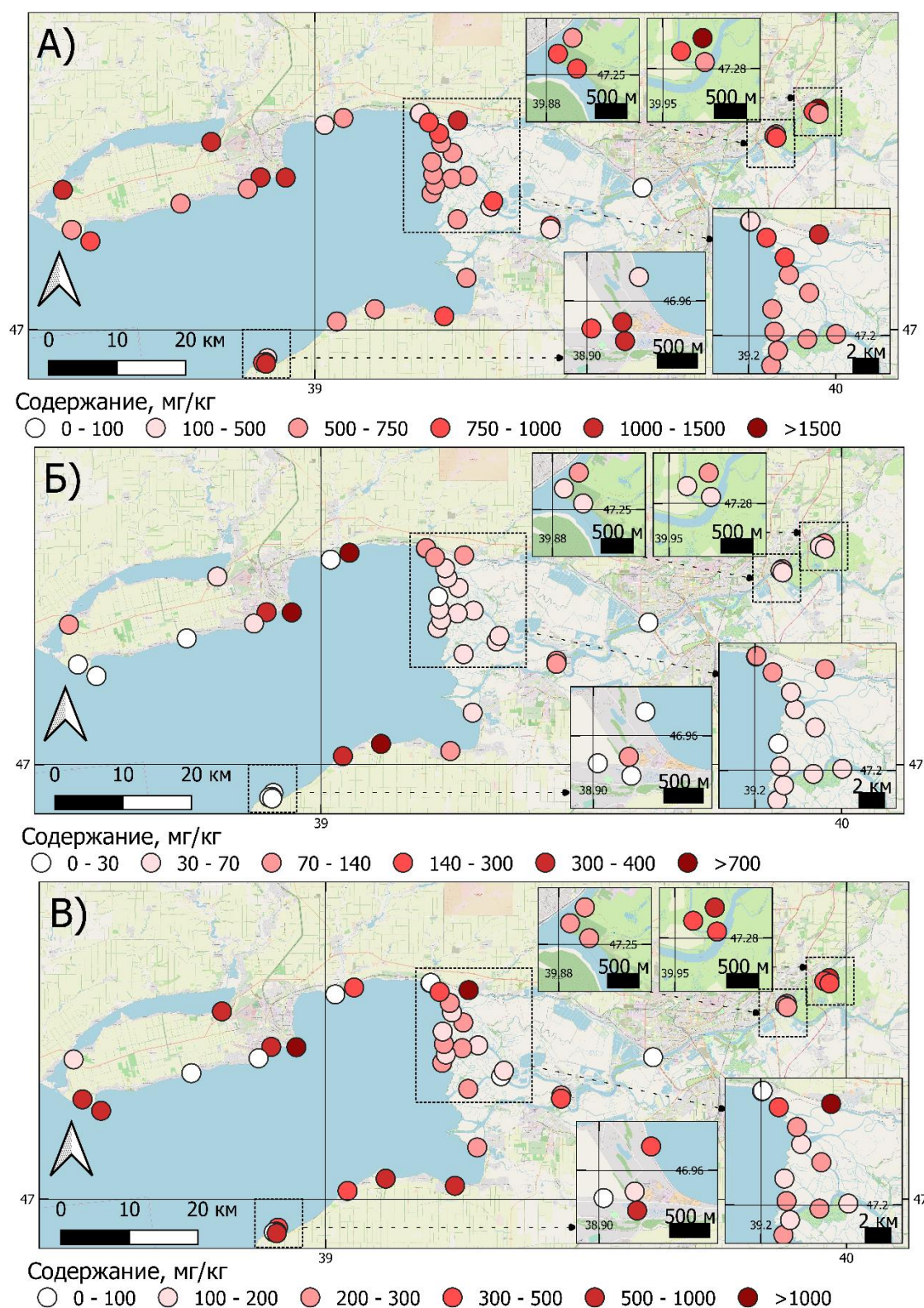


Рисунок 10 - Пространственное распределение валового содержание (А), обменных (Б) и непрочно связанных соединений Мп в почвах прибрежной зоны Таганрогского залива и дельты р. Дон

В непосредственной близости от данной площадки мониторинга происходит изгиб русла р. Аксай, что создает условия для возможного осаждения взвешенного материала, транспортируемого речным током. Вместе с тем высокая концентрация Mn в аллювиальной луговой насыщенной слоистой почве (площадка № 20) возможно связана с антропогенным поступлением элемента с речным стоком р. Мертвый донец. Повышенное содержание Mn в солончаке соровом (площадка № 43), аллювиальной луговой насыщенной слоистой почве (площадка № 40, 25 и 27) возможно связаны с воздействием и внесением элемента с водами, поступающими из Таганрогского залива в результате импультверизации побережья данными водами. В аллювиальной луговой насыщенной слоистой (площадка № 35) и аллювиальной луговой карбонатной почвах (площадка № 34) возможное осаждение и стоки антропогенного происхождения, могли привести к повышенном содержания Mn на данных площадках мониторинга (рис. 10).

В результате содержание Cr в исследованных почвах было связано с содержанием органического вещества в почвах. В почве с наименьшим содержанием органического вещества, которой являлась неполноразвитая почва (площадка № 42) содержание Cr было минимальным. Подобное отмечено и в аллювиальной луговой насыщенной слоистой почве (площадка № 7), где содержание органического вещества также было минимальным. Высокая концентрация Cr в аллювиальной луговой насыщенной слоистой почве (площадка № 30) вероятно может быть связана с поступлением данного ТМ с атмосферным воздухом, предположительно в результате деятельности промышленных предприятий. Повышенные концентрации Cr на большинстве площадок могут быть связаны с поступлением металла с речным стоком рек Аксай и Дон и воздействием на прибрежный почвенный покров вод Таганрогского залива (рис. 11).

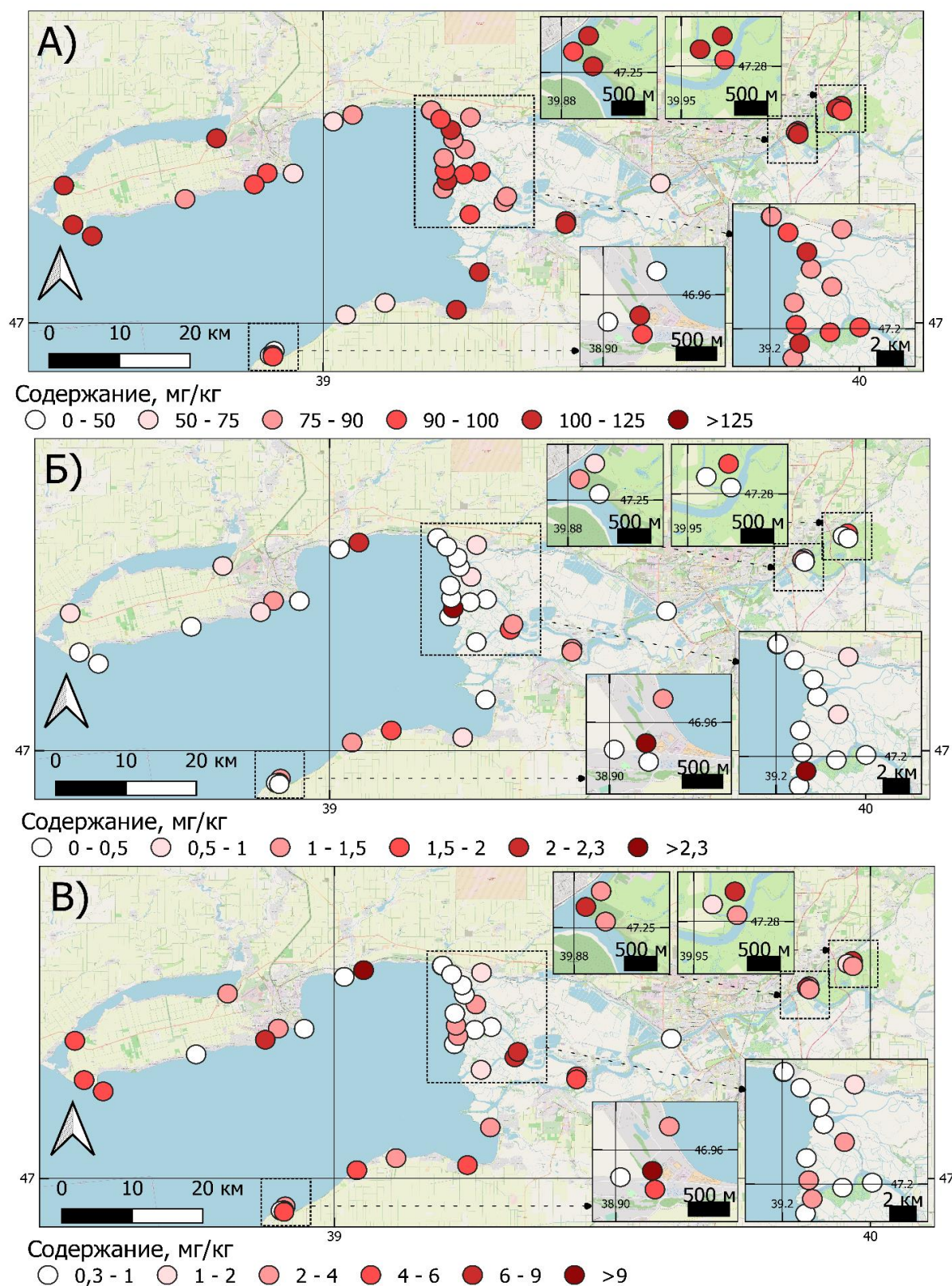


Рисунок 11 - Пространственное распределение валового содержания (А), обменных (Б) и непрочно связанных соединений Сг в почвах прибрежной зоны Таганрогского залива и дельты р. Дон

Содержание Ni и его изменение исходя из полученных данных было связано с содержанием органического вещества в исследуемых почвах. Высокие концентрации Ni в аллювиальной луговой насыщенной слоистой (площадка № 35) и аллювиальной луговой карбонатной почвах (площадка № 34) вероятно связаны с низким содержанием гумуса на данных площадках и поглощением данного ТМ гидрооксидом железа (рис. 12). Возможное влияние на содержание Ni в данных площадках оказывало антропогенное воздействие. Высокие концентрации Ni в аллювиальной луговой насыщенной почве (площадки № 4, 5, 37) возможно связаны с поступлением данного металла с речным стоком р. Аксай и рукава Каланча (площадка № 9). В аллювиальной луговой насыщенной слоистой почве (площадка № 20) стоком р. Мертвый Донец. Высокие концентрации в черноземе обыкновенном (площадки № 32 и 41), солончаке соровом (площадка № 43), аллювиальной луговой насыщенной слоистой почве (площадка № 25, 27, 40) могут быть вызваны влиянием вод Таганрогского залива, содержащих данный загрязнитель (рис. 12).

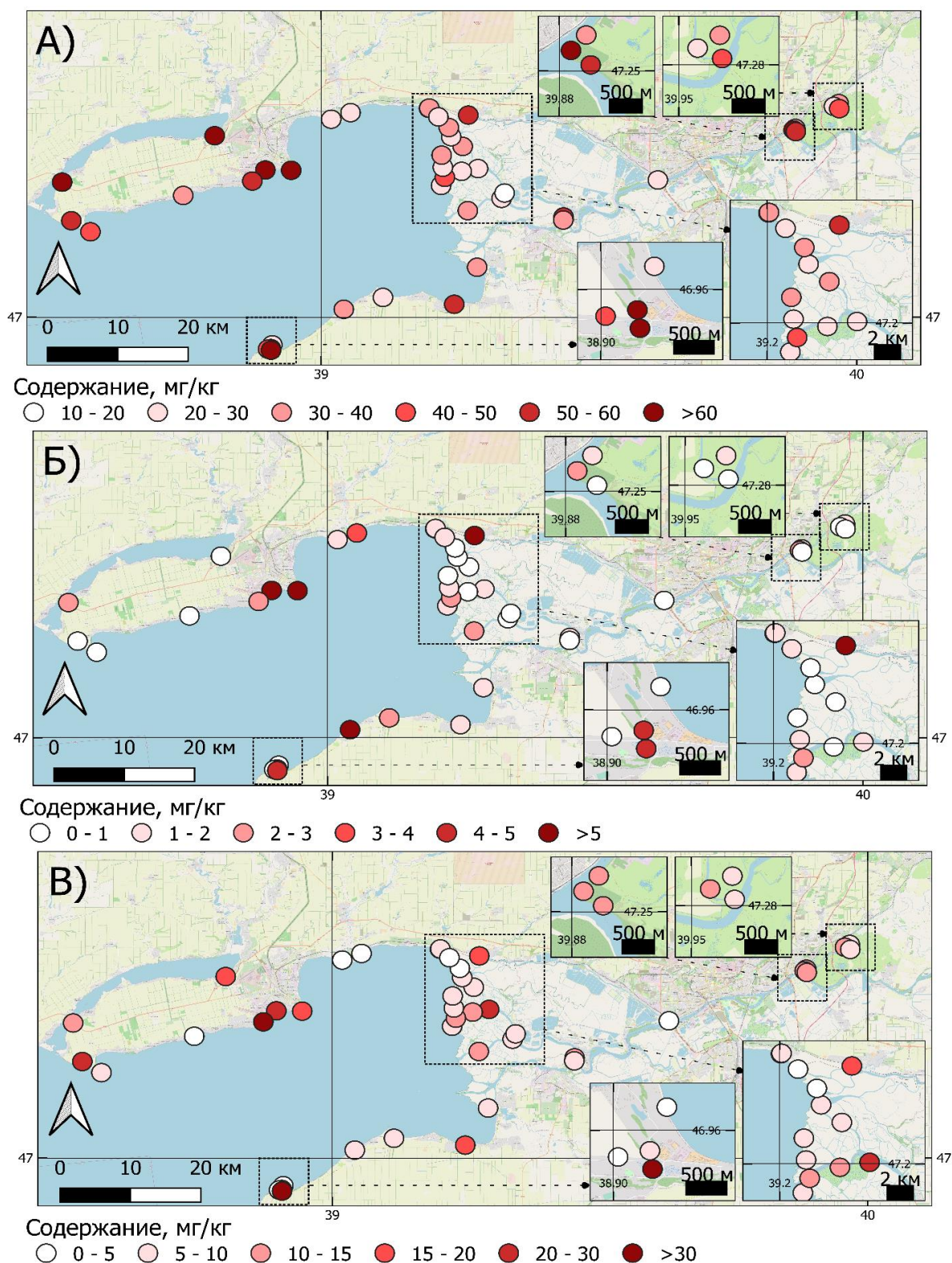


Рисунок 12 - Пространственное распределение валового содержания (А), обменных (Б) и непрочно связанных соединений Ni в почвах прибрежной зоны Таганрогского залива и дельты р. Дон

Валовое содержание общей Си имело тесную связь с содержанием органического вещества и физической глины. Исследования (Анциферова, 2013; Панасин и др., 2015) подтверждают корреляционную связь между содержанием Си и физической глиной, а также гумусом, что показывает закрепление большей части Си в тонкодисперсных органоминеральных комплексах, где Си проявляет наибольшее сродство к гуминовым и фульвокислотам (Rinklebe et al. 2014). Превышение общего содержания Си над фоновым уровнем на площадках мониторинга, возможно связано с поступлением Си в почвы поймы через речную сеть р. Дон. Высокое содержание Си в солончаке соровом (площадка № 43) и аллювиальной луговой насыщенной слоистой почве (площадка № 40) может быть вызвано воздействием вод Таганрогского залива, транспортирующими вещества, содержащие данный металл (рис. 13). Высокое содержание Си в аллювиальной луговой насыщенной почве (площадка № 37) возможно связано с поступлением веществ, в том числе и органических, содержащих данный ТМ с речным потоком р. Аксай. Высокое содержание Си в аллювиальной луговой карбонатной почве (площадка № 34), вероятно, связано с антропогенным поступлением.

