

Федеральное государственное бюджетное учреждение науки
Институт геохимии им. А.П. Виноградова
Сибирского отделения Российской академии наук



На правах рукописи

БАЕНГУЕВ БОРИС АЛЕКСАНДРОВИЧ

ЭКОЛОГО-ГЕОХИМИЧЕСКОЕ СОСТОЯНИЕ ПОЧВЕННО-РАСТИТЕЛЬНОЙ
СИСТЕМЫ ТЕХНОГЕННОЙ ЗОНЫ МЫШЬЯКОВОГО ЗАВОДА Г. СВИРСКА ПОСЛЕ
ЕГО ЛИКВИДАЦИИ

Специальность 1.6.21 – геоэкология

Диссертация на соискание ученой степени кандидата
геолого-минералогических наук

Научный руководитель:
кандидат геолого-минералогических наук
Белоголова Галина Александровна

Иркутск, 2024 г.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	4
ГЛАВА 1. ОБЗОР ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЙ	9
1.1. Проблема загрязнения почв тяжелыми металлами	9
1.2. История изучения форм соединений тяжелых металлов в почве	11
1.3. Методы постадийного фракционирования химических элементов в почвах.....	13
1.4. Методы ремедиации почв	16
ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ	20
2.1. Объект исследования.....	20
2.2. Химико-аналитические методы исследования	23
2.3. Методы изучения форм соединений As и тяжелых металлов.....	25
2.4. Методика эксперимента с ризосферными бактериями.....	25
2.5. Статистический анализ.....	28
ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ И ФОРМЫ ИХ НАХОЖДЕНИЯ.....	31
3.1. Халькофильные элементы.....	31
3.2. Сидерофильные элементы	64
3.3. Литофильные элементы	71
ГЛАВА 4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ «ПОЧВА-РАСТЕНИЕ»	75
4.1. Изучение механизма подвижности соединений мышьяка и тяжелых металлов в почвенно-растительной системе	75
4.2. Взаимодействие между As, тяжелыми металлами и биогенными макроэлементами в пырее ползучем (<i>Elytrigia repens</i>).....	94
ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ РИЗОСФЕРНЫХ БАКТЕРИЙ НА ТРАНСФОРМАЦИЮ СОЕДИНЕНИЙ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И ИХ БИОДОСТУПНОСТЬ ДЛЯ РАСТЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕНЕЗА	99
5.1. Обоснование исследований	99
5.2. Воздействие комплексного биопрепарата <i>Azotobacter</i> и <i>Bacillus</i> на формы соединений микроэлементов в почве и их биодоступность для растений.	101
ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....	107
СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ.....	109
СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ	110
ПРИЛОЖЕНИЕ 1	133

ПРИЛОЖЕНИЕ 2	135
ПРИЛОЖЕНИЕ 3	136
ПРИЛОЖЕНИЕ 4	137
ПРИЛОЖЕНИЕ 5	138
ПРИЛОЖЕНИЕ 6	139
ПРИЛОЖЕНИЕ 7	140
ПРИЛОЖЕНИЕ 8	141
ПРИЛОЖЕНИЕ 9	142
ПРИЛОЖЕНИЕ 10	143
ПРИЛОЖЕНИЕ 11	144
ПРИЛОЖЕНИЕ 12	145
ПРИЛОЖЕНИЕ 13	146
ПРИЛОЖЕНИЕ 14	147
ПРИЛОЖЕНИЕ 15	148

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность исследования. В минувшем столетии интенсивная эксплуатация земных недр привела к негативному воздействию на окружающую природную среду. Наряду с цветными и благородными металлами, наиболее опасными являлись соединения мышьяка, которые в виде примесных минералов, в основном, арсенопирита, выводились в отвалы горных выработок и металлургических предприятий. Это создавало большую экологическую проблему. Наибольшую опасность представляли старые отвалы, где со временем происходили процессы физико-химических преобразований сульфидов с образованием гипергенных минералов, растворимых форм мышьяка и сопутствующих тяжелых металлов (ТМ), которые интенсивно мигрировали в окружающую среду. При длительном открытом хранении содержимое отвалов подвергалось вымыванию атмосферными осадками и пылевому выветриванию. Такая опасная критическая ситуация возникла в зоне отвалов и строений бывшего Ангарского металлургического завода (АМЗ), расположенного в г. Свирск, Южное Прибайкалье. Завод выпускал мышьяковую продукцию с 1934 по 1949 год. После закрытия АМЗ в 1949 г. здание завода, оборудование, а также отходы производства были брошены без дальнейшей их ликвидации. В 2013–2015 годах проводились мероприятия по ликвидации металлургического завода и его отходов, включая отвалы, с последующей рекультивацией нарушенных почв. В связи с этой ситуацией, приведенные в диссертации эколого-геохимические исследования почв и растительной системы территории бывшего АМЗ после его ликвидации имеют особо важную актуальность, связанную с возможностью использования территории бывшего АМЗ и его окрестностей для хозяйственной деятельности.

При оценке степени загрязнения почв тяжелыми металлами и металлоидами необходимо учитывать закономерности трансформации соединений ТМ и их потенциальную подвижность, а также ряд факторов, влияющих на биодоступность и бионакопление. Процессы трансформации химических соединений в зонах техногенеза являются ключевыми, влияющими на их миграцию в почве. Детальное их изучение позволит объективно оценить эколого-геохимическое состояние системы «почва – растение» техногенно трансформированных территорий, что также имеет большое значение для разработки биотехнологий для рекультивации, ремедиации почв и фитостабилизации ТМ и мышьяка.

Достаточно перспективным направлением в биоремедиации почв является применение биопрепаратов, разработанных на основе живых почвенных бактерий.

Ризосферные бактерии относятся к микроорганизмам, которые в большей степени толерантны к высоким содержаниям ТМ в почве. Они способны аккумулировать большие концентрации химических элементов (ХЭ) в корневой части ризосферы растений, а также трансформировать их соединения в почве. Механизм миграции и трансформации веществ и их соединений в системе «почва – микроорганизмы – растение» представляет собой комплекс биогеохимических процессов, которые на сегодняшний день мало изучены.

Целью данного исследования являлось изучение современного эколого-геохимического состояния почвенно-растительной системы на территории Ангарского металлургического завода после его ликвидации и особенности влияния ризосферных бактерий *Azotobacter* и *Bacillus* на биогеохимические процессы As и тяжелых металлов в системе «почва-растение» в условиях техногенеза.

Задачи исследования:

1. Изучить пространственное распределение основных халькофильных элементов в почве и сопряженных растениях и их формы нахождения в техногенно трансформированных почвах.

2. Изучить особенности накопления химических элементов в различных органах травянистого растения – пырея ползучего (*Elytrigia repens*) и влияние формы соединений потенциально токсичных химических элементов в почве на интенсивность их накопления в растениях. Определить основные закономерности межэлементного взаимодействия потенциально токсичных и биогенных химических элементов в растениях.

3. Установить особенности миграции химических элементов в системе «почва-растение» под влиянием ризосферных бактерий *Azotobacter* и *Bacillus* на основе выделения постадийных и хелатных вытяжек из почв. Рассмотреть способность ризосферных бактерий влиять на иммобилизацию потенциально токсичных элементов (As, Pb, Zn, Cu и др.) в техногенных почвах.

Защищаемые положения

1. Основными потенциально опасными загрязнителями техногенных почв промплощадки АМЗ являются халькофильные элементы сульфидных руд As, Pb, Zn, Cd, Cu, Hg. Выделены три участка, отличающиеся по степени загрязнения почв элементами-токсикантами и различными по подвижности формами их соединений. Глинистые горизонты почв на глубине и изменение параметров рН создают для них геохимический барьер.

2. Установлена способность растений пырея *Elytrigia repens* аккумулировать As и тяжелые металлы в зависимости от степени накопления химических элементов в почве,

форм их нахождения и органов растения. Выявлен антагонизм между элементами-токсикантами и биогенными макроэлементами в растениях при токсическом стрессе.

3. Ризобактерии *Azotobacter* и *Bacillus* способствовали аккумуляции тяжелых металлов и мышьяка в виде органических хелатных соединений и их иммобилизации в почве, что приводило к снижению накопления элементов-токсикантов растениях.

Научная новизна. Впервые на территории г. Свирска получены результаты исследования потенциально токсичных ХЭ в техногенных почвах и растениях после ликвидации АМЗ и рекультивации нарушенных земель. Доказана способность пырея ползучего аккумулировать потенциально токсичные элементы в различных органах растения в условиях техногенного загрязнения.

Изучены закономерности взаимодействия между биотическими и потенциально токсичными элементами в различных органах пырея ползучего при токсическом стрессе. Выявлен антагонизм между As, тяжелыми металлами и основными элементами питания (К и Р).

Получены новые данные, характеризующие биогеохимические процессы, связанные с влиянием комплексного биопрепарата на основе ризосферных бактерий *Azotobacter*, *Bacillus megaterium* var. *Phosphaticum* и *Bacillus mucilaginosus* на мобилизацию и иммобилизацию ТМ и биофильных элементов в системе «почва-растение». Показана возможность использования ризобактерий для ремедиации почв и для разработки новых биотехнологий, что имеет большое научное и практическое значение.

Фактический материал. Работа выполнена по результатам геохимических исследований территории бывшего АМЗ г. Свирска, проведенных сотрудниками лаборатории экологической геохимии и эволюции геосистем ИГХ СО РАН в 2019-2020 гг. и последующего химического анализа макро- и микроэлементного состава почв и сопряженных растений в ЦКП Изотопно-геохимических исследований ИГХ СО РАН. Общий объем отобранного и проанализированного материала составил более 300 проб, включая 84 пробы почв и 45 проб растений, произрастающих на исследуемой территории, также были выделены и проанализированы 120 почвенных фракций. В процессе эксперимента с ризосферными бактериями было проанализировано 66 почвенных фракций и 48 проб растений.

Личный вклад автора заключается в участии в отборе проб почв и растений г. Свирска, подготовке проб для дальнейшего химического анализа и проведении экстракции из почв для определения в них форм соединений As и ТМ, интерпретации и анализе теоретического и экспериментального материалов, подготовке демонстрационных

материалов, а также апробации полученных материалов на научных конференциях и подготовке научных публикаций.

Апробация работы, публикации. По теме диссертации написано 21 работа. Из них из перечня ВАК, WoS, Scopus опубликовано 4 статьи и одна – в печати.

Полученные результаты представлены и обсуждались на следующих конференциях: II Международной научно-практической конференции студентов, аспирантов и молодых ученых «Социально-экологические проблемы Байкальского региона и сопредельных территорий» ИГУ, г. Иркутск, 2019 г.; Международной практической конференции, посвященной памяти члена-корреспондента РАН А. Н. Антипова, ИГ СО РАН, г. Иркутск, 2019 г.; Международной научной конференции «Трансформация окружающей среды и устойчивое развитие в Азиатском регионе. Иркутск, 08–10 сентября 2020 г.; XXIX Всероссийской молодежной конференции, ИЗК СО РАН, Иркутск, 11–16 мая 2021г.; Байкальской молодежной научной конференции по геологии и геофизике, посвященной памяти академика Н. Л. Добрецова, 23-27 августа 2021. г. Улан-Удэ-Горячинск; V международной научной конференции «Ресурсы, окружающая среда и рациональное устойчивое развитие в северо-восточной Азии», 23-26 августа 2022 г. г. Иркутск; Всероссийской конференции (с участием зарубежных ученых), посвящённой 65-летию Института геохимии им. А.П. Виноградова и 105-летию со дня рождения академика Л.В. Таусона. Иркутск, 2022; XXVII Международном молодежном научном симпозиуме имени академика М.А. Усова, Проблемы геологии и освоения недр, Томск, 2023; IV Всероссийской конференции «Эволюция биосферы и техногенез», посвященной 300-летию РАН первой научной экспедиции под руководством Д. Г. Мессершмидта в Забайкалье, Чита, 05-09 августа 2024 г.; IV Международной научной конференции «Растения и микроорганизмы: биотехнология будущего», Байкальск, 15-22 сентября 2024 г.

Практическая значимость. Полученные на основе исследований данные по накоплению, распределению, миграции и трансформации потенциально токсичных химических элементов в системе «почва-растение» послужат основой для планирования дальнейших рекультивационных и мониторинговых работ на данной территории. Сделан вывод, что по уровню загрязнения верхних горизонтов почв мышьяком, свинцом и другими потенциально токсичными элементами, большая часть изученной территории не пригодна для землепользования. Результаты изучения эколого-геохимического состояния территории АМЗ были представлены на заседании Научно-Консультационного Совета при Байкальской межрегиональной природоохранной прокуратуре и переданы в Росприроднадзор и в администрацию г. Свирска.

В процессе исследования выявлено, что пырей ползучий (*Elytrigia repens*), как один из толерантных видов растений к повышенным уровням загрязнения почв, может использоваться для ремедиации почв, в частности, в фитостабилизации.

Выявленные закономерности антагонистических отношений потенциально токсичных элементов и основных эссенциальных макроэлементов могут служить критерием степени фитотоксичности в зонах техногенного загрязнения As и тяжелыми металлами.

Полученные результаты исследований с использованием ризосферных бактерий могут быть полезны для разработки новых биотехнологий, применяемых для фиторемедиации, рекультивации почв и выращивании растений, а также для лучшего понимания механизма поведения потенциально токсичных элементов в системе почва-растение и их взаимодействия с биогенными макроэлементами.

Структура и объем работы. Диссертационная работа состоит из введения, пяти глав, списка литературы из 281 наименования и 15 приложений. Материал работы изложен на 148 страницах, включая 35 таблиц и 41 рисунок.

Достоверность защищаемых положений обеспечена значительным объемом фактического материала, использованием комплекса современных аналитических методов для определения состава природных сред и получением согласованных результатов при анализе стандартных образцов. Корректность результатов статистической обработки данных гарантирована применением современных программ.

Благодарности

Автор выражает глубокую благодарность своему научному руководителю, кандидату геолого-минералогических наук Г.А. Белоголовой за руководство и поддержку в процессе работы над диссертацией. Автор также выражает благодарность аналитикам института геохимии СО РАН к.х.н. Е.В. Чупариной, к.х.н. Т.С. Айсуевой, к.х.н. О.В. Зарубиной, к.х.н. Ю.В. Сокольниковой, И.В. Старченко, О.С. Рязанцевой, О.А. Пройдаковой, П.Т. Долгих, Г.И. Щербаковой за помощь в проведении исследований и качественные аналитические данные. Также автор благодарен к.б.н. М.В. Пастухову, П.Г. Долгих за помощь в отборе проб, к. г.-м. н. С.Н. Просекину за помощь в составлении карт.

ГЛАВА 1. ОБЗОР ТЕМЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

1.1. Проблема загрязнения почв тяжелыми металлами

На сегодняшний день одним из важнейших факторов, определяющих жизнедеятельность человека и общества, является состояние окружающей природной среды. Высокие концентрации многих химических элементов и соединений, обусловленные антропогенным влиянием: интенсивным развитием промышленности, энергетики, транспорта, разработки полезных ископаемых, активной химизацией сельского хозяйства [Khan et al., 2008; Zhang et al., 2010], выявлены во всех естественных средах: атмосфере, воде, почве, растениях.

Среди поллютантов по масштабам загрязнения и воздействию на живые организмы на данный момент особое место занимают тяжелые металлы (ТМ).

Тяжелые металлы представляют собой нечетко определенную группу неорганических химических элементов с относительной атомной массой более 40/50 [Орлов, 1985; Водяницкий, 2008; Vothe, 2011]. В перечень ТМ входят элементы, обладающие свойствами металла или металлоида, с плотностью более 5 / более 8 г/см³, которые составляют более 35% таблицы Менделеева. В окружающей среде наиболее распространенными ТМ являются: медь (Cu), никель (Ni), хром (Cr), свинец (Pb), кадмий (Cd), ртуть (Hg), железо (Fe) и металлоид мышьяк (As) [Bakshi et al., 2018; Musa et al., 2017]. Появление в технической литературе термина «тяжелые металлы» было связано с проявлением токсичности некоторых металлов и опасности их для всех живых организмов. Однако в группу «тяжелых» вошли и некоторые микроэлементы, жизненная необходимость и огромный спектр биологического действия которых доказаны [Алексеев, 1987].

Под описание ТМ подходит значительное число химических элементов, но их соединения не равнозначны как загрязняющие вещества [Водяницкий, 2012]. Многие ТМ в микроконцентрациях являются эссенциальными (Fe, Cu, Zn, Mn, Cr, Mo, Co), т.е. являются жизненно необходимыми для живых организмов, они участвуют во многих биологических процессах, входят в состав ферментов, однако концентрации свыше 0,1% токсичны для растений и микробиоты [Полевой, 1989; Ehrlich, 1987]. Считается, что потенциально токсичные и токсичные элементы не играют значительной роли в обеспечении нормальной жизнедеятельности организмов. Термины «микроэлементы» и «тяжелые металлы» характеризуют одни и те же элементы, различия в терминологии связаны скорее с концентрацией ТМ в природной среде [Алексеев, 1987; Ильин, 1991; Прохорова 1996].

С 70-х годов прошлого столетия ТМ относятся к приоритетным загрязняющим веществам, подлежащим контролю во всех природных средах, включая почвы.

Тяжелые металлы плохо выводятся из почвы, так как они практически не подвергаются процессам естественного разрушения и, попадая в почву, становятся определяющим фактором её качественного состояния [Adriano, 2003]. Соединения тяжелых металлов претерпевают в почве химические превращения, в ходе которых они изменяют свою токсичность. Наибольшую опасность представляет подвижная форма тяжелых металлов, так как она является наиболее доступной для живых организмов.

Среди источников поступления ТМ в почву выделяются естественные и техногенные (антропогенные) источники [Kabata-Pendias, 2011; Weldelessiet et al., 2018; Hanfi et al., 2020]. Первичными источниками ТМ служат в первую очередь верхняя мантия, базальты и граниты [Ковда, 1985]. Основными источниками ТМ в почве, как правило, являются продукты, полученные в результате процессов выветривания магматических и метаморфических горных пород [Ильин, 1991]. Вторичными естественными источниками ТМ в почвах рассматривают живое вещество, осадочные породы и воды океана. Почвообразующие горные породы разного гранулометрического состава по концентрации тяжелых металлов также могут сильно различаться. Наибольшее количество ТМ содержат суглинистые и глинистые, а наименьшее песчаные и супесчаные породы [Mitsios, Danalatos, 2006].

В настоящее время особую опасность представляет антропогенное поступление тяжелых металлов в окружающую среду. Из-за выраженной катионной поглотительной способности почв постоянное поступление металлов даже в малых количествах в течение продолжительного времени способно привести к их существенному загрязнению. Большая часть тяжелых металлов техногенной природы попадает в почвенный покров в виде пыли в относительно небольшом радиусе от источника выброса, доля сухих осадений оценивается в 75-95%; 15-20% выпадает с атмосферными осадками [Цемко, 1980].

В дополнение к антропогенным источникам тяжелых металлов, поступающих в почвы через атмосферное осаждение [Moaref et al., 2014], в урбанизированных территориях также высока степень поступления с осадками сточных вод [Shahid et al., 2020; Iqbal et al., 2021], отходами промышленности, бытовым мусором [Ouabo et al., 2019; Karimian et al., 2021]. Значительным источником загрязнения почвы вдоль дорог являются выбросы автотранспорта [Khalid et al., 2018]. Интенсивная сельскохозяйственная деятельность также способствует поступлению тяжелых металлов вместе с удобрениями и пестицидами [Srivastava et al., 2017].

Контроль за изменением содержания ТМ в почве, а также изучение закономерностей распределения их соединений невозможно без знаний факторов, определяющих подвижность этих элементов. Для оценки токсичности тяжелых металлов недостаточно определить только их валовое содержание.

Основными механизмами поступления металлов из атмосферы на поверхность почвы является осаждение с атмосферными осадками и сухие выпадения [Moaref et al., 2014]. В атмосферных осадках преобладают водорастворимые формы тяжелых металлов, что обусловлено наличием в атмосфере оксидов серы и азота, способствующих образованию растворимых солей токсичных элементов.

Передвижение соединений тяжелых металлов в почвах может происходить с жидкостью и суспензией, при помощи корневой системы растений и почвенных микроорганизмов. Перераспределению содержания токсичных элементов по профилю способствует адсорбция их корнями растений и активность почвенных микроорганизмов. Одной из наиболее важных форм является миграция в жидкой фазе, так как основное количество металлов попадает в почву в форме растворимых соединений и в виде суспензий [Коновалова и др., 2016].

Количественное содержание подвижных форм тяжелых металлов в почве зависит от гранулометрического состава, содержания гумуса, реакции почвенной среды, характера фитоценоза.

Увеличение валового содержания тяжелых металлов в техногенно загрязненных почвах сопровождается увеличением количества подвижных форм этих элементов, что повышает их опасность для растений [Обухов и др., 1990]. Уровень содержания тяжелых металлов и характер их распределения в почве определяется, в основном, процессами миграции и аккумуляции [Глазовская, 1992]. Для определения биодоступности, подвижности и токсичности ТМ для биообъектов необходимо знать формы их нахождения в почве [Adriano, 2001; Водяницкий, 2005; Минкина, 2008; Kabata-Pendias, 2011].

1.2. История изучения форм соединений тяжелых металлов в почве

Изучение вопроса накопления, распределения и миграции химических элементов и форм их соединений в почвах непосредственно связано с изучением форм их нахождения в земной коре. Изучением связи между геохимической средой и организмами занимался В. И Вернадский, основоположник биогеохимии еще в 1920-1930 гг. [Яншина, 2011]. В последующем одной из задач, поставленных в работе Виноградова [Виноградов, 1957], было формирование химической экологии, и как следствие формулировка

биогеохимических провинций - территорий, в пределах которых проявлялись характерные биологические реакции на определенные геохимические факторы окружающей среды. Данное направление нашло отражение в работе [Ковальский, 1974], основателя геохимической экологии, который подчеркивает важность рассмотрения в совокупности поведение элементов, живых организмов и окружающей среды.

Наиболее актуальны сейчас проблемы геохимической экологии в связи с техногенезом биосферы. В работах Ермакова [2016, 2021, 2023] подробно описано становление биогеохимии как науки, а также имена ученых, внесших огромный вклад в ее развитие, такие как В.И. Вернадский, В. В. Ковальский, А. П. Виноградов, А. Л. Ковалевский, Г. Н. Саенко, А. И. Перельман, В. Б. Ильин, М. С. Панин, В. В. Добровольский и др.

В 1960-1970-х годах в связи с бурным технологическим прогрессом обострилась проблема загрязнения окружающей природной среды различного рода химическими соединениями. Одновременно с этим исследователи пришли к выводу, что изучения одних валовых форм химических элементов недостаточно для изучения вопросов закрепления, подвижности и биодоступности ТМ для растений, более актуальным стало направление изучения подвижным форм хим. элементов в почве, это показано в ряде работ [Зырин, 1985; Пинский, 1997; Минкина, Мотузова, Назаренко, 2009; Ильин, 2012; Водяницкий, 2008, 2009, 2014].

Д. В. Ладонин в своей работе [Ладонин, 2019] называет три основных фактора, повлиявших на развитие изучения химии ТМ и форм их соединений в нашей стране:

- разработка в 1950-х гг. атомно-абсорбционной спектрометрии Аланом Уолшем [Walsh, 1980], позволившей более глубокое изучение ТМ в биообъектах.

- в 1970-х группа исследователей под руководством проф. МГУ Зырина Н. Г. начала изучение загрязнения ТМ на территории СССР. Как итог – создание в 1981 г. труда под названием «Методические рекомендации по проведению полевых и лабораторных исследований почв и растений при контроле загрязнения окружающей среды металлами», где впервые было предложено определять подвижные и кислоторастворимые формы ТМ, однако детального изучения взаимодействия ТМ с предложенными экстрагирующими растворами не проводилось, и количество ХЭ, формы которых определялись, было ограниченным [Бурачевская, 2014].

- разработка первой научно-обоснованной методики определения форм Cu с помощью последовательного химического экстрагирования, предложенная Р. Г. Маклареном и Д. В. Кроуфордом [McLaren, Crawford, 1973]. Несмотря на универсальность

применения данной методики, она не была опробована на большей части ТМ, и не обрела популярности, но определенное распространение в России все-таки получила.

До этого были предприняты попытки разработок методов постадийного экстрагирования хим. элементов в зарубежье [Baron, 1955; Le Rich, Weir, 1963; Grimme, 1967] и нашими соотечественниками [Тарновский, Сочилина, 1963; Зырин и др. 1974].

В 1979 г. появилась более известная и получившая широкое распространение, особенно в Европе методика [Tessier, Campbell, Bisson, 1979], используемая и в настоящее время. Позднее в 1994 г. была разработана новая трехступенчатая экстракция в Бюро при комиссии европейских сообществ [Whalley, Grant, 1994; Raksasataya, Langon, Kim, 1996]. Впоследствии предпочтение многих исследователей было отдано «формально химическим» методам фракционирования, в силу их лучшей воспроизводимости при меньших трудозатратах, но не обоснованных с точки зрения химии ТМ в почвах [Бурачевская, 2014].

В настоящее время до сих пор не существует единых формулировок для таких терминов, как подвижность, мобильность, биодоступность, так и нет единой общепринятой методики выделения форм нахождения ТМ в почве. В своей монографии Д. В. Ладонин [Ладонин, 2019] отмечает, что следует различать понятия:

- соединения ТМ с точки зрения классической химии, где известен индивидуальный состав определенного вещества

- формы соединений ТМ в почвах, определяемые разными химическими методами.

В данном случае методы постадийного фракционирования не позволяют четко разделить и идентифицировать определенные соединения, включающие в свой состав ионы ТМ. Выражение «форма соединений» предполагает не конкретное химическое соединение, а подразумевает некое их множество.

«Формой соединений, формой нахождения или фракцией ТМ следует называть совокупность атомов или ионов химических элементов, переведенных из твердой фазы в раствор при помощи того или иного экстрагирующего раствора» [Ладонин, 2019].

1.3. Методы постадийного фракционирования химических элементов в почвах

Методы постадийного (последовательного) фракционирования соединений ТМ в почве также называют методами последовательных селективных вытяжек. Данные методы помогают получить исследователям полные данные по распределению ТМ по формам соединений или фракциям.

Обычно ТМ фракционируют путем обработки одной навески разными экстрагентами, начиная от более слабого по возрастающей. Жидкую фазу отделяют от

почвенного осадка путем центрифугирования. Также существуют «параллельные экстракции», при которых отдельные навески обрабатываются разными экстрагирующими растворами. В настоящее время существует комбинированная методика фракционирования форм соединений ТМ в почве, объединившая в себе параллельные и постадийные экстракции [Минкина, 2008], активно применяемая нашими соотечественниками [Манджиева, 2009; Попова, 2015; Семенков, 2016].

Так как почва содержит большое количество разных соединений ТМ, сходных или отличающихся по своим свойствам, то при помощи последовательных вытяжек невозможно добиться 100% селективности фракционирования, так как в каждую из фракций неизбежно переходит часть соединений ТМ из других почвенных компонентов [Ладонин, 2019].

Первая из обоснованных методик, предложенная Маклареном и Кроуфордом [McLaren, Crawford, 1973], определения форм соединений меди в почвах создавалась с учетом взаимодействия ТМ с почвенными компонентами, благодаря этому данная методика использовалась российскими исследователями для изучения форм соединений и других ТМ в почвах [Ладонин, 2002; Ладонин, Пляскина, 2009, Ладонин, Карпухин 2011].

Методика Тессье и соавторов [Tessier, Campbell, Bisson, 1979] изначально предполагалась для изучения форм в карбонатных осадках сточных вод. Позже данная схема начала использоваться и для почв, что привело к неверным трактовкам данных по фракционированию. Названия фракций в данной методике с одной стороны не всегда соответствовало составу исследуемых почв (фракция, связанная с карбонатами), а также не отражали связь ТМ с реальными почвенными компонентами (окисляемая и восстанавливаемая фракции).

Обе рассмотренные методики, несмотря на существенные различия в экстрагентах, имеют оптимальный набор выделяемых фракций, что позволяет изучать формы нахождения ТМ в почвах. Позже появились другие методы последовательного экстрагирования ТМ из почв, которые представляют собой варианты различных комбинаций рассмотренных ранее двух методик Макларена и Тессье [Filgueiras et al., 2002; Gleyzes et al; 2002].

В настоящее время многие ученые отдают предпочтение методике BCR, разработанной в бюро эталонов Европейского союза [Ure et al., 1993], так как была доказана хорошая воспроизводимость результатов с ее помощью.

Все существующие методики фракционирования подразумевают, что в почве тяжелые металлы находятся в различных формах соединений [Мотузова, 2013]:

– водорастворимые соединения – свободные ионы и растворимые комплексы тяжелых металлов с неорганическими анионами и органическими лигандами различной прочности;

– обменные – тяжелые металлы удерживаются в основном электростатическими силами на глинистых и других минералах, органическом веществе и на аморфных соединениях с низким рН нулевого заряда;

– катионы ТМ, специфически сорбированные различными почвенными компонентами – тяжелые металлы удерживаются в основном ковалентными и координационными связями;

– ТМ, связанные с органическим веществом – тяжелые металлы удерживаются с помощью комплексообразования и хелатирования на собственно органическом веществе или органическом веществе, связанном с катионами железа, алюминия, кальция, с оксидами и гидроксидами железа и алюминия, с глинистыми минералами;

– на оксидах и гидроксидах железа, алюминия, марганца - оклюдированные катионы внутри аморфных соединений или адсорбированные на их поверхности;

– осадки (преципитаты) – соли тяжелых металлов (карбонаты, сульфиды, фосфаты, гидроксиды) представляют собой смешанные кристаллы и смеси кристаллов разных элементов.

Водорастворимая и обменная фракции представляют собой наиболее подвижные и биодоступные формы соединений ТМ в почве. Далее промежуточное значение занимает специфически сорбированная фракция. Органическая фракция и фракция, связанная с оксидами/гидроксидами Fe и Mn, представлены ТМ, которые прочно связаны с фазами-носителями и не участвуют в миграции и не доступны для поглощения растениями без сильного воздействия на них или их полного разрушения. Остаточная фракция представляет собой прочно соединенные металлы, не участвующие в почвенных процессах.

В зарубежном обзоре, посвященном различным методам постадийной экстракции [Filgueras, Lavilla, Bendicho, 2002], показаны методики, пользующиеся наибольшей популярностью среди прочих, при этом большинство авторских методик не находят дальнейших последователей.

В ряде работ российских исследователей [Понизовский, Мироненко, 2001; Ладонин, 2002; Минкина, Мотузова, Назаренко, 2009; Сиромля, 2009; Бурачевская, 2014] рассмотрены часто используемые фракции соединений ХЭ и их экстрагентов. Ниже представлена таблица 1.3-1. с основными схемами фракционирования.

Распространенные схемы фракционирования ТМ из почв

Фракции (формы соединений хим. элементов)	Автор, год		
	Метод [McLaren & Crawford, 1973] с изменениями [Ладонин, 2006]	Метод [Tessier et al., 1979]	Метод BCR [Ure et al., 1993]
1. Обменная (ионно-обменная)	0,05 М Ca(NO ₃) ₂	1 М MgCl ₂	0,11 М CH ₃ COOH, pH 3
2. Специфически сорбированная	2,5 % CH ₃ COOH	1 М CH ₃ COONa + CH ₃ COOH, pH 5	
3. Связанная с органическим веществом	K ₂ P ₂ O ₇ , pH 11	30 % H ₂ O ₂ + 0,02 М HNO ₃ , pH 2, далее 3,2 М CH ₃ COONH ₄	27 % H ₂ O ₂ + 1 М CH ₃ COONH ₄
4. Связанная с гидроксидами Fe и Mn	0,1 М H ₂ C ₂ O ₄ + 0,175 М (NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ (реактив Тамма) при облучении ультрафиолетом, pH 3,3	0,04 М NH ₂ OH- HCl в 25% CH ₃ COOH, pH 2	0,1 М NH ₂ OH-HCl в 25% CH ₃ COOH, pH 2
5. Силикатная (связанная с алюмосиликатами)	HF, HNO ₃	HF + HClO ₄	H ₂ O ₂ + HNO ₃

Порядок выделения фракций:

Метод McLaren & Crawford: 1→2→3→4→5

Метод Tessier et al.: 1→2→4→3→5

Метод BCR: (1+2) →4→3→5

1.4. Методы ремедиации почв

В последнее время были предприняты многочисленные усилия, чтобы найти способы по извлечению ТМ из загрязненных почв, которые нашли отражение в работах отечественных и зарубежных исследователей [Azimi et al., 2017; Peng et al., 2018; Saleem et al., 2021]. Например, такие как мембранные технологии, обратный осмос, электрохимические методы, восстановление почв при помощи бактерий, испарение, фиторемедиация [Dhaliwal et al., 2020].

Все методы очистки почв от ТМ можно разделить на 3 основные группы: ограничение, *ex-situ* и *in-situ*. Методы, которые способствуют удержанию загрязнителя в строго определенном месте и предотвращают внедрение высокотоксичных ионов ТМ в почву, относят к группе ограничивающих методов. В данную группу входят: герметизация, витрификация, использование геоконтейнеров и т.д.

Метод *ex situ* заключается в том, что с почвы снимается загрязнённый слой и очищается от поллютантов за пределами места загрязнения, именно поэтому данный подход более дорогостоящим, чем ремедиация *in situ*. Тем не менее, у технологий данного типа есть ряд преимуществ: они требуют меньше времени и обеспечивают полный контроль процесса очистки. К данному методу относятся такие способы как отмывание почвы, пирометаллургический метод и физическая сепарация.

Третья группа методов — *in situ* основана на очистке окружающей среды от ТМ без удаления загрязнённой почвы из района загрязнения. Сюда можно отнести следующие методы: биологическое выщелачивание, фиторемедиация, проникающие барьеры и другие. Так как технологии этого типа не требуют проведения земляных работ, они являются более дешёвыми, создают меньше запыления воздуха и высвобождают меньше летучих поллютантов, чем технологии *ex situ*. Правильно подобранное сочетание данных способов позволяет эффективно восстановить почву, загрязнённую ТМ.

Наиболее эффективными и доступными методами удаления ТМ из загрязнённой почвы считаются: иммобилизация, очистка почв и биоремедиация [Khalid et al., 2019; Liu et al., 2018]. В настоящее время наиболее перспективным и эффективным методом обработки почв считается биоремедиация [Koung et al., 2021]. Биоремедиация представляет собой процесс удаления загрязняющих веществ с определенных участков при помощи живых организмов, таких как бактерии, растения и грибы. Биоремедиация стала важнейшей стратегией борьбы с загрязнением окружающей природной среды в результате воздействия различных загрязняющих веществ, благодаря своей экологически устойчивой и экономически целесообразной природе. Использование биоремедиации дает ряд преимуществ по сравнению с традиционными методами восстановления. Эти традиционные методы часто связаны с высокими затратами, значительными сбоями в работе и образованием дополнительных загрязняющих веществ. Кроме того, биоремедиация подпадает под принципы устойчивости и бережного отношения к окружающей среде, поскольку она использует присущие природе возможности для восстановления территорий, пострадавших в результате загрязнения. Упомянутая выше методология вызвала значительный интерес, поскольку она может предложить долгосрочное и жизнеспособное решение проблемы загрязнения окружающей среды при одновременном смягчении неблагоприятных последствий для экосистем и благополучия человека.

Экологически устойчивый характер биоремедиации обусловлен ее зависимостью от естественных процессов и минимальным использованием химических веществ или дорогостоящих методов [Patel et al., 2022]. Микроорганизмы играют важную роль в

процессе биоремедиации, различные виды бактерий способны удалять ТМ из почвы путем биосорбции, биовыщелачивания, биоминерализации, внутриклеточному накоплению и трансформации ферментных катализаторов [Abioye et al., 2011; Monga et al., 2022; Qurbani et al., 2022]. Микроорганизмы обладают способностью разлагать сложные загрязняющие вещества до менее токсичных форм с помощью различных метаболических путей [Narayanan et al., 2023]. Использование микробных сообществ повышает устойчивость и адаптивность к системам биоремедиации, поскольку микроорганизмы могут претерпевать эволюционные изменения и приспосабливаться к изменяющимся условиям окружающей среды, гарантируя стойкое удаление загрязняющих веществ в течение длительного периода [Wani et al., 2022]. Биоремедиация представляет собой комплексную и экологичную стратегию восстановления окружающей среды за счет использования врожденных способностей микроорганизмов, тем самым уменьшая зависимость от физико-химических методов, которые менее эффективны и более дороги из-за высокой потребности в энергии [Jeyakumar et al., 2022].

Другим перспективным направлением в биоремедиации считается фиторемедиация. Данный вид ремедиации целесообразно применять при поверхностном загрязнении почвенного покрова, когда поллютанты находятся приблизительно в прикорневой зоне растений [Garbisu, Alkorta, 2003]. Фиторемедиация достаточно новая технология, которая использует растения и связанные с ними почвенные микроорганизмы для снижения концентрации или токсического воздействия загрязнителей окружающей среды и направлена на выращивание устойчивых к тяжелым металлам растений, которые поглощают ТМ тканями растений во время метаболических процессов [Ali et al., 2013]. Для решения проблем фиторемедиации почв, загрязненных ТМ, используют несколько стратегий: фитоэкстракция (фитоаккумуляция), фитостабилизация и фитоиспарение [Ashraf et al., 2019].

Фитоэкстракция, основанная на принципе гипераккумуляции, включает в себя поглощение и транспортировку металлических примесей в почву через корни растений на надземные компоненты растений [Jutsz, Gnida, 2015].

В отличие от некоторых других методов, фитоэкстракция обеспечивает окончательное удаление металлов с загрязненных территорий. Фитоэкстракция определяется как процесс, при котором ТМ, вызывающие загрязнение почвы, поступают от корней в надземную часть растения и накапливаются там. Существует понятие растений - «гипераккумуляторов», способных накапливать тяжелые металлы (металлоиды) в тканях стебля и не проявляющих никакой явных признаков интоксикации. Эти растения обычно произрастают в местах с длительным загрязнением почв ТМ и

производят обильную биомассу, которую легко собрать. Некоторые исследователи [Van der Ent et al., 2013] определяют растения-гипераккумуляторы по концентрации металлов в высушенных листьях (Cd 100, Co, Cu, Cr 300, Pb, Ni 1000; Zn 3000 и Mn (г/г)). Несмотря на преимущества фитоэкстракции, ее эффективность может быть снижена, если концентрация ТМ в почве очень высока, то растение производит мало биомассы и скорость роста растения замедляется, что препятствует поглощению металлов. В таких случаях процессу фитоэкстракции можно помочь с помощью хелаторов, таких как ЭДТА, которые увеличивают подвижность ТМ в почве [Freitas et al. 2013; Paz-Ferreiro et al. 2014].

Растения используются в фитостабилизации для иммобилизации металлов, снижения их биодоступности за счет эрозии и выщелачивания [Erakhrumen, 2015]. Обычно данный способ используют, когда фитоэкстракция нежелательна или невозможна [McGrath, Zhao, 2003]. Этот тип фиторемедиации лучше всего использовать, когда почва настолько сильно загрязнена, что использование растений для извлечения металлов займет слишком много времени и, следовательно, будет недостаточным [Marques et al., 2009]. С другой стороны, высокая концентрация тяжелых металлов в почве отрицательно влияет на рост растений, используемых для фитостабилизации [Jadia, Fulekar, 2008].