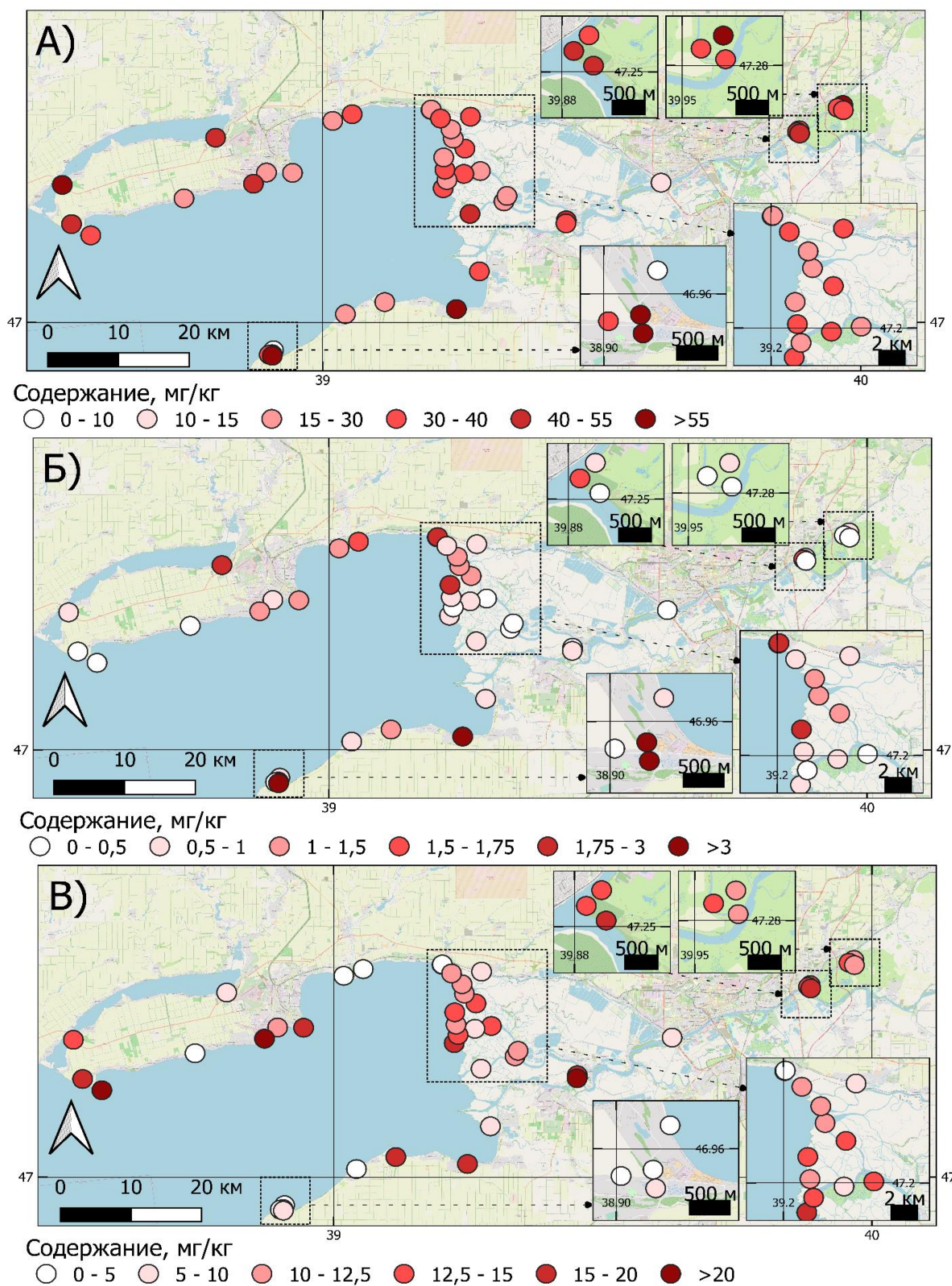


Рисунок 13 - Пространственное распределение валового содержания (А), обменных (Б) и непрочно связанных соединений Си в почвах прибрежной зоны Таганрогского залива и дельты р. Дон

Содержание валового Zn в основном связано с содержанием органического вещества в исследуемых почвах. Высокое содержание Zn в аллювиальной луговой насыщенной почве (площадка № 8) может связано с привносом речным потоком из рукава Каланча. Повышенные концентраций Zn в ряде площадок мониторинга в пойме Дона могут быть вызваны поступлением с речным стоком. Высокие концентрации Zn в аллювиальной луговой насыщенной слоистой почве (площадки № 28 и 30) возможно связаны с антропогенным воздействием выбросов в черте г. Таганрога, в аллювиальной луговой насыщенной слоистой (площадка № 35) и аллювиальной луговой карбонатной почвах (площадка № 34) - возможно отражают влияние хозяйственно-бытовых стоков, содержащих Zn и осаждения пыли и газов от автотранспорта (рис. 14). Повышенные содержания Zn в черноземе обыкновенном (площадка № 41), аллювиальной луговой насыщенной слоистой (площадка № 40), аллювиальной луговой карбонатной (площадка № 39) и аллювиальной луговой насыщенной слоистой почвах (площадка № 25 и 27) указывают влияние загрязняющих веществ, поступающих с водой Таганрогского залива, содержащих в себе ТМ.

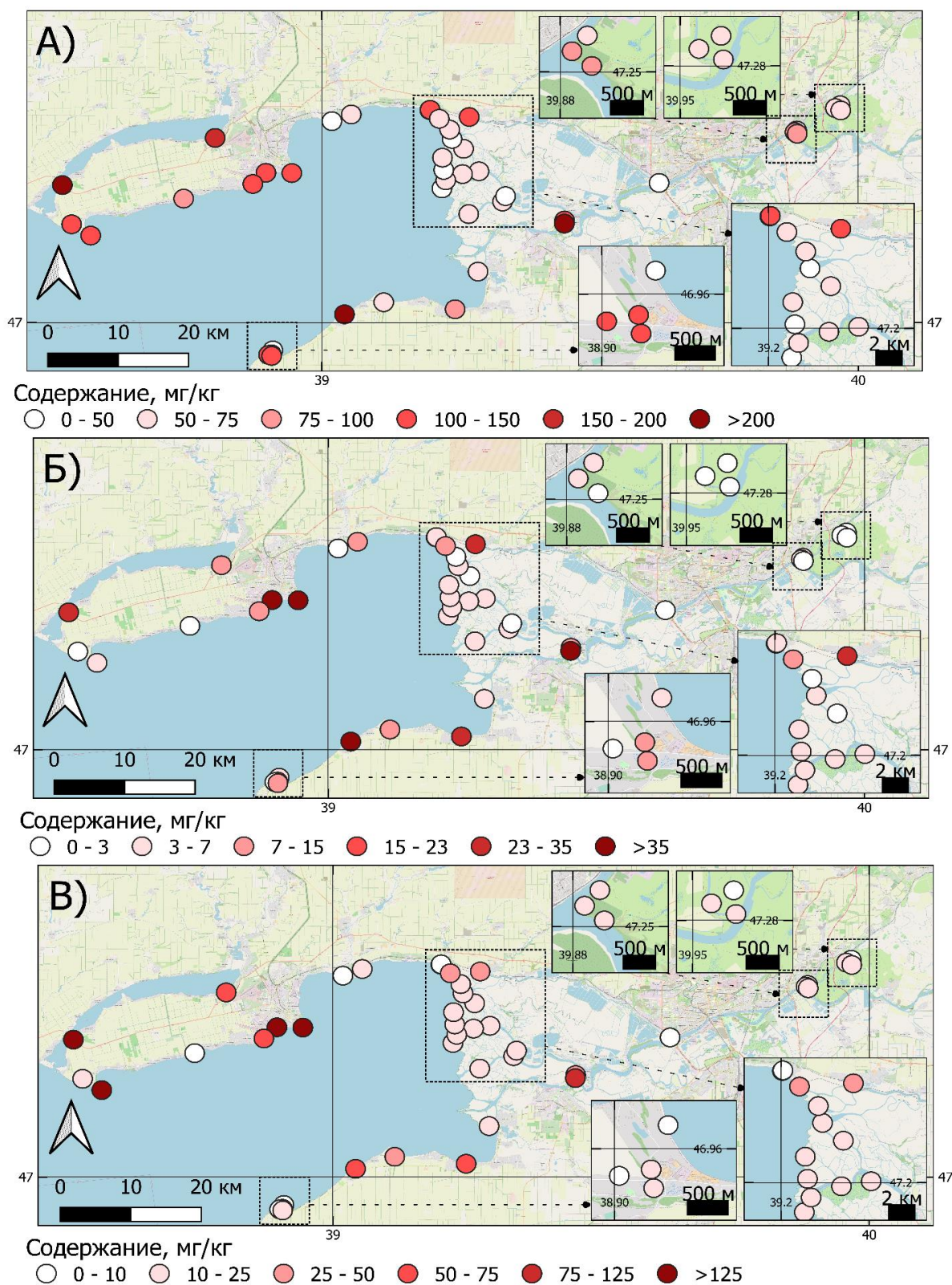


Рисунок 14 - Пространственное распределение валового содержания (А), обменных (Б) и непрочно связанных соединений Zn в почвах прибрежной зоны Таганрогского залива и дельты р. Дон

Содержание Pb в исследованных почвах зависело в основном от содержания органического вещества и карбонатов. Низкие концентрации Pb в аллювиальной луговой насыщенной (площадка № 9) и аллювиальной луговой насыщенной слоистой почвах (площадка № 7), возможно связаны с проявлением водной эрозии при ответвлении Мертвого Донца и рукава Каланча (рис. 15). Содержания металла в площадках, расположенных в пойме возможно обусловлены с распространением Pb по речной сети р. Дон через гирла Большая кутерьма, Средняя кутерьма, Кутерьма, протоку Бирючую. Повышенные концентрации Pb в аллювиальной луговой насыщенной почве (площадка № 4 и 37) могут быть связаны с поступлением данного токсиканта с речным стоком р. Аксай, в аллювиальной луговой насыщенной слоистой почве (площадки № 28, 30, 35) с последствиями влияния антропогенных выбросов. Высокие содержания общего Pb в черноземе обыкновенном (площадки № 33 и 41), солончаке соровом (площадка № 43), аллювиальной луговой насыщенной слоистой (площадка № 40) могут быть связаны с присутствием Pb в водах Таганрогского залива. Содержание валового Pb в аллювиальной луговой карбонатной почве (площадка № 34) может объясняться высокой транспортной нагрузкой прилегающих автодорог (рис. 15).

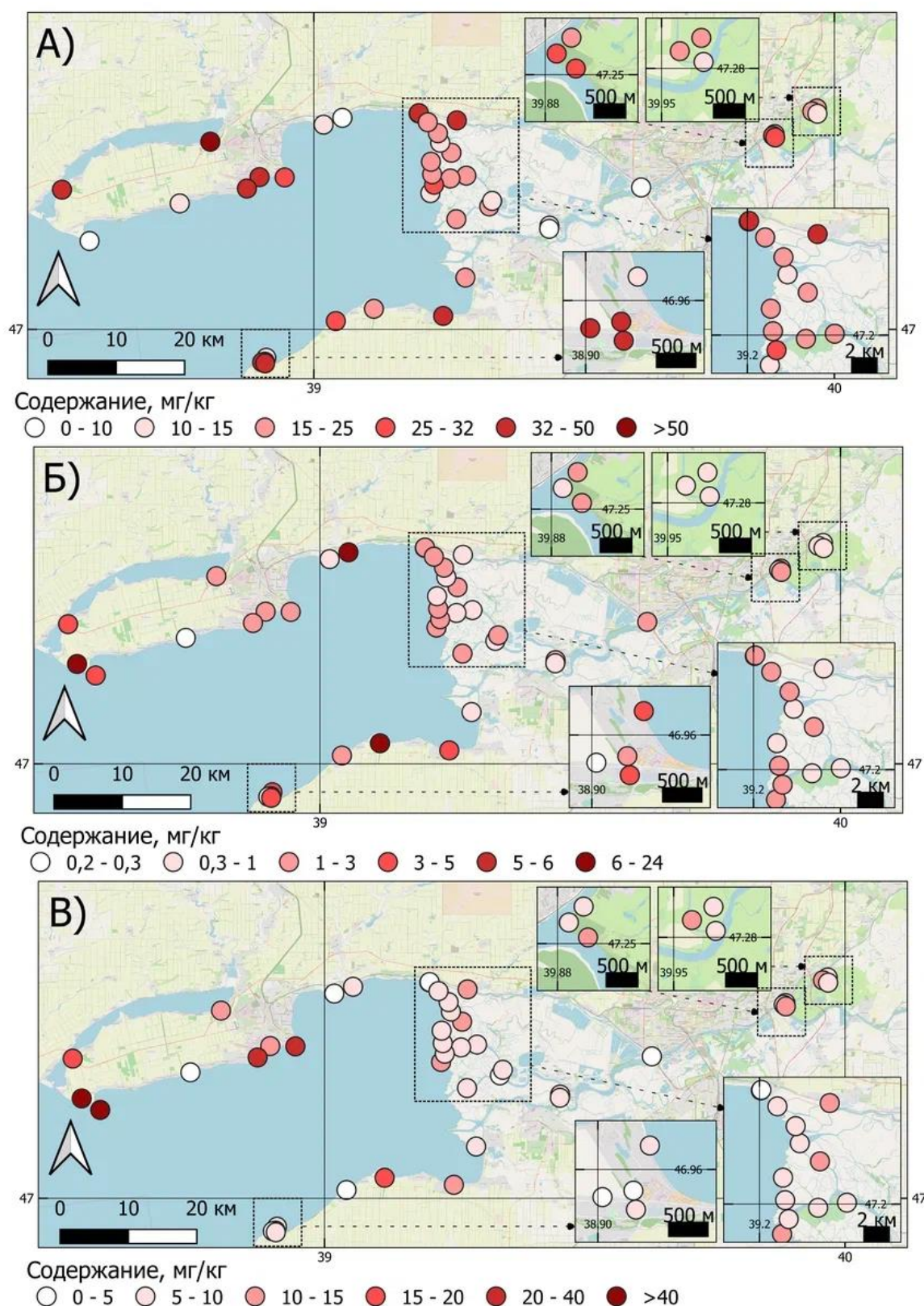


Рисунок 15 - Пространственное распределение валового содержания (А), обменных (Б) и непрочно связанных соединений Pb в почвах прибрежной зоны Таганрогского залива и дельты р. Дон

Содержание Cd возможно зависит от совокупного действия физико-химических свойств почв. Данные о его аккумуляции органическим веществом почв, достаточно противоречивы. По данным исследования (Rinklebe et al., 2014) среди металлов наименьшее сродство к органическому веществу было обнаружено у Cd. По другим данным (Еремченко и др., 2018) существенный вклад при иммобилизации металла на промышленных территориях был обусловлен гидроксидом Fe и органическим веществом. Сорбция Cd поверхностью солей Ca может осуществляться за счет сходства его с Ca (Артамонова и др., 2016). Высокие концентрации в черноземе обыкновенном (площадки № 32 и 41), соровом солончаке (площадка № 43) и аллювиальной луговой насыщенной слоистой почвах (площадка № 35) показывают обогащение Cd данных почв в результате импльверизации волнами Таганрогского залива (рис. 16).

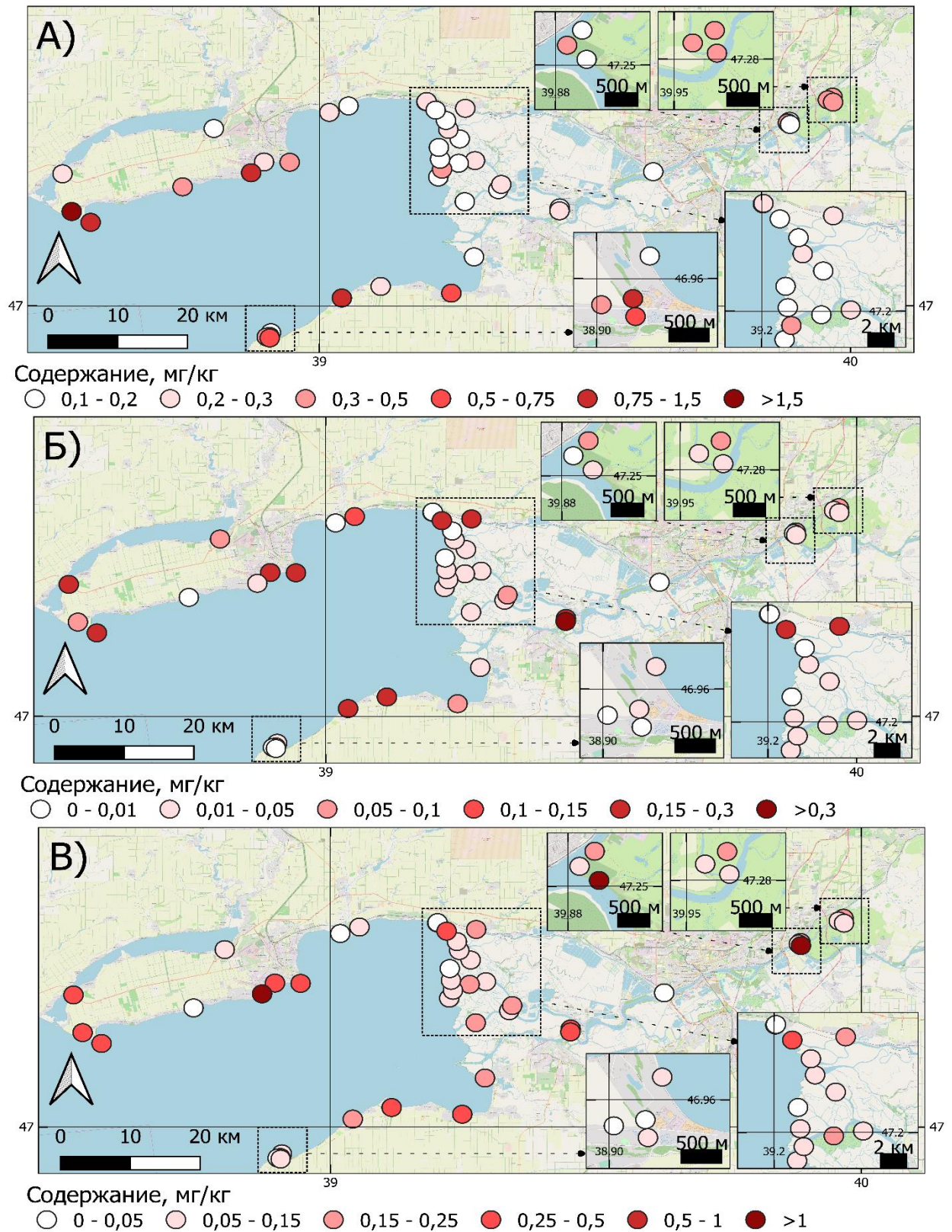


Рисунок 16 - Пространственное распределение валового содержания (А), обменных (Б) и непрочно связанных соединений Cd в почвах прибрежной зоны Таганрогского залива и дельты р. Дон

Для исследованных почв содержание органического вещества (Кропачева и др., 2015), карбонатов, и физической глины играет ведущую роль в аккумуляции и прочном связывании ТМ (Водяницкий, 2014; Ильин, 2012; Конарбаева и др., 2017; Кропачева и др., 2016; Минкина и др., 2016; Сосорова и др., 2016), что является проявлением защитной функции почв (Дмитриева и др., 2018).