ГЛАВА 2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ

2.1. Объект исследования

Объектом исследования являлась территория бывшего Ангарского металлургического завода (АМЗ) по производству мышьяка в городе Свирске, расположенного вблизи реки Ангары в пределах Иркутско-Черемховской равнины (Южное Прибайкалье), рисунок 2.1.1. Район приурочен к южной части Сибирской платформы, где преимущественно развиты карбонатные породы нижнекембрийского возраста, на которых залегают аллювиальные отложения. Территория бывшего АМЗ располагалась на аллювиальных отложениях, перекрытых слоем суглинков и глин с включениями карбонатов. Мощность суглинистого слоя почв на глубине колеблется от 2 до 7,5 м. Глины имели слабую водопроницаемость и могли являться барьером для миграции мышьяка на глубину [Шенькман, 2016]. В районе исследований преимущественно распространены дерново – карбонатные почвы с локальными участками чернозема [Атлас..., 2004].

Завод функционировал с 1934 по 1949 год и занимался выпуском веществ, созданных на основе белого и серого мышьяка для оборонной промышленности. Для производства мышьяка использовали сульфидные руды, привезенные из Запокровского и Дарасунского золоторудных месторождений Забайкалья. После закрытия АМЗ в 1949 году здание завода, оборудование, а также отходы производства были оставлены без дальнейшей их ликвидации. Около 140 тыс. т. арсенопиритовых огарков в отвалах находились на территории бывшего АМЗ, в опасной близости от р. Ангара и городской территории более 60 лет, что представляло большую угрозу здоровью для местного населения [Шенькман, 2016]. Такая ситуация значительно обострила экологическую обстановку в этом районе. В результате ранее проведенных исследований было установлено загрязнение почв мышьяком выше предельно допустимой концентрации ПДК – 10 мг/кг [СанПиН, 2022] до 100 мг/кг в черте г. Свирска, а вблизи отвалов содержания мышьяка превышало ПДК в 400 раз [Гордеева и др., 2010]. Соответственно, высокие содержания мышьяка и некоторых тяжелых металлов прослеживались в пищевой цепи и биосубстратах человека. Содержание мышьяка в волосах детей превышало в 4,5 раз, в ногтях в 11,5 раз выше референтных значений [Качор, 2019]. В разные годы было проведено достаточно много исследований, посвященных проблеме загрязнения и экологическому состоянию территории г. Свирска [Белоголова и др. 2009; Гордеева, Белоголова, Гребенщикова, 2010; Гордеева, Белоголова, 2011; Гордеева, 2013; Богданов и

др., 2006, 2013, 2014; Сосницкая, 2014; Бутырин, 2016; Шенькман, 2017; Качор, 2011, 2019; Хуснидинов и др., 2014; Khusnidinov et al., 2020].

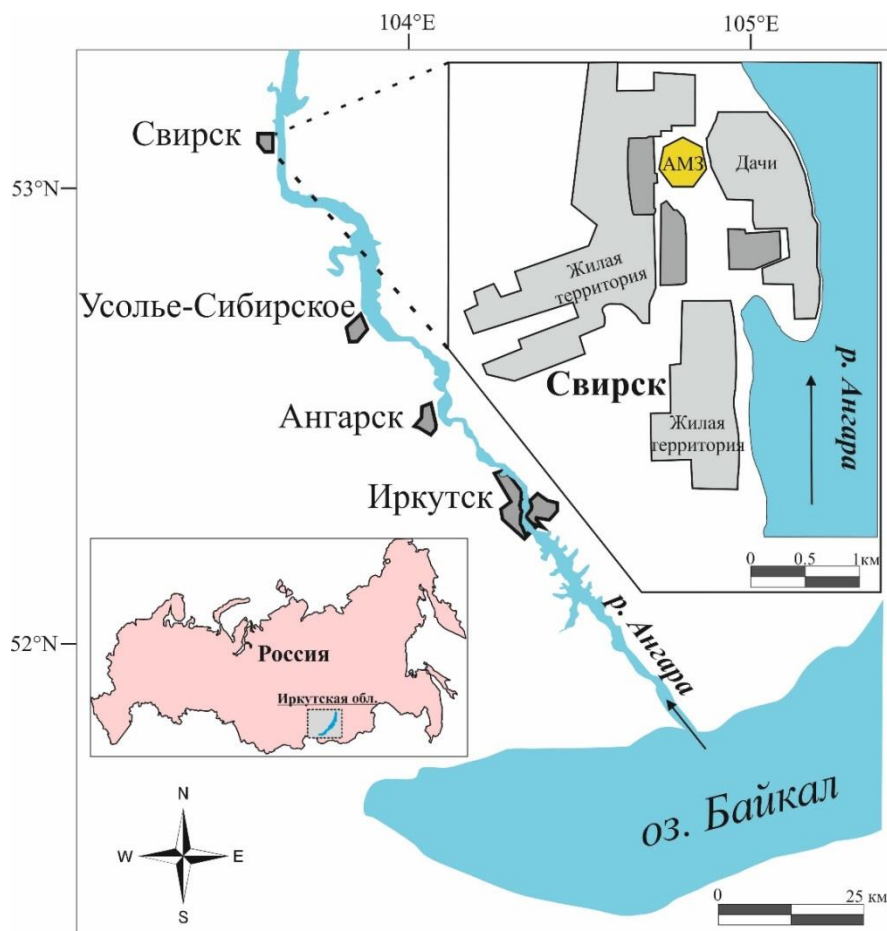


Рис. 2.1-1. Район исследования

В 2013 г. завершилась ликвидация этого объекта и проведена рекультивация «зараженного» техногенного грунта с внесением плодородной чистой почвы на территории бывших строений завода. Позже, по данным авторов [Богданов и др., 2014; Качор, 2019], сделан вывод о безопасном землепользовании этой территории, которая представляет собой выровненную площадку, покрытую травянистым растительным покровом, за исключением отдельных фрагментов зоны бывших отвалов, и используемую для выпаса скота, рисунок 2.1-2.

Спустя 5 лет после ликвидации бывшего АМЗ и рекультивации почв в 2019 - 2020 годах нами были проведены детальные эколого-геохимические исследования на этой территории. Объектом данного исследования являлись техногенные почвы и грунты бывшей промышленной площадки АМЗ (14,5 га). Для оценки пространственного распределения мышьяка в поверхностном слое почвы и в нижележащих горизонтах на этой территории были опробованы 70 образцов почв. Для изучения миграции As на глубину опробованы два почвенных разреза до 70 см. Первый разрез (N 53°05'44,2" E 103°20'18,8") находился на территории бывших отвалов, второй (N 53°05'49,3" E

103°20'27,2") – на территории бывшего здания завода. Точки отбора проб фиксировались при помощи приемников системы навигации (GPS) для дальнейшего построения карт загрязнения. Также были отобраны сопряженные с почвами растения в количестве 30 проб надземной части одного вида – пырей ползучий (*Elytrigia repens*) и для сравнения 15 проб корней того же вида растений. Почвы отбирали из верхнего гумусового горизонта «А» 10–15 см и с такой же глубины – в техногенном грунте. Образцы почв и растений (вегетативные органы и корни) высушивались до воздушно-сухого состояния, корни растений предварительно промывали в проточной воде.



Рис. 2.1-2. Территория бывшего АМЗ г. Свирска в настоящее время

На исследуемой территории выделили 3 участка, отличающиеся по техногенной нагрузке. Участок 1 – зона, бывших мышьяковых отвалов; участок 2 – территория, где непосредственно располагались строения промышленных объектов АМЗ; участок 3 – окрестности основной зоны загрязнения, расположенной за пределами участков 1, 2.

На участке 1 после ликвидации отвалов распространены остатки от производства мышьякового концентрата с высоким количеством органики в виде угольных огарков и с примесью суглинков, продуктов обжига сульфидных руд, в состав которых входили, в основном, арсенопирит, пирит, халькопирит, галенит и алюмосиликаты. На поверхности бывших отвалов и вблизи них образовалась зона окисления с сульфатами и гидроксидами железа.

Участок 2 являлся наиболее опасным источником As, так как здесь находились разрушенные остатки цеха и оборудование, где проводили обжиг арсенопиритового концентрата с возгонкой летучих форм As, что инициировало накопление здесь подвижных ионных соединений мышьяка и других потенциально токсичных микроэлементов [Kachor et al., 2019]. Переработанные огарки складировали в отвалах. После ликвидации строений завода на участке 2 и вблизи него была проведена промывка почв известковым раствором и внесена на поверхности чистая черноземная почва.

На участке 3 распространены дерново-карбонатные почвы с гумусовым горизонтом 10-15 см, легким суглинком и примесью тонкодисперсных огарков, привнесенных за счет атмосферного переноса из отвалов. Рекультивация почв в южной части изученной площади не проводилась.

2.2. Химико-аналитические методы исследования

Химические анализы почв и растений проводили на научном оборудовании сертифицированного аналитического центра коллективного пользования «Изотопно-геохимические исследования» Института геохимии СО РАН. Наименования методов и методик, применяемое оборудование, стандартные образцы, диапазон измерений и границы относительной погрешности показаны в Приложении 1. Содержание мышьяка в почве и растениях определяли методом рентгенофлуоресцентного анализа [Chuparina et al., 2024]. Измерения проводили на рентгеновских спектрометрах S4 Pioneer и S8 Tiger, Bruker, Германия. Ошибка анализа составляла 10 - 20% (20% при концентрации меньше 50 мг/кг, для более высоких концентраций -10%). Для определения валовых содержаний ТМ, форм соединений As и ТМ в пробах почв использовали атомно - абсорбционный метод, измеряли на спектрометрах моделей 403 и 503 производства Perkin Elmer (США). Погрешность определения не превышала 10 %. Для контроля правильности результатов анализа почв и растений использовали стандартные образцы: карбонатная серая почва ССК-1 и техногенная почва СДПС-2 для почв, а также березовый лист БЛ-1, ГСО 8923–2007, элодея канадская ЭК-1, ГСО 8921–2007, травосмесь Тр-1, ГСО 8922–2007 для растений.

Органический углерод (C_{org}) почвы анализировали по методике Тюрина (ГОСТ 23740-79). Величину рН водное определяли из почвенной суспензии.

Правильность результатов РФА контролировали сравнением с данными атомно-абсорбционного и масс-спектрометрического с индуктивно связанной плазмой методов анализа, таблица 2.2-1. Получили удовлетворительную сопоставимость для разных аналитических методов.

Таблица 2.2-1.

Сопоставление содержаний ХЭ в почве (мг/кг) разными методами анализа

№	As		Pb			Zn			Cu		
	ИСП-МС	РФА	ИСП-МС	ААС	РФА	ИСП-МС	ААС	РФА	ИСП-МС	ААС	РФА
S-4	500	773	212	237	274	183	195	237	91	139	175
S-13	2115	1812	1095	890	970	15029	10250	13450	400	400	547
S-14	10474	8394	2411	2175	1849	351	310	384	1000	1000	1080
S-15	2627	2186	185	160	163	273	227	239	980	880	989
S-22	4421	4164	1368	1290	1400	512	445	510	529	550	700
S-31	29	18	50	49	46	122	77	90	35	27	34
S-32	19	13	24	35	21	112	110	86	28	33	36
S-34	7,3	11	27	42	21	113	116	92	28	33	34
S-47	61	58	63	63	54	106	81	96	27	26	38
S-49	126	122	65	78	63	124	95	103	27	29	34
S ₁ -1/7	8590	4650	4733	4510	2400	414	365	409	1051	1020	880
S ₁ -2/7	9913	8250	329	295	264	124	113	120	846	830	794
S ₁ -3/7	6592	5150	239	220	188	180	155	190	1040	980	911
S ₁ -4/7	164	146	25	40	26	3172	3050	2933	5931	6650	6242
S ₁ -5/7	22	12	32	38	20	1499	1200	1235	598	600	550
S ₁ -6/7	20	11	19	44	20	88	80	68	48	29	20
S ₁ -7/7	276	259	43	60	28	170	153	158	175	183	179
S ₂ -1/7	157	120	51	37	20	245	230	260	1173	1300	1500
S ₂ -2/7	71	67	30	33	22	395	315	338	1075	900	1150
S ₂ -3/7	64	37	40	37	19	697	600	630	85	93	100
S ₂ -4/7	28	25	20	39	15	1794	1360	1368	45	41	40
S ₂ -5/7	44	34	21	42	13	87	73	69	19	24	26
S ₂ -6/7	88	65	31	51	18	77	65	58	21	22	24
S ₂ -7/7	394	185	201	113	75	106	87	82	52	38	35

2.3. Методы изучения форм соединений As и ТМ

Миграционная подвижность ХЭ изучена с помощью последовательной постадийной экстракции почвы из одной навески. Выделенные фракции ХЭ включали легко подвижные (ионно-обменные соединения), сорбированные формы, соединения с органическим веществом, фракции связанные с гидроксидами железа, соединения с легко разрушаемыми минералами и закрепленные соединения остаточной твердой фракции. Метод постадийных вытяжек помогает понять степень устойчивости, растворимости химических соединений потенциально токсичных элементов в загрязненных почвах и оценить процессы их миграционной подвижности в системе почва – растение. Эти процессы рассмотрены на примере изучения техногенных грунтов отвалов на участке 1, в техногенных почвах участка 2, зоны бывших строений Ангарского металлургического завода (АМЗ) по производству мышьяка и на участке 3, в южной части изученной территории.

За основу изучения форм соединений As использовали метод последовательной экстракции по [Tessier et al., 1979; Шимко, Кузнецов, 1990] с модификацией, таблица 2.3-1. Для анализа выделенных фракций в почве и донных отложениях использовали атомно-абсорбционный анализ, для которого разработана оптимизированная схема определения элементов в широком диапазоне концентраций [Пройдакова О. А., 2009; Васильева И. Е., Пройдакова О. А., 2009]. Этот метод фракционирования ранее применялся до ликвидации АМЗ [Belogolova et al., 2015] для изучения влияния ризосферных бактерий на формы соединений мышьяка в почве. Данные исследования подтвердили возможность его использования для оценки подвижности и биодоступности As и некоторых тяжелых металлов. Данный метод представляет собой применение экстрагирующих растворов, которые разрушают в почве определенный тип связей ХЭ с твердофазными соединениями. В результате чего он переходит в раствор, представляющий одну фракцию.

Почвы сушились до воздушно-сухого состояния, просеивали через сито 2 мм и без истирания подвергались разложению методом постадийных вытяжек. Были выделены последовательно 6 фракций. Экстрагирующие растворы для выделения постадийных вытяжек из почв, характеризующие формы соединений ХЭ и их потенциальную подвижность, приведены в таблице 2.3-1.

Краткая схема методики постадийных вытяжек

Фракции	Используемые реактивы	
	По методике	Реально использованные
1. Легкообменная (ионно-обменная)	1н CH ₃ COONa, pH 7,0	1н CH ₃ COONH ₄ (уксуснокислый аммоний) + 25% NH ₄ OH, pH 4,8
2. Специфически сорбированная	1н CH ₃ COONa + 1н CH ₃ COOH pH 3,5	1н CH ₃ COONH ₄ + 1н CH ₃ COOH, pH 3,5
3. Органическая	30% H ₂ O ₂ , 1н CH ₃ COONa	0,02М HNO ₃ + 30 % H ₂ O ₂ + 10 М 1н CH ₃ COONH ₄ + 20 % HNO ₃ , pH 4.8
4. Гидроксидов Fe	0,5М C ₅ H ₈ O ₅ COONa + 1н NaHCO ₃	0,04 М NH ₂ OH•HCl гидроксиламина солянокислого в 25 % CH ₃ COOH уксусной кислоте, pH 1.8
5. Силикатная и легко разрушаемых минералов	10 % HCl	10 % HCl с кипячением
6. Остаточная	HCl, катионированная вода	HNO ₃ + HClO ₄ + HF

Фракцию 1 – легкообменных ионов ХЭ выделяли 1М раствором уксуснокислого аммония CH₃COONH₄. Раствор нейтрализовали раствором аммиака NH₄OH до pH 4,8. Эта фракция наиболее подвижна в почве, выделяется она главным образом в результате разрушения слабых электростатических взаимодействий, на которых удерживаются связи между химическими элементами [Ладонин, 2019].

Фракцию 2 – Специфически сорбированную – выделяли уксуснокислым аммонием 1н CH₃COONH₄, добавляли уксусную кислоту 1н CH₃COOH до pH 3,5. Специфически сорбированная фракция ионов ХЭ закрепляется на поверхности различных почвенных компонентов, включая карбонаты, и на дефектах кристаллических решеток минералов. Она представляет резерв соединений, способных высвободиться и переходить в ионно-обменные формы при изменении физико-химических параметров почв.

Фракцию 3 – органического вещества – экстрагировали 0,02М раствором HNO₃ + 30% раствором H₂O₂ и 10 М раствором CH₃COONH₄ в 20% HNO₃. Эта фракция более крепко связана с органическим веществом, чем предыдущие формы соединений ХЭ. Химические элементы здесь могут находиться в составе относительно слабо связанных органических соединений и создавать нерастворимые комплексы ионов химических элементов с гуминовыми кислотами.

Фракцию 4 - гидроксидов железа экстрагировали, используя 0,04 М раствор гидроксиламина солянокислого в уксусной кислоте NH₂OH•HCl в 25% CH₃COOH, доводили до pH 1,8. Эта фракция является менее растворимой, чем предыдущая.

Фракция 5 – силикатная и легко разрушаемых минералов. Выделенный из фракции 4 осадок заливали 10% соляной кислотой, кипятили 10 минут, промывали дистиллированной водой, фильтрат отдавали на анализ. Данная фракция может характеризовать закрепленные соединения ХЭ в глинистых минералах, карбонатах и частично разрушенных вторичных минералах.

Фракцию 6 – трудно растворимый остаток. Полученный осадок на фильтре фракции 5 разрушали смесью минеральных кислот $\text{HNO}_3 + \text{HClO}_4 + \text{HF}$. По данным [Плехановой, Кутуковой, 2004] было также установлено, что эти реактивы наиболее полно разлагают остаточную фракцию. Эта фракция может содержать ХЭ в прочно закрепленном соединении в кристаллической решетке устойчивых сульфидов [Ладонин, 2019].

При выделении каждой фракции раствор наливали в пробирки, которые встряхивали и проводили центрифугирование. После экстракции каждой фракции, полученный раствор выпаривали до состояния влажных солей, растворяли в 5 мл HCl (1:1) и доводился дистиллированной водой до объема 50 мл. Затем раствор поступал на химический анализ. Осадок почвы после предыдущей обработки заливали следующим раствором. Обоснованные рекомендации по способу применения метода последовательного фракционирования для изучения техногенных почв приведены в работе [Ладонин, 2019].

Формы нахождения ртути в почвах АМЗ определены по методике [Bloom et al., 2003], согласно которой выделены водо- и кислоторастворимая фракции, фракция органических комплексов ртути, прочносвязанные соединения ртути и твердый остаток. Краткая схема экстрагирования форм ртути приведена в таблице 2.3-2. Анализ Hg в вытяжках осуществляли методом атомной абсорбции на спектрометре «РА-915+».

Таблица 2.3.-2.

Краткая методика постадийных вытяжек [Bloom et al., 2003]

Фракции	Используемые реактивы
1. Водорастворимая	H_2O
2. Кислоторастворимая	0,1М CH_3COOH + 0,1 М HCl
3. Органическая	1М NaOH (1М KOH)
4. Прочносвязанные соединения	12 М HNO_3
5. Твердый остаток	HCl , HNO_3

2.4. Методика эксперимента с ризосферными бактериями

Проведен эксперимент по выращиванию растений при инокуляции почв комплексным биопрепаратом, в состав которого входили ризобактерии: *Azotobacter chroococcum* (штамм Azd 10, ВКМ В-2272 Д), поставляющий аммонийную форму азота в растения, *Bacillus megaterium var. phospaticum* (штаммР1-04, ВКМ В-2357 Д) – препарат на основе живых почвенных кислотообразующих бактерий, способных переводить фосфор из нерастворимых фракций в подвижные формы и *Bacillus mucilaginosus*, штамм ВКМ В-1574 – препарат на основе силикатных бактерий. Бактерии, содержащиеся в этом препарате, выделяют фермент силиказу и поставляют кремний и другие макро- и микроэлементы из природных силикатов в ризосферу растений. Биопрепараты разработаны в Томском государственном университете [Вайшля и др., 2007]. Растения овес (*Avenasativa* L.), горох (*Pisum sativum* L.), салат (*Lactuca sativa*) и редис (*Raphanus sativus* L.) выращивали в центре коллективного пользования «Фитотрон» СИФИБР СО РАН на почвах, отобранных из техногенной зоны территории АМЗ. Почва была взята из поверхностного горизонта на глубину до 15 см на удалении приблизительно 10 м от основного источника загрязнения производственного отвала (участок 1) бывшего АМЗ. Каждая проба была разделена на исходную без бактерий (контроль) и обработанную биопрепаратами (опыт). На этих почвах проведено выращивание растений. Комплексный раствор, с тремя бактериальными препаратами по 5 мл концентрата на 10 л (0,5 мл/л) воды вносился в почву поливом во время посадки и далее через 5 дней в количестве 1 л/м². Титр бактерий в рабочем растворе 10⁶кл/мл. Растения не достигли зрелого состояния, они были собраны после 37 дней роста. Для анализа использовали растения, высушенные до воздушно сухого состояния. Определение химического состава проб растений в этом эксперименте выполняли методом масс-спектрометрии с индуктивно-связанной плазмой ИСП-МС. Использован чувствительный прибор с магнитным сектором ЕЛЕМЕНТ 2. Ошибка определения не превышала 5–10%. Хелатные формы соединений с ионами металлов и мышьяка выделяли этилендиаминтетрауксусной кислотой (ЭДТА).

За основу изучения подвижности и биодоступности химических элементов в почве взята методика последовательной экстракции [Кузнецов, Шимко, 1990], которая приведена в разделе 2.3.

2.5. Статистический анализ

Статистическая обработка данных выполнена с помощью программного обеспечения PASW Statistics 10.0 software. Алгоритмы описательной статистики использовались для расчета среднего содержания ХЭ, медианного значения и других

статистических параметров. Регрессионный анализ применяли для изучения влияния рН и $C_{орг}$ на накопление ХЭ в почвах и между содержанием ХЭ в почве и растениях с использованием программы Microsoft Excel 10. Кластерный анализ для почв и растений и множественная корреляция между ХЭ в растениях выполнены в программе Microsoft Excel 10. Построения картосхем по распределению концентраций мышьяка и ТМ в почве проведено на основе программы QGIS.

Для оценки интенсивности и способности растениями накапливать ХЭ в различных условиях рассчитывали коэффициенты биологического накопления (Кб), как отношение концентрации ХЭ в надземной (C_n) или корневой частях (C_k) растений (на сухое вещество) относительно его общего содержания в сопряженной почве (C_p) [Zhuang et al., 2007]:

$$Кб_n = \frac{C_n}{C_p},$$

где $Кб_n$ – коэффициент биологического накопления в надземной части растения;

C_n – содержание ХЭ в надземной части растения (сухой вес);

C_p – содержание ХЭ в почве.

$$Кб_k = \frac{C_k}{C_p},$$

где $Кб_k$ – коэффициент биологического накопления в корневой части растения;

C_k – содержание ХЭ в корневой части растения (сухой вес);

C_p – содержание ХЭ в почве;

Также был рассчитан транслокационный индекс (ТИ) для оценки способности транслокации ХЭ из корней в побеги растений [Shi et al., 2011, Zhang et al., 2010]:

$$ТИ = \frac{C_n}{C_k},$$

где ТИ – транслокационный индекс;

C_n – содержание ХЭ в надземной части растения (сухой вес);

C_k – содержание ХЭ в корневой части растения (сухой вес) [Adesodun et al., 2010].

Для количественной оценки воздействия ассоциации элементов на окружающую природную среду используется суммарный показатель геохимического загрязнения (СПЗ), который рассчитывается по следующей формуле:

$$Z_c = \sum K_c - (n-1),$$

где n – число учитываемых ХЭ с $K_c > 1$;

K_c – коэффициент концентрации, рассчитанный по следующей формуле:

$$K_c = \frac{C}{C_{\text{ПДК}}},$$

где C – содержание ХЭ в пробе почвы;

$C_{\text{ПДК}}$ – значение ПДК почвы для ХЭ.

ГЛАВА 3. ЗАКОНОМЕРНОСТИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В ПОЧВАХ И ФОРМЫ ИХ НАХОЖДЕНИЯ

3.1. Халькофильные элементы

Группа халькофильных элементов имеет сродство с серой по В. М. Гольдшмидту, по Дж. Р. Гиллебранду – ХЭ сульфидных руд [Гольдшмидт, 1938; Галюк, 2019]. В данную группу входят основные элементы-загрязнители исследуемой территории: As, Cu, Pb, Cd, Zn, Hg и др.

Мышьяк

Среди элементов-токсикантов мышьяк известен как сильный экотоксикант, способный вызывать многочисленные физиологические и биохимические нарушения почти у всех форм живых организмов. Его нейротоксические свойства были известны давно [Abdul et al., 2015; Lee et al., 2016; Dong et al., 2022; Mawia et al., 2020; Rahman et al., 2014]. Токсичность некоторых неорганических соединений мышьяка создала ему известность мощного яда. Наиболее токсичными видами As в окружающей природной среде являются неорганические формы: арсенит (As III) и арсенат (As V), которые распространены в почвах, отложениях и водах различной природы [Bhat et al., 2020]. Воздействие высоких концентраций As может привести к раку печени, почек и легких, а также к некоторым другим заболеваниям [Abdul et al., 2015; Rahman et al., 2014]. Поиски мышьякорганических лекарственных препаратов в начале прошлого века привели к синтезу высокотоксичных боевых отравляющих веществ в виде соединений мышьяка – «люизит», «адамсит» и др., которые применялись во времена Первой мировой войны. После Второй мировой войны произведено массовое захоронение сотни тонн этих веществ [Иванов, 1996]. Антропогенными источниками мышьяка могут являться используемые в сельском хозяйстве мышьяковистые пестициды, отходы кожевенного производства, продукты от сжигания ископаемого топлива и утилизации боевых отравляющих веществ [Paktung et al., 2003; Cances et al., 2005; Dittmar et al., 2007; Roberts et al., 2007; Escarre et al., 2011]. Наибольшую опасность для окружающей среды представляют отходы предприятий металлургии и горно-перерабатывающей промышленности, содержащие токсичные соединения мышьяка [Hammond et al., 2020; da Silva et al., 2021; Bari et al., 2022]

Мышьяк и его соединения обладают высокой подвижностью и способны образовывать многочисленные формы соединений в почвах [Kabata-Pendias, 2011]. Это приводит к нарушению динамического равновесия круговорота мышьяка, что инициирует значительное загрязнение окружающей среды особенно в зоне влияния отвалов,

содержащих мышьяк. Такое загрязнение может включать и другие токсичные элементы, источником которых являются сульфидные минералы. Изучению поведению металлов и мышьяка в отвалах хвостохранилищ и закономерностей их миграции в окружающей среде посвящено значительное количество работ, в то же время особенности миграции мышьяка в системе «почва-растение» и закономерности его накопления в растениях менее изучены, что объясняется разнообразными фазовыми переходами его в почве, которые зависят от физико-химических процессов и буферного состава почв [Khan et al., 2021].

Среднее содержание мышьяка в незагрязненных почвах разных стран составляет 3,6-8,7 мг/кг. Незагрязненные почвы мира редко содержат мышьяк более 10 мг/кг. [Kabata-Pendias, 2011]. Мышьяк в почвах исследованной территории характеризуется очень высокими концентрациями, превышающими допустимую концентрацию ПДК 10 мг/кг [СанПиН, 2022] в сотни раз, таблица 3.1-1., рисунок 3.1-1, приложение 2.

По данным ранее проведенных исследований, до ликвидации завода, концентрации мышьяка в почвах на территории мышьяковистых отвалов достигали 21400 мг/кг, а на территории бывших строений АМЗ до 36700 мг/кг, концентрации свинца достигали 270000 мг/кг в пределах бывшей промплощадки АМЗ [Гордеева и др., 2010]. В настоящее время максимальные концентрации As в грунте отвала (участок 1) составляют 8394 мг/кг (Таблица 3.1-1, Приложение 2.).

Таблица 3.1-1.

Характеристика концентраций As и ТМ в почве, мг/кг

№ участка	Кол-во проб	As	Pb	Cd	Cu	Zn	Hg
1	18	43–8394	53–4910	1,2–3,4	33–1170	98–10250	0,04–15,7
		2424	1020	1,95	469	933	2,61
2	15	11–1400	35–467	1–1,8	26–340	77–900	0,04–2,96
		178	117	1,33	67	195	0,31
3	37	19–4550	43–1610	0,97–2,6	22–440	78–1000	0,04–0,66
		586	263	1,55	135	182	0,20
ПДК		10	32	0,5	33	55	2,1
Незагрязненные территории [Kabata-Pendias, 2011]		<1–93,2	10–67	0,07–1,1	6–60	17–125	0,01–1,5

Примечание: В числителе – пределы вариаций; в знаменателе – среднее содержание, мг/кг. Участок 1 – зона, бывших мышьяковых отвалов; участок 2, где непосредственно располагались строения промышленных объектов АМЗ; участок 3 - окрестности основной зоны загрязнения, расположенной за пределами участков 1, 2.

На участке 2, где непосредственно находились строения завода и вблизи него, после удаления остатков завода и проведения рекультивации почв содержание As значительно снизилось. На участке 3, расположенном на окраине изученной территории, за пределами бывшей промышленной зоны, выделяются единичные аномалии мышьяка (образцы почв 9, 29, 59) с содержаниями выше 1000 мг/кг на фоне содержаний 100-500 мг/кг, рис. 3.1-1.

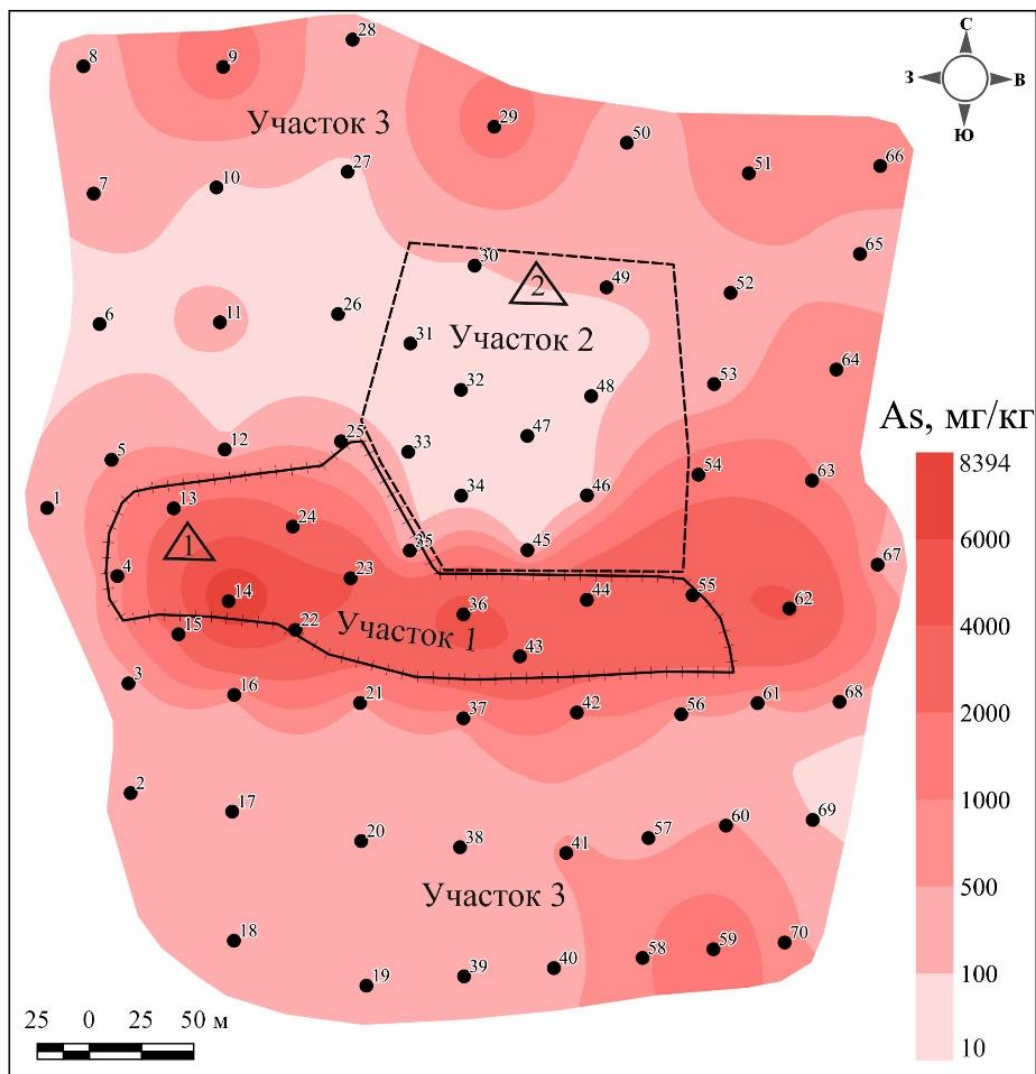


Рис. 3.1-1. Схема распределения концентраций мышьяка в почве, мг/кг. Участок 1 – зона бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2. Треугольниками на рисунке обозначены почвенные разрезы 1, 2.

Статистическое распределение концентраций мышьяка в исследуемых почвах по трем участкам показано на рисунке 3.1-2. Видно, что максимальные концентрации мышьяка отмечаются в зоне бывших отвалов, которые уменьшаются на 2 и 3 участках. Наименее загрязненная мышьяком территория исходя из полученных данных по медиане – участок 2.

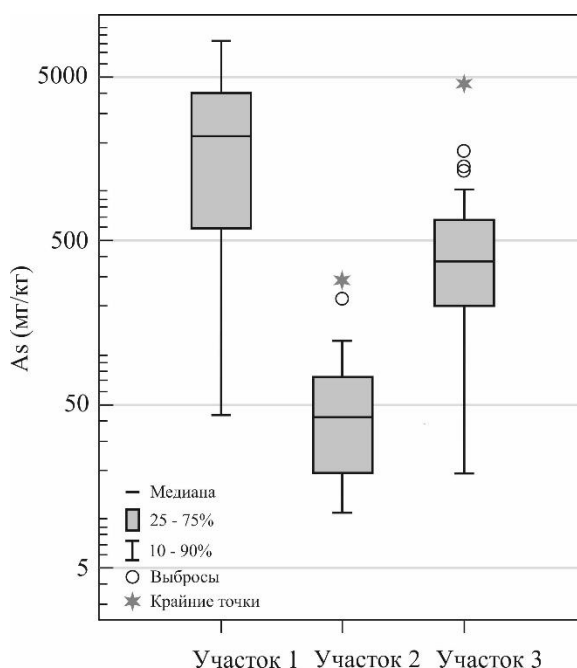


Рис. 3.1-2. Распределение концентрации As (мг/кг) в техногенных почвах. Минимальные, максимальные значения и медиана

Примечание: Участок 1 – территория бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2.

Среднее распределение концентраций мышьяка в техногенных почвах на трех участках показано в табл. 3.1-1. Большую роль для аккумуляции As и ТМ в грунтах и почвах имели их буферные свойства, обусловленные величинами рН и наличием органического вещества $C_{орг}$. Закономерности влияния этих параметров на особенности накопления мышьяка в техногенной почве рассмотрены на основе построения графиков регрессионного анализа, показанных на рисунке 3.1-3.

На участке 1 установлен большой диапазон значения рН от 5,0 до 8,0 и высокие концентрации $C_{орг}$ до 13,5%, связанного с угольными огарками. Низкие значения рН, с повышением кислотности почв, инициируют увеличение концентрации мышьяка в почвенном грунте участка 1 (рис. 3.1-3 А). Значимая корреляция между концентрациями As и $C_{орг}$ на этом участке отсутствует, так как As здесь находился в слабо подвижных формах, а органическое вещество представлено угольными огарками. По данным [Carbonell-Barrachina et al., 2000, Signes-Pastor et al., 2007] подвижность и биодоступность As может увеличиваться в почве по мере того, как почвы становятся более кислыми, особенно при значениях рН ниже 5.

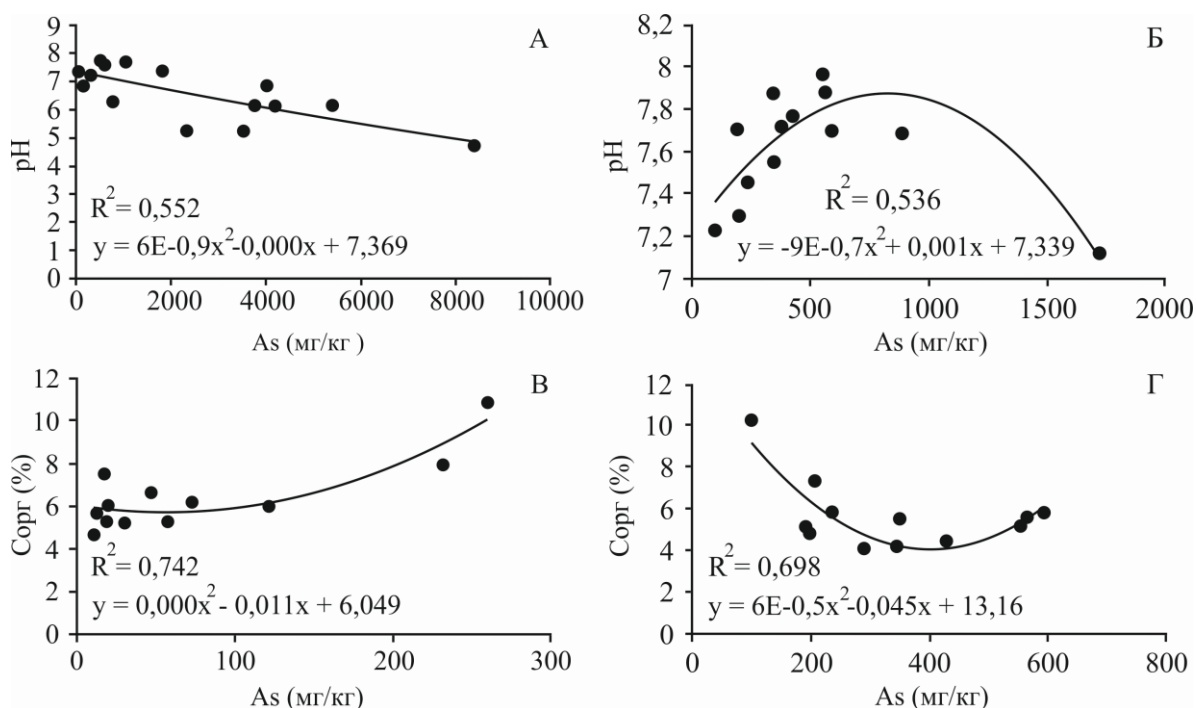


Рис. 3.1-3. Регрессионная зависимость концентрации мышьяка от рН в техногенных почвах с вероятностью $P < 0,01$ на участке 1 (А) и на участке 3 (Б) при $P < 0,02$. Зависимость концентрации As от Сорп при $P < 0,001$ в почвах участка 2 (В) и участка 3 (Г) при $P < 0,01$

На участке 2 была проведена рекультивация с внесением известкового раствора и чистых черноземных почв, поэтому значимой зависимости между значениями рН и содержанием As на этом участке не наблюдалась. Повышенная щелочность почв (рН 7.0-8.0) могла усиливать иммобилизацию As органическим веществом за счет внесения черноземной почвы на этом участке, рис. 3.1-3 В. В тоже время, по данным [Qian et al., 2022; Belogolova et al., 2015] в органических формах As может связываться с подвижными комплексами фульвокислот и накапливаться в хелатных низкомолекулярных соединениях, которые способны увеличивать подвижность мышьяка.

На участке 3 воздействие рН и Сорп на аккумуляцию мышьяка показано на примере 12 образцов дерново-карбонатных почв, распространенных в южной части изученной территории, незатронутой детоксикацией, рисунок 3.1-3 Б, Г. На этом участке повышенная щелочность почв обусловлена включениями карбонатов. С увеличением рН наблюдается тенденция к увеличению концентраций As в почве при значимой корреляции, но максимальное накопление мышьяка установлено в почве и с минимальным значением рН (рис. 3.1-3 Б). Значимая вероятность связи была установлена между рН, Сорп и концентрациями As на участке 3 (рис. 3.1-3 Б, Г). С уменьшением органического вещества наблюдается увеличение концентрации As в почве, что может

быть обусловлено его повышенной подвижностью. Это может приводить к процессам десорбции мышьяка из органического вещества и его адсорбции в виде других соединений.

Распределение концентраций As и ТМ на глубину по двум почвенным разрезам показаны в таблице 3.1-2, где также приведены содержания Ca, Mg, которые могут указывать на наличие в разрезе карбонатов CaCO_3 , MgCO_3 .

В почвенном разрезе 1 до глубины 30-40 см распространен грунт огарков мышьяка, на глубине 40-50 см преобладает суглинок, который переходит в глинистые отложения с увеличением карбонатной составляющей на уровне 50-70 см.

Таблица 3.1-2

Распределение валовых содержаний As, Pb, Cu, Zn, Mg, Ca (мг/кг), $C_{\text{орг}}$ (%), pH в почвенных разрезах

Глубина, см	Параметры									
	As	Pb	Cu	Zn	Cd	Hg	Mg	Ca	$C_{\text{орг}}$	pH
1 разрез										
0-10	8590	4510	1020	365	2,6	11,9	4480	20257	6,47	3,03
10-20	8250	295	830	113	1,6	0,04	10341	5908	4,02	3,1
20-30	5150	220	980	155	1,3	0,03	11838	13533	3,02	3,46
30-40	146	40	6650	3050	11,8	0,04	11897	50412	1,52	6,76
40-50	12	38	600	1200	4,3	0,03	18250	69393	1,42	7,73
50-60	11	44	29	80	1,9	0,02	20266	77518	0,89	7,94
60-70	259	60	183	153	2,1	0,07	18725	60671	0,71	8
2 разрез										
0-10	120	37	1305	227	2,4	0,04	10175	7738	4,74	3,78
10-20	67	33	900	315	3,1	0,03	13607	15508	4,13	3,79
20-30	37	37	93	600	5,1	0,04	14405	15560	2,89	4,07
30-40	25	39	41	1360	3,7	0,04	16894	28851	2,31	7,4
40-50	34	42	24	73	1,6	0,03	18694	64430	1,09	7,85
50-60	65	51	22	65	1,9	0,03	19363	76758	0,83	8,13
60-70	185	113	38	87	2,2	0,05	21221	67841	0,61	8,05

После ликвидации отвала на поверхности и до глубины 30-40 см прослеживаются его остатки. Это видно по распределению As по почвенному разрезу №1 (табл. 3.1-2). Содержание этого элементов с поверхности и до глубины 40 см остается очень высоким. Далее оно снижается, а на глубине 60-70 см концентрация As возрастает. Причиной этому служит развитый на глубине глинистый природный горизонт с включениями карбонатов,

который создает геохимический барьер, способствующий иммобилизации концентраций мышьяка до 259 мг/кг. Повышенные концентрации Ca и Mg в нижней части разреза, а также высокие значения pH указывают на наличие здесь карбонатов CaCO₃, MgCO₃. Наблюдается также снижение C_{орг} на глубину, что частично обусловлено уменьшением количества огарков с глубиной. Такая же закономерность наблюдается и в почвенном профиле на месте бывшего строения АМЗ участка 2, табл.3.1-2. Содержания As в почвах этого разреза характеризуются меньшими значениями, которые увеличиваются на глубине 60-70 см на глинистом горизонте, табл. 3.1-2. Это указывает на наличие подвижных соединений мышьяка в почвенном разрезе, способных мигрировать вниз и сорбироваться на глинистом горизонте, который блокирует распространение мышьяка на глубину.

В настоящее время известно, что биологическая доступность и потенциальная токсичность химических элементов зависит от форм их соединений, а не от общей концентрации [Nearing et al, 2014]. Мышьяк может быть слабо доступен для биологической активности, если находится в минеральной форме, связанной с кристаллической решеткой минерала. В то же время часть адсорбированного As на различных компонентах почвы и, находящегося в ионно-обменных соединениях, легко экстрагируется, становится подвижен и может быть легко доступен для растений.

Формы соединений и подвижность As и ТМ изучены на трех выше описанных участках, которые отличались источниками загрязнения мышьяка и ТМ. Анализ проведен на основе постадийных вытяжек на территории отвалов участка 1 (образцы № 22, № 43, № 44), в почвах участка 2 (№ 31, № 47, № 49), на удалении от максимальной зоны загрязнения в зоне распространения дерново-карбонатных почв участка 3, незатронутых рекультивацией (№ 54, № 19, № 59) и техногенных почвах разрезов 1, 2, показанных на рисунке 3.1-4.

Для того чтобы выявить закономерности трансформации техногенных соединений химических элементов и оценить степень их накопления в различных компонентах почвы и потенциальную подвижность в почве обычно используют не содержания химических элементов в какой-либо фракции, а проводят оценку концентраций элементов по процентному соотношению во всех фракциях между собой относительно суммы всех фракций (Ладонин, 2019). Такой подход дает возможность оценить особенности трансформации соединений тяжелых металлов и металлоидов и установить степень их потенциальной подвижности в техногенной почве. Это является важной задачей при изучении загрязнения почв и поступления элементов-токсикантов в растения.

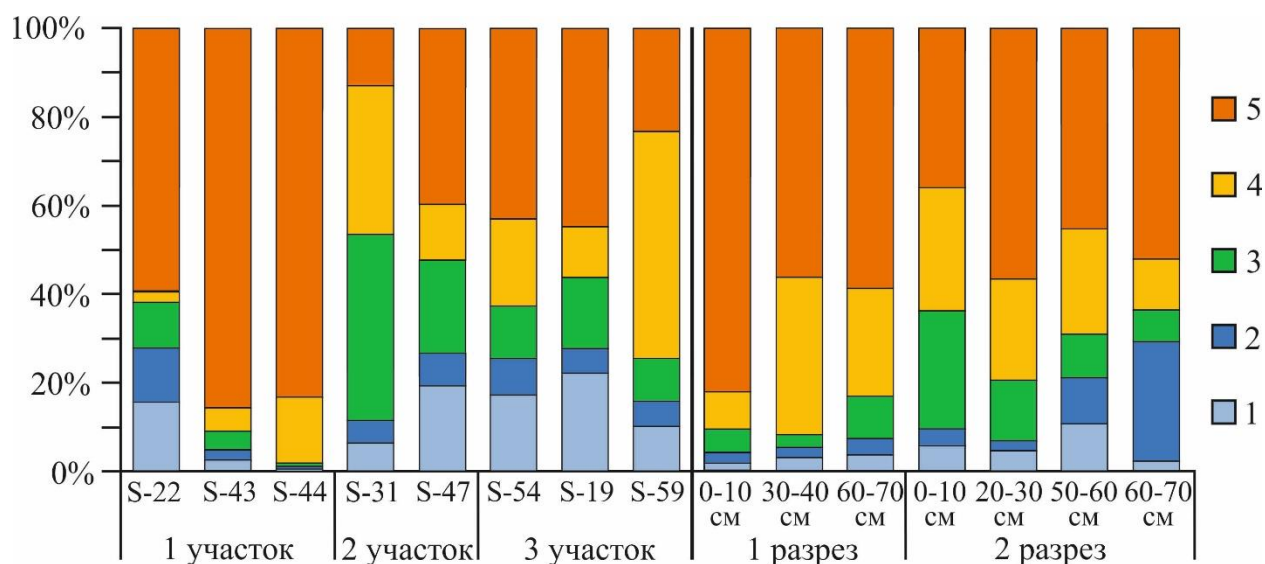


Рис. 3.1-4. Распределение концентраций As по фракциям (процент от суммы фракций)

Фракции: 1 – легко обменная, 2 – специфически сорбированная, 3 – органическая, 4 – гидроксидов-Fe, 5 – силикатная и легко разрушаемых минералов.

Примечание: Пространственное распределение точек отробования показано на рис. 3.1-1.

Для приведенных выше образцов почв процентное распределение содержания мышьяка в различных по подвижности фракциях по отношению к сумме всех фракций представлено на рисунке 3.1-4 и валовых концентраций – в таблице 3.1-3. Наиболее подвижными в почве являются легкообменные (ионно-обменные) и специфически сорбированные соединения мышьяка, представляющие собой ближайший резерв As, который может быть мобилизован при изменении некоторых физических и химических свойств почвы и поэтому легко усваивается растениями. Менее растворимыми для As являются силикатная и гидроксидная фракции железа. Накопление железа в почвах района объяснялось отвалами огарков окисленных сульфидных руд, содержащих большее количество железа. В связи с этим огромную роль в сорбции мышьяка сыграли гидроксиды железа. Фракция 5 представлена соединениями As с алюмосиликатами и с частично дезинтегрированными вторичными минералами As. Твердая остаточная фракция может быть представлена преимущественно дезинтегрированными сульфидными минералами и является наименее растворимой. В результате изучения форм соединений мышьяка в почвах, в остаточной фракции 6, которая связана с минеральной его формой, установлен минимальный процент мышьяка от суммы фракций (0-2 %). Это указывало на то, что As, в целом, обладает повышенной мобильностью в техногенных почвах, так как практически отсутствует в минеральной форме в грунтах и почве на изученной территории, поэтому в расчетах остаточная его твердая фракция 6 не учитывалась (рис. 3.1-4, табл. 3.1-3.).

На участке 1 мышьяк в основном поступал из разрушенных сульфидов, главным образом арсенопирита. В рудах As обычно встречается в сульфидной форме, связанной с арсенопиритом [Nriagu et al, 2007]. В почвенном грунте отвала мышьяк присутствовал преимущественно в прочносвязанном состоянии фракции 5 (82-85%), рис. 3.1-4, таблица 3.1-3. Мышьяк в этой фракции может быть связан с алюмосиликатами, в виде разложившихся сульфатов, которые обычно, образуются в зоне окисления сульфидов, распространенных на этом участке. Процент накопления мышьяка в закрепленной фракции 5 на этом участке имеет повышенные величины, относительно других форм соединений мышьяка, что указывает на слабую его подвижность в грунте отвалов и возможное его накопление во вторичных минеральных формах.

Таблица 3.1-3.

Характеристика содержаний форм As (мг/кг) / % от суммы фракций на различных участках

№ участка	№ пробы	Выделенные фракции*					Сумма фракций / Валовое содержание
		1	2	3	4	5	
1	22	562 / 13	438 / 10	378 / 8	86 / 20	2127 / 49	4365 / 4164
	43	125 / 3	125 / 3	200 / 4	263 / 5	4127 / 85	4840 / 3757
	44	15 / 0.3	22,5 / 0.9	37,5 / 1	656 / 15	3681 / 83	4412 / 3520
2	31	0.54 / 6	0.44 / 5	3.6 / 42	2.9 / 34	1.1 / 13	8.6 / 18
	47	8 / 19	3.3 / 8	9 / 21	5.2 / 12	17 / 40	42.5 / 58
3	54	313 / 18	138 / 8	209 / 12	350 / 20	766 / 43	1776 / 1400
	19	98 / 22	25 / 6	72 / 16	51 / 11	199 / 45	445 / 379
	59	171 / 10	100 / 6	167 / 10	875 / 51	402 / 23	1715 / 1720
1 разрез	0-10	158 / 2	200 / 2	438 / 5	718 / 8	7000 / 82	8514 / 8590
	30-40	4 / 3	3 / 2	4 / 3	48 / 36	75 / 56	134 / 146
	60-70	12 / 3	13 / 4	33 / 10	84 / 24	202 / 59	344 / 259
2 разрез	0-10	13 / 6	9 / 4	63 / 27	66 / 28	85 / 36	236 / 120
	20-30	2 / 5	1 / 2	6 / 14	10 / 23	25 / 57	44 / 37
	50-60	15 / 10	15 / 10	14 / 10	34 / 24	65 / 45	143 / 65
	60-70	7 / 2	86 / 27	21 / 7	37 / 12	164 / 52	315 / 185

*Фракции: 1 – легко обменная, 2 – специфически сорбированная, 3 – органическая, 4 – гидроксидов-Fe, 5 – легко разрушаемых минералов.

Примечание: Участки и номера почвенных образцов показаны на рис. 3.1-1.

На участке 2 техногенные почвы после рекультивации и внесения чистых почв содержат низкие уровни содержаний мышьяка, источником которого мог являться триоксид мышьяка As_2O_3 , который выделяли в процессе промышленной переработки арсенопиритовых руд [Качор, 2019]. Это соединение мышьяка наиболее токсично и

способно переходить в более подвижные ионные формы (AsO_2 , H_2AsO_4 , As^{3+} [Kabata-Pendias, 2011]). В результате на этом участке установлен повышенный процент As в легкообменной, сорбционной и органической фракциях, относительно первого участка и одновременно наблюдается снижение процентного содержания мышьяка во фракции 5, см. рис. 3.1-4, Табл. 3.1-3.

На участке 3, вдали от основной зоны загрязнения распространены преимущественно дерново-карбонатные почвы с выраженным гумусовым горизонтом и загрязненным дисперсным материалом мышьяка, привнесенным из отвала. Соединения мышьяка в этой зоне также приобретают повышенную подвижность, что объясняется увеличением дисперсности загрязненного субстрата. При этом доля закрепленного As во фракции 5 на этом участке (образцы S-54, S-19, S-59), была небольшой (23-45% от суммы фракций). Тогда как в грунте отвалов участка 1 проценты этой фракции были значительно выше, рис. 3.1-4, табл. 3.1-3. На этом участке повышены концентрации мышьяка в ионно-обменной фракции, которая частично может инициировать сорбцию мышьяка на карбонатах, в органическом веществе верхнего горизонта почвы и с гидроксидами железа (рис.3.1-4). Распространение легко-обменной фракции мышьяка на этой территории и повышенные значения pH почвы способствуют его интенсивному накоплению в различных фазовых состояниях. Наибольшей сорбционной активностью для этого элемента могут обладать гидроксиды железа. Это показано на примере почвенного образца 59, табл. 3.1-3, рис. 3.1-4. Некоторые исследователи считают, что в щелочных условиях мобилизация As может увеличиваться за счет десорбции из гидроксидов железа, и в результате As может попадать в растения [Fitz, Wenzel, 2002; Mawia et al., 2020]. Процессы десорбции соединений As с природными органическими комплексами могут зависеть от связи As с фульвокислотами, которые характеризуются повышенной растворимостью и поэтому ослабляют его адсорбцию [Belogolova et al., 2015; Qian et al., 2022]. Органические вещества - важнейший компонент почвы, который играет ключевую роль в степени подвижности As [Anwar et al., 2013], поскольку более высокое содержание органических веществ создает восстановительные условия [Ryu et al., 2010], которые вызывают изменение окислительно-восстановительного потенциала почвы за счет размножения микроорганизмов в ризосферной части почвы. Это имеет большое значение для контроля относительной подвижности, биодоступности и токсичности этого элемента в системе почва-растение.

В почвах мышьяк обладает более высокой подвижностью и способен образовывать множество различных форм соединений, которые во многом зависят от многочисленных физико-химических свойств. Фракционный состав и интенсивность

извлечения мышьяка из почв обусловлены различной спецификой источников мышьяка на исследуемой территории.

Свинец

Результаты исследования данного раздела отражены в статье [Баенгуев и др., 2022]. Свинец считается одним из наиболее распространенных и токсичных элементов для живых организмов и обычным загрязнителем урбанизированных территорий [McConnell et al., 2018; Shahid et al., 2011]. Повышенное содержание свинца в организме человека приводит к острым и хроническим заболеваниям различных систем органов в результате вмешательства в клеточные процессы [Ryan et al., 2004]. Воздействие свинца вызывает риск возникновения анемии, снижение умственного развития у детей, неврологических, сердечно сосудистых, онкологических заболеваний, болезни почек, способствует выносу Ca из костной ткани [Lanphear et al., 2005; Chowdhury et al., 2021].

Вследствие глобального загрязнения почв свинцом, особенно верхних горизонтов, довольно сложно разделять данные исследователей о фоновых значениях и данные, которые характеризуют степень загрязнения почв [Oorts et al., 2020]. Естественное содержание свинца в верхних горизонтах почв мира варьирует в пределах 10-40 мг/кг, а среднее значение составляет 20 мг/кг [Reimann et al., 2014]. Распределение содержания свинца на территории бывшего АМЗ г. Свирска представлено на рисунке 3.1-5 и в Приложении 3.

Данная территория характеризуется повышенными концентрациями свинца в почве, значительно превышающие ПДК (32 мг/кг [СанПиН, 2022]). Максимальные концентрации свинца установлены в почвенном грунте участка 1, наибольшее содержание здесь в точке 44 и составляет 4910 мг/кг, минимальное значение – 53 мг/кг, что также выше ПДК (см. табл.3.1-1).

Участок 1 выделяется интенсивной аномалией с неоднородным распределением концентраций свинца. На этом участке значения pH изменяются в большом диапазоне от 3,0 до 8,0, а также повышены концентрации $C_{орг}$ до 13,5%, связанного с остатками огарков (см. Прил. 4, Прил. 5). Источником этой аномалии является прикорневая часть бывших отвалов от производства рудного концентрата, которая осталась после ликвидации бывшей промышленной площадки. Отвалы огарков сложены продуктами обжига сульфидных руд, в состав которых входили арсенопирит, пирит, галенит и другими сульфиды, а также представлены алюмосиликатным материалом. На поверхности отвалов и вблизи него образовалась зона окисления с сульфатами и гидроксидами железа [Belogolova et al., 2009]. Основным источником повышенных содержаний свинца в грунте и почвах являлся галенит PbS и вторичные минералы свинца.

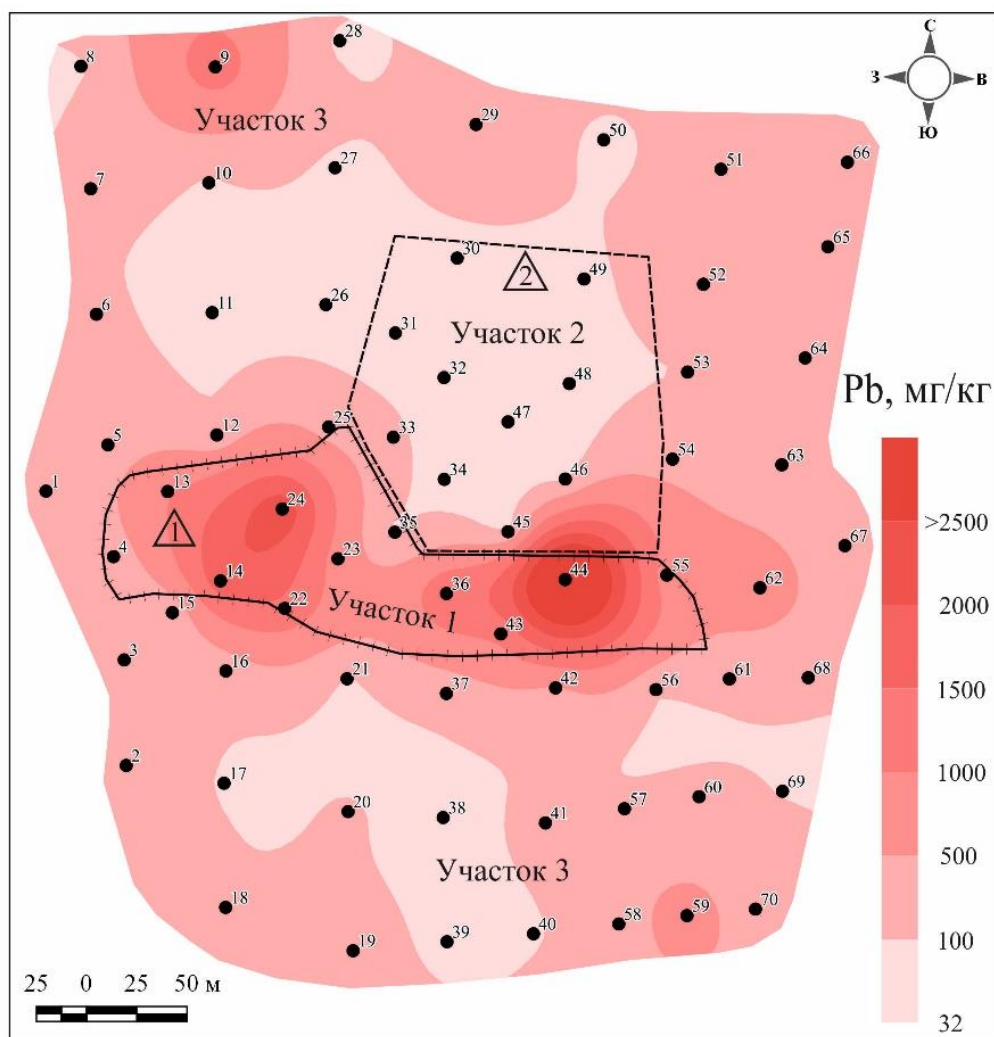


Рис. 3.1-5. Схема распределения концентраций свинца в почве, мг/кг. Участок 1 – зона бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2. Треугольниками на рисунке обозначены почвенные разрезы 1, 2.

На территории участков 2 и 3 почвы менее загрязнены свинцом. Концентрации Pb на участке 2, где ранее находились строения завода, имеют невысокие значения вследствие проведенных здесь мероприятий по рекультивации почв [Богданов и др., 2014]. На удалении от максимально загрязненной территории наблюдаются небольшие аномалии (образцы № 9 и № 59) на фоне содержаний Pb 100-500 мг/кг, рис.3.1-5. Статистическое распределение концентраций свинца в техногенных почвах по трем участкам приведено на рис. 3.1-6.

На рисунке 3.1-6 видно, что максимальное загрязнение свинцом установлено в зоне бывших отвалов, которое уменьшается на участках 2 и 3. По медиане участок 2 характеризуется минимальным свинцовым загрязнением почв.

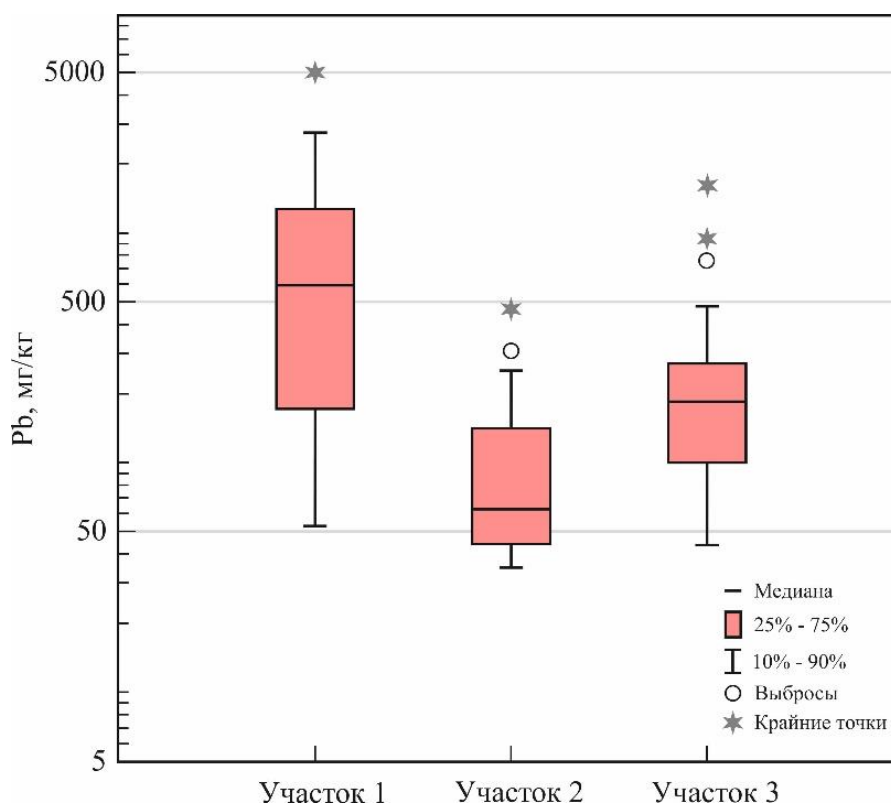


Рис. 3.1-6. Распределение концентрации Pb (мг/кг) в техногенных почвах.

Минимальные, максимальные значения и медиана

Примечание: Участок 1 – территория бывших отвалов, участок 2 – бывшая территория здания завода, участок 3 – территория, расположенная за пределами участков 1,2

При оценке загрязнения почв свинцом большое значение имеет изучение его подвижности. Известно, что величина pH и органическое вещество почв оказывает значительное влияние на подвижность этого металла в почве. В процессе исследований были изучены закономерности влияния pH на накопление Pb в почвах на основе регрессионного анализа, показанного на графиках регрессионной зависимости между этими параметрами для участков 1 и 3 (рис.3.1-7.).

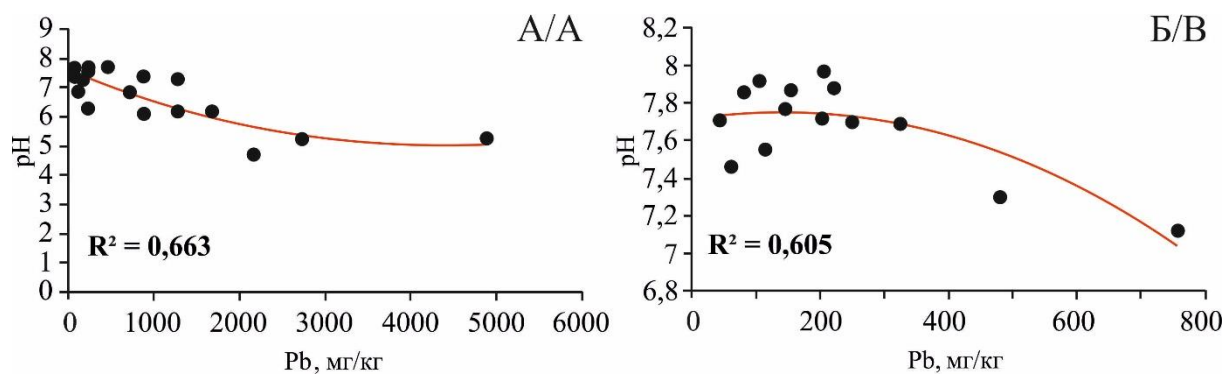


Рис. 3.1-7. Зависимость концентраций Pb от pH при вероятности $p < 0,01$ в техногенном грунте участка 1 (А), в техногенном участке 3 (Б) при $p = 0,01$

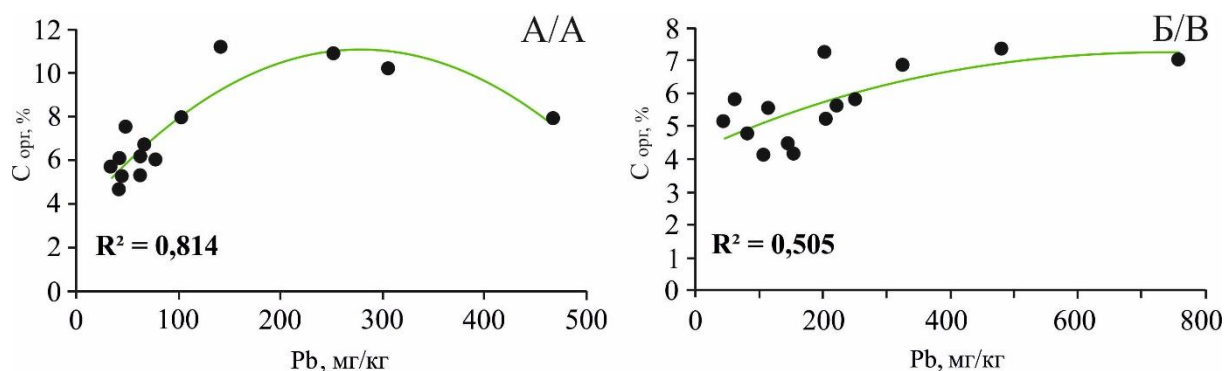


Рис. 3.1-8. Зависимость концентраций Pb от $C_{\text{орг}}$ при $p < 0,001$ в техногенном грунте участка 2 (А), в техногенном участке 3 (Б) при $p < 0,05$

Установлена зависимость концентраций Pb в грунтах и почве относительно их pH. При уменьшении значений pH в техногенном грунте участка 1 (рис. 3.1-7 А) наблюдается увеличение концентраций Pb в почве. Такая же закономерность установлена в пределах участка 3 (рис. 3.1-7 Б). Это показано на 14 образцах дерново-карбонатных почв, незатронутых детоксикацией, находящиеся в южной части изученной территории (рис. 3.1-7). На участке 2 такая закономерность отсутствует, что связано с проведенными на этом участке мероприятиями по детоксикации почв с использованием известкового раствора и внесением чистых почв с повышенным содержанием гумуса [Kachor et al., 2019]. В результате чего, почвы имели повышенное, однородное распределение значений pH (7,0-7,9), что могло дополнительно инициировать иммобилизацию Pb органическим веществом почв. Эта закономерность показана на рисунке 3.1-8 А, где видна высокая корреляционная зависимость между $C_{\text{орг}}$ и содержанием Pb в почве. Аналогичная закономерность прослеживается для 14 образцов дерново-карбонатных почв участка 3, незатронутых рекультивацией, рис. 3.1-8 Б.

Свинец, являясь маломобильным элементом, прочно закрепляется в почве главным образом благодаря образованию специфических комплексов, связанных с органическим веществом. Основная часть Pb может аккумулироваться в органогенном горизонте [Ладонин, 2018], что подтверждается и по нашим данным.

На участке 1 значимая корреляция между концентрациями Pb и $C_{\text{орг}}$ отсутствует, так как свинец здесь находится преимущественно в минеральной форме, связанной с частично разрушенными сульфидами свинца, а органическое вещество представлено, в основном, в виде угольных огарков.

В почвенном разрезе 1 до глубины 30 - 40 см прослеживается грунт огарков, на глубине 40 - 50 см появляется суглинок, который переходит в глинистые отложения с вкраплением карбонатов. Максимальное содержание свинца в верхнем горизонте разреза 1 в зоне отвалов составляет 4510 мг/кг, резко снижается на глубину (см. табл. 3.1-2.).

Такая же тенденция характерна и для $C_{орг}$, что обусловлено уменьшением количества огарков на глубину. Значительное снижение содержания Pb на глубине 40-50 см указывает на прикорневую часть отвала, так как основная его часть была вывезена. Кислотность почв повышена в верхних горизонтах и уменьшается с глубиной. Небольшое увеличение содержания Pb на глубине связано сорбцией его на глинистых отложениях и карбонатах.

Содержание свинца в поверхностном горизонте участка 2 намного ниже по сравнению с грунтами участка 1, но возрастает с глубиной. В почвенном разрезе 2 до 30 см прослеживается привнесенная при рекультивации черноземная почва, на глубине 40-70 см распространены суглинок и глины с включением карбонатов. Максимальные значения Pb достигают 113 мг/кг на глубине 70 см (см. табл. 3.1-2). Вероятно, это связано с тем, что свинец в почвах участка 2 имеет более подвижные формы, в результате чего интенсивно сорбировался на глинах и связывался карбонатами, распространенными в нижней части почвенного разреза.

Результаты изучения форм соединений Pb в грунтах на территории отвалов, в почвах участка 2 и на удалении от максимальной зоны загрязнения в зоне распространения дерново-карбонатных почв участка 3, незатронутых рекультивацией представлены на рисунке 3.1-9 и таблице 3.1-4.

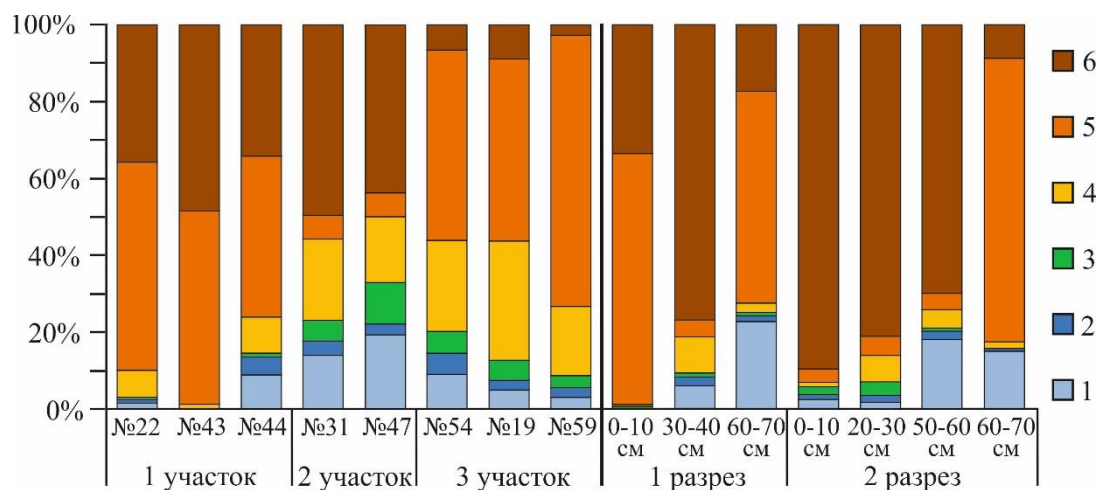


Рис. 3.1-9. Распределение концентраций Pb по фракциям (процент от суммы фракций)

Фракции: 1 – легко обменная, 2 – специфически сорбированная, 3 – органическая, 4 – гидроксидов-Fe, 5 – легко разрушаемых минералов, 6 – остаточная.

Примечание: Пространственное распределение точек опробования показано на рис. 3.1-5.

На рисунке 3.1-9 видно, что Pb на участке 1 и в верхнем горизонте почвенного разреза 1 на месте бывшего отвала, концентрируется главным образом в закрепленной слаборастворимой фракции легко разрушаемых минералов (42–65 %) и в твердом остатке

(34–48 %), что свидетельствует о слабой миграционной способности свинца на данной территории (табл.3.1-4). Это может быть обусловлено преобладанием на этой территории минеральных фракций свинца. На удалении от участка 1 соединения свинца обладают более высокой подвижностью по сравнению с зоной отвалов. Особенно ярко это проявлено на участке 2, где концентрация Pb достигает 14–20 % в ионно-обменной фракции, а также в органической до 11 % имеют связь с гидроксидами железа до 21 %. Полученные данные указывает на то, что Pb на территории строений бывшего завода обладает повышенной подвижностью. Это могло происходить в результате обжига сульфидных руд, которые использовали для выделения мышьякового концентрата на этой территории. Использование промывки почв известковым раствором и внесение чистых гумусовых почв на поверхности участка 2 при рекультивации могло инициировать образование соединений Pb с органическим веществом и с гидроксидами Fe.

Таблица 3.1-4.

Характеристика содержаний форм Pb (мг/кг) / % от суммы фракций на различных участках

№ участка	№ проб	Выделенные фракции*						Сумма фракций / валовое содержание
		1	2	3	4	5	6	
1	22	23/1.8	15/1.2	4 / 0.3	88/ 7	681 / 54	453 / 36	1264 / 1290
	43	3.2/0.2	2.3/0.2	3,4 / 0,2	14 / 1	737 / 50	714 / 48,4	1473 / 1290
	44	475 / 9	250/4.8	46 / 0.9	486 / 9.3	2176 / 42	1785 / 34	5218 / 4910
2	31	2.7/14.2	0.7/3.8	1 / 5.3	4 / 21	1.2 / 6.3	9.4 / 49.4	19 / 49
	47	4.2/19.5	0.6/2.8	2.3/10.7	3.7 / 17.2	1.3 / 6	9.4 / 43.7	21.5 / 63
3	54	36 / 9.3	21 / 5.4	22 / 5.7	92 / 23.7	192/ 49.4	26 / 6.7	389 / 467
	19	10 / 5.2	4.7 / 2.5	10 / 5.2	59 / 30.9	90 / 47.1	17.3 / 9.1	191 / 203
	59	26 / 3.2	20 / 2.5	26 / 3.2	144 / 18	563/ 70.3	22 / 2.7	801 / 757
1 разрез	0-10	0,18/0,01	0,25/0,01	32 / 1	24 / 1	2786 / 65	1435/34	4277 / 4510
	30-40	0,8 / 6	0,29 / 2	0,1 / 1	1,2 / 9	0,56 / 4	9,7 / 77	12,7 / 40
	60-70	12,6 / 23	0,8 / 1	0,3 / 1	1,5 / 3	30 / 55	9,4 / 17	55 / 60
2 разрез	0-10	0,38 / 3	0,19 / 1	0,3 / 2	0,15 / 1	0,49 / 3	12,6 / 89	14,1 / 38
	20-30	0,24 / 2	0,2 / 2	0,42 / 4	0,8 / 7	0,56 / 5	9,4 / 81	11,6 / 37
	50-60	3,5 / 18	0,5 / 3	0,05/0,3	0,9 / 5	0,82 / 4	13,4 / 70	19,2 / 51
	60-70	15 / 15	0,6 / 1	0,3 / 0,3	1,6 / 2	74 / 74	8,8 / 9	100,3 / 113

*Фракции: 1 – легко обменная, 2 – специфически сорбированная, 3 – органическая, 4 – гидроксидов-Fe, 5 – легко разрушаемых минералов, 6 – остаточная.

Подвижные формы соединений свинца характерны и для дерново-карбонатных почв участка 3, незатронутых рекультивацией. Здесь увеличивается доля Pb в ионно-обменной (3–9 %) и сорбированной (2–5 %) фракциях. Содержание свинца в органической фракции на удалении от отвалов повышается и колеблется от 3 до 6 %, тогда как на участке 1 менее 1 %. Свинец, связанный с гидроксидами железа, составляет 18–31 % на участке 3, так как почвы этой территории достаточно обогащены железом, которое поступало за счет окисления и разрушения остатков сульфидного концентрата в отвалах и переноса их в виде пылевых частиц в окружающую среду. В результате свинец в остаточной фракции имеет минимальное процентное содержание (рис. 3.1-9, табл. 3.1-4).

В почвенном разрезе 1 на глубине 0–10 см свинец находится преимущественно в минеральной фракции и твердом остатке, что составляют в совокупности 99%. С глубиной подвижность свинца увеличивается, так как его доля в ионно-обменной фракции на глубине 30–40 см увеличивается до 6 %, а на глубине 60–70 см достигает 23 %, что свидетельствует об увеличении миграционной подвижности свинца на глубину. Основной минеральной формой свинца на участке 1 мог являться галенит PbS. В тоже время, при выветривании сульфиды Pb окисляются и частично разрушаются, pH здесь имеют низкие значения, а на глубине 60–70 см щелочность увеличивается за счет распространенных здесь карбонатов, в которых присутствуют Ca и Mg. Повышенные содержания этих элементов установлены в нижних частях почвенных разрезов. Источниками повышенных содержания Ca и Mg могут быть залегающие на глубине доломиты. Здесь также развиты глинистые слои (см. табл. 3.1-2). Глинистые минералы и карбонаты с включением Pb могут характеризоваться фракцией 5, которая достигает 55 %, на глубине 70 см разреза 1 (рис. 3.1-9, табл. 3.1-4). Некоторые авторы отмечают, что Pb может взаимодействовать с карбонатами и сорбироваться на глинах [Kabata-Pendias, 2011; Rao, Gaurave, Sarvanan, 2013; Yan et al., 2019; Watson et al., 2022]. Это подтверждается и результатами наших исследований.