Исследованные почвы, за исключением неполноразвитой, проявляют достаточно высокую буферность по отношению к ТМ, но легкость ГМС (Анисимов и др., 2019) и разрушение гумусового слоя (Hurley et al. 2017) ввиду проявления водной эрозии, выщелачивания, антропогенного загрязнения ТМ, могут привести к увеличению подвижности ТМ.

Профильное распределение содержания ТМ в почвах природных ландшафтов исследуемого района характеризуется наличием биогенной и сорбционной аккумуляции: в гумусовых и иллювиальных горизонтах на глеевых, карбонатных и солевых барьерах (табл. 10). Однако в почвах с выраженной слоистостью распределение элементов имеет дифференцированный характер. Наибольшей контрастностью внутрипрофильной дифференциации элементов отличается аллювиальная луговая насыщенна слоистая почва, расположенная на побережье Таганрогского залива, что обусловлено процессами сортировки в результате постоянного переноса и переотложения почвенного материала. Для чернозема обыкновенного, характерен регрессивно-аккумулятивный тип дифференциации металлов. В солончаке соровом наблюдается биогенное накопление в верхних засоленных горизонтах, и аккумуляция элементов в оглеенном горизонте, что обусловлено наличием солевого и глеевого барьеров. В целом накопление элементов в почвах контролируется характером и положением в почвенном профиле геохимических барьеров, индикаторами которых являются определенные генетические горизонты (Алексеев и др., 2017).

Таблица 10 - Распределение валового содержания (А) и непрочно связанных форм (Б) тяжелых металлов в профиле различных типов почв

Горизонт, глубина, см	Mn		Cr		Ni		Cu		Zn		Pb		Cd	
	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б	А	Б
Аллювиальная луговая насыщенная среднесуглинистая на аллювиальных отложениях														
Ad 0-3	705,3±10,7	147,6±2,2	97,3±1,5	14,3 ±0,2	41,8±0,6	11,1±0,2	32,6±0,5	7,6±0,1	107,7±1,6	33,5±0,5	45,5±0,7	17,5±0,3	3,18±0,05	1,8±0,03
А 3-9	355,9±5,4	71,1±1,1	112,0±1,7	12,0±0,2	54,6±0,8	9,0±0,1	43,3±0,7	5,7±0,1	75,1±1,1	18,2±0,3	53,9±0,8	13,9±0,2	2,85±0,04	0,7±0,01
AB 9-31	492,1±7,5	63,1±1,0	92,1±1,4	9,5±0,1	43,7±0,7	6,6±0,1	34,3±0,5	3,6±0,1	71,8±1,1	9,0±0,1	37,6±0,6	9,0±0,1	2,35±0,04	0,6±0,01
B 31-46	251,5±3,8	28,2±0,4	106,8±1,6	6,8±0,1	27,3±0,4	4,2±0,1	21,4±0,3	2,0±0,03	44,5±0,7	4,4±0,1	12,6±0,2	2,8±0,04	1,98±0,03	0,5±0,01
[A] 46-71	248,6±3,8	20,1±0,3	93,3±1,4	5,2±0,1	25,9±0,4	3,4±0,1	18,6±0,3	1,3±0,02	39,9±0,6	3,0±0,05	13,4±0,2	2,5±0,04	1,62±0,02	0,4±0,01
Аллювиальная луговая насыщенная слоистая среднесуглинистая на морских отложениях														
A' 0-4	633,7±9,6	127,8±1,9	100,2±1,5	13,3±0,20	40,3±0,61	10,3±0,16	36,6±0,6	9,0±0,14	71,5±1,1	19,2±0,29	26,9±0,41	6,0±0,09	1,84±0,28	1,0±0,02
A'' 4-12	758,4±11,5	115,6±1,8	102,7±1,6	12,0±0,18	50,2±0,76	6,4±0,10	44,5±0,7	7,8±0,12	81,4±1,2	13,5±0,21	20,0±0,30	4,3±0,07	1,20±0,018	0,3±0,005
A''' 12-30	782,6±11,9	97,0±1,5	93,2±1,4	10,8±0,16	45,1±0,69	4,6±0,07	39,6±0,6	6,7±0,10	80,3±1,3	11,6±0,18	23,2±0,35	3,9±0,06	1,45±0,022	0,2±0,003
A'''' 30-42	1100,4±16,7	70,1±1,1	112,4±1,7	9,3±0,14	53,2±0,81	3,5±0,05	46,7±0,7	6,5±0,10	86,5±1,3	9,2±0,14	21,6±0,33	3,3±0,05	1,33±0,020	0,2±0,003
A''''' 42-53	1389,0±21,1	67,7±1,0	100,5±1,5	7,4±0,11	58,8±0,89	1,6±0,02	50,5±0,8	4,2±0,06	96,6±1,5	6,2±0,09	19,2±0,29	2,6±0,04	1,28±0,019	0,09±0,001
AG 53-59	1465,8±22,3	60,8±0,9	125,3±1,9	5,5±0,1	46,1±0,70	1,2±0,02	40,7±0,6	2,9±0,04	77,9±1,2	3,3±0,05	20,3±0,31	1,7±0,03	1,12±0,017	0,04±0,001
G 59-90	471,9±7,2	20,0±0,3	89,4±1,4	4,4±0,3	40,6±0,62	0,9±0,01	36,3±0,6	1,6±0,02	49,7±0,8	1,7±0,03	12,9±0,20	0,8±0,01	0,95±0,014	0,03±0,0005
Аллювиальная луговая карбонатная супесчаная на морских отложениях														
Ad 0-3	708,5±10,8	212,4±3,2	64,9±0,99	8,7±0,13	30,7±0,47	8,3±0,13	30,7±0,47	9,6±0,15	56,3±0,86	18,5±0,28	61,8±0,94	27,7±0,42	1,84±0,028	1,2±0,02
А 3-10	692,5±10,53	139,1±2,1	62,0±0,94	6,7±0,10	25,6±0,39	6,5±0,10	28,3±0,43	6,4±0,10	51,7±0,79	15,0±0,23	56,6±0,86	23,1±0,35	1,02±0,016	0,6±0,01
Bg 10-25	696,8±10,6	109,7±1,7	64,8±0,98	4,6±0,07	28,9±0,44	3,8±0,06	33,0±0,50	3,7±0,06	58,5±0,89	5,8±0,09	60,9±0,93	12,3±0,19	1,59±0,024	0,5±0,01
Чернозем обыкновенный карбонатный среднесуглинистый на лессовидных суглинках														
Ad 0-52,5	962,1±14,6	231,2±3,5	123,5±1,9	18,8±0,3	65,0±0,99	21,2±0,3	55,2±0,84	15,0±0,2	84,5±1,28	21,8±0,3	24,6±0,37	6,9±0,1	0,64±0,010	0,3±0,005
Al 5-20	938,2±14,3	223,4±3,4	117,0±1,8	17,6±0,3	64,0±0,97	15,9±0,2	56,5±0,86	12,7±0,2	83,4±1,27	15,3±0,2	31,8±0,48	7,0±0,1	0,86±0,013	0,2±0,003
Aca 20-35	887,2±13,5	210,5±3,2	114,9±1,7	14,1±0,2	63,9±0,97	13,9±0,2	55,3±0,84	7,5±0,1	85,2±1,30	13,5±0,2	35,4±0,54	6,1±0,1	0,76±0,012	0,1±0,002
ABca 35-52	883,5±13,4	157,7±2,4	112,3±1,7	12,9±0,2	64,3±0,98	12,4±0,19	49,2±0,75	8,7±0,13	79,4±1,21	8,7±0,13	20,7±0,31	2,8±0,04	0,78±0,012	0,1±0,002
BClca 52-100	752,4±11,4	135,7±2,1	113,1±1,7	10,6±0,16	57,4±0,87	7,9±0,12	48,6±0,74	5,4±0,08	75,7±1,15	6,9±0,10	18,2±0,28	1,6±0,02	0,80±0,012	0,1±0,002
BCca 100- 135	732,5±11,1	104,1±1,6	111,6±1,7	8,6±0,13	56,0±0,85	7,1±0,11	46,4±0,71	4,0±0,06	75,8±1,15	5,8±0,09	19,0±0,29	1,3±0,02	0,76±0,012	0,09±0,001
Неполноразвитая тяжелосуглинистая почва на ракушечнике														
А 0-32	655,0±10,0	99,0±1,50	68,7±1,0	3,9±0,06	45,2±0,7	5,6±0,09	35,3±0,5	4,7±0,07	71,6±1,1	10,9±0,17	31,3±0,5	7,2±0,11	0,85±0,013	0,27±0,004
С дно	586,7±8,9	70,5±1,07	61,3±0,9	2,2±0,03	38,4±0,6	2,2±0,03	28,4±0,4	2,5±0,04	65,4±1,0	5,0±0,08	24,2±0,4	3,3±0,05	0,72±0,011	0,16±0,002
Солончак соровый среднесуглинистый на морских отложениях														
Ag 0-7	1451,0±22,1	464,4±7,1	91,1±1,38	16,4±0,25	60,0±0,91	30,9±0,47	55,9±0,85	35,4±0,54	97,9±1,49	60,4±0,92	38,6±0,59	16,6±0,25	0,57±0,009	0,36±0,01
BCg 7-25	1136,9±17,3	351,9±5,4	95,3±1,45	12,4±0,19	66,0±1,00	24,7±0,38	69,3±1,05	27,2±0,41	105,6±1,61	42,7±0,65	33,2±0,50	12,5±0,19	0,53±0,008	0,30±0,005
Cg 25-42	927,7±14,1	246,2±3,7	89,6±1,36	10,3±0,16	59,0±0,90	19,1±0,29	61,1±0,93	22,2±0,34	99,6±1,51	35,4±0,54	28,8±0,44	10,5±0,16	0,48±0,007	0,19±0,003
С 42-дно	618,6±9,4	154,4±2,4	49,6±0,75	5,3±0,08	51,4±0,78	15,1±0,23	54,3±0,83	13,5±0,21	83,3±1,27	24,2±0,37	21,1±0,32	6,2±0,09	0,42±0,006	0,15±0,002

3.3. Подвижность тяжелых металлов в почвах

Выявлены различия в подвижности ТМ в доминирующих типах почв исследуемой территории. Разница обусловлена прежде всего ГМС почв и особенностями отдельных элементов, а также их генезисом. От аллювиальной луговой карбонатной к аллювиальной луговой насыщенной почве в валовом содержании ТМ увеличивается доля НС соединений. В почвах, обладающих супесчаным гранулометрическим составом, наблюдается увеличение подвижности металлов, в исследуемых почвах по подвижности ТМ составляют ряд: $Cd > Mn > Zn > Pb \approx Cu \approx Ni > Cr$ (рис. 17).

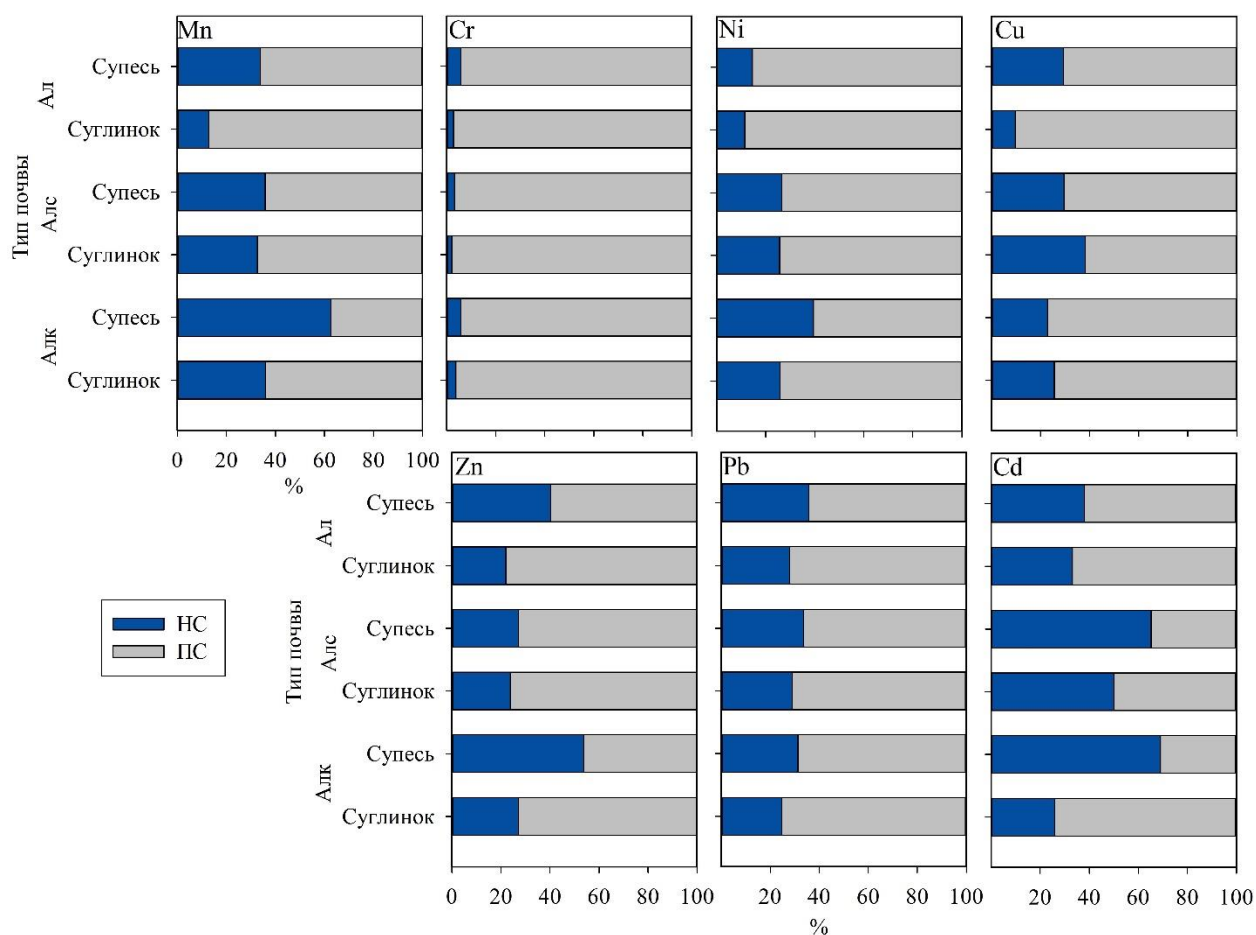


Рисунок 17 - Соотношение прочно (ПС) и непрочно (НС) связанных соединений тяжелых металлов в суглинистых и супесчаных аллювиальной луговой карбонатной (Алк), аллювиальной луговой насыщенной слоистой (Алс) и аллювиальной луговой насыщенной (Алн) почвах

В группе НС соединений ТМ в аллювиальных луговых насыщенных и аллювиальных луговых насыщенных слоистых почвах преобладают специфически сорбированные формы, за исключением Cd, отличающегося повышенным содержанием обменных форм, особенно в слоистых и карбонатных подтипах супесчаных разновидностей - до 66 % и 81 %, соответственно. Наблюдается заметное увеличение комплексных форм Pb и Cu по сравнению с другими исследуемыми элементами, что обусловлено их высоким сродством к органическому веществу почв (Бауэр, 2018). Наиболее низкие значения комплексных форм характерны для Cd (рис. 18).

В менее распространенных автоморфных почвах (неполноразвита, чернозем обыкновенный карбонатный) состав НС соединений ТМ представлен преимущественно специфически сорбированными формами, доля которых в составе группы составляет 41–96 %. Более низкие значения характерны для Cu, Pb и Cd (не более 38 %). В гидроморфном солончаке соровом подвижность ТМ близка к аллювиальным супесчаным почвам, доля обменных в составе группы НС соединений варьирует от 5 % по Cr и до 50 % по Zn, что обусловлено присутствием в ППК ионов Na^+ (от 4,6 до 9 %).

Существенные различия характерны для обменных форм ТМ в почвах различных зон. По Ni и Cu значимые различия выявлены между почвами дельты Дона и гидроморфными почвами малых рек, впадающих в Таганрогский залив. Значимые различия также отмечаются между почвами внутри ландшафтных систем Таганрогский залив – Дельта Дона – Реки залива – Нижний Дон – город Таганрог по Cr, Cu, Cd, Zn и Pb. Наибольшие различия по содержанию подвижного Cr выявлены между почвами систем дельта Дона, Таганрогского залива и импактной зоной города Таганрога, по содержанию подвижной Cu - между почвами дельты Дона и малых рек, впадающих в залив.

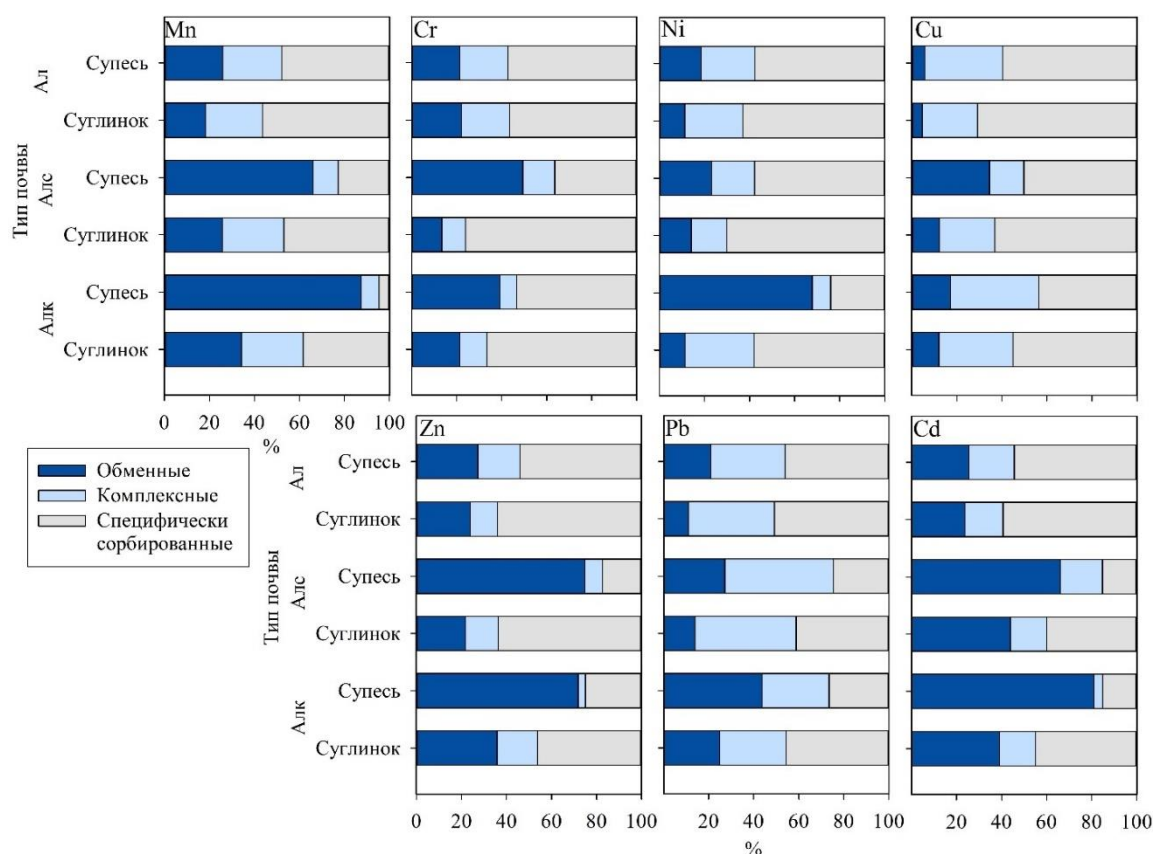


Рисунок 18 - Состав непрочно связанных соединений тяжелых металлов в суглинистых и супесчаных аллювиальной луговой карбонатной (Алк), аллювиальной луговой насыщенной слоистой (Алс) и аллювиальной луговой насыщенной (Алн) почвах

В отличие от почв природных территорий, почвы города Таганрога значительно отличаются по содержанию подвижных форм Zn, Pb и Cd. По относительному содержанию обменные формы ТМ в почвах рекреационной и - природоохранной зон образуют следующий ряд: $Zn \geq Cu > Cd \geq Pb > Mn > Ni > Cr$.

Диагностированы неравномерность распределения ТМ в профиле исследуемых почв, и большая пестрота содержания как в целом, так и внутри каждого типа почв. Характер накопления и вертикального распределения подвижных форм ТМ в почвах отличается неоднородностью (или неравномерностью), но имеет определенные общие закономерности. Это, прежде всего, преимущественно низкое их количество в нижележащих горизонтах и максимальное – в гумусовом (Сосорова и др., 2016). Почвы засоленного ряда отличаются высокой подвижностью ТМ: чем выше содержание солей, тем выше

подвижность металлов. Так, в солончаке соровом, характеризующимся максимальной степенью засоления, наблюдается более высокая подвижность ТМ по сравнению с менее засоленными почвами.

В профиле аллювиально луговой насыщенной почвы с увеличением глубины залегания горизонтов понижалась концентрация обменных форм ТМ. Для большей части исследуемых ТМ снижение концентрации обменных форм несло плавный характер. В случае Zn наблюдалось резкое снижение концентрации до горизонта А'', с последующим плавным понижением.

В профиле солончака сорового наблюдалось резкое снижение концентрации обменных форм ТМ с глубиной, за исключением Mn, содержание обменных форм которого снижалось плавно вниз по профилю.

В аллювиальной луговой насыщенной слоистой почве концентрация обменных форм для большинства ТМ плавно снижалась вниз по профилю, за исключением Zn, где снижение с поверхностного горизонта было резким до горизонта В, и Cd, где с увеличением глубины наблюдалось увеличение содержания обменных форм данного металла.

В разрезе чернозема обыкновенного отмечается резкое снижение концентрации обменных форм всех исследуемых ТМ с поверхности почвы вплоть до горизонта В2, переходящее в плавное к дну разреза.

Закономерности пространственного распределения валовых содержаний и обменных форм ТМ, главным образом, обусловлены характером ландшафтной системы, в которой сформированы исследуемые почвы, и влиянием антропогенных источников. Показано, что наиболее высокие значения валовых содержаний металлов характерны для систем почв, приуроченных к малым рекам залива, району устья реки Кагальник, северного побережья Таганрогского залива. По мере увеличения расстояния от источника импактной зоны в сторону рекреации данная тенденция снижается. Относительно высокие валовые содержания Zn, Cd и Pb в почвах систем дельты Дона и малых рек залива при достаточно большом удалении от источника загрязнения могут объясняться особенностями почв. В отличие от черноземов обыкновенных, полугидроморфные и гидроморфные почвы (луговые и

аллювиально-луговые) характеризуется наибольшими значениями Сорг и тонкодисперсными частицами, активно адсорбирующими ТМ.

Интенсивность накопления ТМ в почвах обусловлена эдафическим фактором, в котором важную роль при формировании свойств почв играют генетические типы пород. Прибрежные пространства исследуемой территории представлены разнообразными толщами аллювиальных, морских, лиманных пород и их взаимопроникающими смешанными типами. Совокупные генетические особенности, обусловленные комплексом абиотических факторов, влияющих на формирование почв позволили выявить для исследуемых ландшафтных систем взаимосвязи по распределению ТМ. При прочих равных условиях почвы в автономных ландшафтно-геохимических условиях на положительных элементах рельефа имеют более низкие концентрации металлов по сравнению с геохимически подчиненными ландшафтами, расположенными в отрицательных элементах рельефа (Сосорова и др., 2016). Максимальные вариации в почвах характерны для валовых содержаний Zn и Cd, что свидетельствует о неравномерном распределении металлов по исследуемой территории и обусловлено, с одной стороны, неоднородностью почвенно-литологических условий, а с другой стороны - приуроченностью к антропогенным источникам.

В целом, закономерности по распределению в почвах обменных форм ТМ повторяют закономерности, установленные по распределению их валового содержания (Алексеев и др., 2017). Оценка загрязнения почв по относительному содержанию обменных форм ТМ позволила выявить, что наибольшее количество обменных (подвижных) форм характерно для Zn, Pb, Cd, Cu и Mn.

Высокую подвижность ТМ имеют гидроморфные почвы, приуроченные к ландшафтным системам малых рек Таганрогского залива, их значения по Zn, Cd и Cu достигают 20 %, по Pb – до 15 %. Таким образом, увеличение подвижности ТМ в почвах влечет за собой увеличение экологических рисков для экосистемы. Закономерности пространственного распределения валовых содержаний ТМ и их подвижных форм визуально подтверждают характер распределения ТМ по ландшафтным системам, в которых сформированы исследуемые почвы, а также значимое влияние антропогенных источников.

Анализ полученных данных показывает превышение допустимых концентраций непрочно связанных соединений ТМ для большинства металлов, за исключением Cr. Высокие содержание обменных форм Mn, Zn, Cd и в меньшей степени для Pb могут говорить об их техногенном поступлении с речным стоком р. Дон. Вместе с тем наибольшие концентрации обменных форм ТМ превышающие ПДК отмечены на большинстве площадок мониторинга, расположенных на побережье Таганрогского залива практически для всех исследованных металлов, за исключением Cu, показавшей низкие концентрации обменных форм, за счет высокого сродства к органическому веществу исследованных почв и, следовательно, высокой органофильности (Панасин и др., 2015). Содержание специфически сорбированных форм ТМ, адсорбируемых полуторными Fe и Mn, карбонатом Ca, в большинстве исследуемых почв, на большинстве мониторинговых площадок было выше как обменных, так и комплексных соединений.

Для Zn, Pb и Cd содержание специфически сорбированных форм было не высоким, что возможно связано с меньшим поступлением данных форм с речной сетью р. Дон. В исследованных почвах, расположенных на побережье Таганрогского залива обнаружены высокие концентрации данных форм соединений ТМ. Концентрация комплексных форм, исследованных ТМ зависела от способности к комплексообразованию с органическими лигандами. Так содержание комплексных соединений Cu в подавляющем большинстве мониторинговых площадок имело высокие значения, что также может показывать поступление органических веществ, имеющих естественное и антропогенное происхождение с речным стоком и водами Таганрогского залива. Для Mn, Ni, Pb и в меньшей степени для Zn, была отмечена приуроченность высоких концентраций комплексных форм в исследованных почвах на площадках мониторинга, расположенных на побережье Таганрогского залива. Данные исследований (Vishneveskij et al., 2016) подтверждают передвижение комплексных соединений гумусовых кислот и ТМ в бассейнах рек с последующим осаждением и накоплением их в пойменных почвах.

Среди исследованных ТМ комплексные соединения Cd имели низкие концентрации практически на всех площадках мониторинга, кроме площадки № 32, что проявляет его слабое сродство к органическому веществу исследованных почв. Содержание комплексных соединений Cr не превышало ПДК на всех площадках мониторинга.

Поверхностные воды Нижнего Дона характеризуются высокой степенью загрязненности, являясь одним из источников ТМ для дельты Дона (Качество поверхностных вод..., 2019; Шахин и др., 2015) из-за речного стока р. Дон, судоходства и деятельности портов, со сточными водами промышленных объектов и населенных пунктов, расположенных на побережье, дампинга грунта (Буфетова, 2018, 2019, 2020). Другим источником загрязнения являются морские воды Таганрогского залива (Буфетова, 2019; Плеханова и др., 2010; Шаймухаметов, 1993), поступающие при нагонных явлениях, при которых концентрации ТМ в воде увеличиваются за счет взмучивания донных отложений и перехода загрязняющих веществ из донных отложений в воду (Шахин и др., 2015).

Полученные данные показывают наличие полиметаллического загрязнения ТМ исследуемых пойменных почв и почв побережья Таганрогского залива, вызванного антропогенным воздействием. В целом, на характер перераспределения валового содержания и подвижных форм ТМ в профиле почв оказывает влияние комплекс почвенных факторов: ГМС почв, реакция среды, содержание органического вещества, катионнообменная способность, наличие геохимических барьеров, дренаж (водный режим).

Физико-химические свойства почв (табл. 5) как в целом на территории исследования, так и при рассмотрении почв природных ландшафтов, слабо влияют на поведение ТМ в поверхностном горизонте: статистически значимые связи, в основном, характеризуются как слабые. В природных почвах исключение составляют средние по силе корреляции между содержанием обменного Mg^{2+} и общим количеством Cu ($R=0,521$). В почвах техногенных ландшафтов выявлены сильные ($0,7 < R < 0,9$) и средние ($0,5 < R < 0,7$) положительные связи между $CaCO_3$ и валовым Pb, Сорг и Cd, Pb, с обменным Ca и Mn, с обменным магнием и валовым Cr и Cu (табл. 15).

Полученные результаты свидетельствует о неоднородности ландшафтно-геохимических условий и значительном влиянии антропогенных источников в пределах территории исследования. Из данных общего содержания ТМ и последующим вычитанием из него суммы концентраций непрочно связанных соединений (обменных, специфически сорбированных и комплексных) было получено содержание прочно связанных соединений каждого ТМ. По полученным данным прочно связанных и непрочно связанных форм ТМ было рассчитано процентное соотношение каждой из групп соединений от общего содержания ТМ (Бурачевская, 2014).

Наблюдается накопление Mn зависящее от почвенно-литологических условий, в случае Cr, Zn, Cd, Pb, Ni и Cu зависящее главным образом от локальных техногенных источников. Повышенные содержания обменных и комплексных форм Zn и Pb, специфически сорбированных форм Ni, Cu, Zn и Pb и их ПС, наблюдаются в пойменных почвах малых рек что подтверждается статистическими данными (Minkina et al., 2015).

В незагрязненных почвах различного генезиса наиболее активное участие в непрочно связывании в почвах Ni принимают оксиды Fe-Mn (38–42 %) и карбонаты (33–40 %). В аллювиальной луговой почве и солончаке соровом Ni проявляет высокую подвижность, содержание соединений, прочно связанных с органическим веществом низкое, что связано с комплексом физико-химических особенностей свойств почв (Бурачевская, 2014).

В исследуемых почвах ТМ находились в прочно связанном состоянии, за исключением неполноразвитой почвы. Что показывает существенное влияние гумуса и ГМС на поглощение почвами ТМ. В исследуемых почвах из непрочно связанных соединений ТМ находились преимущественно в специфически сорбированной форме. С уменьшением гумусированности и облегчением ГМС исследуемых почв, в большей степени возрастала доля специфически сорбированных. В несколько меньшей степени возрастала доля обменных форм ТМ.

Следует отметить достаточно высокое процентное содержание прочнофиксированных форм Cu и Pb в песчаной почве, что возможно связано с

поступлением органических веществ различной молекулярной массы с водами Таганрогского залива и бытовыми стоками ближайшего населенного пункта. В результате чего может происходить связывание данных металлов с последующим осаждением в данной почве.

3.4. Оценка загрязнения почв тяжелыми металлами

В целом величина Z_c исследуемых почв площадок мониторинга загрязнения варьирует от «неопасного» до «умеренно опасного» уровня загрязнения (табл. 13 и 14). Категории разнятся в зависимости от способа расчета показателя. Относительно валового содержания ТМ умеренно загрязненный участок приурочен к Беглицкой косе, относительно обменных форм – к северному и южному побережью Таганрогского залива, относительно НС – к прибрежной зоне города Таганрог, что наиболее точно отражает влияние крупнейшего промышленного центра в Ростовской области на прибрежные территории (рис. 19).

Выявлена взаимосвязь между накоплением ТМ и почвенными свойствами. Степень влияния свойств почв на накопление металла усиливается с увеличением подвижности элемента. Так по валовому содержанию значительные корреляции характерны между C_t и $C_{орг}$ ($r=0,31$), а также C_d и pH ($r=0,31$). По НС соединениям наблюдается взаимосвязь практически всех ТМ с pH (r до $-0,48$) и $C_{орг}$ (r до $0,46$). На накопление обменных форм ТМ оказывает влияние pH (r до $-0,32$), $C_{орг}$ (r до $0,49$), обменные Ca (r до $0,48$) и Mg (r до $0,53$), а также содержание физической (r до $0,56$) глины и ила (r до $0,51$).