В почвенном разрезе 2 соединения свинца в подвижной ионно-обменной фракции с глубиной увеличиваются до 15–18 %. На глубине 70 см преобладает фракция 5, подобно разрезу 1. В отличие от первого разреза, в данном случае наблюдается максимальное накопление свинца до 74 % во фракции 5. Здесь выявлена такая же закономерность, связанная с увеличением подвижности свинца на глубине и частичной сорбцией его на глинистом горизонте и карбонатах. Такое разнообразие форм этого элемента вызвано окислением сульфидных руд, содержащих свинец, его высвобождением до ионно-обменных соединений, которые под воздействием физико-химических процессов и буферных свойств почв, способны образовывать различные соединения Pb:

сорбированные, органические комплексы, связанные с гидроксидами железа. Большая часть свинца остается в остаточной фракции и с легко разрушаемыми минералами, в том числе с глинами, что указывает на невысокую его миграционную способность.

Медь

Обычное фоновое содержание меди в естественных незагрязненных верхних слоях почвы составляет 5 мг/кг [Ferreira et al., 2018], при этом некоторые исследователи предлагают в качестве допустимого предела содержания меди в образцах почв - 20 мг/кг [Kumar et al., 2019]. На исследуемой территории наибольшие содержания Cu также отмечены в зоне влияния отвала - участок 1. Пространственное распределение меди на изучаемой территории показано на рисунке 3.1-10 и в Приложении 6. Максимальные содержания меди здесь составляют 1170 мг/кг (табл. 3.1-1, рис. 3.1-10).

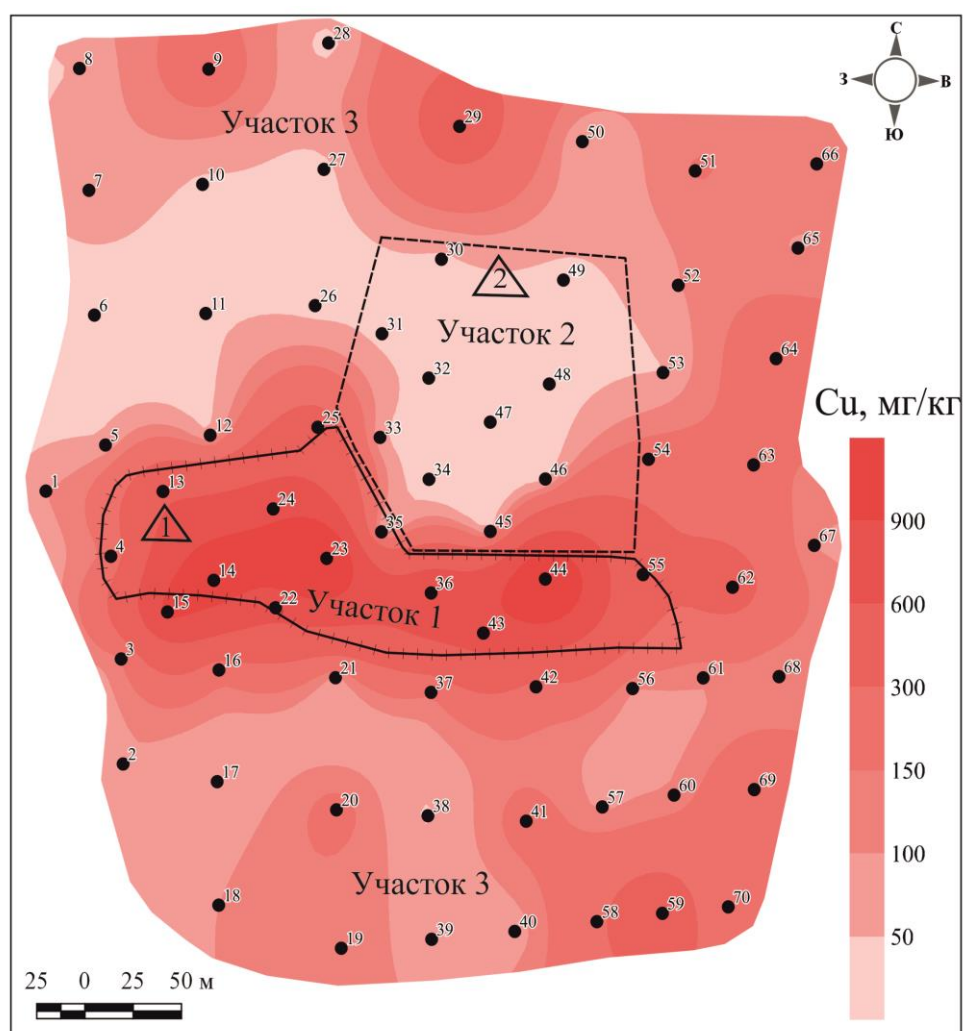


Рис. 3.1-10. Схема распределения концентраций Cu в почве, мг/кг. Участок 1 – зона бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2. Треугольниками на рисунке обозначены почвенные разрезы 1, 2.

Почвы исследуемой территории в поверхностном слое содержат высокие концентрации меди, значительно превышающие предельно допустимые концентрации (ПДК 33 мг/кг [СанПиН, 2022]). Наименее загрязненная территория – участок 2, где была проведена рекультивация нарушенных земель, средние содержания Cu здесь составляют 67 мг/кг (см. табл.3.1-1), данные значения входят в диапазон концентраций меди в незагрязнённых почвах мира, 2-110 мг/кг [Baize, 1994], но также превышают значения ПДК. По окраинам изучаемой территории (участок 3) содержания меди в среднем составляют 135 мг/кг, что также в несколько раз превышает значение ПДК для меди.

Содержания меди в почвенном разрезе 1 (на месте бывших отвалов, участок 1) на глубине 0-30 см варьируются от 830 до 1020 мг/кг, а на глубине 30-40 см, достигая максимума 6650 мг/кг (см. табл. 3.1-2), что может быть связано с формами нахождения Cu. Наиболее часто медь вследствие различных факторов аккумулируется в верхних почвенных горизонтах [Kabata-Pendias, 2011]. По полученным данным максимальные концентрации меди на втором участке отмечаются в верхних слоях почвы 900-1305 мг/кг (см. табл. 3.1-2), далее содержания Cu резко снижаются, при этом значения pH увеличиваются.

Формы нахождения меди показаны на рисунке 3.1-11.

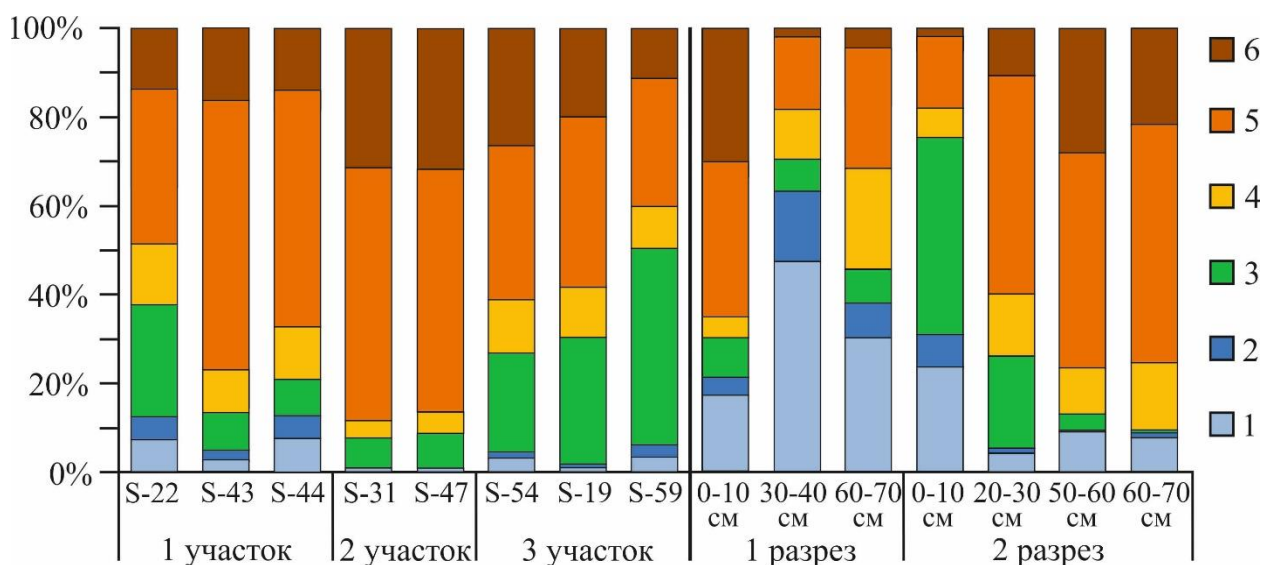


Рис. 3.1-11. Распределение концентраций Cu по фракциям (процент от суммы фракций)

Фракции: 1 – легко обменная, 2 – специфически сорбированная, 3 – органическая, 4 – гидроксидов-Fe, 5 – легко разрушаемых минералов, 6 – остаточная.

Примечание: Пространственное распределение точек опробования показано на рис. 3.1-10.

Закономерности подвижности меди можно сравнить с распределением форм нахождения свинца, однако медь считается более подвижным химическим элементом в почве. На участке 1 доля ионно-обменной и сорбционной составляет 3-8 и 3-6%,

соответственно, в то время как на двух других участках процент содержания меди в данных фракциях незначителен и составляет 1-2% (рис. 3.1-11). Существенную долю в распределении меди в различных фракциях составляет органическая фракция 6-8% на втором участке, 8-24% на первом участке, 21-42% на третьем участке (рис. 3.1-11, табл. 3.1-5). Возможно, такое распределение связано с разными источниками органики на 3-х участках.

Таблица 3.1-5.

Характеристика содержаний форм Cu (мг/кг) / % от суммы фракций на различных участках

№ участка	№ проб	Выделенные фракции*						Сумма фракций / валовое содержание
		1	2	3	4	5	6	
1	22	37 / 7	29 / 6	130 / 25	74 / 14	183 / 35	70 / 13	523 / 550
	43	22 / 3	16 / 2	67 / 9	76 / 10	472 / 61	122 / 16	775 / 750
	44	76 / 8	48 / 5	80 / 8	112 / 12	512 / 53	132 / 14	960 / 1050
2	31	0,3 / 1	0,01 / 0,1	1,7 / 7	1 / 4	14,5 / 57	8 / 31	25,5 / 27
	47	0,3 / 1	0,01 / 0,1	2 / 8	1,1 / 4	13,9 / 55	8 / 32	25,3 / 26
3	54	5,9 / 3	2,9 / 2	41 / 22	22 / 12	64 / 35	48 / 26	183,8 / 197
	19	1,3 / 1	1,2 / 1	36 / 29	14 / 11	48 / 38	25 / 20	125,5 / 141
	59	14 / 3	12 / 3	180 / 44	38 / 9	118 / 29	45 / 11	407 / 430
1 разрез	0-10	180/17	42 / 4	96 / 9	50 / 5	358 / 35	310 / 30	1036 / 1020
	30-40	2300/48	760 / 16	350 / 7	540 / 11	804 / 17	70 / 1	4824 / 6650
	60-70	48 / 30	13 / 8	12 / 8	36 / 23	43 / 27	7 / 4	159 / 183
2 разрез	0-10	300 / 24	96 / 8	560 / 44	87 / 7	201 / 16	19 / 2	1263 / 1300
	20-30	3,9 / 4	1,1 / 1	18 / 21	12 / 14	43 / 49	9 / 10	87 / 93
	50-60	2,3 / 9	0,1 / 0,4	0,9 / 4	2,6 / 10	12 / 49	7 / 28	25 / 22
	60-70	2,7 / 8	0,5 / 1	0,2 / 1	5,3 / 15	19 / 54	8 / 21	35 / 38

*Фракции: 1 – легко обменная, 2 – специфически сорбированная, 3 – органическая, 4 – гидроксидов-Fe, 5 – силикатная и легко разрушаемых минералов, 6 – остаточная.

Процент фракции гидроокислов железа на втором участке составляет 4 %, а на территории двух других участков – 10–13%. Основная часть соединений меди в процентном соотношении приходится на закрепленную фракцию легко разрушаемых минералов (35–61 %), что говорит о том, что данный элемент достаточно закреплен в поверхностном слое почвы на исследуемой территории.

Распределение форм нахождения меди на глубину существенно отличается от поверхностного распределения. В первом почвенном разрезе на территории бывших отвалов процентное содержание в ионно-обменной фракции находится в диапазоне 17-48 %, достигая максимума на глубине 30-40 см, при этом валовое содержание меди в данном почвенном слое составляет 6650 мг/кг. Известно, что содержание меди в почвах уменьшается при увеличении значений рН, содержания органического углерода и наличия глин [de Vries et al., 2013]. Глинистый горизонт на глубине 30-40 см, по-видимому, создает сорбционный барьер, поэтому здесь наблюдается максимальное накопление данного элемента, далее резко снижаясь с глубиной при увеличении значений рН (табл.3.1-2). Резкое изменение параметров рН от 3,46 до 6,76 способствует увеличению сорбции, что подтверждается рядом исследований [Gao et al., 2019]. Также о высокой подвижности в данном почвенном разрезе свидетельствует повышенное содержание меди в специфически сорбированной фракции (до 16%).

На втором почвенном разрезе в поверхностном слое (см. рис. 3.1-11.) первая и вторая фракция составляют 24 и 8 % соответственно, что говорит о высокой подвижности и возможной биодоступности меди на данном участке. Также отмечается наиболее высокий процент в органической фракции, достигая 43 %. Далее с глубиной соединения Си переходят в закрепленные формы, здесь увеличивается ее доля во фракции, связанной с гидроокислами железа, а также во фракции легко разрушаемых минералов.

Цинк

Содержание Zn в разных регионах мира в незагрязненных почвах составляет 50–65 мг/кг [Sharma et al., 2013]. В почвах исследуемых территорий участков 2 и 3 содержания цинка, в целом, находятся в одном диапазоне и не сильно отличаются друг от друга, они составляют 195 и 182 мг/кг, соответственно (см. табл. 3.1-1), при этом превышая значения ПДК (55 мг/кг [СанПиН, 2022]). Распределение содержания цинка в почве на разных участках показано в приложении 7.

Участок 1 (территория бывших отвалов) характеризуется наиболее высокими значениями, достигая отдельных максимальных значений 10250 мг/кг. На третьем участке выделяются 2 аномальные точки с высоким содержанием цинка в пробах 29 и 52, что, вероятно, может быть связано с остатками отвала после проведенной рекультивации.

Содержание цинка в почвенных разрезах резко меняется на глубине 30-40 см, концентрации Zn на первом участке меняется с 155 до 3050 мг/кг, на втором участке – с 600 до 1360 мг/кг (см. табл. 3.1-2). Это может быть связано с несколькими факторами, по данным исследователей, повышение параметров рН значительно увеличивает сорбцию Zn [Salinitro et al., 2020]. Известно, что повышенные содержания CaCO_3 наряду с также

высокими значениями рН в почве приводят к процессам хемосорбции цинка [Wang et al., 2017].

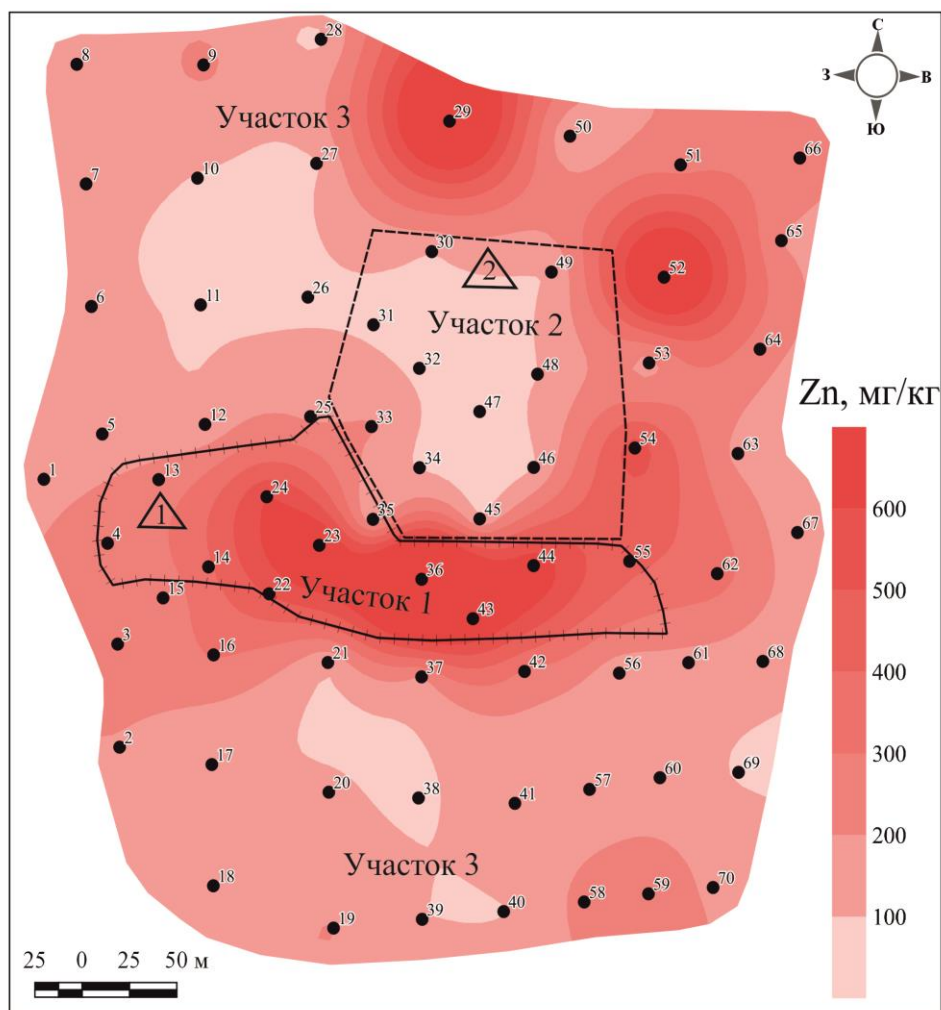


Рис. 3.1-12. Схема распределения концентраций Zn в почве, мг/кг. Участок 1 – зона бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2. Треугольниками на рисунке обозначены почвенные разрезы.

Для изучения процессов подвижности цинка, необходимо рассмотреть формы нахождения на исследуемой территории, рисунок 3.1-13, таблица 3.1-6. Наибольшее процентное содержание подвижных ионно-обменных форм Zn наблюдается на участке 1, прежде всего это связано с низкими значениями рН на данном участке (5,25–7).

Увеличение значений параметров рН, а также пониженные содержания Zn на втором участке приводят к его сорбции и переходу в наиболее закрепленные фракции почв. При высоком значении рН цинк в почве связан в основном с $C_{орг}$ и глинами [Natasha et al., 2022]. Доля содержания цинка в органической фракции на 2 участке составляет 5–7%, во фракции легко разрушаемых минералов (силикатная) – 31–40%, также существенную долю занимает нерастворимый остаток – 44–50%.

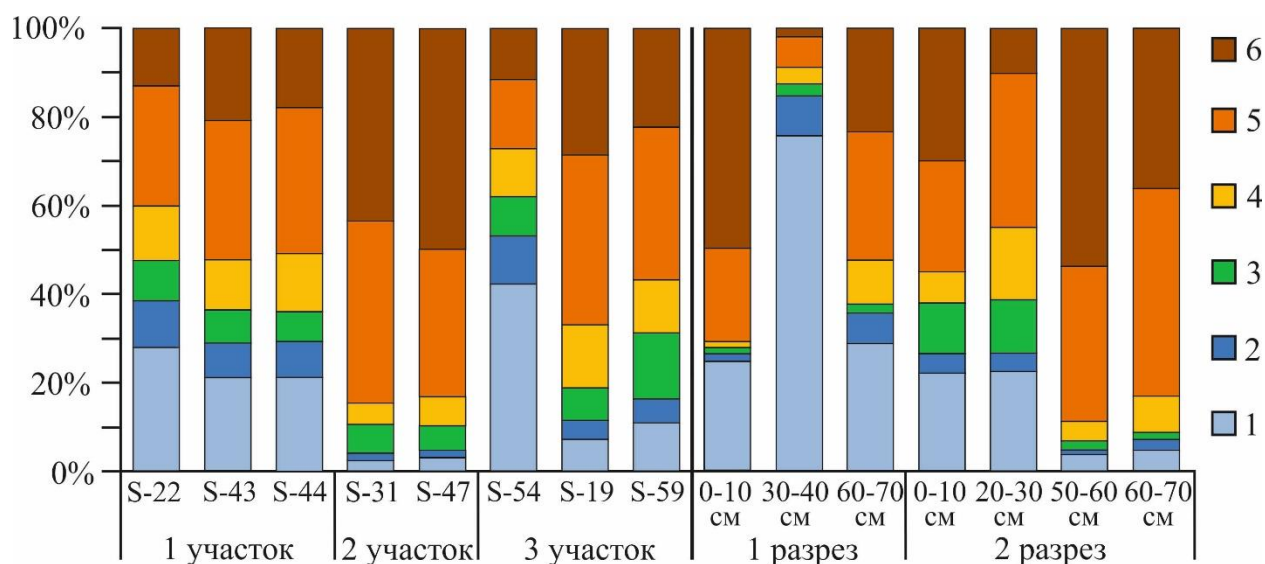


Рис. 3.1-13. Распределение концентраций Zn по фракциям (процент от суммы фракций)
 Фракции: 1 – легко обменная, 2 – специфически сорбированная, 3 – органическая, 4 – гидроксидов-Fe, 5 – легко разрушаемых минералов, 6 – остаточная.

Таблица 3.1-6.

Характеристика содержаний форм Zn (мг/кг) и % от суммы фракций

№ участка	№ проб	Выделенные фракции*						*Сумма фракций / валовое содержание
		1	2	3	4	5	6	
1	22	108 / 28	41 / 11	35 / 9	46 / 12	105 / 27	50 / 13	*385 / 445
	43	128 / 21	48 / 8	45 / 7	69 / 11	191 / 31	126 / 21	607 / 640
	44	115 / 21	44 / 8	36 / 7	69 / 13	177 / 33	98 / 18	539 / 570
2	31	2,5 / 3	1,4 / 2	6 / 7	4,4 / 5	37,5 / 41	40 / 44	92 / 77
	47	3,5 / 3	1,5 / 1	5,6 / 5	6,5 / 6	34,2 / 33	51 / 50	102 / 81
3	54	218 / 42	56 / 11	46 / 9	56 / 11	80 / 16	60 / 12	516 / 510
	19	13,3 / 7	7,9 / 4	12,4 / 7	26 / 14	69 / 38	51 / 28	180 / 190
	59	29 / 11	14,6 / 5	40 / 15	31 / 12	91 / 34	60 / 23	265 / 243
1 разрез	0-10	91 / 25	5,4 / 1	5,9 / 2	4,7 / 1	76 / 21	180 / 50	363 / 365
	30-40	1750 / 76	212 / 9	60 / 3	88 / 4	155 / 7	50 / 2	2315 / 3050
	60-70	45 / 29	11 / 7	2,9 / 2	15 / 10	45 / 29	36 / 23	154 / 153
2 разрез	0-10	59 / 22	12 / 4	31 / 12	18 / 7	67 / 25	80 / 30	267 / 233
	20-30	122 / 23	23 / 4	66 / 12	88 / 16	188 / 35	55 / 10	542 / 600
	50-60	3,6 / 4	0,8 / 1	1,7 / 2	4,1 / 5	31 / 35	48 / 54	89 / 65
	60-70	4,7 / 5	2,1 / 2	1,6 / 2	7,7 / 8	44 / 47	34 / 36	94 / 87

Фракции: 1 – легко обменная, 2 – специфически сорбированная, 3 – органическая, 4 – гидроксидов-Fe, 5 – легко разрушаемых минералов, 6 – остаточная.

В почвенном разрезе 1 на территории бывших отвалов цинк находится преимущественно в подвижной ионно-обменной форме, он наиболее подвижен на глубине 30-40 см, процент данной фракции составляет 76%. Во втором разрезе с поверхности Zn также находится в наиболее подвижных формах, с глубиной переходя в закрепленные фракции, связанные, в основном, с глинами и твердым остатком. Высокое содержание цинка в подвижной ионно-обменной форме объясняется повышенной кислотностью почв (3,0-4,1), при увеличении параметров pH цинк переходит в неподвижные труднодоступные формы.

Помимо влияния параметров pH, $C_{\text{орг}}$, наличия глин, карбонатов, валового содержания Zn исследователи отмечают и другие факторы, влияющие на мобилизацию и фитодоступность цинка в почве, такие как способность к катионному обмену, электропроводность и влажность почвы [Moreno-Lora, Delgado, 2020; Salinitro et al., 2020].

Кадмий

С химической точки зрения кадмий имеет сходство с цинком в том, что касается усвоения растениями и метаболическими функциями, однако Cd в отличие от Zn оказывает токсическое воздействие на живые организмы [Garbisu, Alkorta, 2001, Dutta et al., 2019, Goswami et al., 2019]. Кадмий способен оказывать стойкое негативное воздействие на здоровье человека даже при очень низких концентрациях [Gatoo et al., 2014; Khan et al., 2015]. Среднее содержание Cd в почвах варьируется в диапазоне 0,07–1,1 мг/кг [Kabata-Pendias, 2011], фоновые значения кадмия обычно не превышают 0,5 мг/кг, более высокие концентрации кадмия свидетельствуют об антропогенном влиянии на загрязнение почв.

Закономерности накопления Cd в почвах в пределах выделенных участков показаны в таблице 3.1-1 и на рисунке 3.1-14. Поверхностный слой почв исследованной территории в целом содержит высокие концентрации кадмия, значительно превышающие ПДК (ПДК 0,5 мг/кг [СанПиН, 2022]). Максимальное накопление кадмия отмечается в почвах бывшего отвала на участке №1 и в зоне его влияния (рис. 3.1.-14, табл. 3.1-1). Также выделяются локальные аномалии по окраинам изучаемой территории (участок 3), возможно, это является следствием проведенных ранее работ по рекультивации загрязненных земель.

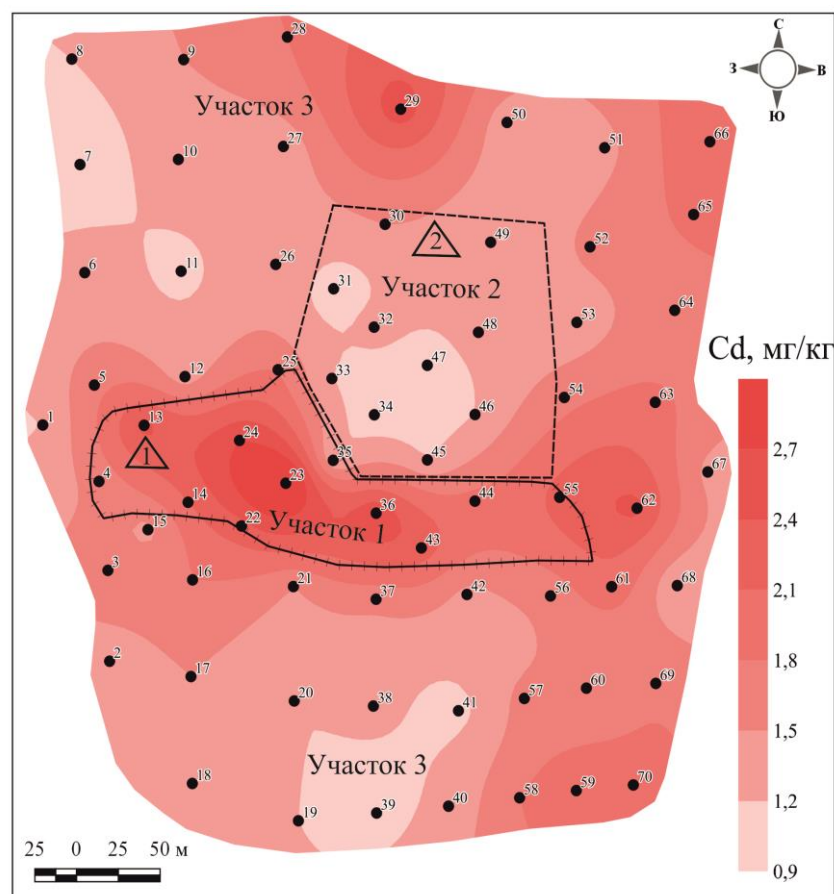


Рис. 3.1-14. Схема распределения концентраций Cd в почве, мг/кг. Участок 1 – зона бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2. Треугольниками на рисунке обозначены почвенные разрезы 1, 2.

Ключевую роль в регулировании распределения кадмия и его биодоступности в почве играет pH [Oburger et al., 2020; Xu et al., 2020]. Было обнаружено, что кислые условия влияют на растворимость Cd в почве, в таких условиях кадмий может преобразовываться из инертных форм в более подвижные [Qi et al., 2018; Hussain et al., 2021]. Наибольшую подвижность кадмий проявляет при pH 4,5-5,5, в то время как в щелочных условиях он относительно неподвижен. Так в почвенном разрезе 1 на глубине 30–40 см происходит резкое изменение pH (3,5–6,8) и во втором разрезе на глубине 20–40 см (3,8-7,4), что приводит к адсорбции кадмия на глинах (см. табл. 3.1-2).

Исследования показали, что 99% кадмия в почвенном растворе находится в виде свободных ионов [Kabata-Pendias, 2004]. На фракционирование кадмия в почве влияют различные параметры: условия окисления и восстановления [Shan et al., 2013], pH почвы [Kunito et al., 2012], температура и концентрация металлов. Фракционирования кадмия в почве играет решающую роль в регулировании его токсичности [Rizwan et al., 2017]. Фракционное изучение Cd на исследуемой территории представлено на рисунке 3.1-15.

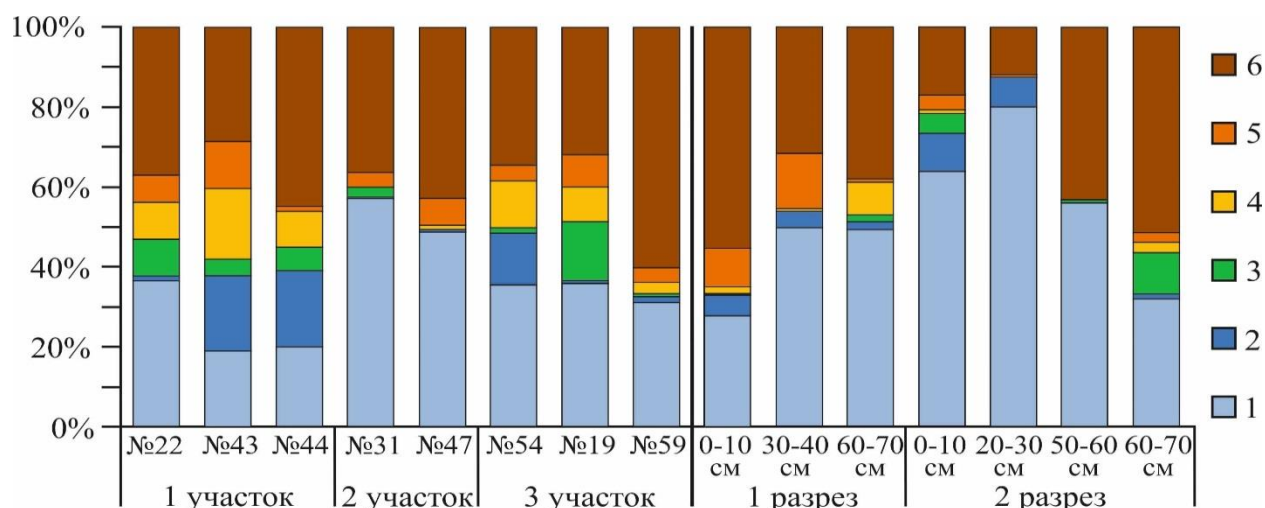


Рис. 3.1-15. Распределение концентраций Cd по фракциям (процент от суммы фракций)
 Фракции: 1 – легко обменная, 2 – специфически сорбированная, 3 – органическая, 4 – гидроксидов-Fe, 5 – легко разрушаемых минералов, 6 – остаточная.

Примечание: Пространственное распределение точек опробования показано на рис. 3.1-14.

Таблица 3.1-7.

Характеристика содержаний форм Cd (мг/кг) / % от суммы фракций

№ участка	№ про б	Выделенные фракции*						Сумма фракций / валовое содержание
		1	2	3	4	5	6	
1	22	0,76/36	0,03/1	0,19 / 9	0,19 / 9	0,147 / 7	0,77 / 37	2,1 / 2,3
	43	0,39/19	0,39/19	0,085 / 4	0,37 / 18	0,239/ 12	0,59 / 29	2,1 / 2,3
	44	0,35/20	0,34/19	0,1 / 6	0,16 / 9	0,02 / 1	0,79 / 45	1,8 / 1,9
2	31	0,55/57	0,003/0,3	0,025 / 3	0,002 /0,2	0,033 / 3	0,35 / 36	0,96 / 1
	47	0,48/49	0,005/1	-	0,009 /1	0,068 / 7	0,42 / 43	0,98 / 1,1
3	54	0,57/35	0,21/13	0,019 / 1	0,19 / 12	0,067 / 4	0,55 / 34	1,6 / 1,7
	19	0,44/36	0,009/1	0,18 / 15	0,11 / 9	0,098 / 8	0,39 / 32	1,2 / 1,2
	59	0,47/31	0,024/2	0,013 / 1	0,044 / 3	0,051 / 3	0,92 / 60	1,5 / 2
1 разрез	0-10	0,75/28	0,14 / 5	0,006/0,2	0,045 / 2	0,26 / 10	1,5 / 56	2,69 / 2,6
	30-40	4,6 / 50	0,39 / 4	0,01 / 0,1	0,06 / 1	1,29 / 14	2,9 / 31	9,25 / 11,8
	60-70	0,98/50	0,036 / 2	0,03 / 2	0,17 / 9	0,01 / 1	0,75 / 38	1,98 / 2,1
2 разрез	0-10	1,4 / 64	0,21 / 10	0,11 / 5	0,02 / 1	0,08 / 3	0,37 / 17	2,19 / 2,4
	20-30	3,6 / 80	0,33 / 70	-	-	0,03 / 1	0,52 / 12	4,48 / 5,1
	50-60	0,99/56	-	0,01 / 1	0,004/ 0,2	-	0,76 / 43	1,8 / 1,9
	60-70	0,59/32	0,02 / 1	0,19 / 10	0,04 / 2	0,05 / 3	0,94 / 51	1,84 / 2,2

*Фракции: 1 – легко обменная, 2 – специфически сорбированная, 3 – органическая, 4 – гидроксидов-Fe, 5 – легко разрушаемых минералов, 6 – остаточная.

По сравнению с ранее рассмотренными ХЭ кадмий наиболее подвижен, так как имеет большее процентное содержание в первых двух фракциях. Максимальное содержание Cd в ионно-обменной фракции наблюдается на втором участке и составляет 49–57% от суммы всех выделенных фракций (см. рис. 3.1-15), что говорит о его высокой мобильности на данной территории.

Рассматривая подвижность кадмия на глубину в почвенном разрезе 1, стоит отметить, что до глубины 70 см сохраняется его высокая мобильность, при этом небольшая доля кадмия переходит во фракции, связанные с гидроксидами Fe и силикатную фракцию. Во втором разрезе на территории, где была проведена рекультивация, наблюдается тенденция снижения подвижности кадмия с глубиной. Доля Cd в первой фракции снижается, а на глубине 60-70 см переходит в органическую фракцию и небольшая часть в 4 и 5 фракции. В различных исследованиях отмечается, что в суглинистых и глинистых почвах наблюдается связывание Cd и, соответственно, снижение его подвижности [Gusiatin, Klimiuk, 2012]. Это объясняется сильным сродством кадмия с глинистыми минералами, оксидами Fe – Al и гумусовым веществом, данные компоненты способствуют связыванию и удержанию кадмия, ограничивая тем самым его подвижность в почвенной среде [Ullah et al., 2024].

Ртуть

Ртуть считается особо опасным почвенным загрязнителем, который широко распространен, мобилен и легко биоаккумулируется. Среднемировое содержание ртути в почве составляет 1,1 мг/кг, варьируясь от 0,01 до 1,5 мг/кг, при этом редко превышая 1 мг/кг [Randall, Chattopadhyay, 2004]. Картосхема распределения концентраций ртути на изучаемой территории представлена на рисунке 3.1-16.

Максимальные содержания ртути 15,7 мг/кг отмечены в зоне бывшего отвала (участок 1) и в зоне его влияния. Средние содержания по данному участку составляют 2,61 мг/кг при ПДК 2,1 мг/кг [СанПиН, 2022]. Средние концентрации Hg на втором и третьем участке не превышают значений ПДК и составляют 0,3 и 0,2 мг/кг, соответственно (см. табл. 3.1-1).

Исследователи отмечают, что накопление ртути связано с уровнем содержания $C_{\text{орг}}$ и серы в почвах [Bengtsson, Picado, 2008]. Изучение распределения Hg на глубину в почвенном разрезе участка 1 (см. табл. 3.1-2) показало, что максимальное содержание ртути 11,9 мг/кг наблюдается в поверхностном слое грунта отвалов, значение $C_{\text{орг}}$ также повышено и составляет 6,47%. С глубиной содержания ртути в техноземах резко

снижается, при этом наблюдается небольшая тенденция сорбции на глинистых отложениях на глубине 70 см.

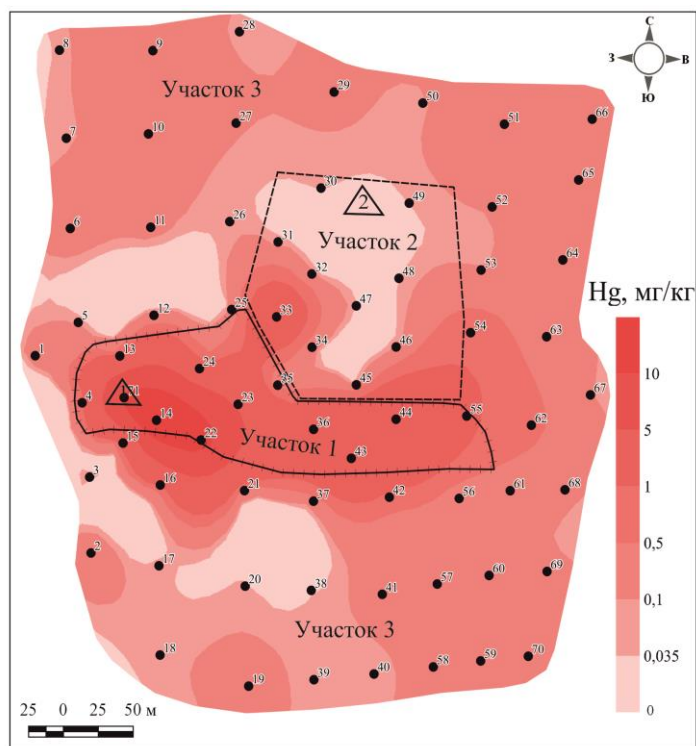


Рис. 3.1-16. Схема распределения концентраций Hg в почве, мг/кг. Участок 1 – зона бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2. Треугольниками на рисунке обозначены почвенные разрезы 1, 2.

Изучение форм нахождения ртути на территории бывших отвалов (участок 1) было изучено по методике [Bloom et al., 2003], таблица 2.3-2 и представлено на рисунке 3.1-17.