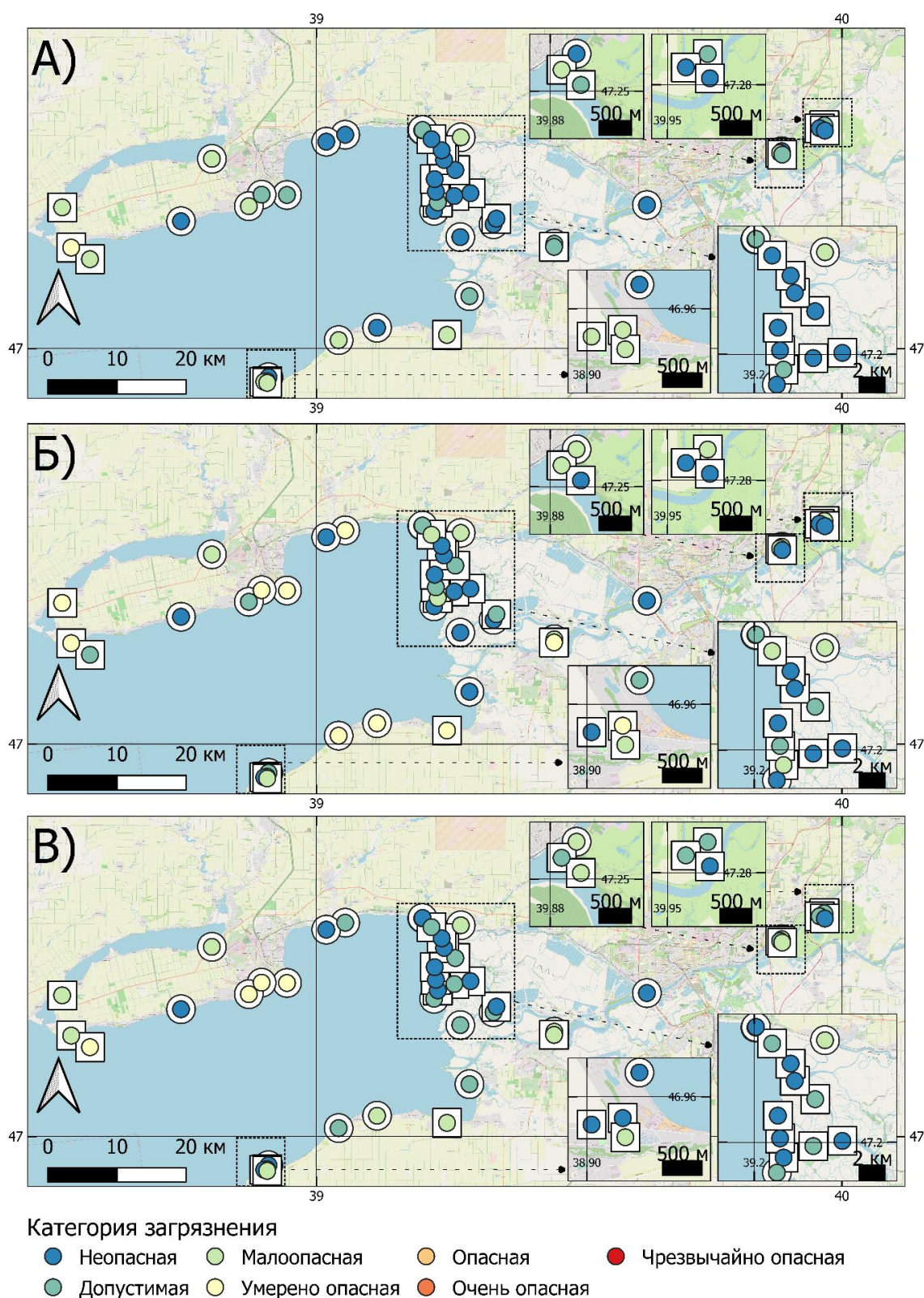


Рисунок 19 - Суммарный показатель загрязнения почв прибрежной зоны Таганрогского залива, рассчитанный по валовому содержанию (А), обменным формам (Б) и непрочно связанным (В) формам Mn, Cr, Ni, Cu, Zn, Pb и Cd

Таблица 11 - Коэффициент концентрации (K_{сi}) тяжелых металлов в почвах дельты реки Дон и побережья Таганрогского залива (слой 0–20 см)

Номер площадки	Почва	Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd
1	Алз	2.63	1.29	0.00	1.83	0.00	1.11	2.44
2	Алз	1.18	1.16	0.00	1.04	0.00	0.00	2.44
3	Алз	0.00	1.09	1.27	1.25	0.00	0.00	2.44
4	Алз	1.22	1.13	1.89	1.61	1.31	1.58	2.15
5	Алз	1.20	1.20	1.77	1.48	1.28	1.63	0.00
6	Алз	0.00	1.18	0.00	1.16	0.00	0.00	0.00
7	Алс	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	Алз	0.00	1.36	1.10	1.12	2.69	0.00	1.46
9	Алз	1.22	1.23	1.56	1.34	1.36	0.00	0.00
10	Алз	0.00	1.01	0.00	0.00	0.00	1.05	0.00
11	Алз	1.23	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.46
12	Алз	0.00	1.13	0.00	1.32	0.00	0.00	0.00
13	Алз	0.00	1.08	0.00	0.00	0.00	1.02	1.46
14	Алз	0.00	1.04	0.00	1.25	0.00	0.00	0.00
15	Алз	0.00	1.23	1.35	0.00	0.00	1.44	2.15
16	Алз	0.00	0.00	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
17	Алз	0.00	1.09	0.00	1.00	0.00	0.00	0.00
18	Алс	0.00	1.01	1.15	0.00	0.00	0.00	0.00
19	Алс	0.00	1.03	1.04	0.00	0.00	0.00	0.00
20	Алс	1.86	0.00	1.78	1.16	1.40	1.85	1.46
21	Алз	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.46
22	Алз	1.06	1.20	0.00	0.00	0.00	1.23	0.00
23	Алс	1.08	1.12	0.00	1.20	0.00	0.00	0.00
24	Алз	1.01	0.00	1.03	1.18	1.00	0.00	0.00
25	Алс	0.00	0.00	1.17	0.00	1.65	2.16	1.22
26	Алс	0.00	0.00	0.00	1.12	0.00	0.00	0.00
27	Алс	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.22
28	Алс	1.94	0.00	1.94	0.00	1.53	1.60	1.95
29	Алс	1.89	1.11	1.97	0.00	1.61	1.75	1.46
30	Чо	1.03	1.10	1.82	1.61	1.79	2.22	7.22
31	Алс	0.00	0.00	0.00	0.00	1.25	0.00	1.71
32	Чо	1.00	1.23	1.73	1.51	1.33	6.56	15.41
33	Алс	1.24	1.24	1.50	1.29	1.48	0.00	6.68
34	Алк	1.48	1.37	2.50	2.25	2.67	2.17	1.46
35	Алс	1.60	1.39	2.56	1.46	2.33	2.74	0.00
36	Алз	1.00	1.26	1.17	1.05	0.00	0.00	0.00
37	Алк	1.09	1.36	1.69	1.97	1.33	1.71	2.93
38	Алк	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	1.46
39	Алк	0.00	0.00	0.00	0.00	3.97	1.30	7.22
40	Алс	1.88	1.30	2.32	2.31	1.66	2.22	4.00
41	Алс	1.28	2.00	1.36	1.17	1.92	2.14	2.44
42	Н	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
43	Ск	1.78	1.07	1.94	2.03	1.35	1.88	2.68

*Примечание: Алз – аллювиальная луговая насыщенная почва, Алс – аллювиальная луговая насыщенная слоистая почва, Алк – аллювиальная луговая карбонатная почва, Ск – солончак сорový, Чо – чернозем обыкновенный, Н – неполноразвитая почва.

Таблица 12 - Коэффициент концентрации для непрочно связанных ТМ ($K_{\text{снс}}$)
в почвах дельты реки Дон и побережья Таганрогского залива

Номер площадки	Почва	Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd
1	2	3	4	5	6	7	8	9
1	Алз	2.28	3.40	1.06	1.17	0.00	0.00	1.09
2	Алз	1.34	0.00	1.32	1.44	0.00	1.39	0.00
3	Алз	1.25	0.00	1.18	1.28	0.00	0.00	0.00
4	Алз	0.00	2.51	1.51	1.58	0.00	1.08	0.00
5	Алз	0.00	0.00	1.69	1.72	0.00	1.72	6.00
6	Алз	0.00	1.24	1.39	1.50	0.00	1.26	1.09
7	Алс	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
8	Алз	1.09	2.21	0.00	2.66	4.87	0.00	2.73
9	Алз	0.00	2.03	1.78	2.15	1.86	0.00	1.42
10	Алз	0.00	3.51	0.00	1.16	0.00	0.00	0.00
11	Алз	0.00	2.40	0.00	1.33	0.00	1.05	1.04
12	Алз	0.00	0.00	1.30	1.00	0.00	0.00	1.09
13	Алз	0.00	0.00	2.55	1.44	0.00	0.00	0.00
14	Алз	0.00	0.00	1.30	0.95	1.03	1.27	0.00
15	Алз	0.00	1.30	1.28	1.44	0.00	1.06	0.00
16	Алз	0.00	0.00	0.00	1.62	1.09	1.38	0.00
17	Алз	0.00	0.00	0.00	1.12	0.00	1.19	0.00
18	Алс	0.00	0.00	1.12	1.36	0.00	0.00	0.00
19	Алс	0.00	1.48	0.00	1.48	1.01	1.29	0.00
20	Алс	4.21	0.00	2.06	1.01	1.81	1.43	1.19
21	Алз	0.00	0.00	0.00	1.30	0.00	0.00	0.00
22	Алз	0.00	0.00	0.00	1.18	1.00	0.00	0.00
23	Алс	0.00	0.00	0.00	1.20	1.76	0.00	1.58
24	Алз	1.51	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
25	Алс	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
26	Алс	1.43	4.06	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
27	Алс	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
28	Алс	3.27	0.00	2.08	1.73	7.09	2.56	2.39
29	Алс	2.85	1.17	3.21	1.29	6.59	1.84	1.64
30	Чо	0.00	2.88	4.33	6.71	2.38	4.91	7.14
31	Алс	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
32	Чо	2.34	1.86	2.54	1.69	0.00	5.20	1.62
33	Алс	1.82	1.95	1.13	2.55	7.60	5.89	1.84
34	Алк	0.00	1.80	1.82	1.56	5.76	2.40	1.64
35	Алс	2.33	1.31	2.06	0.00	2.89	1.67	0.00
36	Алз	0.00	0.00	1.17	0.00	0.00	1.13	1.25
37	Алк	1.69	1.66	2.36	1.99	2.33	1.58	2.02
38	Алк	2.49	1.03	0.00	1.67	2.22	2.21	1.58

Окончание таблицы 12

39	Алк	1.00	1.95	0.00	0.00	2.76	0.00	1.19
40	Алс	0.00	4.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
41	Алс	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
42	Н	0.00	1.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
43	Ск	2.09	1.90	4.39	0.00	1.07	1.08	0.00
30	Чо	0.00	2.88	4.33	6.71	2.38	4.91	7.14
31	Алс	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
32	Чо	2.34	1.86	2.54	1.69	0.00	5.20	1.62
33	Алс	1.82	1.95	1.13	2.55	7.60	5.89	1.84
34	Алк	0.00	1.80	1.82	1.56	5.76	2.40	1.64
35	Алс	2.33	1.31	2.06	0.00	2.89	1.67	0.00
36	Алз	0.00	0.00	1.17	0.00	0.00	1.13	1.25
37	Алк	1.69	1.66	2.36	1.99	2.33	1.58	2.02
38	Алк	2.49	1.03	0.00	1.67	2.22	2.21	1.58
39	Алк	1.00	1.95	0.00	0.00	2.76	0.00	1.19
40	Алс	0.00	4.26	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
41	Алс	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
42	Н	0.00	1.58	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00
43	Ск	2.09	1.90	4.39	0.00	1.07	1.08	0.00

*Примечание: Алз – аллювиальная луговая насыщенная почва, Алс – аллювиальная луговая насыщенная слоистая почва, Алк – аллювиальная луговая карбонатная почва, Ск – солончак соровый, Чо – чернозем обыкновенный, Н – неполноразвитая почва.

Таблица 13 - Суммарный показатель загрязнения ТМ (Zc) на площадках мониторинга дельты реки Дон и побережья Таганрогского залива (слой 0–20 см)

Номер площадки	Суммарный показатель загрязнения (Zc)	Категория загрязнения
1	2	3
1	5.8	неопасная
2	6.0	неопасная
3	10.9	малоопасная
4	8.6	допустимая
5	2.3	неопасная
6	0.0	неопасная
7	7.7	допустимая
8	6.7	допустимая

Окончание Таблицы 13

1	2	3
9	2.1	неопасная
10	2.7	неопасная
11	2.4	неопасная
12	3.6	неопасная
13	2.3	неопасная
14	6.2	допустимая
15	1.0	неопасная
16	2.1	неопасная
17	9.3	допустимая
18	2.2	неопасная
19	2.1	неопасная
20	9.5	малоопасная
21	1.5	неопасная
22	3.5	неопасная
23	3.4	неопасная
24	4.2	допустимая
25	6.2	допустимая
26	1.1	неопасная
27	1.2	неопасная
28	9.0	допустимая
29	9.8	допустимая
30	16.8	малоопасная
31	3.0	неопасная
32	28.8	умеренно опасная
33	13.4	малоопасная
34	13.9	малоопасная
35	12.1	малоопасная
36	4.5	допустимая
37	12.1	малоопасная
38	1.5	неопасная
39	12.5	малоопасная
40	15.7	малоопасная
41	12.3	малоопасная
42	0.0	неопасная
43	12.7	малоопасная

Таблица 14 - Суммарный показатель загрязнения для непрочно связанных ТМ ($Z_{\text{снс}}$) на площадках мониторинга дельты реки Дон и побережья Таганрогского залива (слой 0–20 см)

Номер площадки	Суммарный показатель загрязнения ($Z_{\text{снс}}$)	Категория загрязнения
1	2	3
1	9.0	допустимая
2	5.5	допустимая
3	3.7	неопасная
4	6.7	допустимая
5	11.1	малоопасная
6	6.5	малоопасная
7	0.0	неопасная
8	13.6	малоопасная
9	9.2	малоопасная
10	4.7	допустимая
11	5.8	неопасная
12	3.4	допустимая
13	4.0	неопасная
14	4.6	допустимая
15	5.1	неопасная
16	4.1	допустимая
17	2.3	неопасная
18	2.5	неопасная
19	5.3	допустимая
20	11.7	малоопасная
21	1.3	неопасная
22	2.2	неопасная
23	4.5	допустимая
24	1.5	неопасная
25	0.0	неопасная
26	5.5	допустимая
27	0.0	неопасная
28	19.1	умеренно опасная
29	18.6	умеренно опасная
30	28.3	умеренно опасная
31	0.0	неопасная
32	15.3	малоопасная
33	22.8	умеренно опасная

Окончание Таблицы 14

1	2	2
34	15.0	малоопасная
35	10.3	малоопасная
36	3.6	допустимая
37	13.6	малоопасная
38	11.2	малоопасная
39	6.9	допустимая
40	4.3	неопасная
41	0.0	неопасная
42	1.6	неопасная
43	10.5	малоопасная

Таблица 15 - Коэффициенты корреляции Спирмена, характеризующие взаимосвязи между физико-химическими свойствами и содержанием непрочно связанных форм тяжелых металлов в поверхностном горизонте почв

Свойства	Элементы						
	Mn	Cr	Ni	Cu	Zn	Pb	Cd
pH	-0.34	-0.16	-0.17	-0.34	-0.48	-0.31	-0.29
CaCO ₃	0.02	-0.12	0.07	-0.17	0.03	0.11	0.01
Cорг	0.24	0.41	0.41	0.56	0.42	0.31	0.30
Ca ²⁺	0.11	0.06	0.27	0.29	0.15	0.19	0.02
Mg ²⁺	0.12	0.14	0.33	0.44	0.20	0.32	0.19
Сумма обменных оснований	0.11	0.08	0.28	0.32	0.17	0.21	0.05
Физ. глина <0,001 мм	0.24	0.31	0.34	0.37	0.20	0.33	0.17
Ил <0,01 мм	0.23	0.26	0.34	0.37	0.20	0.30	0.18

*Примечание: Жирным шрифтом отмечены значительные корреляции при $p < 0,05$

Полученные расчеты показали средние и высокие значения коэффициента концентрации для общего содержания ТМ, отражая тем самым достаточно высокую интенсивность техногенного воздействия на исследуемые почвы в большинстве площадок (табл. 11 и 12). Для непрочно связанных соединений ТМ значения коэффициента концентрации были высокими для большинства ТМ на всех площадках, за исключением Cr, где коэффициент концентрации был невысоким и низким в большинстве исследуемых почв.

Устойчивость почв к загрязнению соединениями ТМ основывается на

физико-химических свойствах почв, формирующих их буферную способность. Буферная способность почв формируется за счет уровня кислотности среды (рН), содержания гумуса, карбонатов, полуторных оксидов Fe и Al и физической глины (Ильин, 1995).

Буферность почв исследуемой территории варьирует от средней до очень высокой. При этом северное побережье Таганрогского залива и северная часть дельты Дона характеризуются повышенной и высокой буферностью по отношению к ТМ (преимущественно аллювиальные насыщенные слоистые почвы). Наиболее низкие значения данного показателя характерны для почв (аллювиальные насыщенные и аллювиальные насыщенные слоистые почвы) восточной части дельты Дона и Чумбур-косы, что обуславливает увеличение НС соединений и долю наиболее подвижной обменной формы (рис. 20).