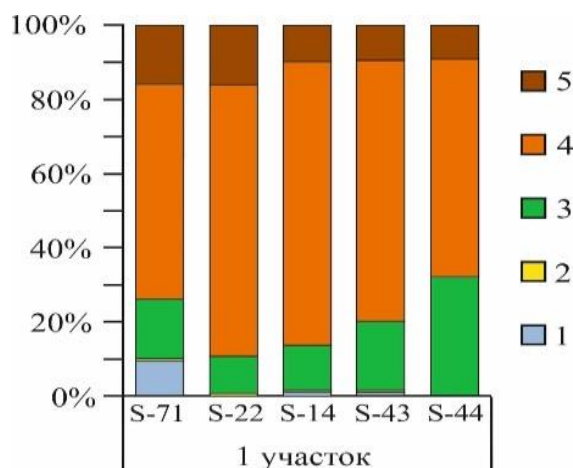


Рис. 3.1-17. Распределение концентраций Hg по фракциям (процент от суммы фракций) на территории бывших отвалов (1 участок)

Фракции: 1 – водорастворимая, 2 – кислоторастворимая, 3 – органическая, 4 – прочносвязанные соединения, 5 – твердый остаток.

Примечание: Пространственное распределение точек опробования показано на рис. 3.1-16.

В целом, содержание ртути в водорастворимой и кислоторастворимой фракциях минимально. Основная часть Hg находится в органической фракции и прочносвязанных соединениях, что говорит о ее низкой подвижности и биодоступности на данной территории. Основным источником ртути на данном участке могла являться киноварь (HgS), которая довольно устойчива в зоне окисления.

Золото

Многие авторы указывают о наличии золота в отвалах и отходах предприятий цветной металлургии. По результатам геологического исследования в отвалах АМЗ содержалось порядка 500 кг золота [Богданов, Столерова, 2006]. В процессе производства мышьяка на АМЗ использовали концентрат с высоким количеством арсенопиритовых руд из Дарасунского золото-сульфидного месторождения Забайкалья [Kachor, Sarapulova, Bogdanov, 2019]. Золото в виде микроскопических включений в концентрате находилось в основном в сульфидах, сульфосолях. По результатам наших исследований на изученной территории, после ликвидации отвалов, в центральной ее части остался небольшой участок почвогрунта, на котором установлены не только высокие концентрации As и тяжелых металлов, но и повышенные содержания золота. Пространственное распределение концентраций золота в грунте и почвах на изученной территории показано на рисунке 3.1-18 и в Приложении 10.

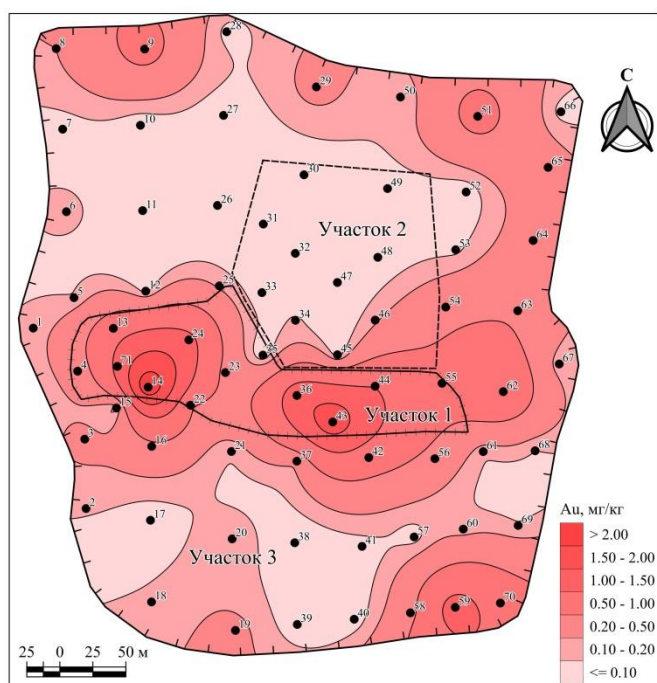


Рис. 3.1-18. Схема распределения концентраций Au в почве, мг/кг. Участок 1 – зона бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2. Треугольниками на рисунке обозначены почвенные разрезы 1, 2.

Обычные содержания золота в почве оцениваются в 3 мкг/кг, более высокие уровни золота (43-473 мкг/кг) отмечены в почвах бывших месторождений золота после его добычи [Kabata Pendias, 2011]. На участке 1 концентрации Au в грунте значительно выше, таблица 3.1-8.

Таблица 3.1-8

Характеристика содержаний Au в почве, мг/кг

№ участка	Количество проб	Максимум	Минимум	Среднее содержание
1	17	2,48	0,018	0,72
2	13	0,18	0,01	0,05
3	40	0,66	0,019	0,15

На окраине изученной территории установлены аномалии золота, которые связаны с загрязнением территории при ликвидации отвалов. Концентрации золота на этой территории имеют не однородное распределение, в отличие от участка 1, рисунок 3.1-19.

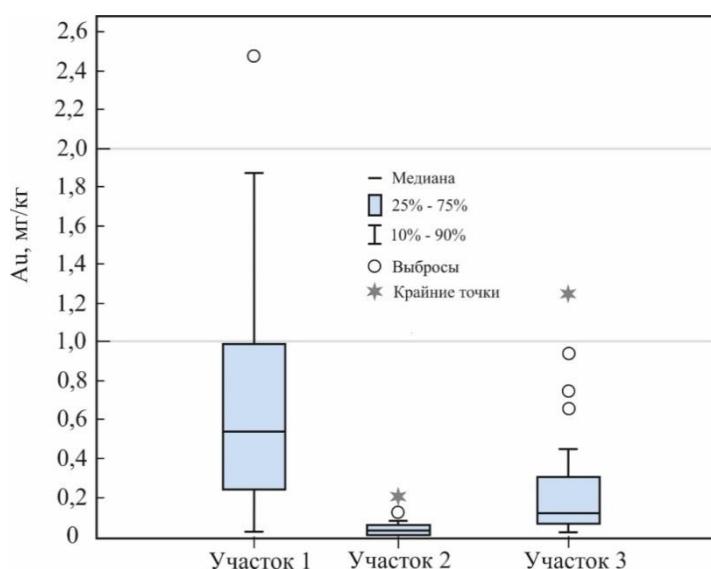


Рис. 3.1-19. Распределение концентрации Au (мг/кг) в техногенных почвах. Минимальные, максимальные значения и медиана

Примечание: Участок 1 – территория бывших отвалов, участок 2 – бывшая территория здания завода, участок 3 – территория, расположенная за пределами участков 1,2

Изучение распределения содержаний золота на глубину показано на примере почвенного разреза 1, расположенного на участке 1, таблица 3.1-9. Максимально высокое содержание золота 15,95 мг/кг установлено в верхней части разреза, а на глубине 30 см содержания золота резко снижаются, таблица 3.1-9.

Таблица 3.1-9

Распределение содержания Au в почвенном разрезе, мг/кг

Глубина, см	0-10	10-20	20-30	30-40	40-50	50-60	60-70
1 разрез	15,95	0,080	0,020	0,025	0,010	0,020	0,030

На участке 1 проведено фракционирование золота, показанное в таблице 3.1-10 в рамках содержаний 0,2-0,5 мг/кг. Повышенное накопление золота около 10% установлено в органической, силикатной с легко разрушаемыми минералами и гидроксидами железа фракциях. Но большая его часть концентрируется в твердом остатке.

Таблица 3.1-10

Формы соединений золота, мг/кг / % от суммы фракций

Ионно-обменная	Специфически сорбированная	Органическая	Гидроксидов Fe	Силикатная	Твердый остаток	Сумма фракций/вал, мг/кг
0,018 / 6	0,016 / 5,3	0,032 / 10,7	0,028 / 9,3	0,030 / 10	0,176/58,7	0,30 / 0,33

В результате постадийной вытяжки золота из техногенной почвы установлено повышенное накопление этого элемента в органической фракции, но большая часть золота 58,7% от суммы фракций остается в твердом остатке, табл. 3.1-10. Гуминовые кислоты являются наиболее распространенными органическими соединениями в почве, и им принадлежит ведущая роль в концентрации металлов. Их роль в процессах коллоидообразования золота подчеркивалось в работах [Маракушев, 1991].

Накопление золота в почве зависит от многих факторов, среди которых большое значение имеют изменение pH и наличие органического вещества. На рисунке 3.1-20 показано, что с увеличением кислотности почв, уменьшением величины pH, наблюдается накопление золота в техногенной почве. Одновременно с увеличением $C_{орг}$ в техногенной почве увеличиваются концентрации золота, рисунок 3.1-20. Накопление золота в техногенной почве может инициировать и органическое вещество.

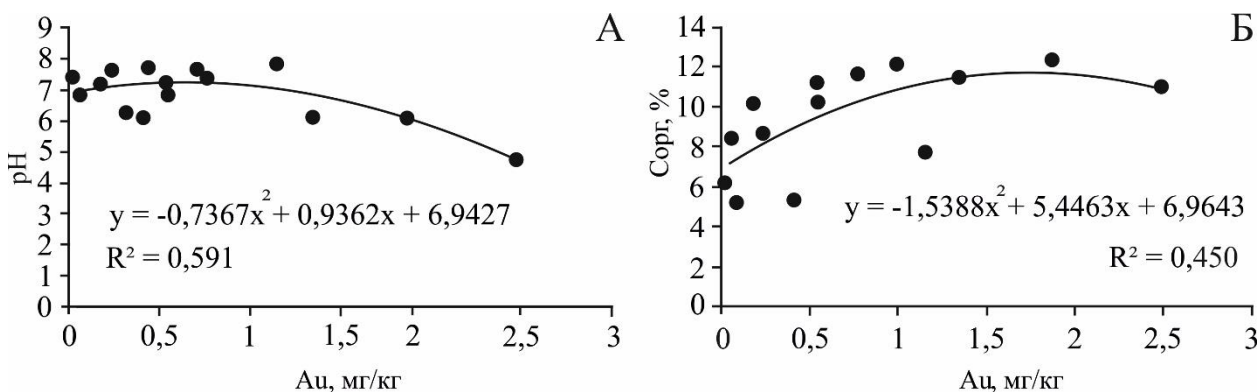


Рисунок 3.1-20. Регрессионная зависимость концентраций Au (мг/кг) от величины pH, при $P < 0,02$ (А); регрессионная зависимость концентраций Au (мг/кг) от содержания органического вещества $C_{орг}$ в техногенной почве, при $P < 0,05$ (Б)

Таким образом, сырьевые ресурсы золота могут быть связаны не только с природными, но и техногенными его источниками, которые пока слабо изучены. Золото, в отличие от других микроэлементов, может проявлять исключительно разнообразные геохимические свойства (халькофильность, сидерофильность, органофильность, биофильность, гидрофильность). Этот элемент очень подвижен под воздействием различных физико-химических факторов и в широком их диапазоне [Иванов, 1997]. В связи с чем, золото может концентрироваться на разных стадиях переработки старых россыпей и в отходах предприятий цветной металлургии, которые сопровождаются высокотоксичными металлами.

Выводы: По результатам фракционирования (табл. 3.1-3 – 3.1-7) построены ряды подвижности для основных халькофильных потенциально токсичных элементов относительно их процентного содержания от суммы фракций (от наибольшего процента к наименьшему).

Ряды подвижности для As Pb Cu Zn Cd (% от суммы фракций*).

1 участок

Ионно-обменная: **Cd**_{25*} → **Zn**₂₃ → **As**₉ → **Cu**₆ → **Pb**₄

Сорбционная: **Cd**₁₃ → **Zn**₉ → **As**₅ → **Cu**₄ → **Pb**₂

Органическая: **Cu**₁₄ → **Zn**₈ → **Cd**₆ → **As**₄ → **Pb**_{0,5}

Гидроксидов Fe: **As**₁₃ → **Cd**₁₂ = **Cu**₁₂ = **Zn**₁₂ → **Pb**₆

Силикатная: **As**₇₂ → **Cu**₅₀ → **Pb**₄₉ → **Zn**₃₀ → **Cd**₇

Твердый остаток **Pb**₃₉ → **Cd**₃₇ → **Zn**₁₇ → **Cu**₁₄ → **As**

2 участок

Ионно-обменная: **Cd**₅₃ → **Pb**₁₇ → **As**₁₃ → **Zn**₃ → **Cu**₁

Сорбционная: **As**₇ → **Pb**₄ → **Zn**₂ → **Cd**₁ → **Cu**_{0,1}

Органическая: **As**₃₂ → **Pb**₁₉ → **Cu**₈ → **Zn**₆ → **Cd**₂

Гидроксидов Fe: **As**₂₄ → **Pb**₁₉ → **Zn**₆ → **Cu**₄ → **Cd**₁

Силикатная: **Cu**₅₆ → **Zn**₃₇ → **As**₂₇ → **Pb**₆ → **Cd**₅

Твердый остаток: **Zn**₄₇ → **Pb**₄₇ → **Cd**₄₀ → **Cu**₃₂ → **As**_{<1}

3 участок

Ионно-обменная: **Cd**₄₂ → **Zn**₂₀ → **As**₁₇ → **Pb**₆ → **Cu**₂

Сорбционная: **Zn**₇ → **As**₇ → **Cd**₅ → **Pb**₄ → **Cu**₂

Органическая: **Cu**₃₂ → **As**₁₃ → **Zn**₁₀ → **Cd**₆ → **Pb**₅

Гидроксидов Fe: **As**₂₇ → **Pb**₂₄ → **Zn**₁₂ → **Cu**₁₁ → **Cd**₈

Силикатная: **Pb**₅₆ → **As**₃₇ → **Cu**₃₄ → **Zn**₂₉ → **Cd**₅

Твердый остаток: **Cd**₄₂ → **Zn**₂₁ → **Cu**₁₉ → **Pb**₆ → **As**

На участке 1 в почвенном грунте наиболее подвижными являются Cd, Zn, Cu. Источниками этой группы элементов могут быть минералы сфалерит ZnS и халькопирит $CuFeS_2$, кадмий может являться как примесь в сфалерите. При разрушении минералов эта группа элементов в техногенных почвах может переходить в легко подвижные и потенциально подвижные соединения. Особо подвижными являются кадмий и цинк, которые также частично остаются в твердом остатке, наряду со свинцом на этом участке. Мышьяк в твердом остатке остается очень мало, так как он в основном может закрепляться в виде гипергенных и легко разрушаемых минералов во фракции 5 и с гидроксидами Fe. Большая часть свинца закрепляется в твердом остатке и силикатной фракции.

На втором участке Pb и особенно As переходят в подвижные и потенциально подвижные фракции. Небольшая часть As закрепляется в силикатной фракции, а в твердом остатке мышьяк практически отсутствует. Повышенная подвижность As и Pb на этом участке обусловлена использованием сульфидных руд, в основном арсенопирита, в производственном процессе, в результате их обжига. Но валовые содержания As и Pb и других элементов на этом участке имеют не высокие значения, так как здесь была проведена рекультивация почв.

На третьем участке накопление потенциально токсичных элементов связано с пылевым переносом загрязняющих веществ. На этой территории в подвижной ионно-обменной фракции повышен процент Cd, Zn, As, но большая часть потенциально токсичных элементов связана с гидроксидами Fe и закреплена в силикатной фракции.

3.2. Сидерофильные элементы

Группа сидерофильных элементов имеет родство с железом, по А.Н. Заварицкому данную группу следует делить на легкие (V, Cr) и тяжелые сидерофильные элементы (Co, Ni) [Заварицкий, 1944]. Содержание группы сидерофильных элементов на изученной территории представлено на рисунке 3.2-1, таблице 3.2-1 и в Приложениях 11-14.

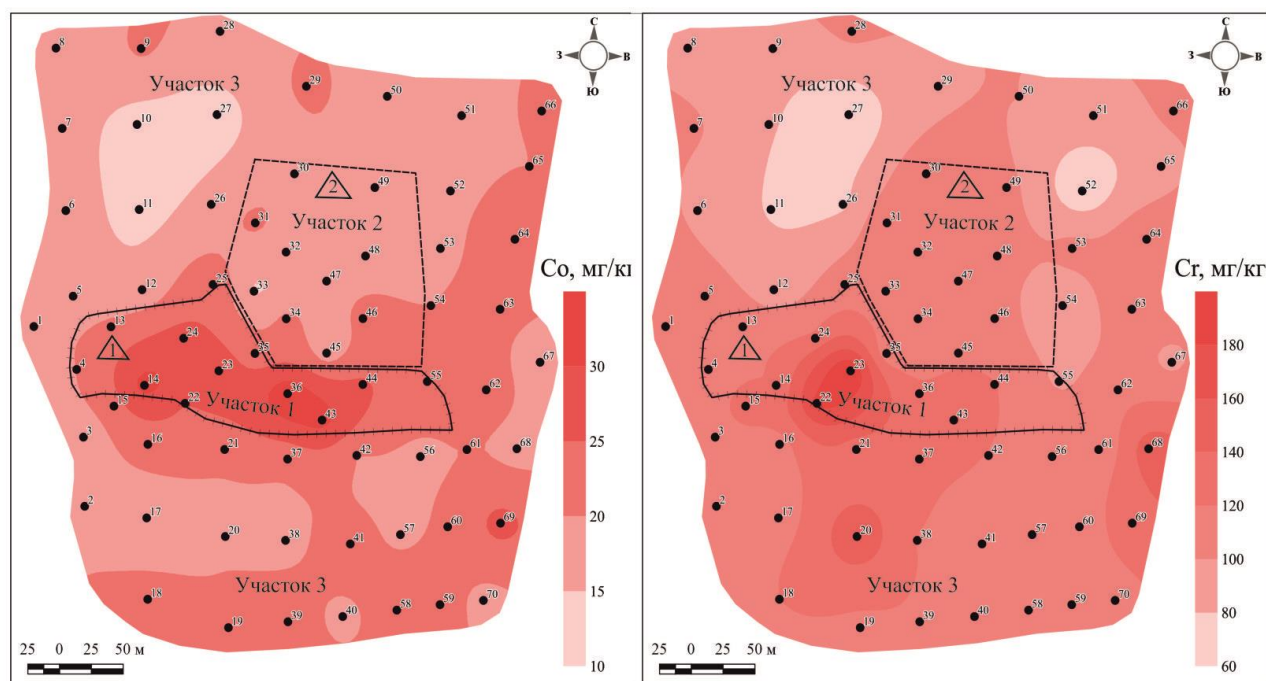


Рис. 3.2-1. Схема распределения концентраций Co, Cr (мг/кг) в почве. Участок 1 – зона бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2. Треугольниками на рисунке обозначены почвенные разрезы 1, 2.

Изученная группа сидерофильных элементов по потенциальной токсичности, в основном, относится ко второму классу опасности. Эти элементы являются сопутствующими и характеризуются невысокими значениями концентраций.

Поверхностное распределение содержаний в почве V и Ni достаточно однородно по всей изучаемой территории и не превышают значений ПДК [СанПиН, 2022] и, в целом, на всех трех участках средние значения содержаний данных ХЭ находятся примерно в одном диапазоне и не отличаются друг от друга (см. табл. 3.2-1, прил. 12).

Обычное распределение кобальта в поверхностном слое почв составляет 1-40 мг/кг, при этом общее среднемировое содержание кобальта в почвах составляет 8,5 мг/кг [Kabata-Pendias, 2011], ПДК для подвижных форм 5 мг/кг. Распределение кобальта в исследуемых почвах показано в приложении 11. Можно сказать, что полученные данные по кобальту находятся в пределах нормального содержания в почве.

Характеристика концентраций ХЭ в почве, мг/кг

ХЭ	1 участок	2 участок	3 участок	ПДК,
Co	$\frac{13,8-23,9}{18,5}$	$\frac{13,7-19,5}{16,6}$	$\frac{13,3-44}{18}$	5
Ni	$\frac{45-60}{50,6}$	$\frac{45-55}{49,9}$	$\frac{45-68}{54,1}$	80
Cr	$\frac{70-180}{95}$	$\frac{55-102}{87,1}$	$\frac{55-129}{90,8}$	0,05
V	$\frac{50-120}{85,3}$	$\frac{60-110}{92,3}$	$\frac{50-150}{88,8}$	150

Примечание: В числителе – пределы вариаций; в знаменателе – среднее содержание участка 1 - зона, бывших мышьяковых отвалов; участок 2, где непосредственно располагались строения промышленных объектов АМЗ; участок 3 - окрестности основной зоны загрязнения, расположенной за пределами участков 1, 2.

Двумя стабильными формами хрома в природных почвах являются: Cr (III), Cr (VI). Обе формы хрома являются опасными загрязнителями и не поддаются биологическому разложению [Wang et al., 2022]. Шестивалентный хром чрезвычайно токсичен для биологических клеток, превышая пороговые значения. Его высокая токсичность становится наиболее выраженной при увеличении растворимости и подвижности в почве по сравнению с таковыми условиями для трехвалентной формы [Das et al., 2021a, b]. Трехвалентный хром, в основном, не токсичен в пределах пороговых значений и является необходимым для живых организмов [Nematshahi et al., 2012].

Средние содержания хрома в поверхностном слое почв разных стран варьируются от 7 до 215 мг/кг [Kabata-Pendias, 2011]. Анализ пространственного распределения хрома в почвах на изучаемой территории показал, что, в целом, средние содержания Cr на условно выделенных трех участках не сильно отличаются, при этом повышенные содержания отмечены в зоне действия бывшего отвала, Приложение 13.

Для изучения миграции ХЭ на глубину были изучены почвенные разрезы до 70 см на территории двух участков (бывшие отвалы - участок 1 и здание АМЗ - участок 2) и представлены в таблице 3.2-2.

Таблица 3.2-2.

Распределение содержания Co, Ni, V, Cr, Fe (мг/кг), C_{орг} (%), pH в почвенных разрезах

Глубина, см	Параметры							
	Co	Ni	V	Cr	Mn	Fe	C _{орг}	pH
1 разрез								
0-10	26	30	55	55	320	114594	6,47	3,03
10-20	12	30	90	78	522	63942	4,02	3,1
20-30	25	50	88	108	960	62481	3,02	3,46
30-40	105	156	77	63	2176	26160	1,52	6,76
40-50	29	96	80	82	1140	28901	1,42	7,73
50-60	16	47	84	75	786	28903	0,89	7,94
60-70	20	54	80	73	1007	28668	0,71	8
2 разрез								
0-10	12,5	41	64	87	563	30655	4,74	3,78
10-20	19	63	92	146	746	36890	4,13	3,79
20-30	46	102	99	136	1050	37098	2,89	4,07
30-40	35	122	93	101	1956	35585	2,31	7,4
40-50	17	62	79	92	846	30993	1,09	7,85
50-60	14,5	53	69	73	727	27140	0,83	8,13
60-70	17	50	70	73	818	33051	0,61	8,05

В таблице 3.2-2 показано, что в двух почвенных разрезах с глубиной концентрации Co и Ni увеличиваются до 30-40 см, затем резко снижаются. Наиболее высокие концентрации для кобальта и никеля отмечаются в первом разрезе на глубине 30-40 см и составляют 105 и 156 мг/кг, соответственно, при этом данные значения значительно превышают максимальные содержания в поверхностном слое данных элементов. Если сравнить миграцию на глубину Co, Ni и Mn (табл. 3.2-2), можно заметить общую тенденцию накопления на определенных почвенных горизонтах. Это связано со сродством водных оксидов Mn и Fe к адсорбции Co и Ni.

Распределение ванадия в почвенном профиле достаточно однородно и находится в пределах среднемировых содержаний в почвах (90 мг/кг), а также не превышает значений ПДК [СанПиН, 2022].

Максимальное накопление хрома в почвенных профилях отмечается на глубине 30 см, затем постепенно снижается.

Формы нахождения ХЭ на исследуемой территории представлены на рисунке 3.2-2.

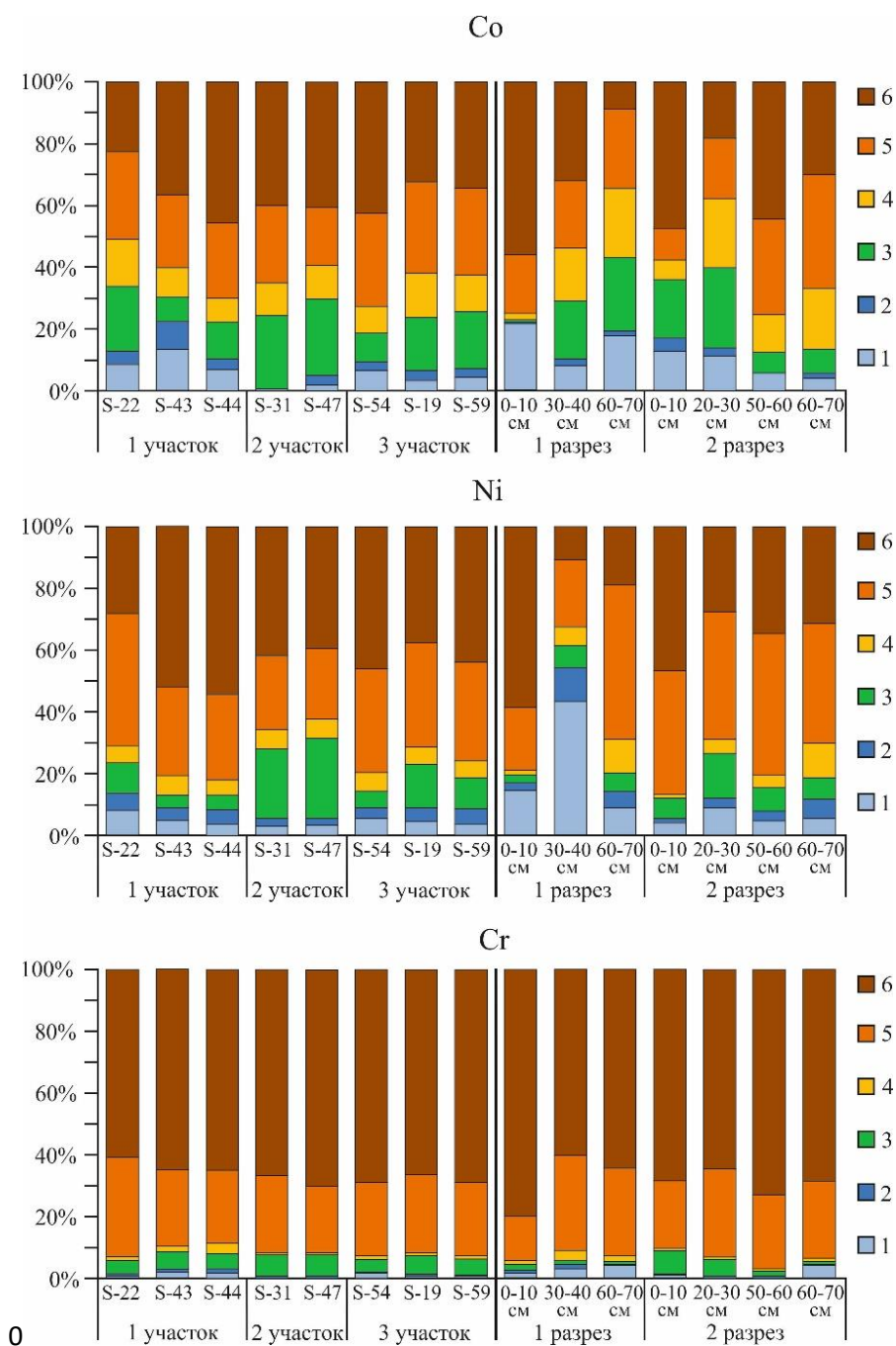


Рис. 3.2-2. Распределение концентраций Co, Ni, Cr по фракциям (процент от суммы фракций)

Фракции: 1 – легко обменная, 2 – специфически сорбированная, 3 – органическая, 4 – гидроксидов-Fe, 5 – легко разрушаемых минералов, 6 – остаточная.

Примечание: Пространственное распределение точек опробования показано на рис. 3.2-1.

Из всех рассмотренных ранее элементов хром является наиболее маломобильным ХЭ. Хром практически отсутствует в ионно-обменной и специфически сорбированной фракциях, небольшие содержания отмечаются в органической фракции. Наибольший процент содержания Cr отмечается в закрепленных фракциях, связанных с легко

разрушаемыми силикатами и твердым остатком. На долю данных фракций приходится около 90% хрома от общего распределения по фракциям, что говорит о его низкой подвижности и биодоступности в этих почвах.

На рисунке 3.2-2 видно, что кобальт более подвижен, чем никель, так как его содержания в ионно-обменной и органической фракциях, а также во фракции гидроксидов железа намного выше. В целом, содержания подвижных форм Co и Ni на разных участках не особо отличаются друг от друга. Увеличивается процентное содержание данных ХЭ в органической фракции на 2 участке рекультивируемой территории.

В распределении форм Ni на глубину в 1 разрезе выделяется проба 30-40 см, характеризующаяся наиболее высоким содержанием никеля в легкоподвижных формах, данная закономерность также отмечена по Cu и Zn на данной глубине (см. рис. 3.1-11, 3.1-13).

Для изучения взаимосвязи потенциально токсичных ХЭ проведена множественная корреляция между ними, приведенная в таблице 3.2-3

Таблица 3.2-3

Множественная корреляция концентраций ХЭ в техногенной почве территории
АМЗ после его ликвидации

	Zn	Cu	Co	Ni	Cr	Cd	As	Pb	V	Hg	Au
Zn	1										
Cu	0,203	1									
Co	-0,095	0,324	1								
Ni	-0,123	-0,115	0,541	1							
Cr	-0,086	0,295	0,318	0,530	1						
Cd	0,345	0,710	0,327	-0,004	0,258	1					
As	0,172	0,843	0,168	-0,234	0,100	0,685	1				
Pb	0,169	0,753	0,127	-0,216	-0,037	0,506	0,679	1			
V	-0,310	-0,024	0,603	0,719	0,495	-0,097	-0,183	-0,092	1		
Hg	0,040	0,597	0,041	-0,247	0,128	0,384	0,765	0,481	-0,185	1	
Au	0,208	0,718	0,184	-0,095	-0,010	0,582	0,838	0,679	-0,078	0,621	1

Примечание: Жирным шрифтом выделены значимые величины корреляции с вероятностью $P < 0,001$

В таблице 3.2-3 показана множественная корреляция исследуемых ХЭ для 70 почвенных образцов на поверхности всей изучаемой территории бывшего АМЗ г. Свирска. В техногенных почвах изученной территории As имеет максимальную корреляцию с Cu, Au, Hg, Pb, Cd при $P < 0,001$. Свинец также имеет значимую корреляцию с Cu, Au, As, Cd, Hg, при $P < 0,001$.

Для комплексной оценки полиэлементного загрязнения почв исследуемой территории использовали один из многомерных статистических методов – кластерный анализ. Дендрограмма кластерного анализа почв представлена на рисунке 3.2-3.

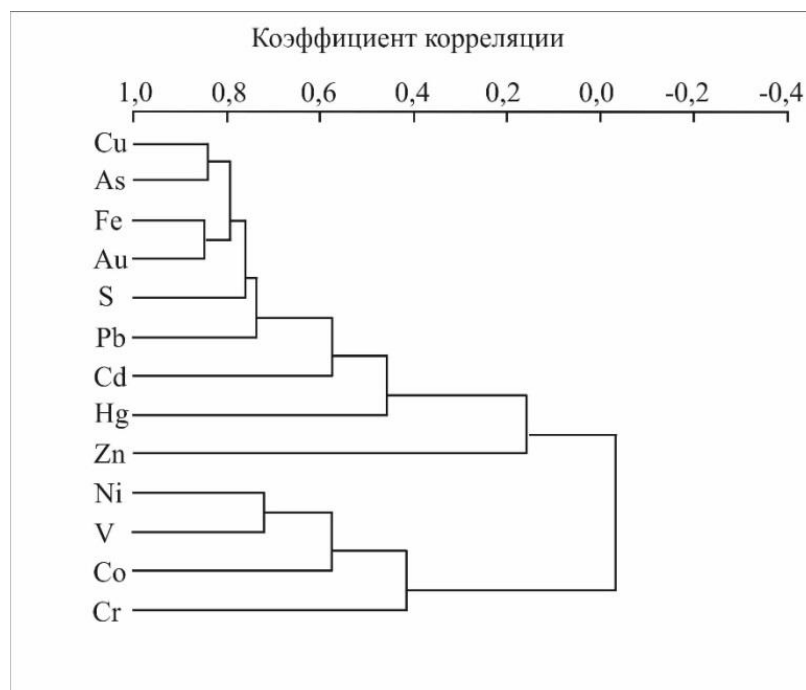


Рис. 3.2-3. Дендрограмма результатов кластерного анализа содержания ХЭ в почвах территории бывшего АМЗ г. Свирска (70 образцов).

В результате кластерного анализа были выделены 2 геохимические ассоциации элементов. Первая группа представлена в основном халькофильными элементами, входящими в основные сульфидные минералы: As, Pb, Cu, Cd, Hg, Fe, S, Au. Вторая выделенная группа представлена сидерофильными элементами: Ni-V-Co-Cr, которые относятся ко второй степени опасности. На изученной территории они являются сопутствующими элементами и представляют меньшую опасность. При этом, Au максимально связано с Fe, что может указывать на его перераспределение в зоне окисления сульфидов. Такое элементное распределение подтверждает, что основным источником элементов-загрязнителей являлись сульфидные руды, которые использовались в технологических процессах при производстве мышьякового концентрата. Связь золота с сульфидами общеизвестна. При окислении сульфидов рассеянное в них золото освобождается и становится доступным для миграции в зоне техногенеза. Большая роль в этих процессах принадлежит оксидам Fe, органическому веществу [Маракушев, 1991].

По полученным данным была построена карта суммарного показателя загрязнения почв (СПЗ), рисунок 3.2-4, а также уровни СПЗ в таблице 3.2-4.

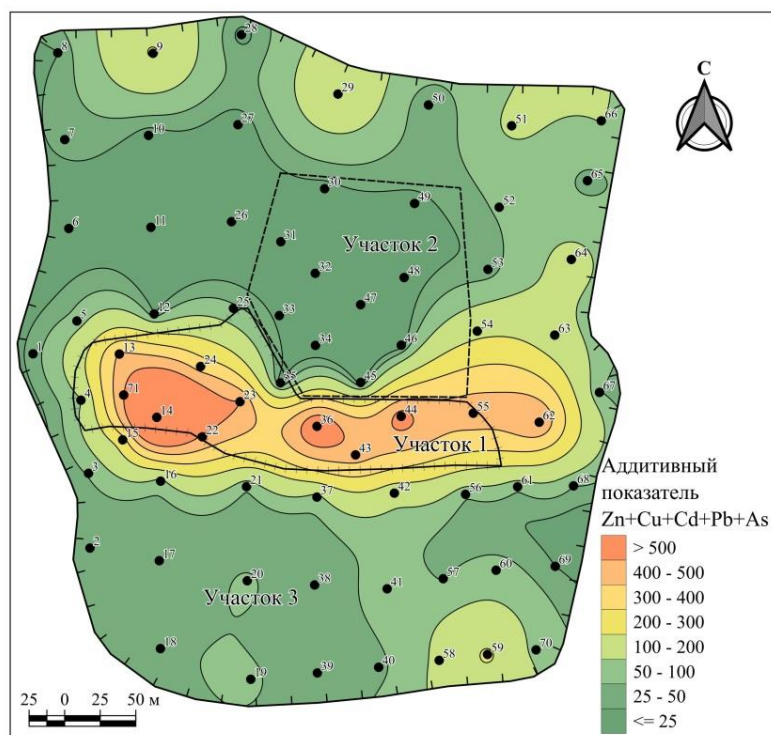


Рис. 3.2-4. Схема пространственного распределения значений суммарного показателя загрязнения техногенных почв для потенциально токсичных элементов территории АМЗ после его ликвидации

Таблица 3.2-4

Ориентировочная оценочная шкала опасности загрязнения почв по суммарному показателю загрязнения (СПЗ)

Показатели загрязнения почв	Уровень загрязнения [Сает, 1990]	СПЗ почв бывшего АМЗ г. Свирска
16 – 32	средний	≤ 25 – 50
32 – 128	высокий	50 – 100
> 128	очень высокий	100 – 500

Количественной оценочной мерой загрязнения почв является суммарный показатель геохимического загрязнения почвы (СПЗ), который представляет собой аддитивную сумму превышений коэффициентов концентрации над единичным (фоновым) уровнем. В качестве такого уровня в данном исследовании вместо фоновых значений используется показатель ПДК, как нормативно обоснованный и универсальный критерий гигиенической оценки загрязнения почв. Уровни СПЗ представлены на рисунке 3.2-4 и в таблице 3.2-4. На участке 1 суммарный показатель загрязнения по оценочной шкале можно отнести к очень высокому, что указывает на интенсивное загрязнение техногенных почв на первом участке.

3.3. Литофильные элементы

К числу литофильных относят 54 элемента (Fe, Si, Al, Ca, Mg, Na, Ti, S и др.), характеризующихся стремлением к образованию кислородных соединений. В природе встречаются в виде окислов, галогенов, фосфатов, сульфатов, карбонатов. При этом выделяют несистемный класс биофильных элементов (C, H, O, N, P, S, Na, Ca, Mg, Fe и др.), которые входят в ранее рассмотренные группы. Макроэлементы в исследуемых почвах представлены в таблице 3.3-1.

Таблица 3.3-1.

Характеристика концентраций макроэлементов в почве

ХЭ, %	1 участок	2 участок	3 участок	Кларк в почве, % [Виноградов, 1962]	Кларк в почве, % [Alekseenko, Alekseenko 2014]
Na	$\frac{0,37 - 1,11}{0,74}$	$\frac{0,46 - 1,47}{1,24}$	$\frac{0,4 - 1,46}{1,18}$	0,63	0,58
Mg	$\frac{0,62 - 1,32}{0,96}$	$\frac{1,35 - 1,88}{1,74}$	$\frac{1,1 - 3,09}{2,06}$	0,63	0,79
Al	$\frac{5,40 - 8,69}{6,59}$	$\frac{10,79 - 14,12}{12,5}$	$\frac{10,95 - 21,24}{12,76}$	7,13	3,82
Si	$\frac{14,65 - 25,12}{20,9}$	$\frac{45,06 - 54}{51,98}$	$\frac{43,7 - 57,98}{51,27}$	33	28,9
P	$\frac{0,06 - 0,18}{0,10}$	$\frac{0,13 - 0,27}{0,24}$	$\frac{0,11 - 0,31}{0,21}$	0,08	0,12
K	$\frac{0,7 - 1,85}{1,34}$	$\frac{0,88 - 2,21}{1,9}$	$\frac{0,64 - 2,4}{1,86}$	1,36	1,34
Ca	$\frac{1,01 - 3,81}{1,94}$	$\frac{2,51 - 3,39}{2,89}$	$\frac{1,79 - 7,93}{4,68}$	1,37	5,38
Mn	$\frac{0,05 - 0,25}{0,09}$	$\frac{0,06 - 0,13}{0,11}$	$\frac{0,04 - 0,22}{0,11}$	0,085	0,073
Fe	$\frac{3,5 - 9,51}{6,07}$	$\frac{4,91 - 6,24}{5,87}$	$\frac{3,61 - 8,87}{6,24}$	3,8	2,23
S	$\frac{0,09 - 0,5}{0,32}$	$\frac{0,07 - 0,39}{0,12}$	$\frac{0,04 - 0,5}{0,14}$	0,085	0,12

Примечание: В числителе – пределы вариаций; в знаменателе – среднее содержание.

Участок 1 - зона, бывших мышьяковых отвалов; участок 2, где непосредственно располагались строения промышленных объектов АМЗ; участок 3 - окрестности основной зоны загрязнения, расположенной за пределами участков 1, 2.

Железо – один из главных компонентов литосферы, который составляет 5% всей ее массы. Содержание общего Fe в почвах находится в пределах от 0,02 до 3,8 % [Chen, Barak, 1982]. Основными почвообразующими минералами железа являются гематит, маггемит, гетит, пирит, сульфид железа и др. [Lindsay, 1995]. Содержание железа в почвах

территории бывшего АМЗ колеблется в пределах от 3,5 до 9,5 %, значительно превышая кларковые значения (см. табл. 3.3-1). В целом, средние содержания Fe на каждом участке примерно одинаковые. Распределение железа в почвенном профиле представлено в таблице 3.2-2.

Кальций и *магний* являются двумя важными элементами для плодородия почв, а также неотъемлемыми элементами питания для растений. Валовые содержания магния и кальция в почве обычно близки по значениям. Для содержаний Ca и Mg прослеживается следующая тенденция увеличения содержаний на различных участках исследуемой территории (участок 1 → участок 2 → участок 3). При этом полученные результаты содержаний кальция и магния в почвах превышают кларковые значения.

Натрий сосредоточен преимущественно в кристаллической решетке минералов, в почвенном растворе присутствует в обменном состоянии. В исследуемых почвах валовое содержание натрия варьируется в пределах 0,37 – 1,47 %, наименьшие средние содержания на месте бывшего отвала составляют 0,74 %, на втором и третьем участке не сильно отличаются – 1,24 и 1,18 %, соответственно.

Валовое содержание *калия* в почвах составляет 2-3 %. Высокие содержания калия характерны для тяжелых почв, так как K входит в состав минералов, образующих преимущественно глинистые частицы.

Содержание *алюминия* в почвах колеблется в пределах 5,4 – 21,24 %, значительно превышая кларковые значения ХЭ в почве. Средние валовые содержания Al на втором и третьем участке находятся примерно в одном диапазоне и незначительно отличаются друг от друга, при этом содержания алюминия в почвах 1 участка значительно меньше, практически в 2 раза.

Содержания *кремния* на втором и третьем участках также превышает кларковые значения. Содержания Si на первом участке находится ниже значений кларков и составляет 14,65 – 25,12 %, данные значения в 2 раза меньше чем содержания кремния на 2 и 3 участках.

Содержание *серы* в земной коре находится в пределах 0,06 – 0,10 % [Udayana et al., 2021]. Сера является одним из важнейших элементов питания для жизнедеятельности растений [Tisdale et al, 1985; Aula, 2019]. Среднемировое содержание серы в почвах составляет 0,16 % [Bowen, 1979], а кларковые значения серы в почве составляют 0,085 и 0,12 % (см. табл. 3.3.1). В целом, содержания серы в большинстве проб на изучаемой территории участков 2 и 3 находятся приблизительно в пределах кларковых значений и не превышают среднемировые значения. Однако содержание серы в некоторых образцах на третьем участке значительно превышает кларковые значения, что может говорить об

аэрогенном характере загрязнения с территории участка 1 [Баенгуев и др., 2016]. Содержания S на первом участке (территория бывших отвалов) превышают значения по кларкам, что говорит о техногенном загрязнении на данной территории. Такая пространственная неоднородность распределения серы в почвах на изучаемой территории возможна из-за источника серы, а именно минералов сульфидных руд (пирит FeS_2 , арсенопирит FeAsS , галенит PbS , халькопирит CuFeS_2 , сфалерит ZnS и другие), которые использовали при технологическом процессе на АМЗ.

Содержание *марганца* в земной коре составляет 0,1%, почвенный кларк равен 0,085 % [Виноградов, 1962]. В почвах встречается в виде различных оксидов, гидроксидов, солей и комплексных ионов. Геохимия марганца во многом зависит от pH и Eh среды, так растворимость марганца в кислой и нейтральной среде снижается, что в дальнейшем может привести к потенциальному дефициту Mn у растений [Joshi et al., 1983]. Основными геохимическими барьерами для миграции марганца являются повышенное содержание гумусового вещества, карбонаты, а также щелочная среда в почве [Битюцкий, 2020]. Пространственное распределение марганца в почве на исследуемой территории составляет 0,09 – 0,11%, что превышает кларковые значения в почвах. Валовое распределение марганца на глубину представлено в таблице 3.2-2.

Для изучения макроэлементного состава почв г. Свирска также была построена дендрограмма кластерного анализа, показанного на рисунке 3.3-1.

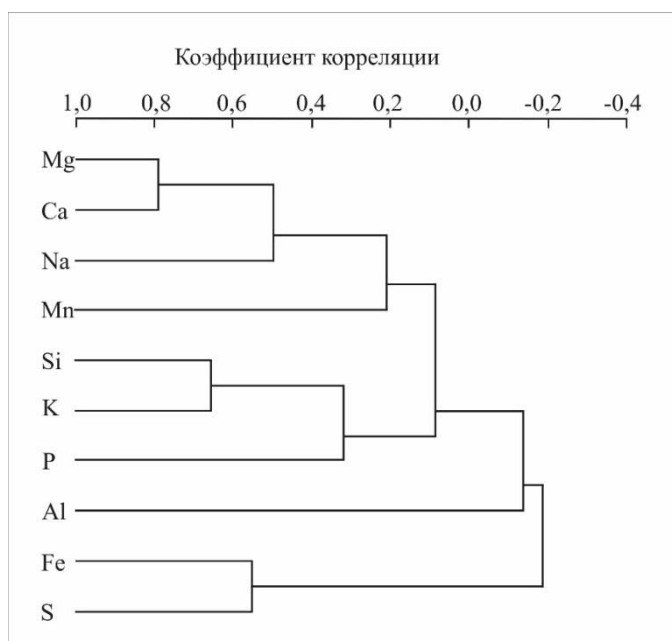


Рис. 3.3-1. Дендрограмма результатов кластерного анализа содержания макроэлементов в почвах территории бывшего АМЗ г. Свирска

В результате кластерного анализа выделены 3 группы ХЭ:

1) Mg–Ca–Na;

2) Si–K–P;

3) Fe–S.

Третья группа отражает связь железа с серой, которые, которые в повышенном количестве могут накапливаются в техногенных почвах при разрушении, окислении сульфидов.

Выводы: Установлено, что на изученной территории основными факторами, влияющими на подвижность ХЭ в почве, являлись: рН, наличие органического вещества, гидроксидов Fe, карбонатов и глинистых отложений. Фракционный состав и интенсивность извлечения ХЭ из почв обусловлены различной спецификой источников мышьяка и ТМ на исследуемой территории. Наиболее подвижный элемент из всех ранее рассмотренных – кадмий, так как его содержание в ионно-обменной фракции значительно выше, чем у других элементов на исследуемых участках. Повышенная подвижность характерна также для Zn. Наименее мобильными элементами являются Cr и Pb так как большая их часть содержалась во фракции легко разрушаемых минералов и в твердом остатке.

Суммарное накопление в техногенных почвах изученной территории тяжелых металлов и мышьяка могут усиливать токсичные свойства почв, вызывая синергетический эффект. По расчетам суммарного показателя загрязнения почвы изученной территории степень их загрязнения относится к среднему уровню относительно ПДК, а почвенный грунт участка 1- к самой высокой степени загрязнения.

ГЛАВА 4. РАСПРЕДЕЛЕНИЕ ХИМИЧЕСКИХ ЭЛЕМЕНТОВ В СИСТЕМЕ «ПОЧВА-РАСТЕНИЕ»

4.1. Изучение механизма подвижности соединений мышьяка и тяжелых металлов в почвенно-растительной системе

Мышьяк

Особенности накопления мышьяка в растениях из почвы в различных техногенных условиях участков 1–3 показаны на примере травянистых растений пырея (*Elytrigia repens*), максимально распространенного на данной территории. Изучено распределение As в надземных вегетативных органах (побегах), корневой системе и степень его биоаккумуляции относительно сопряженных с растениями почв. Общее и статистическое распределение концентраций мышьяка в растениях и сопряженных почвах показано в таблице 4.1-1 и на рисунках 4.1-1 и 4.1-2.

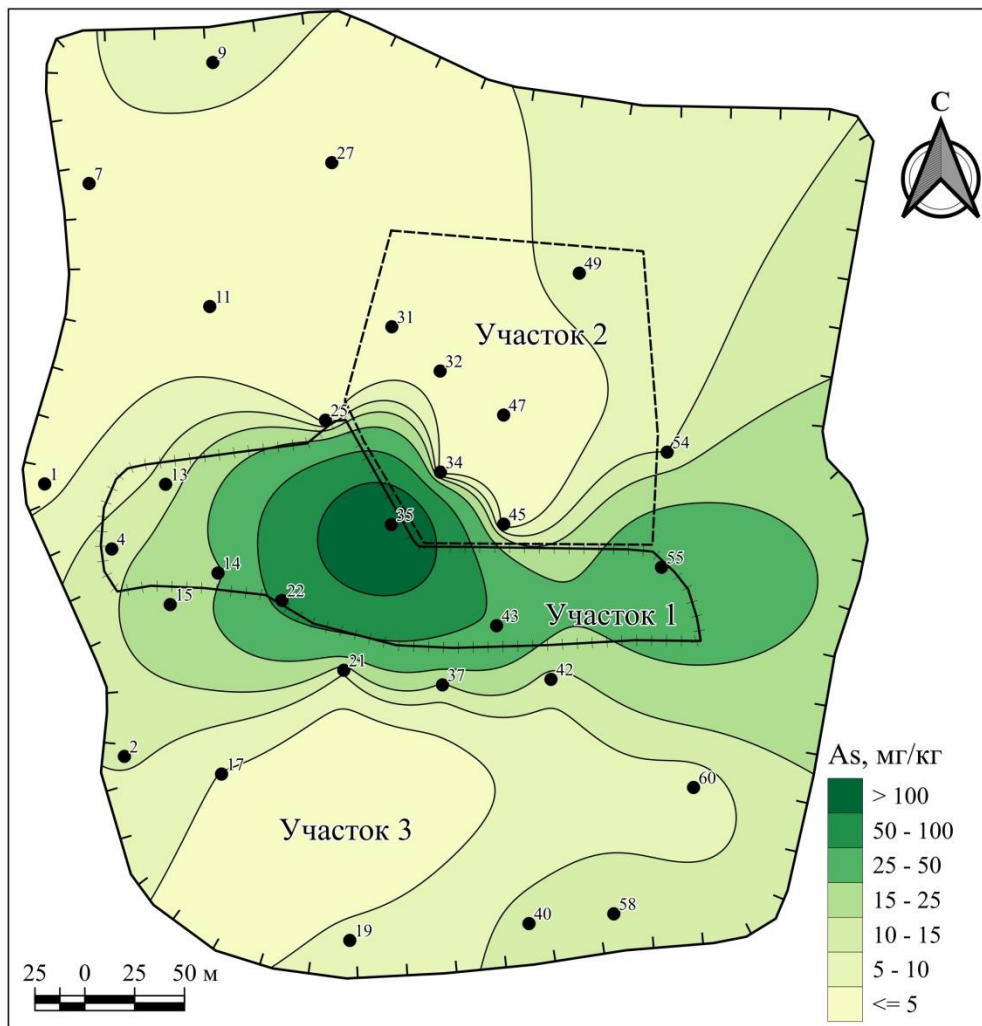


Рис. 4.1-1. Схема распределения концентраций мышьяка в надземной части растений, мг/кг. Участок 1 – зона бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2.

Концентрация As в растениях, растущих на незагрязненных почвах, обычно находится в пределах 0,009 – 1,5 мг/кг сухой массы, в травянистых растениях около 0,3 мг/кг [Kabata-Pendias, 2011].

Таблица 4.1-1.

Характеристика содержаний As (мг/кг) в надземной части и корнях пырея ползучего *Elytrigia repens* (на сухой вес)

№ участка	Количество проб	Максимум	Минимум	Среднее значение
1	11 ^{a)} / 5 ^{b)}	198 ^{a)} / 1205 ^{b)}	3 ^{a)} / 123 ^{b)}	40 ^{a)} / 589 ^{b)}
2	6 / 6	7 / 20	3 / 8	3.8 / 13.5
3	13 / 4	14 / 147	3 / 98	7.4 / 132

Примечание: ^{a)} надземная часть ^{b)} корень

В надземной части пырея на изученной территории концентрации As значительно превышают содержания травянистых растений чистых территорий. Максимальное накопление мышьяка характерно для растений зоны техногенных грунтов участка 1 (рис. 4.1-1, 4.1-2). Пониженные концентрации As в растениях, относительно других территорий, установлены на участке 2 (табл. 4.1-1).

Величина концентрации As в растениях в основном зависит от его содержания в почве, это видно по статистическим параметрам, рассчитанным по медиане концентраций мышьяка в почве, корнях и надземных вегетативных органах пырея рис. 4.1-2. и на схемах его распределения в почвах и растениях на изученной территории, рис. 3.1-1, 4.1-1.

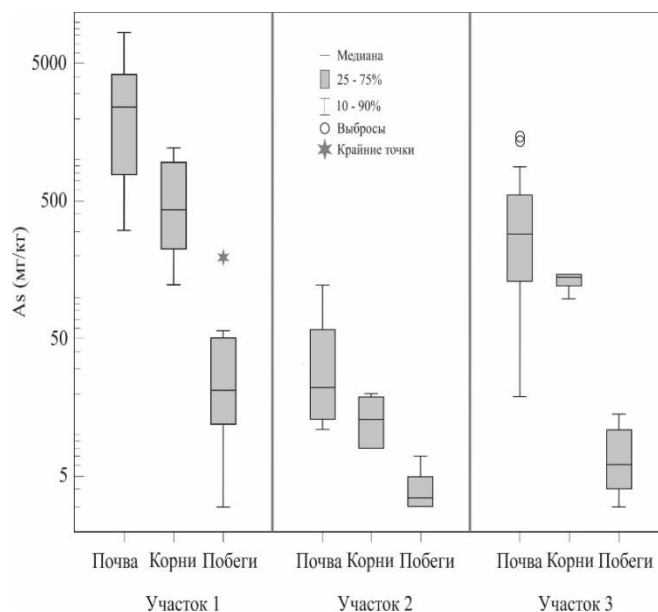


Рис. 4.1-2. Распределение концентрации As (мг/кг) в техногенных почвах, корнях и побегах *Elytrigia repens*. Минимальные, максимальные значения и медиана.

Полученные результаты исследований указывают на то, что большую роль в транспортировке мышьяка в надземную часть растений играет корневая система, которая способна повышать растворимость и подвижность мышьяка в почве ризосферы и способствовать транслокации его в побегах пырея. С увеличением концентрации As в почве происходит увеличение его в корнях и вегетативных надземных органах растений, что видно на полиномиальных трендах между концентрациями As в корнях и надземных частях растений (рис. 4.1-3 А), в почве и надземных частях растений (рис. 4.1-3 Б) и между корнями и сопряженной с ними почвой (рис. 4.1-3 В). Регрессионные тренды между параметрами изменяются по экспоненте с высокой достоверностью. Это указывает на то, что As с большой интенсивностью накапливается в корнях и в меньших количествах транспортируется в вегетативные части растений.

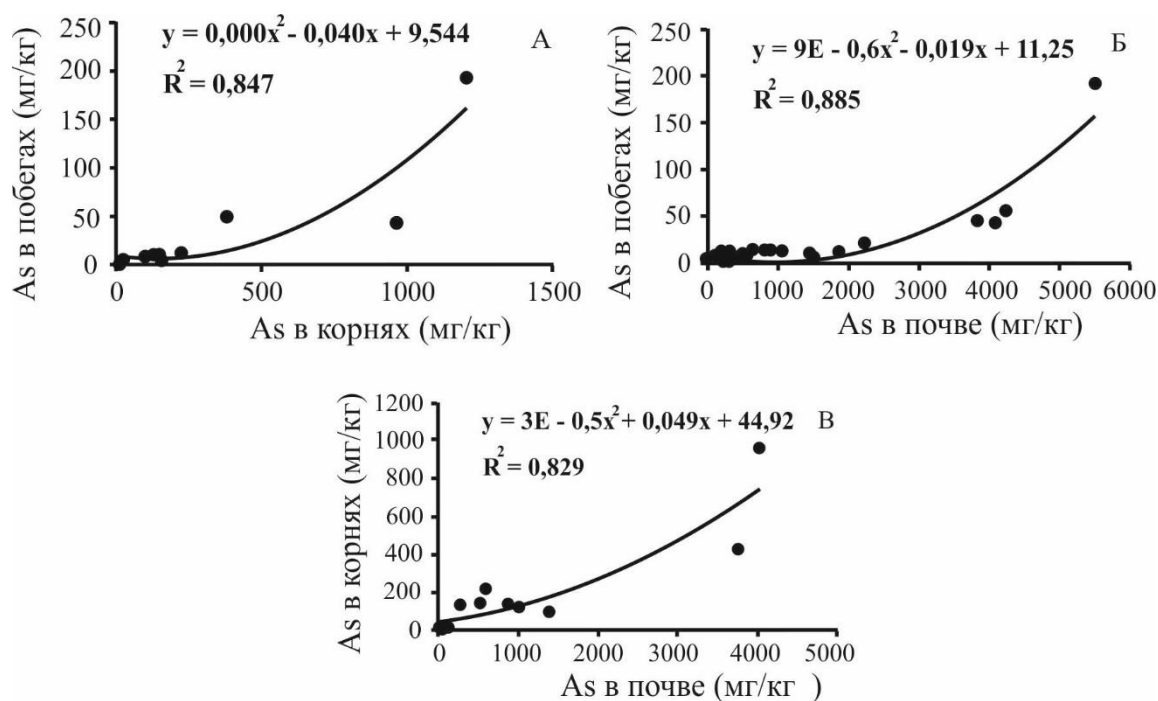


Рис. 4.1-3. Регрессионные зависимости концентрации As (мг/кг) на сухой вес: в надземной вегетативной части растений (побеги) от их содержания в корнях (А); в надземной части растений (побеги) от содержаний в почве (Б); в корнях от их содержаний в почвах (В) при $P < 0,001$

Для оценки интенсивности и способности накапливать растениями мышьяк в различных условиях рассчитывали коэффициенты биологического накопления Кб. Данные коэффициенты и индексы показаны в таблице 4.1-2, где приведены результаты для 15 образцов сопряженных почв с корнями и надземными частями пырея. Сопоставление для 30 образцов надземной части *Elytrigia repens* и почв приведено в приложении 15.

Установлено, что интенсивность накопления As в растениях может зависеть от его формы соединений, а не только от валовой As концентрации в почве. Так, в зоне отвала участка 1 с максимальными As концентрациями и слабой его подвижностью в грунте (см. рис. 3.1-4), установлены высокие концентрации As в корнях и пониженные - в надземной части растений. Здесь интенсивность накопления мышьяка $K_{бн}$ в побегах на порядок ниже, чем в корнях $K_{бк}$ (см. табл. 4.1-2).

Таблица 4.1-2.

Сопряженное распределение концентраций As в почве, побегах и корнях *Elytrigia repens* (мг/кг, на сухой вес) и оценочные индексы $K_{б}$, ТИ

№ пробы	Почва	Побеги	$K_{бн}^a)$	Корни	$K_{бк}^a)$	ТИ ^{b)}
Участок 1						
36	5400	198	0.037	1205	0.22	0.16
55	4020	45	0.011	962	0.24	0.05
43	3757	46	0.012	432	0.11	0.11
37	599	14	0.023	223	0.37	0.06
42	1030	12	0.012	123	0.12	0.1
Среднее	2961	63	0.019	589	0.21	0.1
Участок 2						
31	18	3	0.17	20	1.1	0.15
32	13	3	0.23	8	0.62	0.38
34	11	3	0.27	11	1	0.27
45	26	3	0.12	15	0.58	0.2
47	58	4	0.07	8	0.14	0.5
49	122	7	0.06	19	0.16	0.37
Среднее	41.3	3.8	0.15	13.5	0.6	0.31
Участок 3						
40	290	12	0.04	142	0.49	0.08
54	1400	10	0.007	98	0.07	0.1
58	887	14	0.016	142	0.16	0.1
60	555	7	0.013	147	0.26	0.05
Среднее	783	10.8	0.019	132	0.24	0.08

Примечание: Оценочные индексы ^{a)}коэффициенты биологического накопления, рассчитанные для побегов и корней; ^{b)} транслокационный индекс

На участке 2, после рекультивации, в почвах и растениях концентрации As на порядок ниже относительно территории участков 1 и 3. Здесь преимущественно распространены наиболее токсичные и подвижные формы мышьяка в виде As_2O_3 , который выделяли в процессе переработки арсенопиритовых руд [Качор и др., 2019]. Это

соединение мышьяка легко переходит в подвижное состояние, в результате может более интенсивно поступать в растения. На данном участке установлен повышенный процент As в органической и ионно-обменной фракциях почв относительно других участков (см. рис. 3.1-4, табл. 3.1-3). В органической форме As может связываться с подвижными комплексами фульвокислот и накапливаться в хелатных соединениях, которые способны увеличивать интенсивность поступления As в растения [Belogolova et al., 2015]. По результатам исследований [Qiao et al., 2019] также показано, что фульвокислоты могут значительно увеличить миграцию As в почве. В результате на участке 2 наблюдается увеличение средних значений коэффициентов бионакопления в побегах $K_{бн}$, которые на порядок выше других участков, а $K_{бк}$ и транслокационный индекс ТИ соответственно увеличены в три раза. Коэффициенты бионакопления в корневой системе растений $K_{бк}$ на участке 2 достигают 1.0, что сопоставимо с концентрацией этого элемента в почве (см. табл. 4.1-2). По данным [Bhattacharya et al., 2010; Syu et al., 2019] также показано, что добавление органического вещества в почву, загрязненную As может приводить к увеличению его биодоступности в растениях. Но в некоторых случаях органическое вещество снижает поступление As в растения, это может быть обусловлено окислительно-восстановительными процессами, которые значительно влияют на механизм биодоступности As в системе почва-растение. Степень окисления As часто определяет его биогеохимическое поведение (относительную подвижность, биодоступность и токсичность), так как мышьяк является металлоидом, очень чувствительным к окислительно-восстановительным процессам [Ryu et al., 2010]

На участке 3, где также повышена подвижность мышьяка в почве, (см. рис. 3.1-4), соответственно, среднее значение коэффициента $K_{бн}$ здесь в два раза выше, относительно надземной части растений участка 1, табл. 4.1-2. В Приложении 15 приведены значения $K_{бн}$ для всех 30 образцов растений. Таким образом, видно, что интенсивность накопления As в пырее зависит не только от его валового содержания в почве, но и от формы его соединений и степени подвижности в почве. В целом, максимальное накопление мышьяка происходит в корнях пырея. Защиту надземной части растений от избытка мышьяка берет на себя корневая система. Этому могут способствовать повышенное содержание в ризосфере почвенных микроорганизмов, которые инициируют иммобилизацию мышьяка в корневой системе растений. Микробная активность значительно влияет на миграцию мышьяка в системе почва-растение [Ayangbenro and Babalola, 2017; Mishra et al., 2017] и может приводить к эффектам биоремедиации мышьяка [Paul et al., 2018; Al-Makishah et al., 2020].

Свинец

Свинец в естественных условиях содержится во всех растениях, однако его метаболическая роль до сих пор остается не ясной. Повышенные содержания свинца в растениях оказывают негативное действие, нарушая основные физиологические процессы: подавляется процесс фотосинтеза, ингибируется дыхание и замедляется рост растений [Sharma, Dubey, 2005; Shahid et al., 2011; Kumar et al., 2012, Титов и др., 2020]. В сравнении с другими тяжелыми металлами, свинец отличается менее выраженной фитотоксичностью, связанной с тем, что основная часть Pb накапливается в корнях растений [Kabata-Pendias, 2011]. Катионы данного элемента быстро связываются с образованием малорастворимых соединений и достаточно прочно удерживаются коллоидами почвы. Благодаря этому большая часть свинца становится маломобильной и труднодоступной для поглощения растениями [Алексеев, 1987].

Общее и статистическое распределение концентраций свинца в растениях и сопряженных почвах показано в таблице 4.1-3 и на рисунках 4.1-4 и 4.1-5.

Таблица 4.1-3.

Характеристика содержаний Pb (мг/кг) в надземной части и корнях пырея ползучего

Elytrigia repens (на сухой вес)

№ участка	Количество проб	Максимум	Минимум	Среднее значение
1	10 ^{a)} / 4 ^{b)}	48 ^{a)} / 235 ^{b)}	3 ^{a)} / 98 ^{b)}	18 ^{a)} / 139 ^{b)}
2	6 / 6	9 / 23	4 / 10	7 / 16
3	14 / 5	18 / 62	4 / 14	9 / 44

Примечание: ^{a)} надземная часть ^{b)} корень

Обычное содержание свинца в травах составляет 2,1 мг/кг [Kabata-Pendias, 2011], средние содержания свинца в *Elytrigia repens* в естественных условиях на разных типах почвы варьируются в пределах 0,38-0,62 [Кашин, 2020], а ПДК свинца в лекарственных растениях составляет 6 мг/кг [СанПиН 2.3.2.1078]. Наиболее близкие по значению содержания Pb в растениях наблюдаются для образцов, отобранных на территории участка 2. Средние содержания свинца в надземной части пырея ползучего здесь составляют 7 мг/кг. Максимальное свинцовое загрязнение приходится на зону действия бывшего отвала (участок 1), здесь средние концентрации свинца в надземной части растений достигают 18 мг/кг, а среднее содержание в корнях 139 мг/кг (таблица 1). Содержание Pb в большинстве отобранных проб превышает значение ПДК свинца для лекарственных трав.

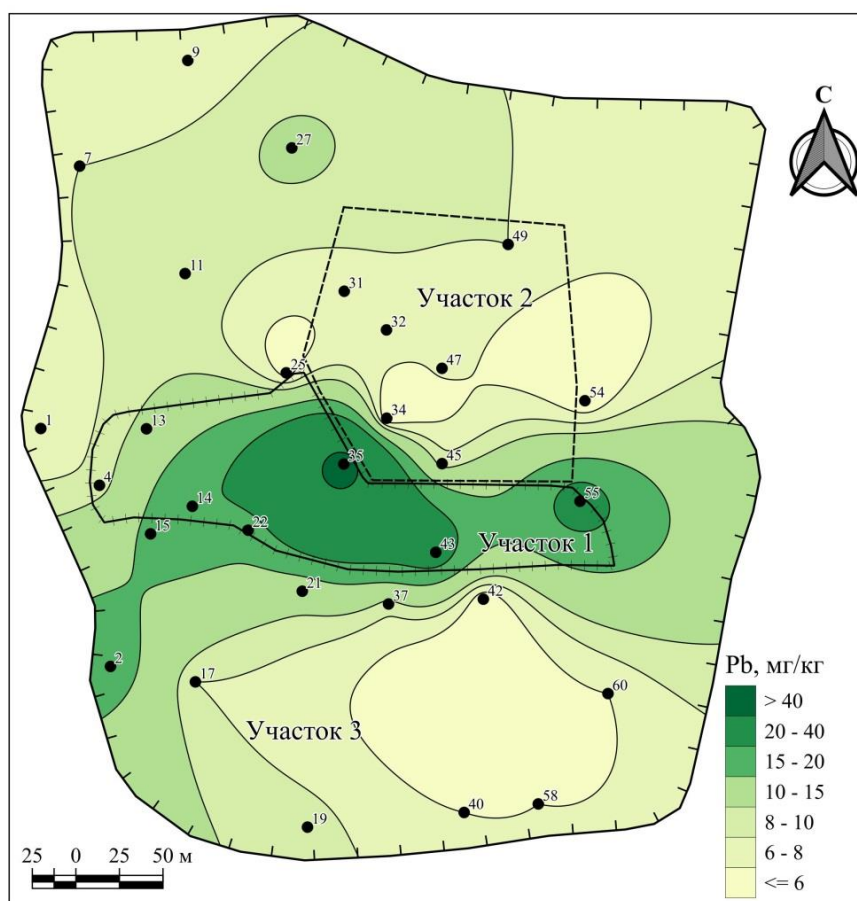


Рис. 4.1-4. Схема распределения концентраций Pb в надземной части растений, мг/кг. Участок 1 – зона бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2.

Содержания Pb для почв и сопряженными с ними надземной части и корней исследуемых растений представлены в таблице 4.1-4. Для оценки поступления свинца из корней в надземную часть мы использовали транслокационный индекс. Как правило, значение ТИ < 1 , так как основная часть свинца накапливается в корнях растений [Chandra et al., 2018], и лишь небольшая доля Pb поступает в побег растения [Zhou et al., 2016]. Такой механизм снижает транспортировку потенциально токсичных элементов через апопласт у большинства растений [Rudakova et al., 1988]. При этом связывание высоких уровней свинца клеточной стенкой или мембраной приводит к существенным изменениям пластичности клеточной стенки [Wierzbicka et al., 2007], тем самым негативно влияя на мембранный потенциал [Yan et al., 2010]. Средние значения ТИ для участков 1 и 3 составляют 0,169 и 0,153 соответственно, что говорит о достаточно низком поступлении свинца из корня в побег растения. Высокий уровень транслокационного индекса для растений на втором участке свидетельствует о значительном перемещении Pb из корней в побег растения, что обычно нетипично для свинца. Возможно, это зависит от

концентрации свинца в почве и форм его нахождения на данном участке, а также играет роль воздушный перенос свинца с пылью.

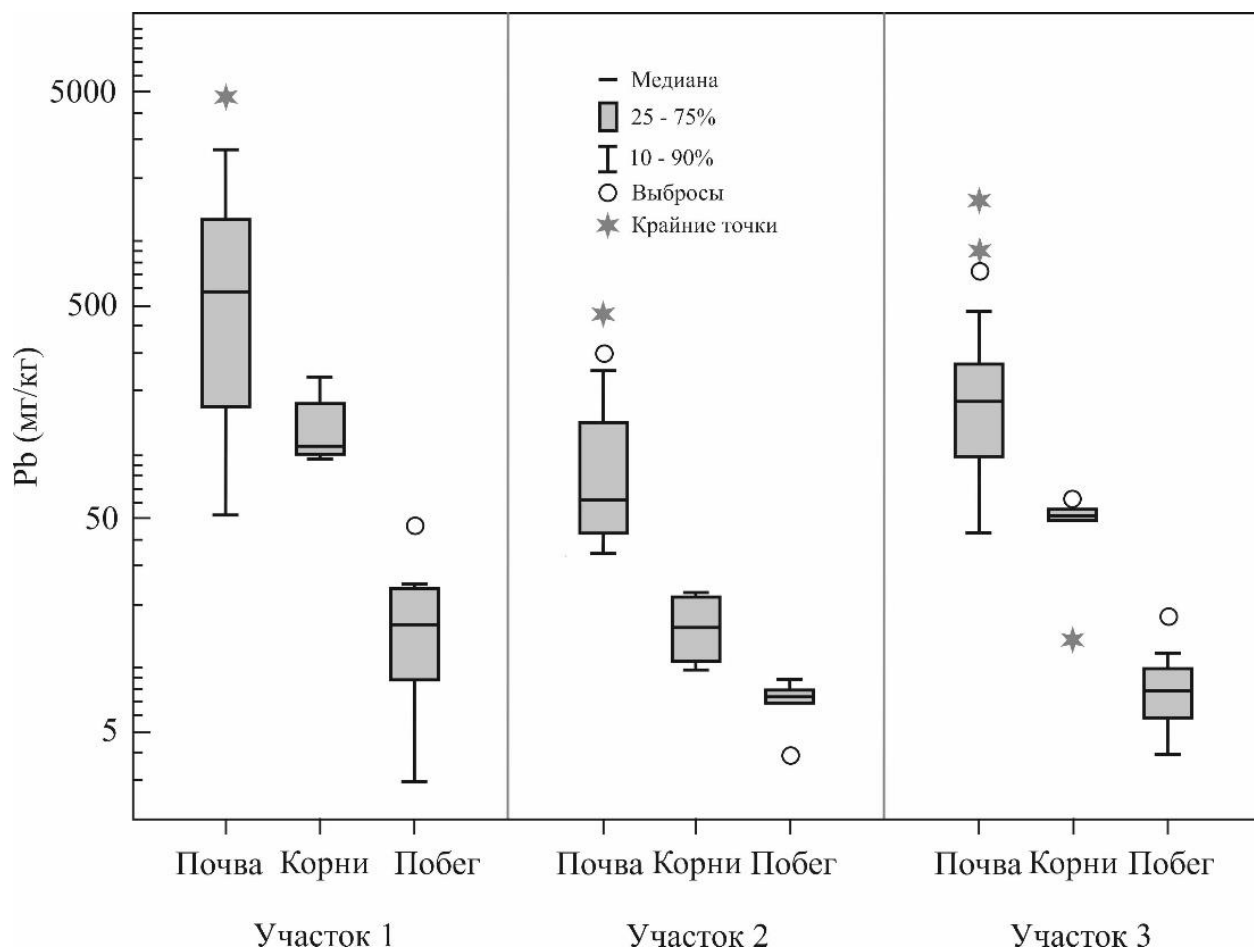


Рис. 4.1-5. Распределение концентрации Pb (мг/кг) в техногенных почвах, корнях и побегах *Elytrigia repens*. Минимальные, максимальные значения и медиана

Примечание: Участок 1 – территория бывших отвалов, участок 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2.

Таблица 4.1-4.

Сопряженное распределение концентраций Pb в почве, побегах и корнях *Elytrigia repens* (мг/кг, на сухой вес) и оценочные индексы Кб и ТИ

№ пробы	побег	корни	почва	Кб _н	Кб _к	ТИ
1 участок						
36	48	235	1450	0,03	0,16	0,204
42	3	98	467	0,01	0,21	0,031
43	25	107	1290	0,02	0,08	0,234
55	24	116	725	0,03	0,16	0,207
37	9	62	240	0,04	0,26	0,145
Среднее	21,8	124	834	0,03	0,17	0,164
2 участок						

№ пробы	побег	корни	почва	Кб _н	Кб _к	ТИ
31	7	22	49	0,14	0,45	0,32
32	8	23	35	0,23	0,66	0,35
34	4	20	42	0,1	0,48	0,2
45	9	12	44	0,2	0,27	0,75
47	7	11	63	0,11	0,17	0,64
49	8	10	78	0,1	0,13	0,8
Среднее	7	16	52	0,15	0,36	0,51
3 участок						
40	6	56	106	0,06	0,53	0,107
54	4	14	467	0,01	0,03	0,288
58	6	54	325	0,02	0,17	0,111
60	6	53	206	0,03	0,26	0,113
Среднее	5,5	44	276	0,03	0,25	0,155

Примечание: Оценочные индексы ^{a)}коэффициенты биологического накопления, рассчитанные для побегов и корней; ^{b)} транслокационный индекс

Наибольшее поступление свинца из почвы в корень и надземную часть растения отмечается на 2 участке с минимальным свинцовым загрязнением, здесь среднее значение Кб_к составляет 0,36. Самые низкие значения Кб_к приходятся на участок 1 – зону бывших отвалов. Это связано с формами нахождения свинца на данной территории. По полученным данным [Баенгуев и др., 2022] установлено, что Pb наиболее подвижен на участке 2, где была проведена ранее рекультивация территории, а на участке 1 свинец находится в наиболее закрепленных формах, поэтому менее доступен для поглощения растениями.

Низкие значения коэффициента ТИ также возможно связаны с тем, что поглощение свинца растениями снижается благодаря специальной слизи на корнях растений. В составе слизи присутствует углеводный компонент, в котором наиболее важными являются гидроксильные и карбоксильные функциональные группы. Наибольшим сродством к данным группам имеют ионы Pb. [Серегин, Кожевникова, 2008]. Таким образом, даже при высоких содержаниях Pb в почве, концентрации в *Elytrigia repens* на порядок ниже.

На рисунке 4.1-6 при помощи графиков регрессионной зависимости показана связь между содержанием свинца в почве и корнях, а также корнях и надземной части растения. Показано, что содержания Pb в корнях напрямую коррелирует с концентрациями в почве (рис. 4.1-6 Б). Корреляция между содержанием свинца в корнях растения и валовым содержанием элемента в почве значительная, $R^2 = 0,770$.

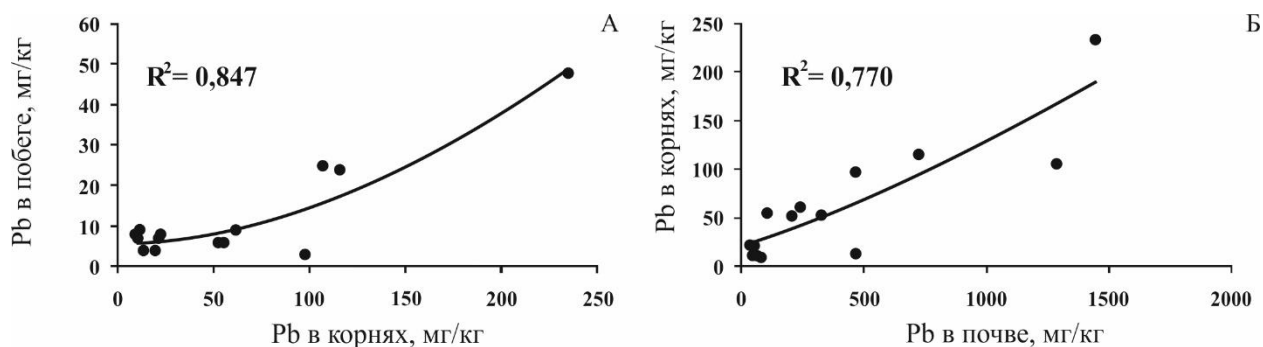


Рис. 4.1-6. Зависимость концентраций Pb в надземной части растения от концентраций Pb в корнях (А) при $p < 0,001$, зависимость концентраций Pb в корнях от концентраций Pb в почве (Б) при $p < 0,001$.

Известно, что большая часть свинца, поглощенная корнем растения из почвы, не поступает в надземную часть растения. Это подтверждается нашими данными, транслокация свинца на участке 1 и 3 составляет 15,5-16,4%. Однако на участке 2 среднее значение ТИ увеличивается до 0,51, что связано с более подвижными формами нахождения свинца в почве на данной территории и меньшими валовыми содержаниями.

Цинк

Цинк является важным элементом, что связано с его биогеохимической ролью в системе «почва-растение» [Broadley et al., 2007; Nriagu, 2019]. Цинк считается незаменимым микроэлементом, то есть эссенциальным, жизненно необходимым элементом для нормального функционирования жизнедеятельности организмов [Sturikova et al., 2018]. Однако при этом цинк может быть токсичен для растений при превышении оптимальных концентраций [Nriagu, 2019]. Цинк как основной элемент питания растений участвует в ряде физико-химических процессов [Noman et al., 2019], являясь структурным компонентом более 300 ферментов [McCall et al., 2000], играет жизненно важную роль в защитных механизмах клеток [Castillo-Gonzalez et al., 2018]. Другие ключевые биофизикохимические роли цинка в растениях связаны с регуляцией генов и активацией синтеза белков, участием в фосфатных и углеводных обменах, структурной целостности рибосом и структурным и функциональным участием в биомембранах [Noman et al., 2019; Sturikova et al., 2018]. Тем не менее, избыток цинка способен вызывать токсические воздействия в биохимических процессах растений [Bankaji et al., 2019; Sidhu et al., 2020]. Токсичность цинка приводит к дефициту других питательных веществ из-за сходных ионных радиусов и препятствует их фитоусвоению и перемещению внутри растений [Bankaji et al., 2019]. Избыток цинка вызывает замедление роста растений, нарушение структурной целостности и хлороз листьев [Chakraborty, Mishra, 2020; Mateos-Naranjo et

al., 2018]. Также высокое содержание цинка может вызвать окислительные повреждения за счет повышения уровня активных форм кислорода, тем самым стимулировать разрушение белков, липидов, РНК, ДНК в растениях [Bernardy et al., 2020; Sidhu et al., 2020].