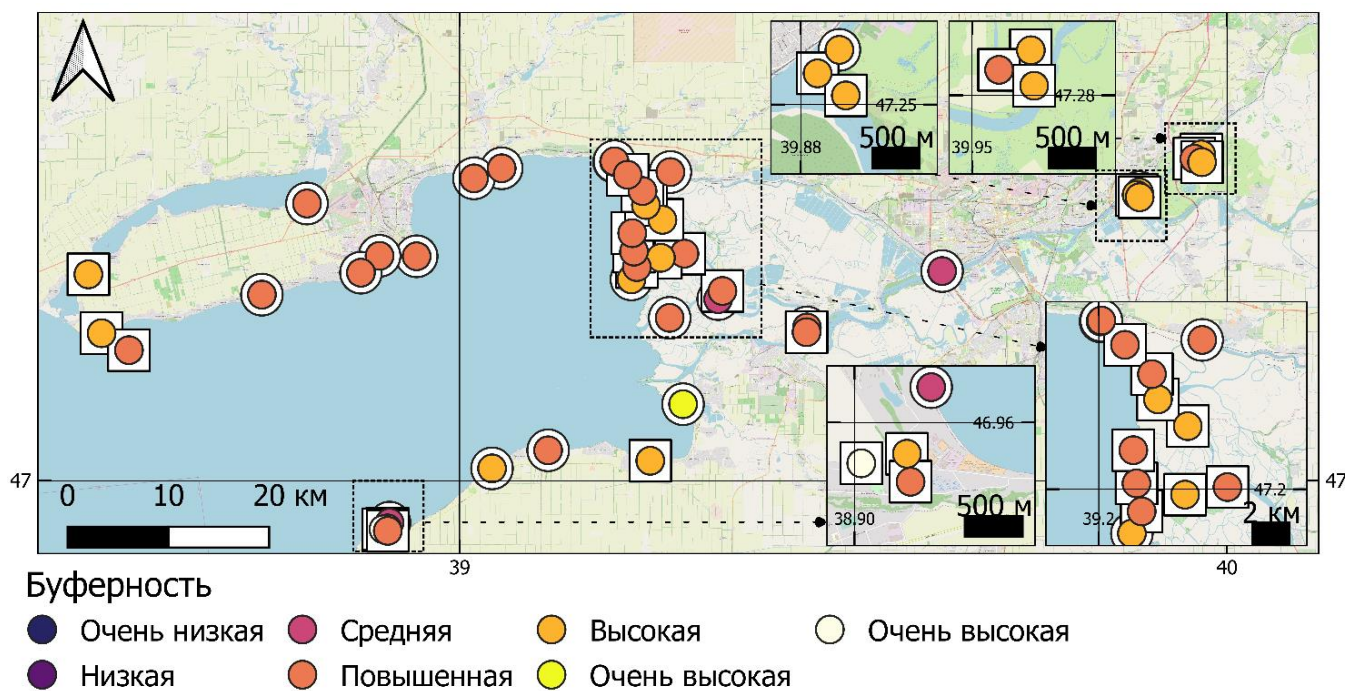


Рисунок 20 - Буферность почв Нижнего Дона и побережья Таганрогского залива

Наибольший вклад в формирование буферности почв вносят рН и содержание физической глины. Наибольшая буферность характерна для чернозема обыкновенного (очень высокая), наименьшая – неполноразвитой почвы (средняя). В целом, супесчаные почвы относятся преимущественно к категории почв с повышенной буферностью, а суглинки – с высокой буферностью. При этом

высокое содержание карбонатов в почвах исследуемой территории повышает буферную способность супесчаных почв до категории «высокая» и «очень высокая» (рис. 21).

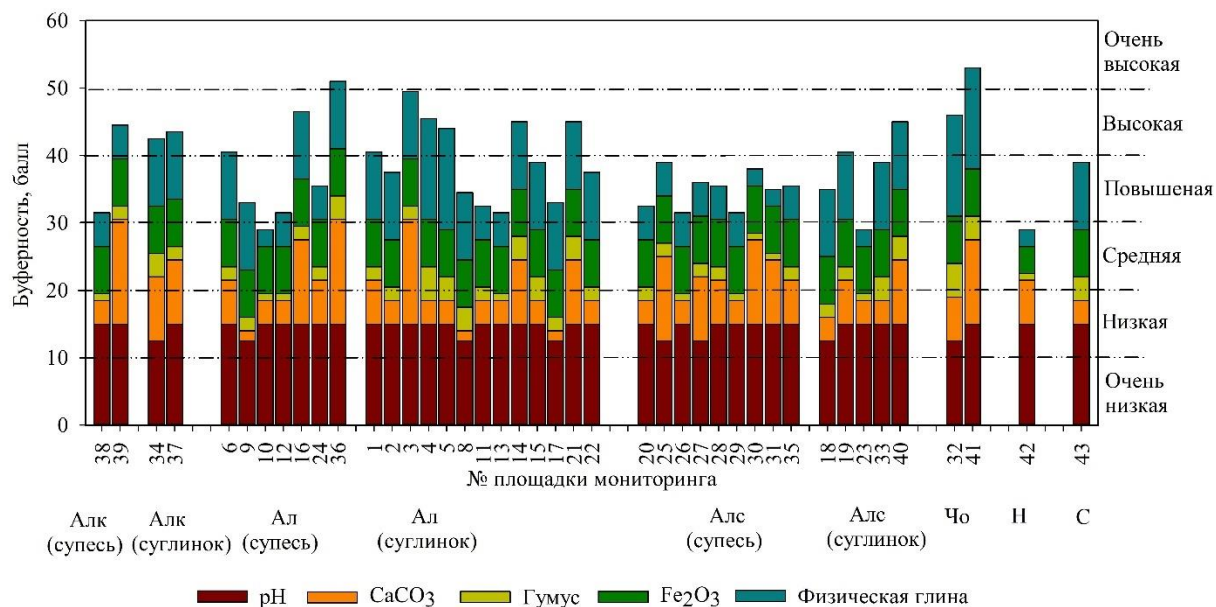


Рисунок 21 - Буферность почв различных типов по отношению к ТМ

Наблюдается незначительное уменьшение буферности почв с глубиной почвенного профиля для аллювиальной луговой карбонатной, обусловленное снижением содержания карбонатов, а также для солончака сорового и неполноразвитой, обусловленное уменьшением гумуса и физической глины. В целом, буферная способность черноземов обыкновенных, аллювиальной луговой насыщенной и насыщенный слоистой не меняется по профилю. Однако, наблюдается увеличение буферности почв на карбонатных и глеевых барьерах (рис. 22).

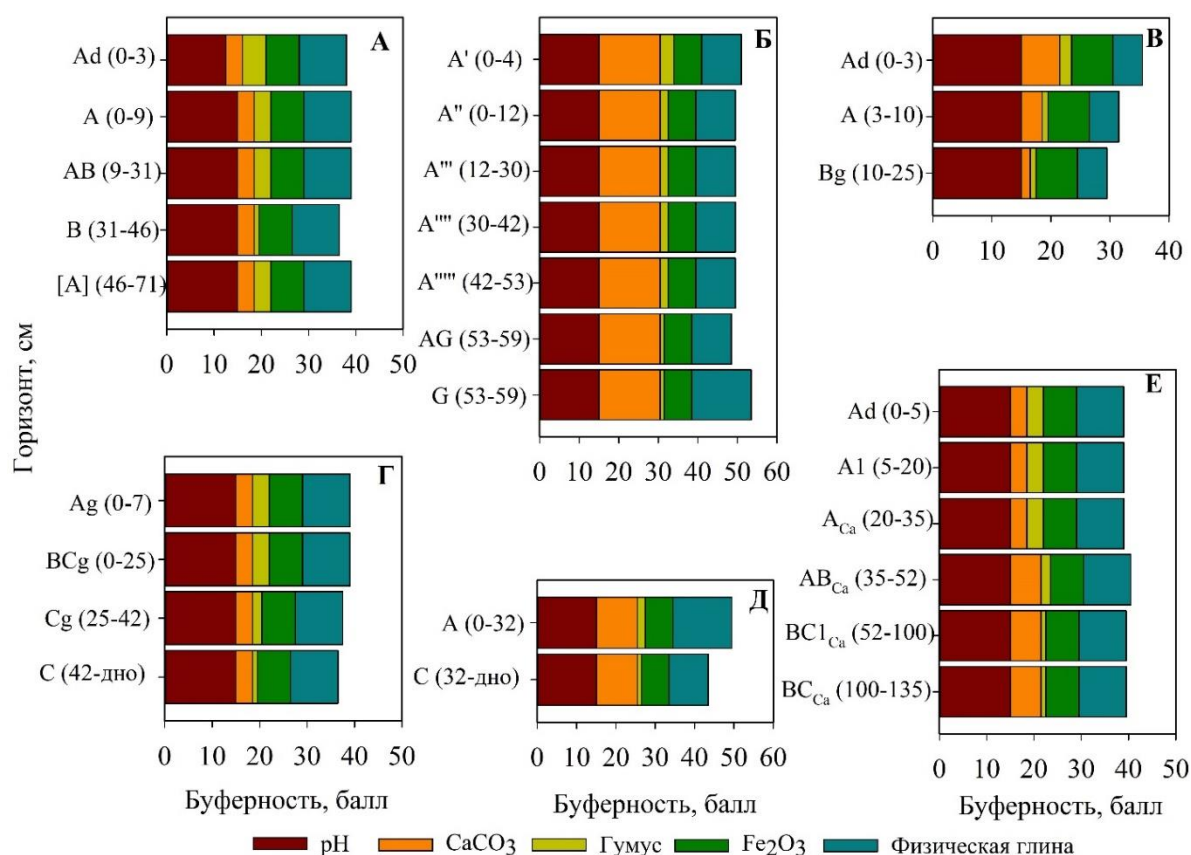


Рисунок 22 - Величины буферности по профилю аллювиальной луговой насыщенной (А), насыщенной слоистой (Б), карбонатной (В), а также солончака сорового (Г), неполноразвитой (Д) и чернозема обыкновенного карбонатного (Д) по профилю

По результатам полученных данных буферной способности почв к ТМ исследованные почвы расположены в ряд: чернозем обыкновенный > аллювиальная луговая карбонатная > аллювиальная луговая насыщенная > аллювиальная луговая насыщенная слоистая > солончак соровый > неполноразвитая почва.

ВЫВОДЫ

1. В почвах дельты реки Дон и побережья Таганрогского залива выявлены особенности пространственного распределения валового содержания Cr, Mn, Ni, Zn, Cu, Pb и Cd. Обнаружены превышения валового содержания Zn, Cr, Pb и Cu до 2–4 раз в почвах над ПДК/ОДК. Аллювиальные насыщенные слоистые почвы, расположенные на северном побережье Таганрогского залива и северной части дельты Дона характеризуются повышенной и высокой буферностью по отношению к исследуемым металлам. Аллювиальные насыщенные и аллювиальные насыщенные слоистые почвы восточной части дельты Дона и Чумбур-косы обладают более низкой буферной способностью по отношению к тяжелым металлам, что приводит к увеличению их подвижности в почве.

2. В отличие от автоморфных почв, полугидроморфные и гидроморфные почвы характеризуются наибольшими значениями Сорг и тонкодисперсных частиц, активно адсорбирующих тяжелые металлы. В гидроморфных почвах данной группы аккумулируется большая часть загрязняющих веществ, поступающих с водосборов речной системы Дона в составе взвешенных частиц твердого стока

3. На внутрипрофильное распределение тяжелых металлов в исследуемых типах почв оказывает влияние буферная способность почв, которая в почвах пойменных ландшафтов определяется преимущественно содержанием органического вещества, физической глины, и карбонатов. В аллювиальных почвах наблюдается равномерное внутрипрофильное распределение большинства тяжелых металлов с накоплением в верхней части профиля. В почвах с выраженной слоистостью распределение элементов имеет дифференцированный характер.

4. В исследуемых почвах в соотношении различных групп соединений тяжелых металлов доминируют прочно связанные формы. В составе непрочно связанных соединений тяжелых металлов в почвах преобладают специфически сорбированные формы - от 41 до 77 % от состава всей группы непрочно связанных соединений. Содержание группы непрочно связанных соединений Cd наиболее высокое среди рассматриваемых металлов, особенно в аллювиальной луговой

карбонатной почве (до 85 % от валового содержания металла).

5. На основе величин буферности почв к тяжелым металлам и суммарного показателя загрязнения с использованием непрочно связанных соединений металлов предложена система геохимической оценки состояния почв пойменных ландшафтов. Буферность почв дельты реки Дон и побережья Таганрогского залива и их способность к прочной фиксации Cd, Pb, Mn, Cr, Zn, Cu, Ni снижается от чернозема обыкновенного к неполноразвитой почве.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Алексеев В.А., Алексеев А.В. Химические элементы в геохимических системах. Кларки почв селитебных ландшафтов // Ростов н/Д: Изд-во ЮФУ. 2013. – 388 с.
2. Алексеев В.А., Минкина Т.М., Швыдкая Н.В., Невидомская Д.Г. Почвы геохимических ландшафтов Нижнего Дона и их экологическая характеристика // Монография. Ростов-на-Дону. 2017. – 172 с.
3. Анисимов В.С., Анисимова Л.Н., Фригидова Л.М., Дикарев Д.В., Фригидов Р.А., Корнеев Ю.Н., Санжаров А.И., Арышева С.П. Оценка миграционной способности Zn в системе почва – растение // Почвоведение. 2018. № 4. – С. 427 – 438.
4. Анисимов В.С., Анисимова Л.Н., Фригидова Л.М., Корнеев Ю.Н., Фригидов Р.А., Санжаров А.И., Дикарев Д.В., Кочетков И.В. Исследование миграционной способности Zn в системе дерново-подзолистая почва–кормовые бобы в условиях вегетационного опыта // Агрохимия. 2019. № 3. – С.72 – 84.
5. Антоненко Е.М. и др. Влияние состава почвенного раствора на адсорбцию меди, Zn и Pb твердыми фазами почв // Почвы России: современное состояние, перспективы изучения и использования: материалы докл. VI съезда о-ва почвоведов им. В.В. Докучаева. – Петрозаводск. 2012. Кн. 2. – С. 230 – 232.
6. Анциферова О.А. Геохимия элементов в почвах Замландского полуострова // Калининград: Издательство Калининградского государственного технического университета. 2013. – 222 с.
7. Артамонова В.С., Бортникова С.Б., Оплеухин А.В. Техногенное загрязнение почв под отвальными водами в районе угледобычи // Известия Коми научного центра УрО РАН. № 4(28). – Сыктывкар. 2016. – С. 38 – 45.
8. Балюк С.А., Носко Б.С., Гладких Е.Ю. Влияние удобрений на показатели плодородия типичных черноземов // Проблемы агрохимии и экологии. 2012. № 1. – С. 12 – 17.
9. Бауэр Т.В. Поглощение и стабилизация цинка и меди в черноземе обыкновенном карбонатном при поступлении их в форме различных соединений.

// Диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук. Ростов–на–дону. 2018.

10. Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д., Чуков С.Н. Ландшафтно-геохимическая оценка фонового содержания тяжелых металлов в почвах таежной зоны // Вестн. СПб. ун-та. Сер. 3: Биология. 2010. Вып. 2. – С. 114 – 128.

11. Безносиков В.А., Лодыгин Е.Д. Фракционно-групповой состав гумусокриогенных поверхностно-глеевых и гидроморфных почв Большеземельской тундры // Вестн. СПб. ун-та. Сер. 3. Биология. 2012. Вып. 1. – С. 107 – 120.

12. Бурачевская М.В. Фракционный состав соединений тяжелых металлов в черноземах обыкновенных нижнего Дона // Диссертация на соискание ученой степени кандидата биологических наук. Ростов-на-дону. 2014.

13. Буфетова М. В. Оценка потоков тяжелых металлов (Pb, Cd) в абиотических компонентах экосистемы азовского моря. № 4. 2018. - С. 70 - 73.

14. Буфетова М.В. Оценка поступления и элиминации тяжелых металлов в таганрогский залив азовского моря // Экологическая безопасность прибрежной и шельфовой зон моря. вып.2. 2019. – С. 78 – 85.

15. Буфетова М.В., Буфетов Д.О. Уровень загрязнения и оценка потоков тяжелых металлов в Таганрогском заливе // Экология. Экономика. Информатика. Серия: геоинформационные технологии и космический мониторинг. № 4. 2019. – С. 192 – 197.

16. Буфетова М.В. Анализ изменения коэффициента донной аккумуляции тяжелых металлов от их концентрации в воде Азовского моря // География. Геология. Том 6 (72). № 2. 2020. – С. 193 – 206.

17. Вадюнина А.Ф., Корчагина З.А. Методы исследования физических свойств почв и грунтов // М.: Агропромиздат, 1986. - 416 с.

18. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах // 2-е изд. М./: Изд-во АН СССР. 1957. – 239 с.

19. Вишневецкий В.Ю., Ледяева В.С. Экспериментальные исследования загрязнений тяжелыми металлами в донных отложениях в Таганрогском заливе // Инженерный Вестник Дона. 2012. № 4 – 1.