Оптимальный уровень цинка здоровых растений составляет 20-60 мг/кг сухого веса растения [de Almeida et al., 2020]. По данным [Kabata-Pendias, 2011] содержание цинка в диапазоне 25-150 мг/кг является переносимым, в то время как концентрация Zn 100-400 мг/кг сухой массы может существенно снизить урожайность растений и нанести им ущерб. Распределение содержаний цинка в надземной части пырея ползучего представлено на рисунке 4.1-7, статистические показатели содержания цинка в пырее ползучем, произрастающем на исследуемой территории представлены в таблице 4.1-5, распределение по медиане на рисунке 4.1-8.

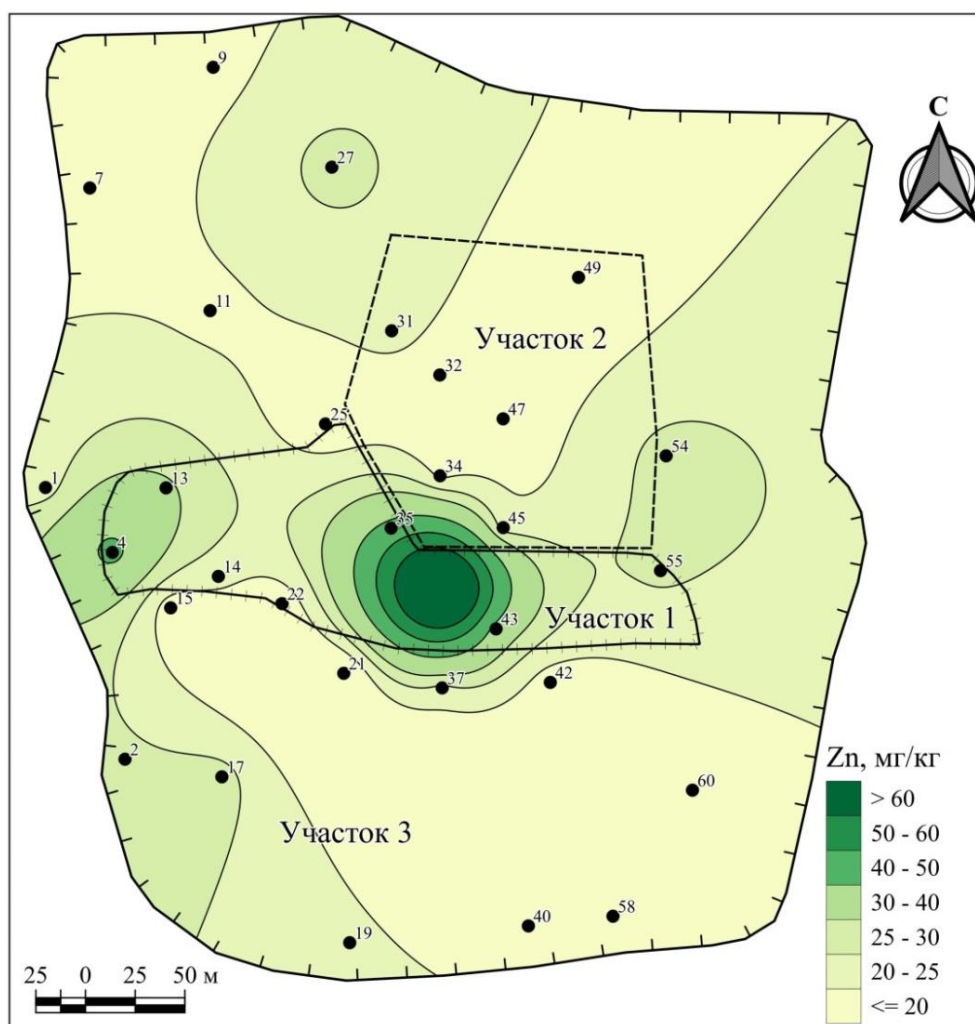


Рис. 4.1-7. Схема распределения концентраций Zn в надземной части растений, мг/кг. Участок 1 – зона бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2.

Характеристика содержаний Zn (мг/кг) в надземной части и корнях пырея ползучего *Elytrigia repens* (на сухой вес)

№ участка	Количество проб	Максимум	Минимум	Среднее значение
1	11 ^{a)} / 5 ^{b)}	94 ^{a)} / 465 ^{b)}	16 ^{a)} / 79 ^{b)}	31 ^{a)} / 186 ^{b)}
2	6 / 6	23 / 69	16 / 43	19 / 54
3	13 / 4	27 / 95	12 / 51	21 / 69

Примечание: ^{a)} надземная часть ^{b)} корень

Установлено, что содержание цинка в пырее ползучем составляет от 12 до 94 мг/кг в надземной части, от 43 до 465 мг/кг сухой массы в корнях (см. табл. 4.1-5).

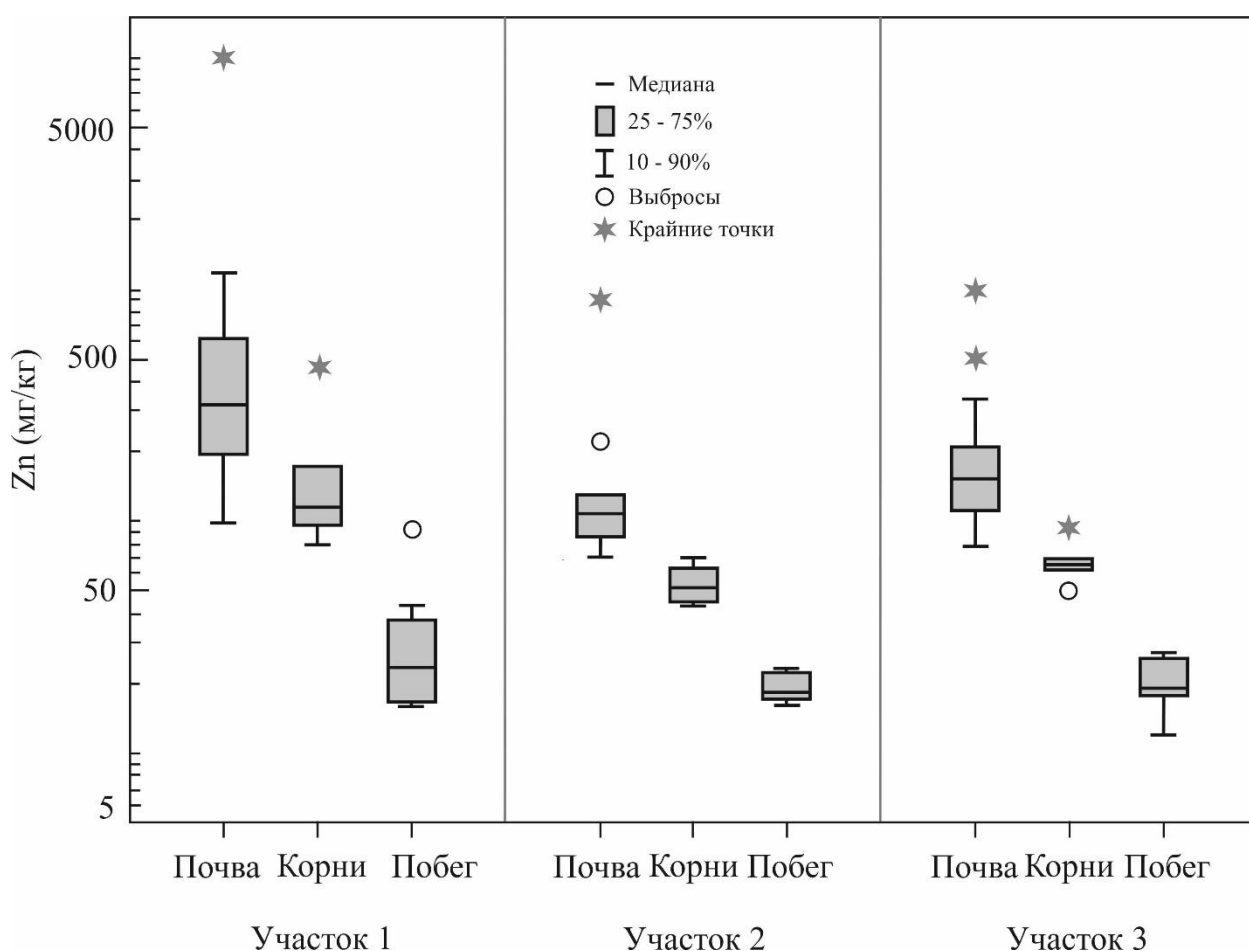


Рис. 4.1-8. Распределение концентрации Zn (мг/кг) в техногенных почвах, корнях и побегах *Elytrigia repens*. Минимальные, максимальные значения и медиана

По полученным данным в таблице 4.1-6 видно, что концентрация Zn в корнях существенно выше, чем в вегетативной надземной части растений на всех трех участках. Как отмечают исследователи, основная часть цинка накапливается в корневой части с

небольшой долей поступления в надземную часть растений [Sofo et al., 2018; Molnar et al., 2020]. Содержание цинка в надземной части для 30 образцов показано в Приложении 15.

Таблица 4.1-6.

Сопряженное распределение концентраций Zn в почве, побегах и корнях *Elytrigia repens* (мг/кг, на сухой вес) и оценочные индексы Кб и ТИ

№ пробы	Почва	Побеги	Кб _п ^{а)}	Корни	Кб _к ^{а)}	ТИ ^{б)}
Участок 1						
36	1190	94	0,08	465	0,39	0,20
37	640	37	0,06	172	0,27	0,21
42	360	26	0,07	116	0,32	0,22
43	320	17	0,05	96	0,30	0,18
55	162	24	0,15	79	0,49	0,30
Среднее	534	40	0,08	186	0,35	0,22
Участок 2						
31	77	22	0,29	62	0,81	0,35
32	110	17	0,15	53	0,48	0,32
34	116	19	0,16	52	0,45	0,37
45	80	23	0,29	69	0,86	0,33
47	81	18	0,22	45	0,56	0,40
49	95	16	0,17	43	0,45	0,37
Среднее	93	19	0,21	54	0,60	0,36
Участок 3						
40	107	19	0,18	51	0,48	0,37
54	510	27	0,05	95	0,19	0,28
58	205	19	0,09	66	0,32	0,29
60	154	17	0,11	62	0,40	0,27
Среднее	244	21	0,11	69	0,35	0,30

Примечание: Оценочные индексы ^{а)} коэффициент биологического накопления, рассчитанный для побегов и корней; ^{б)} коэффициент транслокации;

Показатель транслокации Zn в среднем для трех участков равен примерно 22-36% (табл. 4.1-6), что говорит о связывании цинка в корнях с меньшей транслокацией в сторону надземной части изучаемых растений, о чем также сообщается в других исследованиях [Salinitro et al., 2020; Souza et al., 2020]. Наименьшее значение показателя транслокации выявлено на 1 участке (зона бывших отвалов) 0,22. Это связано с высокими содержаниями цинка в почве и корнях, корни в данном случае выполняют барьерную функцию.

Коэффициент биологического накопления ($K_{бн}$) цинка в побегах на втором участке выше в два раза (табл. 4.1-6), чем на 1 и 3 участках, что говорит о более высоком накоплении цинка в растениях, произраставших на данной территории, что связано с формами нахождения Zn (см. рис. 3.1-13), а также его валовыми содержаниями в почве.

Таким образом, индексы бионакопления цинка в надземной части растения распределяются следующим образом:

Участок 1 → Участок 3 → Участок 2.

В данном случае большее значение играет валовое содержание цинка в почве. Повышенные показатели индексов биологического накопления на втором участке связаны, прежде всего, с низким содержанием Zn в растениях. В большей части проб побегов растений, произраставших на втором участке, наблюдается дефицит цинка, так как его содержание ниже 20 мг/кг сухой массы растения [Broadley et al., 2007].

Индексы бионакопления в корневой части *Elytrigia repens* одинаковы для 1 и 3 участков и равны 0,35, для второго участка – 0,6.

Медь

Среди микроэлементов, необходимых растениям, медь играет жизненно роль в физиологических и биохимических процессах. Большое значение медь оказывает в процессах дыхания, фотосинтезе, метаболизме клеточной стенки, синтезе лигнина, а также играет ключевую роль в реакции на окислительный стресс и передаче гормональных сигналов и др. [Marschner, 2011; Marques et al., 2018]. Избыточные содержания меди препятствуют росту корней, снижают общую биомассу и приводят к хлорозу и некрозу листьев [Yang et al., 2015].

Обычные содержания меди в растениях разных видов варьируются в пределах 5-20 мг/кг сухого веса [Farid et al., 2021]. Распределение меди в растениях, произраставших на изучаемой территории, показано в таблице 4.1-7. Максимальное накопление Cu, как и ранее рассмотренных элементов, отмечается в корневой части растений. Наибольшие валовые содержания меди в растениях обнаружены на участке 1, наименьшие значения на территории участка 2. Как отмечают исследователи, высокие уровни меди (>165 мг/кг) снижают содержание P и K в корнях и ухудшают усвоение питательных веществ [Ambrosini et al., 2018]. Содержание меди в побегах *Elytrigia repens* показано на карто-схеме, рисунок 4.1-9.

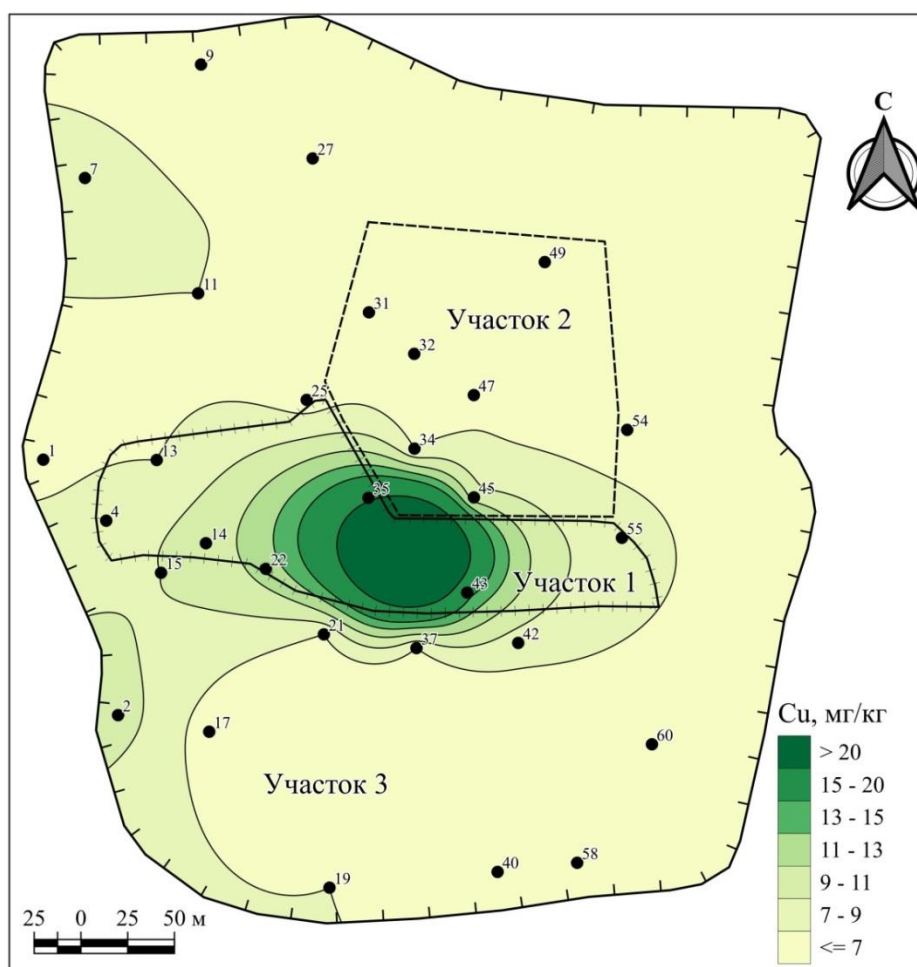


Рис. 4.1-9. Схема распределения концентраций Cu в надземной части растений, мг/кг. Участок 1 – зона бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2.

Таблица 4.1-7.

Характеристика содержаний Cu (мг/кг) в надземной части и корнях пырея ползучего *Elytrigia repens* (на сухой вес)

№ участка	Количество проб	Максимум	Минимум	Среднее значение
1	11 ^{a)} / 5 ^{b)}	41 ^{a)} / 239 ^{b)}	6 ^{a)} / 60 ^{b)}	12 ^{a)} / 123 ^{b)}
2	6 / 6	10 / 17	6 / 12	7 / 14
3	13 / 4	10 / 64	5 / 20	7 / 40

Примечание: ^{a)} надземная часть ^{b)} корень

Статистическое распределение меди в системе «почва-растение» на трех участках исследуемой территории показано на рисунке 4.1-10. Полученные данные указывают на непосредственную зависимость содержания меди в изучаемых растениях от содержания

Cu в почве. Также отчетливо прослеживается тенденция накопления меди в корневой части *Elytrigia repens* на всех трех участках.

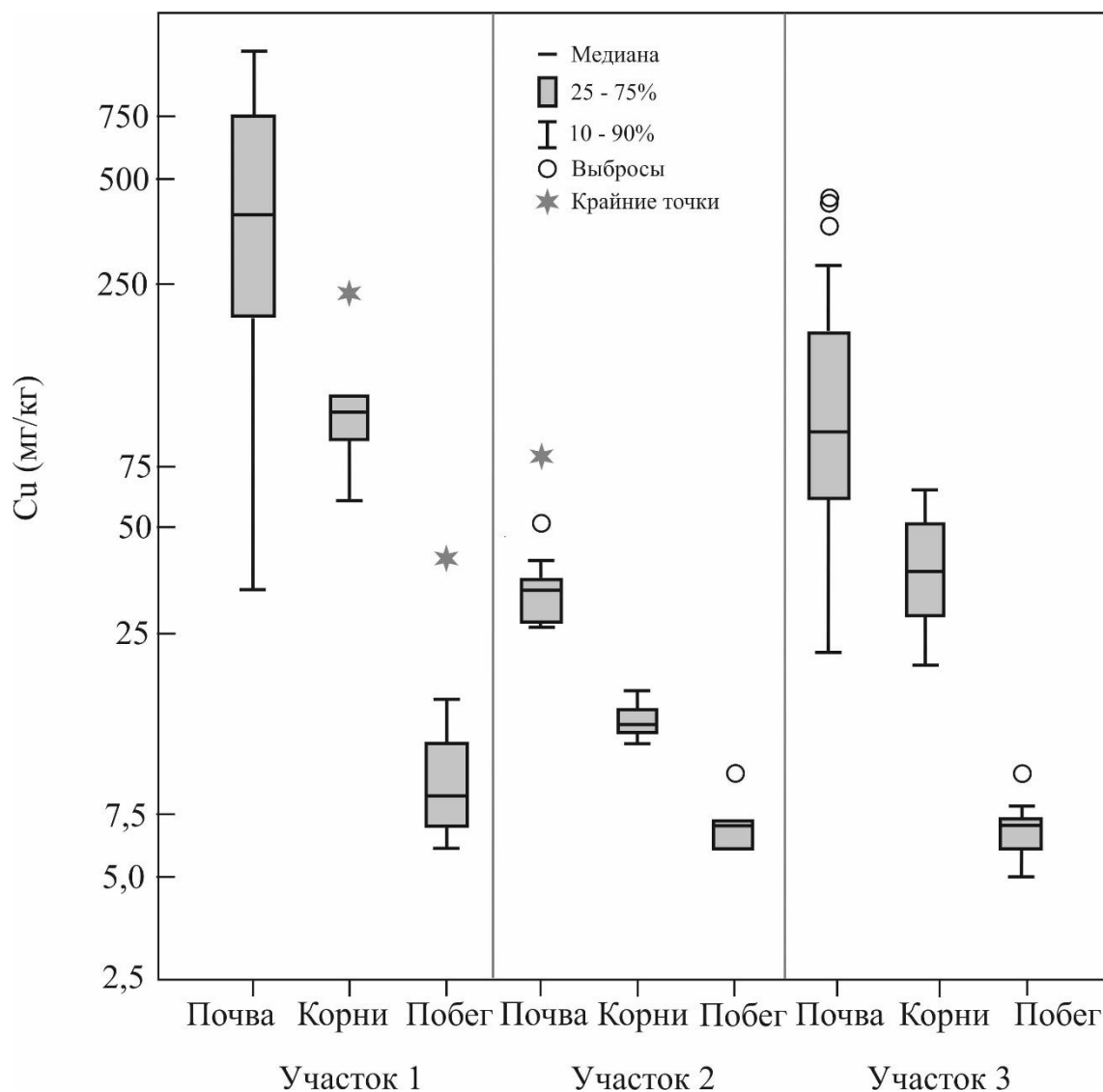


Рис. 4.1-10. Распределение концентрации Cu (мг/кг) в техногенных почвах, корнях и побегах *Elytrigia repens*. Минимальные, максимальные значения и медиана

Считается, что содержание меди в растениях <5 мг/кг является дефицитным, 6-10 мг/кг – нормальным, а более 20 мг/кг сухого веса – избыточным [Кашин, 2020]. Исходя из полученных данных, средние содержания меди в надземной части пырея ползучего на 2 и 3 участках находятся в пределах нормальных содержаний и не превышают 10 мг/кг (см. табл. 4.1-7, прил. 15). Дефицита меди во всех отобранных образцах не было выявлено. В растениях, произраставших на территории участка 1, средние содержания Cu составляют 12 мг/кг (см. табл. 4.1-7, прил. 15), и находятся в пределах нормальных значений в травянистых растениях. В пробе №36 содержание меди в растении можно охарактеризовать как избыточное и равное 41 мг/кг.

Содержание меди и индексы в сопряженных средах почва-корень-надземная часть растений приведены в таблице 4.1-8.

Таблица 4.1-8.

Сопряженное распределение концентраций Cu в почве, побегах и корнях *Elytrigia repens* (мг/кг, на сухой вес) и оценочные индексы Кб и ТИ

№ пробы	Почва	Побеги	Кб _п ^{а)}	Корни	Кб _к ^{а)}	ТИ ^{б)}
Участок 1						
36	750	41	0,05	239	0,32	0,17
37	129	7	0,05	90	0,70	0,08
42	240	8	0,03	60	0,25	0,13
43	750	16	0,02	120	0,16	0,13
55	280	8	0,03	107	0,38	0,07
Среднее	430	16	0,04	123	0,36	0,12
Участок 2						
31	27	7	0,26	14	0,52	0,50
32	33	6	0,18	13	0,39	0,46
34	33	7	0,21	12	0,36	0,58
45	33	10	0,30	17	0,52	0,59
47	26	7	0,27	13	0,50	0,54
49	29	6	0,21	15	0,52	0,40
Среднее	30	7	0,24	14	0,47	0,51
Участок 3						
40	68	6	0,09	36	0,53	0,17
54	197	6	0,03	20	0,10	0,30
58	260	7	0,03	64	0,25	0,11
60	118	6	0,05	39	0,33	0,15
Среднее	161	6	0,05	40	0,30	0,18

Примечание: Оценочные индексы ^{а)} коэффициент биологического накопления, рассчитанный для побегов и корней; ^{б)} транслокационный индекс;

Во время роста и развития растений ионы Cu захватываются клетками эпидермиса корней. Механизмы поглощения меди растениями до конца не выяснены, однако существует предположение о сильном совпадении механизмов поглощения Fe и Cu [Ryan et al., 2013].

Средние содержания Cu в надземной части пырея на 2 и 3 участках приблизительно равны, при этом средние содержания в корнях заметно отличаются друг от друга, что говорит о связывании большей части меди в корневой части растений.

Рассматривая транслокационный индекс (ТИ), наибольшее его значение отмечено на участке 2, где были проведены рекультивационные работы, он составляет 0,51, что говорит о высоком поступлении меди из корней в надземную часть *Elytrigia repens*. А самое низкое значение индекса ТИ получено на 1 участке, в данном случае всего 12% меди поступает из корневой зоны в побег растений.

Ртуть

Ртуть наносит вред, как растениям, так и животным даже в маленьких концентрациях. Данный металл вступает в прямое взаимодействие с растениями, поскольку широко применяется в качестве дезинфицирующих средств для семян и гербицидов [Gao et al., 2010]. Фитотоксичные свойства ртути обусловлены ее способностью вызывать окислительный стресс клеток, который в свою очередь приводит к повышению уровня перекисного окисления липидов, снижению цитоплазматических и мембранных белков, фотосинтетических пигментов, потери тургора и изменению дыхания растений, что приводит к угнетению жизнедеятельности растений, а также их роста и развития [Khan, Chaudhry, 2006; Azevedo, Rodriguez., 2012].

Фоновые содержания ртути в растениях по данным [Kabata-Pendias, 2011] составляют 0,001–0,1 мг/кг. Содержания ртути в растениях *Elytrigia repens*, произрастающих на исследуемой территории, приведены в таблице 4.1-9 и рисунке 4.1-11.

Таблица 4.1-9.

Характеристика содержаний Hg (мг/кг) в надземной части и корнях пырея ползучего *Elytrigia repens* (на сухой вес)

№ участка	Количество проб	Максимум	Минимум	Среднее значение
1	11 ^{a)} / 5 ^{b)}	0,054 / 0,093	0,008 / 0,027	0,017 / 0,066
2	6 / 6	0,012 / 0,052	0,008 / 0,012	0,009 / 0,030
3	13 / 4	0,015 / 0,05	0,007 / 0,013	0,010 / 0,028

Примечание: ^{a)} надземная часть ^{b)} корень

Критические уровни ртути варьируют в зависимости от вида растения от 1 до 8 мг/кг [Kabata-Pendias, Szteke, 2015]. Наиболее опасна для растений, особенно молодых, токсичность летучей элементарной ртути и некоторых метилированных соединений.

Наибольшие содержания ртути в растениях отмечены на территории участка 1, зоны влияния бывшего отвала (см. рис. 4.1-11, табл. 4.1-9).

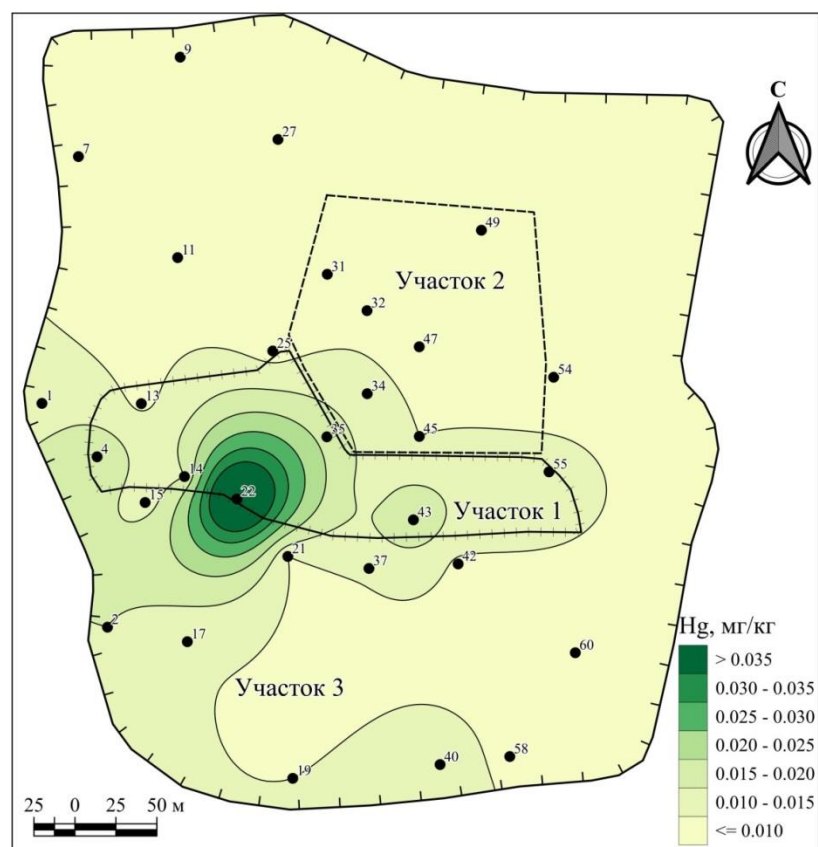


Рис. 4.1-11. Схема распределения концентраций Hg в надземной части растений, мг/кг. Участок 1 – зона бывших отвалов, 2 – бывшая территория здания завода, 3 – территория, расположенная за пределами участков 1, 2.

Содержание ртути в сопряженных средах почва-корни-побег, а также рассчитанные индексы Кб и ТИ представлены в таблице 4.1-10. Ртуть, поглощенная растениями, как правило, накапливается в корнях [Schwesig, Krebs, 2003; Windham-Myers et al., 2014], которые выступают в роли естественных барьеров [Patra, Sharma, 2000; Zare et al., 2020]. Это подтверждается и по нашим данным, основное накопление ртути на исследуемой территории происходит в корневой системе, исходя из значений индекса Кб_к (см. табл. 4.1-10). Наибольшее накопление отмечается на участке 2 и достигает значений 0,631. Значения индекса Кб_н для надземной части *Elytrigia repens* довольно низкие, что также подтверждает факт, что основное накопление ртути происходит в корнях.

Значения транслокационных индексов очень близки на 2 и 3 участках. Их значения больше практически в 2 раза, чем на территории участка 1. Такое распределение связано с формами ртути на участке 1, большая часть Hg находится во фракциях органической и прочносвязанных соединениях (см. рис. 3.1-17), менее доступных для поглощения растениями.

Сопряженное распределение концентраций Hg в почве, побегах и корнях *Elytrigia repens* (мг/кг, на сухой вес) и оценочные индексы Кб и ТИ

№ пробы	побег	корни	почва	Кб _н	Кб _к	ТИ
1 участок						
36	0,013	0,093	2,18	0,006	0,043	0,14
37	0,011	0,027	0,168	0,065	0,161	0,407
42	0,009	0,056	0,702	0,013	0,08	0,161
43	0,02	0,086	3,4	0,006	0,025	0,233
55	0,012	0,07	1,17	0,01	0,06	0,171
Среднее	0,013	0,066	1,524	0,02	0,074	0,222
2 участок						
31	0,008	0,042	0,041	0,195	1,024	0,19
32	0,009	0,031	0,038	0,237	0,816	0,29
34	0,012	0,026	0,117	0,103	0,222	0,462
45	0,01	0,052	0,048	0,208	1,083	0,192
47	0,008	0,015	0,045	0,178	0,333	0,533
49	0,009	0,012	0,039	0,231	0,308	0,75
Среднее	0,009	0,03	0,055	0,192	0,631	0,403
3 участок						
40	0,012	0,029	0,051	0,235	0,569	0,414
54	0,007	0,013	0,875	0,008	0,015	0,538
58	0,009	0,021	0,186	0,048	0,113	0,429
60	0,008	0,05	0,178	0,045	0,281	0,16
Среднее	0,009	0,028	0,323	0,084	0,244	0,385

Примечание: Оценочные индексы ^{a)} коэффициент биологического накопления, рассчитанный для побегов и корней; ^{b)} транслокационный индекс;

Полученные результаты рассчитанных индексов коэффициентов биологического накопления (Кб) показали, что основное накопление потенциально токсичных элементов наблюдается в корневой части *Elytrigia repens*. Повышенные значения индексов Кб и ТИ отмечены на территории участка 2 (бывшие строения АМЗ), что обусловлено низкими концентрациями ХЭ в почве и более подвижными формами их нахождения на этом участке.

4.2. Взаимодействие между потенциально токсичными и биогенными элементами в пырее ползучем (*Elytrigia repens*)

В процессе исследований изучены закономерности взаимодействия между биотическими и потенциально токсичными элементами в различных органах растений пырея при токсическом стрессе. Это направление рассмотрено на основе изучения

множественной корреляции между концентрациями As, Pb, Cu, Zn и основными биотическими макроэлементами K, P, Ca, Mg, Si, S, Na, которые входят в состав структуры растительных клеток и участвуют в их метаболических процессах. Растения разных ботанических видов имеют в природе свое избирательное постоянное накопление эссенциальных элементов в различных органах. В техногенных условиях под влиянием токсического стресса происходит нарушение метаболических процессов в клетках растений, что отражается на соотношении потенциально токсичных и некоторых биотических элементов. Изучение межэлементного взаимодействия может представлять большой интерес для оценки состояния растений в природно-техногенных экосистемах.

Взаимодействие между токсичными и биогенными элементами в растениях часто бывают антагонистическими [Markert, 1994]. Это связано со способностью элемента загрязнителя ингибировать поглощение элементов питания и способствовать нарушению биохимических процессов в клетках растений, что также контролируется многими другими факторами, включая органы и виды растений (Kabata-Pendias, 2011). В корнях пырея наблюдается отрицательная значимая корреляция элементов-токсикантов (As, Pb, Cu, Zn), с (P, Ca) и положительная с серой, таблица 4.2-1. В данном случае связь As и ТМ с S в корнях обусловлена высокими их содержаниями в техногенной почве, источниками которых могли являться в основном разрушенные минералы арсенопирита (FeAsS) и другие минеральные соединения этих элементов.

Взаимодействие As и ТМ с макроэлементами в надземной части пырея меняется. As, Pb, Cu, Zn имеют положительную корреляцию с Na, Si и отрицательное взаимодействие с основными элементами питания фосфором и калием, таблица 4.2-1. Кремний может входить в компоненты скелета растений и одновременно с Ca накапливаться в клеточной стенке корня.

Основные межэлементные связи в корнях и в побегах пырея выделены на основе кластерного анализа. Результаты показаны на дендрограмме, рисунок 4.2-1. В корневой системе выделены три ассоциации элементов с высокой корреляцией: 1 - (Al – Si – Mg – Na – Ca – Mn); 2 - (P – K); 3 - (As – S – Zn – Cu–Pb–Fe). Связь мышьяка и ТМ в корнях с серой может указывать на преимущественно пассивное их поглощение корнями из загрязненных этими элементами почв. Пассивное движение ионов в клеточных стенках апопласта корней растений может способствовать поглощению кальция и магния [Macklon and Sim, 1976; Ferguson and Clarkson, 1976]. Кремний содержится во всех растениях и в основном концентрируется в больших количествах в клеточных стенках вместе с натрием.

Таблица 4.2-1. Множественная корреляция между As, ТМ и биогенными макроэлементами в растениях

Надземная часть (n - 30)														
	Na	Mg	Al	Si	P	S	K	Ca	Mn	Fe	Cu	Zn	As	Pb
Na	1													
Mg	-0,033	1												
Al	0,616	0,202	1											
Si	0,475	-0,342	0,446	1										
P	-0,376	0,342	-0,285	-0,684	1									
S	-0,039	0,217	0,104	0,032	-0,274	1								
K	-0,499	0,257	-0,548	-0,798	0,782	-0,223	1							
Ca	-0,176	0,516	0,039	-0,255	0,216	0,205	0,079	1						
Mn	0,157	-0,061	0,238	0,336	-0,291	-0,019	-0,167	-0,306	1					
Fe	0,519	-0,035	0,858	0,686	-0,506	0,114	-0,699	-0,028	0,376	1				
Cu	0,424	-0,140	0,650	0,746	-0,563	0,145	-0,689	-0,102	0,437	0,933	1			
Zn	0,336	-0,217	0,586	0,599	-0,553	0,123	-0,610	-0,193	0,552	0,862	0,905	1		
As	0,417	-0,249	0,628	0,794	-0,621	0,065	-0,745	-0,061	0,374	0,917	0,959	0,869	1	
Pb	0,526	-0,288	0,637	0,839	-0,717	0,146	-0,844	-0,169	0,325	0,840	0,857	0,767	0,896	1
Корни (n -15)														
Na	1													
Mg	0,872	1												
Al	0,867	0,948	1											
Si	0,861	0,930	0,969	1										
P	-0,009	-0,141	-0,297	-0,224	1									
S	-0,398	-0,373	-0,180	-0,289	-0,452	1								
K	-0,188	-0,276	-0,304	-0,310	0,744	0,034	1							
Ca	0,781	0,691	0,643	0,693	0,143	-0,585	-0,174	1						
Mn	0,535	0,633	0,699	0,676	-0,393	0,196	-0,382	0,402	1					
Fe	0,271	0,262	0,478	0,392	-0,711	0,685	-0,368	-0,034	0,588	1				
Cu	-0,434	-0,466	-0,277	-0,350	-0,504	0,902	-0,036	-0,587	0,059	0,687	1			
Zn	-0,448	-0,420	-0,221	-0,305	-0,412	0,970	0,112	-0,599	0,102	0,658	0,918	1		
As	-0,358	-0,416	-0,244	-0,299	-0,584	0,810	-0,187	-0,529	-0,059	0,681	0,914	0,839	1	
Pb	-0,406	-0,408	-0,215	-0,243	-0,500	0,858	-0,054	-0,562	0,063	0,698	0,968	0,902	0,911	1

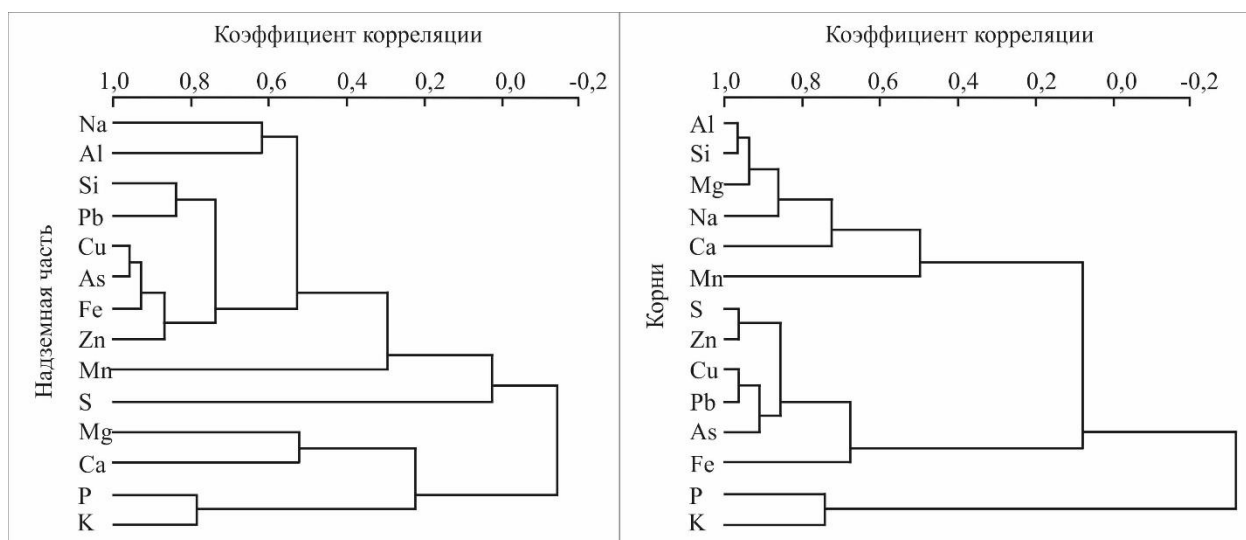


Рис. 4.2-1. Дендрограмма результатов кластерного анализа содержания ХЭ в растениях, произраставших на территории бывшего АМЗ г. Свирска

В таблице 4.2-2 показано, что концентрации Si, Mg, Na, Ca значительно выше в корнях, в отличие от побегов. Эта группа элементов может преимущественно входит в минеральный состав клеточных стенок корней и надземных органов растений, в то время как P и K поступают в растворы ксилемы и концентрируются, в основном, в надземных частях растений, в цитоплазме и вакуоли клеток.