20. Владимиров С.Н., Скорик А.С. Влияние автотранспорта и промышленности на содержание тяжелых металлов в почвах г. Тулы // Актуальные направления научных исследований XXI века: теория и практика. 2014. Т. 2. № 3-1 (8-1). – С. 332 – 335.
21. Водно-болотные угодья России. Т. 6: Водно-болотные угодья Северного Кавказа / под ред. А.Л. Мищенко // М.: Wetlands International, 2006. – 316 с.
22. Водяницкий Ю.Н. Состояние и поведение природных и техногенных форм As, Sb, Se, Te в рудных отвалах и загрязненных почвах (обзор литературы) // Почвоведение. 2010. № 1. – С. 37 – 46.
23. Водяницкий Ю.Н. Современные тенденции загрязнения почв тяжелыми металлами // Агрохимия. 2013. № 9. – С. 88 – 96.
24. Водяницкий Ю.Н., Плеханова И.О. Биогеохимия тяжелых металлов в загрязненных переувлажненных почвах (аналитический обзор) // Почвоведение. 2014. № 3. – С. 273 – 282.
25. Водяницкий Ю.Н. Природные и техногенные соединения тяжелых металлов в почвах // Почвоведение. 2014. № 4. – С. 420 – 432.
26. Воробейчик Е.Л., Трубина М.Р., Хантемирова Е.В., Бергман И.Е. Многолетняя динамика лесной растительности в период сокращения выбросов медеплавильного завода // Экология. 2014. № 6. С. 448 – 458.
27. Воробьева Л.А. Теория и практика химического анализа почв // М.: ГЕОС. 2006. – 400 с.
28. Воронкова Н.М., Бурковская Е.В., Тимофеева Я.О. Аккумуляция тяжелых металлов различными видами галофитов супралиторали морских берегов на юге Приморского края // Известия Иркутского государственного университета Серия «Биология. Экология» 2012. Т. 5, № 4. – С. 73 – 78.
29. Гайдукова Н.Г., Терпелец В.И., Баракин Н.С., Шабанова И.В. О распределении соединений Mn, Cu, Zn, Pb, Cd и Co в почвенном профиле чернозема выщелоченного Азово-Кубанской низменности // Политемат. Сетев. электр. научный журн. КубГАУ (Научн. журн. КубГАУ) [Электр. ресурс]. Краснодар: КубГАУ, 2014. № 95. – С. 729 – 741.

30. Гиниятуллин Р.Х., Кулагин А.А., Зайцев Г.А., Бактыбаева З.Б. Санитарно-защитные насаждения лиственницы сукачева (*larix sukaczewii* dyl.) в условиях загрязнения стерлитамакского промышленного центра: состояние и особенности накопления тяжелых металлов // *Hygiene & Sanitation (Russian Journal)*. 2018. 97(9). – С. 819 – 824.
31. Гашкова Л.П., Иванова Е.С. Аккумуляция тяжелых металлов в растениях-доминантах антропогенно нарушенных участков болот на территории томской области // *Известия Самарского научного центра Российской академии наук*. Том 16. № 1(3). 2014. – С. 732 – 735.
32. ГОСТ 17.4.3.01-2017. Охрана природы. Почвы. Общие требования к отбору проб // М.: Стандартинформ. 2018. – 3 с.
33. ГОСТ 26213–2021. Почвы. Методы определения органического вещества.
34. ГОСТ 26423-85. Почвы методы определения удельной электрической проводимости, рН и плотного остатка водной вытяжки.
35. ГОСТ 33850-2016. Почвы. Определение химического состава методом рентгенфлуорисцентной спектроскопии.
36. Дайнеко Н.М., Тимофеев С.Ф., Жадько С.В. Накопление тяжелых металлов прибрежноводной растительностью водоемов вблизи г. Жлобина гомельской области республики Беларусь // *Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов*. 2016. Т. 327. № 5. – С. 124 – 132.
37. Дидик М.В., Кропачева Т.Н., Леконцева А.А., Антонова А.С., Рабинович Ю.В., Корнев В.И. Применение комплексонов для рекультивации почв, загрязненных тяжелыми металлами // *Экология и промышленность России*. 2014. № 10. – С. 12 – 17.
38. Дильмухаметова И.К., Назарова Л.К., Романенков В.А., Кирпичников Н.А. Фракционное распределение соединений Cu и Zn в дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве при длительном применении минеральных удобрений и известковании // *Агрохимия*. 2019. № 4. – С. 39 – 45.

39. Дмитриева Е.Д., Леонтьева М.М., Сюндюкова К.В. Комплексообразующие свойства гуминовых веществ по отношению к ионам тяжелых металлов // *Агрохимия*. 2018. № 12. – С. 77 – 87.
40. Егоров В.В., Иванова Е.Н., Фридланд В.М. Классификация и диагностика почв СССР // *Колос*. 1977 г. – 225 с.
41. Еремченко О.З., Артамонова В.С., Бортникова С.Б., Бельшева Н.Е. Оценка экологического риска в связи с накоплением тяжелых металлов в почвах городских лесов // *Вестник Пермского Университета*. 2018. Вып. 1. Биология. – С. 70 – 80.
42. Жернакова З.М., Деева Н.Н., Печерских Е.Г., Поляков Е.В. Взаимодействие ионов металлов с гуминовыми веществами в природных средах // *Вода: химия и экология*. 2011. № 6. – С. 76 – 81.
43. Журавлева М.А., Зубрев Н.И., Кокин С.М. Загрязнение полосы отвода // *Мир транспорта*. 2012. Т. 41. № 3. – С. 112 – 118.
44. Ильин В.Б. Оценка буферности почв по отношению к тяжелым металлам // *Агрохимия*. № 10. 1995. – С. 109 – 113 с.
45. Ильин В.Б., Сысо А.И., Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области // *Новосибирск: Изд-во СО РАН*. 2001. – 229 с.
46. Ильин В.Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва–растение // *Новосибирск: Изд-во СО РАН*. 2012. – 220 с.
47. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Тяжелые металлы в почве и в растениях // *М.: Высшая школа*. 1990. – 435 с.
48. Казанцев И.В. Железнодорожный транспорт как источник загрязнения агроландшафтов тяжелыми металлами // *Самарский научный вестник*. 2014. № 2 (7). – С. 41 – 43.
49. Казанцев И.В., Матвеева Т.Б. Содержание тяжелых металлов в почвенном покрове пригородных лесов города Самары // *Карельский научный журнал*. 2015. № 4(13). – С. 83 – 86.
50. Касимов О.М., Косуля Т.В., Емельянова Д.И., Косуля М.М., Гагарин В.В. Концепция комплексной оценки системных объектов природно-техногенных

и ландшафтногеохимических комплексов // Восточно-европейский журнал передовых технологий. Том 4. Номер 4 (58). Ч: 2012. – С. 62 – 68.

51. Качество поверхностных вод Российской Федерации // Ежегодник. Главн. ред. М.М. Трофимчук. – Ростов-на-Дону. 2019. – 561 с.

52. Кашин В.К. Содержание микроэлементов в растительности болотистых лугов бассейна р. Селенга // Агрохимия. 2015. № 5. – С. 54 – 60.

53. Конарбаева Г.А., Якименко В.Н. Эколого-агрохимическая оценка содержания тяжелых металлов в почве и растениях агроценоза // Проблемы агрохимии и экологии. 2017. № 1. – С. 16 – 21.

54. Копчик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. № 7. – С. 851 – 868.

55. Копылова Л.В. Оценка уровня загрязнения почв тяжелыми металлами и интенсивность поглощения их древесными растениями // Ученые записки ЗабГГПУ. 2012. № 1 (42). – С. 70 – 75.

56. Копылова Л.В. Накопление тяжелых металлов *Caragana arborescens* Lam. в условиях антропогенного воздействия (Забайкальский край) // Ученые записки ЗабГУ. 2017. Том 12. № 1. – С. 20 – 25.

57. Копытовский В.В. Агромелиоративные приемы по снижению накопления тяжелых металлов в почвах и растительной продукции // Агрохимический вестник. № 4. 2015. – С. 34 – 36.

58. Кошелева Н.Е., Касимов Н.С., Власов Д.В. Факторы накопления тяжелых металлов и металлоидов на геохимических барьерах в городских почвах // Почвоведение. 2015. № 5. – С. 536 – 553.

59. Корнев В.И., Шадрин Л.С. Комплексообразование переходных металлов с кетоглутаровой кислотой в водном растворе // Вестн. Удмурт. ун-та. Сер. Физика и химия. 2010. № 4 – 2. – С. 43 – 47.

60. Кропачева Т.Н., Дидик М.В., Корнев В.И. Моделирование влияния эдта на сорбцию тяжелых металлов гумусовыми кислотами // Почвоведение. 2015. № 4. – С. 424 – 428.

61. Кропачева Т.Н., Антонова А.С., Корнев В.И. Влияние аминополикарбоксиатов на сорбцию катионов меди(II) (гидр)оксидами железа, алюминия и Mn // Почвоведение. 2016. № 7. – С. 822 – 830.
62. Кузьменкова Н.В., Кошелева Н.Е., Асадулин Э.Э. Тяжелые металлы в почвах и лишайниках тундровой и лесотундровой зон (северо-запад Кольского полуострова) // Почвоведение. 2015. № 2. – С. 244 – 256.
63. Курбаков Д.Н., Кузнецов В.К., Анисимов В.С., Петров К.В. Особенности распределения тяжелых металлов в почвах сельскохозяйственных угодий в зоне воздействия Липецкой промышленной агломерации // Агрохимический вестник. № 6. 2017. – С. 10 – 13.
64. Ладонин Д.В., Карпухин М.М. Фракционный состав соединений Ni, Cu, Zn и Pb в почвах, загрязненных оксидами и растворимыми солями металлов // Почвоведение. 2011. № 8. – С. 953 – 965.
65. Липатов Д.Н., Щеглов А.И., Манахов Д.В., Карпухин М.М., Завгородняя Ю.А., Цветнова О.Б. Распределение тяжелых металлов и бенз(а)пирена в торфяных олиготрофных почвах и торфяно-глееземах на северо-востоке о. Сахалин // Почвоведение. 2018. № 5. – С. 551 – 562.
66. Лодыгин Е.Д. Содержание кислоторастворимых форм Cu и Zn в фоновых почвах республики Коми // Почвоведение. 2018. № 11. – С. 1322 – 1329.
67. Лодыгин Е.Д. Сорбция ионов Cu^{2+} и Zn^{2+} гуминовыми кислотами тундровой торфяно-глеевой почвы // Почвоведение. 2019. № 7. – С. 810 – 826.
68. Лукин С.В., Селюкова С.В. Экологическая оценка содержания Cd в почвах и сельскохозяйственных растениях юго-западной части центрально-черноземных областей России // Почвоведение. 2018. № 10. Приложение. – С. S3–S9.
69. Макаров В.Н. Камыш озер Якутска – естественный эколого-биогеохимический барьер // Наука и техника в Якутии. № 2 (31). 2016. – С. 36 – 43.
70. Манджиева С.С., Минкина Т.М., Мотузова Г.В., Головатый С.Е., Мирошниченко Н.Н., Лукашенко Н.К., Фатеев А.И. Фракционно-групповой

состав соединений Zn и Pb как показатель экологического состояния почв // Почвоведение. 2014. № 5. – С. 632 – 640.

71. Мартынов А.В. Содержание и распределение микроэлементов в аллювиальных почвах пойм крупных рек Зейско-селемджинской равнины // География и природные ресурсы. Номер: 3. 2015. – С. 138 – 145.

72. Матишов Г.Г., Ивлиева О.В., Беспалова Л.А., Кропянко Л.В. Эколого-географический анализ морского побережья ростовской области // Доклады академии наук. Том 460. Номер 1. 2015. – 88 с.

73. Махмутов А.Р. Мустафина Ю.Ф. Усманов С.М. Измерение массовой доли токсичных элементов в пробах почв северных районов республики Башкортостан // Международный научный журнал «инновационная наука». № 10. 2016. – С. 8 – 11.

74. Минакова О.А., Александрова Л.В. Система удобрения сахарной свеклы в зоне неустойчивого увлажнения ЦЧР. – Сахарная свекла. 2018. № 5. – 22 с.

75. Минакова О.А., Александрова Л.В. Содержание токсичных металлов и радионуклидов в свекловичном агроценозе при длительном применении удобрений в центрально-черноземном районе // Проблемы агрохимии и экологии. 2020. № 1. – С. 25 – 29.

76. Минкина Т.М. и др. Состав соединений Mn, Cr, Ni и Cd в почвах техногенных ландшафтов // Почвы России: современное состояние, перспективы изучения и использования: материалы докл. VI съезда о-ва почвоведов им. В.В. Докучаева. Петрозаводск, 2012. Кн. 2. – С. 271 – 272.

77. Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Манджиева С.С., Назаренко О.Г., Сушкова С.С., Чаплыгин В.А. Закономерности процесса трансформации Zn в черноземе обыкновенном в присутствии различных анионов // Инженерный Вестник Дона. 2013. № 3.

78. Минкина Т.М., Солдатов А.В., Невидомская Д.Г., Мотузова Г.В., Подковырина Ю.С., Манджиева С.С. Новые подходы в изучении соединений тяжелых металлов в почвах с применением рентгеноспектрального анализа и экстракционного фракционирования // Геохимия. 2016. № 2. – С. 212 – 219.

79. Минкина Т.М., Федоров Ю.А., Невидомская Д.Г., Манджиева С.С., Козлова М.Н. Особенности содержания и подвижность тяжелых металлов в почвах поймы реки Дон // Аридные экосистемы. 2016. том 22. № 1 (66). – С. 86 – 98.
80. Минкина Т.М., Манджиева С.С., Чаплыгин В.А., Мотузова Г.В., Бурачевская М.В., Бауэр Т.В., Сушкова С.Н., Невидомская Д.Г. Влияние аэротехногенных выбросов на содержание тяжелых металлов в травянистых растениях нижнего Дона // Почвоведение. 2017. № 6. – С. 759 – 768.
81. Митракова Н.В. Оценка устойчивости почв, находящихся под угрозой исчезновения, методами биотестирования // Вестник молодых ученых ПГНИУ: сб. науч. тр. в 2 т. Пермь. 2012. Т. 1. – С. 14 – 24.
82. Михайленко А.В. Оценка содержания ртути в почвах и донных отложениях дельты реки Дон // Инженерный вестник Дона. № 3. 2015. – 170 с.
83. МУ 2.1.7.730-99. Гигиеническая оценка качества почвы населенных мест // Минздрав России. Москва. 1999.
84. Невидомская Д.Г., Минкина Т.М., Бауэр Т.В., Кукова Е.Г. Содержание микроэлементов в почвах поймы и дельты реки Дон // Экология, окружающая среда и здоровье человека: XXI век. Сборник статей по материалам II Международной научно-практической конференции. Красноярск. 2016. – С. 289 – 294.
85. Никаноров А.М. Об избирательной реакции водных экосистем на антропогенное воздействие // Доклады академии наук. Том 459. Номер 4. 2014. – 504 с.
86. Панасин В.И., Шатохин А.Ю., Рымаренко Д.А. Агрохимические аспекты распространения Си в почвах агроландшафтов Калининградской области // Агрохимический вестник. № 2. 2015. – С. 9 – 14.
87. Панасин В.И., Вихман М.И., Уютов Р.Г., Рымаренко Д.А. Эколого-агрохимические особенности распространения Си и Zn в почвах Калининградской области // Проблемы агрохимии и экологии. 2017. № 1. – С. 11 – 15.
88. Панкова Е.И., Воробьева Л.А., Новикова А.Ф., Черноусенко Г.И., Ямнова И.А. Засоленные почвы России // М.: Академкнига. 2006. – 854 с.

89. Переломов Л.В., Чилачава К.Б., Швыкин А.Ю., Атрощенко Ю.М. Влияние органических веществ гумуса на поглощение тяжелых металлов глинистыми минералами // *Агрохимия*. 2017. № 2. – С. 89 – 96.
90. Пермяков Т.М., Андреева Л.Н. Влияние антропогенных загрязнителей на объекты окружающей среды (на примере Свердловской области) // *Научные и образовательные проблемы гражданской защиты*. 2010. – С. 33 – 36.
91. Пинский Д.Л., Минкина Т.М., Манджиева С.С., Гапонова Ю.И., Антоненко Е.М. Анализ закономерностей и механизмов адсорбции тяжелых металлов почвами (по результатам многолетних исследований) // *Современные проблемы загрязнения почв*. М., 2013. – С. 12 – 15.
92. Плеханова И.О., Бамбушева В.А. Экстракционные методы изучения состояния тяжелых металлов в почвах и их сравнительная оценка // *Почвоведение*. 2010. № 9. – С. 1081 – 1088.
93. Плеханова И.О., Золотарева О.А., Тарасенко И.Д., Яковлева А.С. Оценка экотоксичности почв в условиях загрязнения тяжелыми металлами // *Почвоведение*. 2019. № 10. – С. 1243 – 1258.
94. Помазкина Л.В., Семенова Ю.В. Воздействие климатических изменений и загрязнения тяжелыми металлами разных типов почв на трансформацию соединений углерода в агроэкосистемах лесостепи Прибайкалья // *Почвоведение*. 2018. № 5. – С. 617 – 629.
95. Помазкина Л.В. Оценка влияния климатических факторов и загрязнения аллювиальных почв тяжелыми металлами на функционирование агроэкосистем Байкальского региона // *Агрохимия*. 2018. № 4. – С. 78 – 87.
96. Попп Я.И., Бокова Т.И. Содержание Си в лекарственных растениях, произрастающих в поймах рек Иртыша и Оби // *Вестник ОмГАУ*. № 3 (23). 2016. – С. 100 – 107.
97. Прохоров И.С. Мониторинг состояния почв города Москвы и предложения по их рекультивации // *Почвоведение и агрохимия*. 2015. № 1 (54). – С. 61 – 68.
98. Прохоров И.С. О контроле за состоянием почвенного покрова в городе Москве и методах восстановления городских почв // *Сборник материалов*

Московской международной летней экологической школы MOSES-2015 «Экологический мониторинг, моделирование и проектирование в условиях природных, городских и агроэкосистем». Москва. РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева. 2015. – С. 157 – 162.

99. Прохорова Н.В. Металлы и металлоиды в лесостепных и степных ландшафтах Самарской области // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. 2013. Т. 15. № 3-7. – С. 2328 – 2332.

100. Пугаев С.В., Лукаткин А.С. Накопление тяжелых металлов в почве и листовом аппарате растений дендрария ботанического сада Мордовского государственного университета им. Н.П. Огарева // Агрохимия. 2015. № 5. – С. 74 – 82.

101. Пугаев С.В. Влияние агротехнологических приемов на накопление тяжелых металлов озимой пшеницей на черноземе выщелоченном тяжелосуглинистом // Агрохимия. 2016. № 4. – С. 70 – 77.

102. Ракитский В.Н., Сеницкая Т.А., Скупневский С.В. Современные проблемы загрязнения ртутью окружающей среды (обзор литературы) // Гигиена и санитария. Том 99. № 5. 2020. – С. 460 – 467.

103. Сает Ю.Е., Ревич Б.А., Янин Е.П. и др. Геохимия окружающей среды // М.: Недра. 1990. – 335 с.

104. Самойленко Г.Ю., Бондаревич Е.А., Коцюржинская Н.Н. Изучение содержания тяжелых металлов в почвах и дикорастущих растениях инверсионно-вольтамперометрическим методом // Ученые записки ЗабГУ. 2017. Том 12. № 1. – С. 31 – 39.

105. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания (с изменениями на 30 декабря 2022 года). Предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ в почве.

106. Сартаков М.П., Чумак В.А., Ефанов М.В., Леонов В.В. Применение гуминовых кислот в растениеводстве и их биологическая активность на примере

гуминовых кислот торфов Среднего Приобья // VIII Всерос. научн. конф. Химия и технология растительных веществ. Калининград. 2013. – 198 с.

107. Сергеев А.П., Липатникова Т.Я., Волошин Е.И. Микроэлементы в почвах минусинской лесостепи Красноярского края // Агрохимический вестник. № 2. 2017. – С. 48 – 50.

108. Середа Н.А., Баязитова Р.И., Нафикова М.В. Содержание и баланс микроэлементов в почвах Республики Башкортостан // Агрохимический вестник. 2014. № 1. – С. 15 – 18.

109. Середа Н.А., Баязитова Р.И., Нафикова М.В., Баязитова Л.И. Тяжелые металлы в почвах и сельскохозяйственных культурах лесостепи Башкортостана // Агрохимический вестник. № 4. 2016. – С. 2 – 5.

110. Скворцова Т.А. Избирательная аккумуляция тяжелых представителями семейства Rosaceae в условиях города Оренбурга (на примере *Malus cerasifera* Spach. и *Malus prunifolia* Willd) // Вестник Оренбургского государственного университета. 2017. № 3 (203). – С. 90 – 94.

111. Сосорова С.Б., Меркушева М.Г., Болонева Л.Н., Балданова А.Л., Убугунов Л.Л. Содержание микроэлементов в солончаках западного Забайкалья // Почвоведение. 2016. № 4. – С. 459 – 474.

112. Сысо А.И. Актуальные вопросы и предложения по нормированию загрязнения почв // Современные проблемы загрязнения почв. М. 2013. – С. 22 – 25.

113. Теплякова Е.А., Бельков В.М. Загрязнение земель инфраструктуры // Путь и путевое хозяйство. 2013. № 7. – С. 2 – 4.

114. Фахрутдинов А.И., Наконечный Н.В. Тяжелые металлы в почвах города Сургута // Известия Самарского научного центра РАН. 2013. Т. 15. № 3. – С. 1012 – 1015.

115. Федорец Н.Г., Бахмет О.Н., Медведева М.В., Новиков С.Г., Ткаченко Ю.Н., Солодовников А.Н. Тяжелые металлы в почвах Карелии // Карельский научный центр РАН (Петрозаводск). Монография. Ответственный редактор: Ахметова Г.В. Петрозаводск. 2015. – 222 с.

116. Федоренко Е.С., Хронюк О.Е., Барахов А.В., Затонских А., Макарова Т., Щербаков А., Минкина Т.М. Свойства почв поймы малых рек, впадающих в Таганрогский залив. Мониторинг, охрана и восстановление почвенных экосистем в условиях антропогенной нагрузки // Материалы Международной молодежной научной школы. Ростов-на-Дону – Таганрог. 2022. – С. 244 – 247.

117. Федоров Ю.А., Доценко И.В., Михайленко А.В. Особенности распределения и мониторинга ртути в экосистеме Азовского моря при различной гидрометеорологической обстановке // Сборник трудов Всероссийской научной конференции «Проблемы безопасности в водохозяйственном комплексе России». Краснодар. 2010. – С. 438 – 446.

118. Федоров Ю.А., Михайленко А.В., Доценко И.В. Биогеохимические условия и их роль в массопереносе тяжелых металлов в аквальных ландшафтах. – Геохимия ландшафтов и география почв (к 100-летию М.А. Глазовской) // Доклады Всероссийской научной конференции. Москва. 2012. – С. 332 – 334.

119. Чикенева И.В., Лутовина Е.Е. Техногенное воздействие транспорта на экологическую обстановку Оренбургской области // Известия Оренбургского государственного аграрного университета. 2015. № 1 (51). – С. 128 – 131.

120. Чимитдоржиева Г.Д., Нимбуева А.З., Бодеева Е.А. Тяжелые металлы в системе порода–почва–гумус–растение лугово-черноземной мерзлотной почвы Бурятии // Агрохимия. 2014. № 1. – С. 90 – 96.

121. Читаева Л.Г. Комфортность климатических условий территории восточного побережья Таганрогского залива // Российский Государственный Гидрометеорологический Университет. Туапсе. 2016. – С. 6 – 12.

122. Шаймухаметов М.Ш. К методике определения поглощенных Са и Mg в черноземных почвах // Почвоведение. 1993. № 12. – С. 105 – 111.

123. Шахин С.М., Ринклебе Й., Цадилас Х.Д. Формы токсичных элементов в пойменных почвах Египта, Германии и Греции: сравнительное исследование // Почвоведение. 2015. № 12. – С. 1450 – 1461.

124. Шевердяев И.В., Клещенков А.В. Выявление вклада нагонных явлений в поступление тяжелых металлов в дельту Дона // Морской гидрофизический журнал. Том 36. № 5. 2020. – С. 582 – 594.

125. Юдина Е.В. Экологическое состояние почвенного покрова города Абакана // Экология урбанизированных территорий. 2015. № 3. – С. 44 – 49.
126. Юдина Е.В. Закономерности накопления и распределения тяжелых металлов в системе «почва-растение» в условиях городской среды // Агрохимический вестник. № 3. 2017. – С. 40 – 44.
127. Юдина Е.В. Роль отдельных почвенных характеристик в аккумуляции тяжелых металлов (Zn, Cu, Pb, Cd) в условиях городской среды (на примере города Абакана). Почвы в биосфере // Сборник материалов всероссийской научной конференции международным участием, посвященной 50-летию Института почвоведения и агрохимии СО РАН. Издательский дом Томского государственного университета. Томск. 2018. Часть 1. – С. 453 – 456.
128. Якименко В.Н., Конарбаева Г.А. Трансформация фонда тяжелых металлов серой лесной почвы в агроценозе // Агрохимия. 2016. № 4. – С. 61 – 69.
129. Якименко В.Н., Конарбаева Г.А. Баланс тяжелых металлов в агроценозе при многолетнем интенсивном применении минеральных удобрений // Издательство: новосибирский государственный аграрный университет (Новосибирск). Тяжелые металлы в окружающей среде. Материалы II международной школы молодых ученых. Том выпуск 2. Новосибирский государственный аграрный университет. 2017. – С. 43 – 58.
130. Яковлев А.С., Евдокимова М.В. Экологическое нормирование почв и управление их качеством // Почвоведение. 2011. № 5. – С. 582 – 596.
131. Яковлев А.С. Допустимое экологическое состояние почв и антропогенное воздействие как основа их экологического нормирования и управления качеством // Экологическое нормирование и управление качеством почв и земель. М.: НИА-Природа. 2013. – С. 10 – 21.
132. Ahmad I., Akhtar M.J., Zahir Z.A., Jamil A. Effect of cadmium on seed germination and seedling growth of four wheat (*Triticum aestivum* L.) cultivars // Pakistan J. Botany. 2012. V. 44. № 5. – P. 1569 – 1574.
133. Alloway B.J. (ed.), Heavy metals in soils: trace metals and metalloids in soils and their bioavailability // Environmental pollution 22, DOI 10.1007/978-94-007-4470-7_2. Springer Science+Business Media Dordrecht 2013.

134. Bespalov V.I., Samarskaya N.S., Paramonova O.N., Lysova E.P. The choice of the method of demercurization for the subsequent secondary use of mercury-containing waste // *Inzhenernyy vestnik Dona*. 2018. 2. [Electronic resource].
135. Caldelas C., Weiss D.J. Zinc homeostasis and isotopic fractionation in plants: a review // *Plant and Soil*. 2017. V. 411(1–2). – P. 17 – 46.
136. Ding Q., Cheng G., Wang Y., Zhuang D. Effects of natural factors on the spatial distribution of heavy metals in soils surrounding mining regions // *Science of the Total Environment*. 2017. V. 578. – P. 577 – 585.
137. Driscoll C.T., Mason R.P., Chan H.M., Jacob D.J., Pirrone N. Mercury as a global pollutant: sources, pathways, and effects // *Environ Sci Technol*. 2013. 47 (10): 4967 – 83.
138. Du Laing G. Analysis and fractionation of trace elements in soils // *Trace elements in soils*. Ed. P.S. Hooda. United Kingdom. John Wiley & Sons Ltd. 2010. – P. 53 – 80.
139. Fedorov Yu.A., Dotsenko I.V., Mikhailenko A.V. The role of the hydrological factors in the formation of field concentrations and fluxes of reduced gases and mercury in the Sea of Azov // *Conference Proceedings of 11-th International Multidisciplinary Scientific GeoConference & EXPO Modern Management of Mine Producing, Geology and Environmental Protection. SGEM 2011*. Conference Centre Flamingo Grand. Albena Complex. Bulgaria. 2011.vol.III. – P. 717 – 723.
140. Hurley R.R., Rothwell J. J., Woodward J.C. Metal contamination of bed sediments in the Irwell and Upper Mersey catchments, northwest England: exploring the legacy of industry and urban growth // *J Soils Sediments*. 2017. – P. 2648 – 2665.
141. Johnson, C.C., Demetriades, A., Locutura, J., Ottesen, R.T. (Eds.). Mapping the chemical environment of urban areas // London: Wiley. 2011.
142. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants // L.: CRC Press. 2011. – 505 p.
143. Kloster N., Marcelo A. Interaction of humic acids with soil minerals: adsorption and surface aggregation induced by Ca^{2+} // *Environ. Chem*. 2015. V. 12. № 6. – P. 731 – 738.

144. Konstantinova E.YU., Minkina T.M., Sushkova S.N., Rajput V.D., Sherstnev A.K., Konstantinov A. Urban soil geochemistry of an intensively developing siberian city: a case study of tyumen, Russia // *Journal of environmental management*. 239. 2019. – P. 366 – 375.
145. Konstantinova E.YU., Minkina T.M., Nevidomskaya D.G., Mandzhieva S.S., Bauer T.V., Zamulina I.V., Burachevskaya M., Sushkova S.N. Exchangeable form of potentially toxic elements in floodplain soils along the river-marine systems of Southern Russia // *Eurasian J Soil Sci* 10 (2). 2021. – P. 132 – 141.
146. Liu X., Chen J., Wang G.H. et al. Hydrogen sulfide alleviates zinc toxicity by reducing zinc uptake and regulating genes expression of antioxidative enzymes and metallothioneins in roots of the cadmium/zinc hyperaccumulator *Solanum nigrum* L. // *Plant and Soil*. 2016. V. 400(1–2). – P. 177 – 192.
147. Minkina T.M., Mandzhieva S.S., Motuzova G.V., Chaplygin V.A., Suchkova S.N., Fedorov Yu.A., Kolesnikov S.I., Bauer T.V. Accumulation and distribution of heavy metals in plants within the technogenesis zone // *Environmental Engineering Management J*. 2014. V. 13. № 5. – P. 1307 – 1315.
148. Minkina T.M., Nevidomskaya D.G., Fedorov Y.A., Mandzhieva S.S., Bauer T.V., Chaplygin V.A., Sherstnev A.K., Zamulina I.V., Kravtsova N.E. Specific features of the accumulation and distribution of heavy metals in soils of the floodplain and deltaic landscapes of the Don River // *American Journal of Applied Sciences*. 2015. – P. 885 – 895.
149. Minkina T.M., Nevidomskaya D.G., Pol'shina T. N., Fedorov Y.A., Mandzhieva S.S., Chaplygin V.A., Bauer T.V., Burachevskaya M.V. Heavy metals in the soil–plant system of the Don River estuarine region and the Taganrog Bay coast // *Journal of Soils and Sediments*. Phytoremediation of polluted soils: recent progress and developments. 17. 2017. – P. 1474 – 1491.
150. Minkina T.M., Nevidomskaya D.G., Bauer T.V., Mandzhieva S.S., Linnik V.G., Khoroshavin V.Y. Forms of cu (ii), zn (ii), and pb (ii) compounds in technogenically transformed soils adjacent to the karabashmed copper smelter // *Journal of soils and sediments*. Tom 18. Homep 6. 2018. – P. 2217 – 2228.

151. Nort A.E., Sarpong-Kumankomah S., Bellavie A.R., White W.M., Gailer J. Environmentally relevant concentrations of aminopolycarboxylate chelating agents mobilize Cd from humic acid // *J. Environ. Sci.* 2017. V. 57. – P. 249 – 257.
152. Rascio N., Navari-Izzo F. Heavy metal hyperaccumulating plants: How and why do they do it? And what makes them so interesting? // *Plant Sci.* 2011. V. 180. Is.2. – P. 169 – 181.
153. Reimann C., Garrett R.G. Geochemical background – concept and reality // *Science of the total environment*. Tom 350. Homep 1-3. 2005. – P. 12 – 27.
154. Rinklebe J., Shaheen S.M. Assessing the mobilization of cadmium, lead, and nickel using a seven-step sequential extraction technique in contaminated floodplain soil profiles along the Central Elbe River, Germany // *Water Air Soil Pollut.* 2014. V. 225(8).
155. Sarkar B., Xi Y., Megharaj M., Krishnamurti G.S., Bowman M., Rose H., Naidu R. Bioreactive organoclay: a new technology for environmental remediation // *Critic. Rev. Environ. Sci. Technol.* 2012. V. 42. № 5. – P. 435 – 488.
156. Shaheen S.M., Rinklebe J. Geochemical fractions of chromium, copper, and zinc and their vertical distribution in soil profiles along the Central Elbe River, Germany // *Geoderma*. 2014. V. 228–229. – P. 142 – 159.
157. Subhashini V., Swamy A.V.V.S., Krishna R.H. Pot Experiment: To Study the Uptake of Zinc by Different Plant Species in Artificially Contaminated Soil // *World J. Environ. Eng.* 2013. V. 1(2). – P. 27 – 33.
158. Tiong J., McDonald G.K., Genc Y. et al. HvZIP7 mediates zinc accumulation in barley (*Hordeum vulgare*) at moderately high zinc supply // *New Phytol.* 2014. V. 201. – P. 131 – 143.
159. Vishneveckij V.Ju., Popruzhnyj V.M. // *Inženernyj vestnik Dona (Rus)*. 2016. № 4.
160. Wilson E., Lafferty J.S., Thiboldeaux R., Tomasallo C., Grajewski B., Wozniak R. et al. Occupational mercury exposure at a fluorescent lamp recycling facility // *Wisconsin. Morb Mortal Wkly Rep.* 2018. 67 (27): 763–6.