Таблица 4.2-2.

Распределение биогенных макроэлементов (% на сухой вес) в побегах и корнях растений

Elytrigia repens

Надземная часть (n - 30)							
	Na	Mg	Si	P	S	K	Ca
мин	0.003	0.106	0.871	0.081	0.147	0.872	0.322
макс	0.017	0.313	3.962	0.359	0.429	2.384	0.764
среднее	0.006	0.182	1.826	0.252	0.220	1.809	0.494
Корни (n-15)							
мин	0.024	0.110	1.632	0.070	0.103	0.36	0.369
макс	0.140	0.357	4.904	0.213	0.342	0.752	1.979
среднее	0.085	0.219	3.159	0.122	0.146	0.533	1.180

Примечание: Жирным шрифтом выделены повышенные средние содержания биогенных макроэлементов в надземной части и корнях растений

В надземной части растений установлены межэлементные связи между: 1- (Al-Si-Na-As-Pb-Cu-Fe-Zn); 2-(Mg-Ca); 3- (P-K), рис. 4.2-1. Первая ассоциация макроэлементов обладает низкой биофильностью и способна, в основном, накапливаться в клеточной стенке надземных органов растений. В отдельных работах показано, что значительное количество As сосредоточено также в клеточной стенке надземных органов растений до

50% по сравнению с другими органеллами [Farooq et al., 2016]. Клеточная стенка растений способна связывать избыточные ионы мышьяка, и других потенциально токсичных элементов, особенно у толерантных видов растений, которые являются гипераккумуляторами [Yan et al., 2012].

Установлено также, что при воздействии полиметаллов на растения в надземной их части происходит модификация клеточной стенки побегов растений в результате деметилирования пектинов. Это увеличивает ее ионообменную способность и приводит к накоплению в ней токсичных элементов [Meuchik et al., 2021]. По-видимому, этим объясняется положительная корреляционная связь As, Pb, Zn, Cu с Na, Si и отрицательная связь As, Pb, Zn, Cu с K и P в побегах пырея, растущем на техногенных почвах (см. табл. 4.2-1, рис. 4.2-1). Цитоплазма внутри клетки надземных вегетативных органов является основным местом метаболизма растений, где большую роль играют K и P. Эти элементы характеризуются значимой отрицательной корреляцией с мышьяком и ТМ (табл. 4.2-1).

Можно сделать вывод, что высокие концентрации As и ТМ, присутствующие в техногенных почвах этой территории, могут влиять на метаболические реакции в клетках травянистых растений, связанных с нарушением поступления в них основных биотических элементов K и P, необходимых для их жизнедеятельности. Полученные результаты указывают на особое межэлементное взаимодействие As и P. Отрицательная значимая корреляция этих элементов наблюдается и в корнях и побегах пырея, что видно из табл. 4.2-1. Это может объясняться тем, что As и P обладают сходством по химической структуре и использует одну и ту же транспортную систему. По данным [Lee et al., 2016] внесение фосфора в загрязненные мышьяком почвы снижает поглощение концентраций As в различных органах растений.

ГЛАВА 5. ВЛИЯНИЕ РИЗОСФЕРНЫХ БАКТЕРИЙ НА ТРАНСФОРМАЦИЮ СОЕДИНЕНИЙ МИКРОЭЛЕМЕНТОВ И ИХ БИОДОСТУПНОСТЬ ДЛЯ РАСТЕНИЙ В УСЛОВИЯХ ТЕХНОГЕНЕЗА

5.1. Обоснование исследований

Известно, что растительно-микробные и почвенные экосистемы тесно взаимосвязаны [Singh, 2004; Mclean et al., 2014; Miki, Doi, 2016], в том числе через обмен элементами. Техногенное загрязнение окружающей среды неизбежно приводит к вовлечению ксенобиотиков в обменные процессы. Роль сапротрофных почвенных бактерий в этом процессе, особенно в условиях техногенеза, в последнее время широко обсуждается [Chen et al., 2018; Khan et al., 2017; Li et al., 2016; Ullah et al., 2015; Переломов, Чулин, 2013].

Особый интерес представляет изучение взаимодействия As, тяжелых металлов в почве с ризосферными бактериями и растениями. Почвы и растения территории, выше описанного техногенного объекта имели высокие концентрации элементов - токсикантов и различные физико-химические условия, они могли являться хорошим модельным объектом для изучения процессов биогеохимического взаимодействия почвенных бактерий с системой «почва – растение». Это послужило основанием для изучения данного вопроса. Соединения тяжелых металлов очень токсичны, особенно в качестве низкомолекулярных органических соединений, способных мигрировать в пищевых цепях и накапливаться в живых организмах [Kabata-Pendias, 2011]. Микроорганизмы играют также важную роль в трансформации минеральных компонентов во всех средах биосферы.

Ранее было показано, что *Bacillus mucilaginosus* секретирует фермент силиказу и доставляет кремний и другие макро- и микроэлементы из природных силикатов в ризосферу растений [Vaishlya, Amyago, Guseva, 2013]. Почвообитающие микроорганизмы *Bacillus megaterium* способны переводить фосфат из нерастворимой в доступную для растений форму [Bao et al., 2014; Stefanescu, 2015]. Ризобактерии эффективны как компоненты биологического сельского хозяйства, способные увеличивать микробиологическую активность почвы и, следовательно, урожайность [Sokolova, Akimova, Vaishlya, 2011].

Влияние As и тяжелых металлов на микроорганизмы можно обсуждать в различных аспектах. Известно, что микроорганизмы снижают концентрацию химических элементов в окружающей среде из-за адсорбции металлов на поверхности бактериальных клеток. Это пассивный процесс, не зависящий от метаболизма бактериальных клеток.

Иммобилизация тяжелых металлов может происходить как внутри живых, так и мертвых бактериальных клеток, а также в матриксе биопленок [Liu, Fang, 2002; Tabak et al., 2005]. Все вышеперечисленные процессы зависят от ряда факторов: видов бактерий, времени их контакта с ксенобиотиками, pH окружающей среды, концентрации металлов и их видового состава.

Микроорганизмы ризосферы растений образуют биопленки на поверхности корней, которые способны стимулировать рост растений, выделяя огромное количество различных биологически активных соединений, а также защищать растения от патогенной микрофлоры почвы и от загрязнения тяжелыми металлами [Castiblanco, Sundin, 2016]. Биопленки являются основным способом существования большинства микроорганизмов, которые защищают микробные клетки от стрессовых условий окружающей среды.

Поскольку механизм взаимодействия тяжелых металлов, металлоидов с почвенными микроорганизмами остается недостаточно изученным, наше исследование было направлено на изучение влияния тяжелых металлов и мышьяка на особенности их миграции и биоаккумуляции в системе «почва-растение» под воздействием ризосферных бактерий, обитающих вблизи корней растений. Лучшее понимание взаимодействий тяжелых металлов и сапротрофных почвенных бактерий, в том числе в зонах техногенеза, может быть полезным для управления жизнью естественных популяций микроорганизмов при разработке нанотехнологий и биотехнологий, связанных с восстановлением почвы, биоремедиацией, растениеводством и медициной.

В настоящее время широко обсуждается роль ризосферных бактерий, стимулирующих рост и развитие растений PGPR (*Plant Growth Promoting Rhizobacteria*) [Белимов, Тихонович, 2011; Yang, Klopper, Ryu, 2009; Sanguin et al., 2009] и их перспективность в развитии экологически чистого растениеводства. Эта группа бактерий дает возможность сократить применение минеральных удобрений, так как стимулирует аккумуляцию элементов питания для растений фосфора, кремния, она также ориентирована на защиту от фитопатогенов и отказ от токсичных пестицидов. Известно, что многие микроорганизмы обладают высокой устойчивостью к тяжелым металлам, могут участвовать в процессах трансформации их соединений в почве, что воздействует на аккумуляцию этих элементов в растениях [Silver, Phung, 1996]. Широкое внедрение биопрепаратов на основе микроорганизмов представляет особую актуальность в области ремедиации почв и открывает новые перспективы при разработке новых биотехнологий [Mandal et al., 2006; Pavani, Sunil Kumar, Sangameswaran, 2012]. Считается, что применение биоремедиации более экономично, чем физико-химические способы ремедиации почв [Guo et al., 2010]. Фиторемедиация может проводиться отдельно или

совместно с микроорганизмами для стабилизации химических элементов [Chen et al., 2008; Hadi, Vano, 2010]. В этом аспекте механизм миграции и трансформации соединений тяжелых металлов и As в системе «почва – микроорганизмы – растение» изучен недостаточно, так как обусловлен сложными биохимическими процессами.

Перспективы изучения форм нахождения тяжелых металлов в техногенных циклах миграции представляют большой интерес для понимания экологических проблем. Новые соединения тяжелых металлов могут быть еще более токсичными, так как у человека и других живых организмов отсутствуют механизмы адаптации к ним на генетическом уровне. Известно, что As и многие тяжелые металлы, особенно Cd, Pb, приводят к нарушениям ДНК [Ребров, Громова, 2003]. Для населения главный источник кадмия – это растительная пища – злаки, клубневидные овощи. Изучение этой проблемы может иметь как теоретическое, так и практическое значение для понимания биогеохимических циклов тяжелых металлов в системе «почва-растение» в природных и техногенных ландшафтах и роли в них почвенных бактерий, которые могут способствовать возникновению новых форм соединений химических элементов в сложной природной матрице.

Одной из задач наших исследований являлось изучение процесса миграции и трансформации соединений некоторых тяжелых металлов и As в системе «почва - растение» под воздействием ризобактерий на примере техногенных почв зоны воздействия бывшего АМЗ г. Свирска. Для изучения этого вопроса были проведены контрольный эксперимент без внесения ризобактерий при выращивании растений и сопряженный эксперимент при инокуляции растений ризобактериями.

5.2. Воздействие комплексного биопрепарата *Azotobacter* и *Bacillus* на формы соединений микроэлементов в почве и их биодоступность для растений.

Результаты проведенного эксперимента отражены в статье [Belogolova et al., 2019]. Распределение процентного содержания As и тяжелых металлов, относительно суммы выделенных фракций для техногенной почвы показано на рис. 5.2-1. Наиболее подвижными в почве являются легкообменные (ионно-обменные) и карбонатные (сорбционные) соединения, которые представляют собой ближайший резерв химических элементов, способные высвободиться при изменении физико-химических свойств почвы (рН, Eh). На рисунке видно, что в процентном отношении максимальной миграционной активностью обладают Cd и As. Менее подвижны элементы Zn, Cu и минимальная миграционная активность характерна для Pb. Этот элемент на 90% находится в остаточной закрепленной форме (рис. 5.2-1).

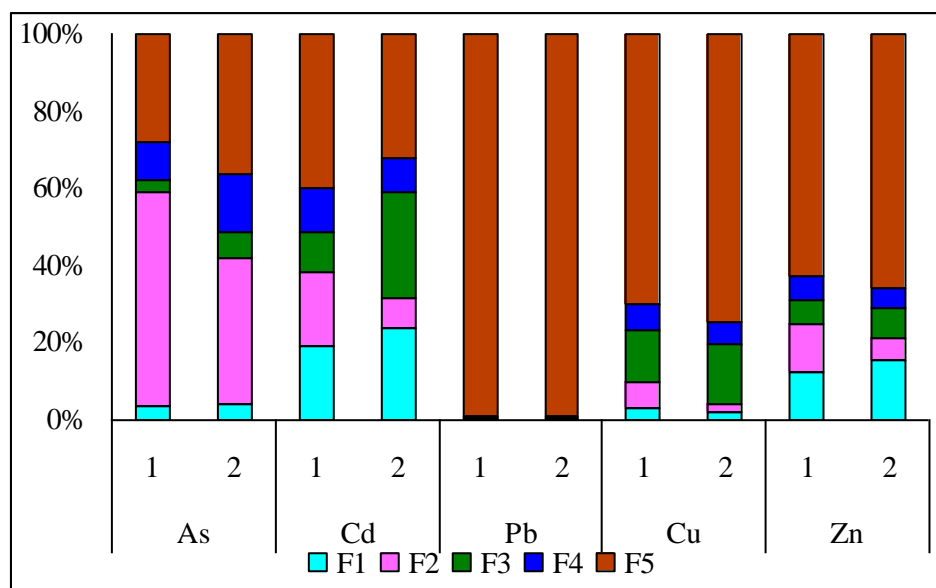


Рисунок 5.2-1. Процентное содержание As и тяжелых металлов, относительно суммы выделенных фракций, в техногенной почве после выращивания растений. 1- контроль (без бактерий), 2 - опыт (с ризобактериями *Azotobacter* и *Bacillus*). Фракции: F1- легкообменная, F2 - сорбированная, F3 - органическая, F4 - гидроксид железа, F5 - остаточная.

При инокуляции почв ризосферными бактериями (опыт) происходит значительное снижение процентного содержания As, Cd, Cu, Zn в карбонатной фракции, что указывает на уменьшение интенсивности сорбционных процессов, связанных с карбонатной фракцией почв, инокулированных ризобактериями. Одновременно в почве увеличивается процентное содержание этих элементов в органических соединениях. В большей мере это выражено для Cd и As. Данная закономерность прослеживается и по абсолютным концентрациям других элементов, показанным в табл. 5.2-1, 5.2-2. Это характерно и для слабо подвижных в почве элементов Pb, Cr, Ni, Co, том числе для макроэлементов и основных элементов питания растений фосфора и кремния (табл.5.2-2).

Таблица 5.2-1.

Распределение соединений тяжелых металлов и мышьяка в техногенной почве после выращивания растений, мг/кг.

Фракции	As	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr	Ni	Co
Легкообменная	41,3*	0,91	2,84	9,8	80,5	0,385	4,20	0,016
	31,5**	1,23	2,70	7,0	91,0	0,455	5,25	0,033
Сорбированная	609	0,91	11,2	23	84,0	1,05	3,36	0,022
	273	0,42	7,0	6,65	34,3	3,22	1,75	0,007
Органическая	32,6	0,49	2,91	46,9	37,5	2,66	2,17	0,037
	47,6	1,44	5,60	52,9	45,8	3,47	3,85	0,244
Гидроксид железа	107	0,55	8,70	22,2	43,1	0,592	1,85	0,070
	110	0,44	7,58	17,7	33,2	0,616	1,50	0,062

Фракции	As	Cd	Pb	Cu	Zn	Cr	Ni	Co
Остаточная	310	1,88	3185	240	410	106	44	23
	264	1,68	2400	250	390	85	41	25
Сумма фракций	1100	4,7	3210	342	655	110	55,6	23,1
	727	5,2	2423	334	594	93	53,4	25,3
ПДК почв [СанПиН, 2022]	10	0,5	32	33	55	6,0	4,0	5,0

Примечание: контрольная почва и почва, с внесением ризосферных бактерий (опыт)**.*

Выделены повышенные концентрации между контрольными почвами и опытом.

Полученные результаты указывают на способность ризобактерий *Azotobacter* и *Bacillus* инициировать накопление химических элементов в органических соединениях и частично переводить элементы в легкоподвижные (ионно-обменные) формы.

Химические элементы в органических соединениях почв могут быть связанными с фульвокислотами и образовывать закрепленные с гуминовыми кислотами органические соединения. Комплексы металлов с фульвокислотами имеют более низкие константы устойчивости, поэтому они лучше растворимы и доступны для растений. Благодаря относительно плохой растворимости комплексов гуминовых кислот с ТМ [Liu, Fang, 2002], их можно рассматривать как органический запас ТМ в почве, которые менее доступны для растений. Некоторые простые органические кислоты почв активно участвуют в образовании низкомолекулярных хелатных соединений, что приводит к увеличению подвижности химических элементов в почве и их биодоступности. Высокими хелатирующими свойствами обладают ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота), широко используемая при диагностике биодоступности микроэлементов питания, а также некоторых элементов-токсикантов. По результатам наших исследований в ризосферной части почвы установлены максимально высокие концентрации As и тяжелых металлов в хелатных соединениях в техногенной почве, инокулированной ризосферными бактериями. Это показано на примере распределения As, Cd и Pb, рис. 5.2-2 А.

Таблица 5.2-2.

Распределение макроэлементов в техногенной почве после выращивания растений, мг/кг.

Фракции	Fe	Mn	Ca	Mg	K	Na	Al	Si	P
Легкообменная	122,5*	84	5600	245,0	87,5	101,5	382,0	103,6	26,63
	126,0**	98	5250	283,5	105,0	101,5	458,5	92,70	25,13
Сорбированная	714	140,0	3780	168,0	84	231	735,0	11,03	40,42
	294	59,5	1190	66,5	35	84	311,5	9,375	23,92
Органическая	875	73,5	308,0	133	21,4	252,0	1155	23,98	192,3
	1225	136,5	381,5	238	39,2	374,5	1645	51,63	324,4

Примечание: контрольная почва и почва, с внесением ризосферных бактерий (опыт)**.* Выделены повышенные концентрации между контрольными почвами и опытом.

Распределение содержаний As, Pb, Cd в вытяжке ЭДТА, мг/кг в исходной почве (*контроль) и с добавлением бактерий (**опыт) на участке 1 в 10 м от отвалов As

As			Pb			Cd		
Вал	ЭДТА	Твердый остаток	Вал	ЭДТА	Твердый остаток	Вал	ЭДТА	Твердый остаток
3100	246 443	1702 2300	1260	74,9 116	2000 3000	5,1	1,7 3,4	2,1 2,4

Примечание: расстояние от отвалов мышьяка 10 м. Жирным шрифтом выделено повышенное содержание во фракции ЭДТА при сопоставлении контрольного и опытного эксперимента на одном участке.

Высокие концентрации элементов во фракции ЭДТА указывают на возможность образования органических хелатных форм, большая часть из которых может сорбироваться ризосферными бактериями на поверхности клетки. Способность почвенных бактерий сорбировать тяжелые металлы в хелатной форме приведено в работе [Tabak et al., 2005].

В результате в растениях, выращенных на почвах, инокулированных ризобактериями наблюдалось значительное снижение аккумуляции тяжелых металлов и мышьяка растениями за счет их биосорбции ризосферными бактериями, которые создавали биохимический барьер в почве для поступления As, Pb, Cd в растения (Рисунок 5.2-2 Б). Это указывает на высокую толерантность ризобактерий к высоким концентрациям тяжелым металлов и мышьяка. Такая же закономерность характерна и для других тяжелых металлов Cu, Zn, Cr, Ni, Co, Cu, Zn, содержание которых резко снижается в растениях, выращенных под воздействием бактерий (табл.5.2-4.).

Таблица 5.2-4 – Концентрация химических элементов в растениях (мг/кг, на сухое вещество), выращенных на почвах, отобранных в 10 м от отвалов АМЗ.

Растения	As	Cd	Pb	Cr	Ni	Co	Cu	Zn
контроль								
Салат	101	9,3	51,1	0,958	4,76	2,30	32,9	325
Редис	79,7	3,01	25,3	0,531	2,16	1,06	34,5	345
Горох (стебель листья)	18,7	1,11	5,04	0,201	2,97	0,45	10,8	99,3
Горох корень	110	6,18	27,7	0,696	5,06	2,41	20,8	308
Овес (стебель листья)	19,2	0,85	0,82	0,175	2,54	0,067	3,73	41,1
Овес корень	120	1,44	40,6	0,810	2,05	0,97	16,7	103
опыт								
Салат	109	2,98	62,1	1,27	2,06	1,04	52,2	121
Редис	7,71	0,25	1,89	1,17	2,05	0,45	6,46	33,3
Горох (стебель, листья)	11,8	0,86	2,90	0,225	2,30	0,34	8,92	73,5

Растения	As	Cd	Pb	Cr	Ni	Co	Cu	Zn
Горох корень	2,28	0,15	0,96	0,286	0,72	0,11	2,33	23,6
Овес (стебель, листья)	14,8	0,88	1,71	0,155	1,68	0,083	3,21	36,2
Овес корень	30,7	0,85	8,26	0,325	0,78	0,33	7,77	63,8
Среднее содержание в травах [Kabata-Pendias, 2011]	0,2	0,05	0,5	0,1-0,9	0,1-1,7	0,03-0,27	1,8-10,5	12-47

Примечание: Жирным шрифтом выделено повышенное содержание элементов в растениях при сопоставлении контрольного и опытного эксперимента с ризобактериями.

Накопление тяжелых элементов и мышьяка в растениях зависит и от вида растений. Так, например, салат обладает более выраженной способностью поглощать тяжелые металлы и мышьяк. Аккумуляция тяжелых металлов для этого растения происходит по безбарьерному типу, поэтому при расчете средних содержаний элементов для растений (рис. 5.2-2 Б) концентрации по салату не учитывались. Растения, выращенные на контрольной почве, характеризуются максимальным содержанием тяжелых металлов и As, особенно в корневой системе. В опыте концентрации этой группы элементов значительно снижаются во всех органах растений, (табл. 5.2-4).

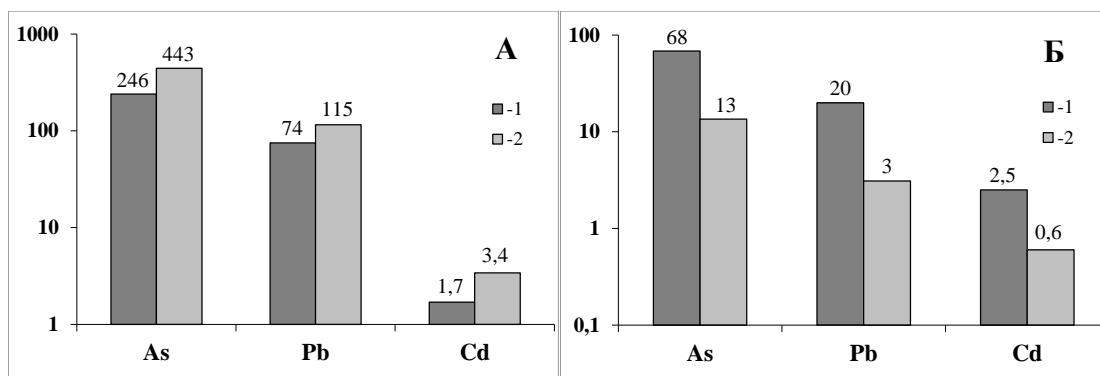


Рисунок 5.2-2 (А) – Концентрации As, Pb и Cd мг/кг в вытяжке ЭДТА техногенных почв, (Б) – средняя концентрация As, Pb и Cd мг/кг в растениях (сухое вещество), выращенных на техногенных почвах (10 м от мышьяковых отвалов). 1 – контроль, 2 – опыт.

При относительно слабом и среднем загрязнении защитные механизмы растений и микроорганизмов еще не индуцированы и могут преобладать процессы мобилизации тяжелых металлов и мышьяка в системе почва – растение. Это приводит к небольшому повышению микроэлементов в растениях при инокуляции почв ризобактериями. Известно, что при низких концентрациях микроэлементов в почве их накопление в растениях идет по барьерному типу до опасных для растения концентраций. Это определяется его генетическими особенностями. Хотя существует и безбарьерный тип растений. К нему можно отнести растение салат. Небольшое накопление микроэлементов может быть в корневых растениях. В корнях ризобактерии могут также иницировать

накопление химических элементов. Но это происходит только при низких референтных значениях содержаний потенциально токсичных ХЭ в почве [Belogolova et al., 2019].

При высоких концентрациях ТМ в почве растения выделяют в ризосферу органические кислоты и другие вещества, которые переводят микроэлементы в хелатные формы [Kabata-Pendias, 2011]. Уменьшение доступности микроэлементов для растений обусловлено аккумуляцией органических соединений ТМ и As ризобактериями. При очень высоких концентрациях ТМ в почвенном растворе, вероятно, активируются защитные реакции у микроорганизмов за счет образования биопленки и в ризосфере начинают преобладать микробиологические иммобилизационные процессы. Токсические концентрации химических элементов могут накапливаться в матриксе биопленки бактерий. Это может служить одним из объяснений снижения содержания тяжелых металлов в растениях при инокуляции загрязненных почв ризобактериями.

Таким образом, проведенные исследования позволили выделить основные закономерности и факторы, влияющие на миграцию тяжелых металлов и As в системе почва – растение в условиях техногенеза. Установлено значительное влияние биопрепарата, разработанного на основе ризобактерий *Azotobacter* и *Bacillus* на особенности миграции тяжелых металлов и As в системе почва – растение. Накопление этой группы элементов в растениях зависело от степени загрязнения почв тяжелыми металлами. Ризобактерии инициировали незначительную аккумуляцию химических элементов в растениях, выращенных на условно фоновой почве [Belogolova et al., 2019].

В условиях загрязненных техногенных почв ризобактерии способны переводить тяжелые металлы и мышьяк в труднодоступные для растений органические соединения, включая хелатные формы, способные сорбироваться ризобактериями и способствовать снижению аккумуляции элементов - токсикантов в растениях. Накопление тяжелых металлов в растениях зависело от их вида и органов растения. Максимальное их поступление отмечено в корнях.

Установлено, что ризобактерии *Azotobacter* и *Bacillus* обладают высокой устойчивостью к токсичным дозам тяжелых металлов и способствуют трансформации формы нахождения элементов и их иммобилизации в ризосферной части почвы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

По результатам исследования установлено повсеместное загрязнение потенциально токсичными элементами верхних горизонтов почв и наиболее распространенных на этой территории растений в виде пырея (*Elytrigia repens*). После ликвидации промышленных объектов Ангарского металлургического завода, концентрации многих химических элементов в почвах и грунтах остаются очень высокими, превышающими ПДК в сотни раз в зоне бывших отвалов, которые являются основным очагом загрязнения. На удалении от этой зоны степень загрязнения почв уменьшается, а миграционная подвижность ХЭ увеличивается.

Сделан вывод, что по уровню загрязнения верхних горизонтов почв мышьяком, свинцом и другими потенциально токсичными элементами, большая часть изученной территории не пригодна для землепользования и остается опасной зоной для проведения непосредственно на ней хозяйственной деятельности.

Изучение форм соединений As, Cd, Zn указывает на их особо повышенную мобильность и способность образовывать множество различных форм соединений в почве, которые обусловлены различной спецификой источников загрязнения. Основными факторами, влияющими на степень подвижности ХЭ в почве, являлись рН, наличие органического вещества, гидроксидов железа, карбонатов и алюмосиликатов.

Установлено, что интенсивность накопления и транслокация изученных элементов в пырее зависит не только от их валового содержания в почве, но и от формы нахождения и степени их подвижности в почве.

Максимальное накопление As, Pb, Cu, Zn, Hg отмечается в корнях пырея. Защиту надземной части пырея от избытка потенциально токсичных элементов берет на себя корневая система *Elytrigia repens*, что имеет большое значение для фитоэкстракции и фитостабилизации и указывает на его повышенную толерантность.

Основной закономерностью биогеохимических изменений в растениях зоны мышьякового загрязнения является антагонизм основных эссенциальных элементов К, Р к накоплению потенциально токсичных ХЭ в надземных органах пырея. Это указывает на наличие дисбаланса и нарушение поступления в клетки побегов пырея основных биогенных макроэлементов, необходимых для жизнедеятельности растений.

Техногенные почвы послужили основой для проведения модельных экспериментов при изучении влияния ризосферных бактерий на формы соединений мышьяка и тяжелых металлов, на их иммобилизацию и миграцию в техногенных почвах, а также возможность их аккумуляции в растениях. В условиях техногенного загрязнения ризобактерии *Azotobacter* и *Bacillus* способствовали иммобилизации тяжелых металлов и мышьяка в

почве, что приводило к снижению аккумуляции элементов-токсикантов в растениях. Накопление тяжелых металлов в культурных растениях зависела от их вида и органов растения. Максимальное их поступление отмечено в безбарьерных видах растений и корнях.

Таким образом, комплексный препарат на основе ризобактерий *Azotobacter* и *Bacillus* обладает высокой устойчивостью к токсичным дозам тяжелых металлов, способствует трансформации формы нахождения элементов и их иммобилизации в ризосферной части почвы и блокирует поступление элементов-токсикантов в растения.

Проведенные исследования позволили выделить основные закономерности и факторы, влияющие на миграцию тяжелых металлов и As в системе почва – растение в условиях техногенеза. Полученные результаты исследований могут быть полезны для разработки новых биотехнологий, применяемых для фиторемедиации, рекультивации почв и выращивании растений, а также для лучшего понимания механизма поведения потенциально токсичных элементов в системе почва – растение и их взаимодействия с биогенными макроэлементами.

В настоящее время рекомендуется расширить территорию проведения эколого-геохимических исследований вокруг изученной зоны загрязнения. Необходимо проведение рекультивации на участке 1, вывоз остатков грунта отвалов загрязненной почвы, внесение чистых плодородных почв и использование методов фитостабилизации с применением толерантных к загрязнению травянистых растений.

СПИСОК СОКРАЩЕНИЙ И УСЛОВНЫХ ОБОЗНАЧЕНИЙ

- ААС – атомно-абсорбционная спектроскопия
АМЗ – Ангарский металлургический завод
Кб – коэффициент бионакопления в растениях
ПДК – предельно допустимая концентрация
РФА – рентгенофлуоресцентный анализ
СПЗ – суммарный показатель загрязнения
Сорг – органическое вещество
ТИ – транслокационный индекс
ТМ – тяжелые металлы
ХЭ – химический (-ие) элемент (-ы)
ЭДТА – этилендиаминтетрауксусная кислота
PGPR – Plant Growth Promoting Rhizobacteria

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Ленинград: Агропромиздат, 1987. 142 с.
2. Атлас. Иркутская область. Экологические условия развития. М. Иркутск: изд-во ИГ СО РАН, Роскартография, 2004. 92 с.
3. Баенгуев Б. А., Белоголова Г. А., Чупарина Е. В., Просекин С. Н., Долгих П. Г., Пастухов М. В. Распределение содержания свинца и формы его соединений в техногенной почве г. Свирска (Южное Прибайкалье) // Известия Томского политехнического университета. Инжиниринг георесурсов. 2022. Т. 333. № 8. С. 205-214.
4. Баенгуев Б. А., Мокрый А. В., Каницкая Л. В., Белых О. А. Экологическое состояние территории Южного Прибайкалья: содержание серы в почвах // Успехи современного естествознания. 2016. № 8. С. 156-160.
5. Белимов А. А., Тихонович И. А. Микробиологические аспекты устойчивости и аккумуляции тяжелых металлов у растений (обзор) // Сельскохозяйственная биология. 2011. № 3. С.10-15.
6. Белоголова Г. А., Гордеева О. Н., Коваль П. В., Джао К. Х., Гао Г. Л. Закономерности распределения и формы нахождения тяжелых металлов в техногенно-трансформированных черноземах южного Приангарья и Северо-Восточного Китая // Почвоведение. 2009. № 4. С. 429-440.
7. Битюцкий Н. П. Микроэлементы высших растений. 2-е изд. СПб.: Изд-во С.-Петербур. ун-та, 2020. 368 с.
8. Богданов А. В., Качор О. Л., Абаринова Н. Г. Обезвреживание мышьяксодержащих отходов горно-металлургической промышленности // Российский химический журнал. 2013. Т. 57. № 1. С. 75-78.
9. Богданов А. В., Качор О. Л., Федотов К. В., Чайка Н. В. Ликвидация последствий деятельности мышьякового производства горно-перерабатывающей промышленности // Экология и промышленность России. 2014. № 5. С. 31-35.
10. Богданов А. В., Столярова Е. А. Рекуперативная технология обезвреживания промплощадки Ангарского металлургического завода // Экология и промышленность России. 2006. № 2. С. 25-27.
11. Бурачевская М. В. Фракционный состав соединений тяжелых металлов в черноземах обыкновенных Нижнего Дона: дис. ... канд биол. наук: 03.02.13 / Бурачевская Марина Викторовна. Ростов-на-Дону, 2014. 200 с.

12. Бутырин М. В. Особенности фитоэкстракции тяжелых металлов и мышьяка различными видами растений и их использование в технологиях ремедиации загрязненных почв Предбайкалья: специальность 03.02.08 "Экология (по отраслям)": автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Бутырин Михаил Викторович. Иркутск, 2016. 22 с.
13. Вайшла О. Б., Ведерникова А. А., Бондаренко А. П. Микробиологические аспекты гипергенеза: учебное пособие для вузов. Томск: ТМЛ-Пресс, 2007. 288 с.
14. Васильева И. Е., Пройдакова О. А. Способ совершенствования схем пробоподготовки и атомно-абсорбционного анализа геохимических проб. Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2009. Т. 75. № 4. С. 6-15.
15. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. Москва: Изд-во АН СССР. 1957. 238с.
16. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // Геохимия. 1962. № 7. С. 555-571.
17. Водяницкий Ю. Н. Изучение тяжелых металлов в почвах. Москва: ГНУ Почвенный институт им. В. В. Докучаева, РАСХН. 2005.
18. Водяницкий Ю. Н., Ладонин Д. В., Савичев А. Т. Загрязнение почв тяжелыми металлами. Москва: Россельхозакадемия, 2012. 304 с.
19. Водяницкий Ю. Н., Шоба С. А. Дискуссионные вопросы интерпретации результатов химической экстракции соединений железа из почв // Почвоведение. 2014. № 6. С. 697-704.
20. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. Москва: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. 86 с.
21. Водяницкий, Ю.Н. Тяжелые и сверхтяжелые металлы и металлоиды в загрязненных почвах. М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева, 2009. 95 с.
22. Галюк С. В. Геохимическая классификация элементов. История и современный взгляд // Разведка и охрана недр. 2019. № 9. С. 20-26.
23. Глазовская М. А. Биогеохимическая организованность экологического пространства в природных и антропогенных ландшафтах как критерий их устойчивости. // Изв. РАН. Сер. географ. 1992. № 5. С. 5-12.
24. Гольдшмидт В. М. Принципы распределения химических элементов в минералах и горных породах. Пер. с нем. // Успехи химии. 1938. Вып. VII. С. 288–320.
25. Гордеева О. Н. Распределение и миграция химических элементов в системе "почва-растение" в природных и техногенных условиях Приангарья: специальность 25.00.36

- "Геоэкология (по отраслям)": диссертация на соискание ученой степени кандидата геолого-минералогических наук / Гордеева Ольга Николаевна. Иркутск, 2013. 172 с.
26. Гордеева О. Н., Белоголова Г. А. Формы нахождения и особенности миграции химических элементов в почвах г. Свирска в условиях техногенного загрязнения (Южное Прибайкалье) // Инженерная экология. 2011. № 4. С. 11.
27. Гордеева О.Н., Белоголова Б.А., Гребенщикова В.И. Распределение и миграция тяжелых металлов и мышьяка в системе «почва–растение» в условиях г. Свирска (Южное Прибайкалье) // Проблемы региональной экологии. 2010. № 3. С. 108–113.
28. Ермаков В. В. Актуальные проблемы биогеохимии в условиях техногенеза биосферы // Фундаментальные основы биогеохимических технологий и перспективы их применения в охране природы, сельском хозяйстве и медицине: Труды XII Международной биогеохимической школы, посвященной 175-летию со дня рождения В. В. Докучаева, Тула, 16–18 сентября 2021 года. Тула: ТГПУ им. Л.Н. Толстого, 2021. С. 6-15.
29. Ермаков В. В. Современное развитие биогеохимических идей В. И. Вернадского // Геохимия. 2023. Т. 68. № 10. С. 995 – 1008.
30. Ермаков В. В. Современные тенденции развития биогеохимии в условиях техногенеза биосферы // Биогеохимия химических элементов и соединений в природных средах: материалы II Международной школы-семинара для молодых исследователей, посвященной памяти профессора В. Б. Ильина, Тюмень, 16–20 мая 2016 года. Тюмень: Тюменский государственный университет. 2016. С. 9-27.
31. Заварицкий А. Н. Введение в петрохимию изверженных пород. М.-Л.: Изд-во АН СССР, 1944. 329 с.
32. Зырин Н. Г., Обухов А. И., Мотузова Г. В. Формы соединений микроэлементов в почвах и методы их изучения // Тр. X Межд. конгресса почвоведов. М., 1974. Т. 2. С. 48-49.
33. Иванов В. В. Экологическая геохимия элементов. М: Недра, 1996. Т. 3. 352 с.
34. Ильин В. Б. Тяжелые металлы в системе почва-растение. Новосибирск: Наука, 1991. 151 с.
35. Ильин В. Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва – растение. Новосибирск: Изд-во СО РАН, 2012. 220 с.
36. Качор О. Л. Разработка научно-практических основ ликвидации накопленного экологического ущерба от мышьяковистых отходов горно-перерабатывающей промышленности: специальность 25.00.36 "Геоэкология (по отраслям)": диссертация на соискание ученой степени доктора технических наук / Качор Ольга Леонидовна, 2019. 407 с.

37. Качор О. Л. Разработка экологически безопасной технологии переработки мышьяксодержащих отходов горно-перерабатывающей промышленности: специальность 25.00.36 "Геоэкология (по отраслям)": диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Качор Ольга Леонидовна. Иркутск, 2011. 157 с.
38. Кашин В. К. Содержание микроэлементов в пырее в Западном Забайкалье // Агрохимия. 2020. № 3. С. 55-61.
39. Ковальский, В. В. Геохимическая экология. – Москва: Наука, 1974. 302 с.
40. Ковда В. А. Биогеохимия почвенного покрова. Москва: Наука, 1985. 264 с.
41. Коновалова О. Н., Попова Л. Ф., Шпынова А. А. Механизмы закрепления меди техногенно измененными почвами г. Архангельска // Вестник САФУ. Серия.: Естественные науки. 2016. №1. С. 80-88.
42. Ладонин Д. В. Методы определения фракционного состава соединений тяжелых металлов в почвах // Теория и практика химического анализа почв / под ред. Л.А. Воробьевой. М.: ГЕОС, 2006. С. 293–309.
43. Ладонин Д. В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. № 6. С. 682-692.
44. Ладонин Д. В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах. М.: Издательство Московского университета, 2019. 312 с.
45. Ладонин Д. В., Карпухин М. М. Фракционный состав соединений никеля, меди, цинка и свинца в почвах, загрязненных оксидами и растворимыми солями металлов // Почвоведение. 2011. № 8. С. 953-965.
46. Манджиева С. С. Соединения тяжелых металлов в почвах нижнего Дона как показатель их экологического состояния: автореф. дис. ... канд. биол. наук: 03.00.27 / Манджиева Саглар Сергеевна. Ростов-на-Дону, 2009. 24 с.
47. Маракушев С. А. Геомикробиология и биохимия золота. М: Наука, 1991. 111 с.
48. Минкина Т. М. Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона, их трансформация под влияние природных и антропогенных факторов: дис. ... д-ра биол. наук: 03.00.27 / Минкина Татьяна Михайловна. Ростов-на-Дону, 2008. 425 с.
49. Минкина Т. М., Мотузова Г. В., Назаренко О. Г. Состав соединений тяжелых металлов в почвах. Ростов-на-Дону: «Эверест», 2009. 208 с.
50. Мотузова Г. В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: «Либроком», 2013. 168 с.
51. Обухов А. И., Плеханова И. О., Кутукова Ю. Д., Афолина Е. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях Москвы // В сб. Экологические исследования в Москве и Московской области. Москва. 1990. С. 148- 161.

52. Орлов Д.С. Химия почв. Москва: Изд-во МГУ, 1985. 376 с.
53. Переломов Л. В., Чулин А. Н. Молекулярные механизмы взаимодействия микроорганизмов и микроэлементов в окружающей среде. Прямая биологическая трансформация соединений микроэлементов // Успехи современной биологии. 2013. Т. 133. № 6. С. 531–549.
54. Пинский Д. Л. Ионообменные процессы в почвах. Пущино: Институт почвоведения и фотосинтеза РАН, 1997. 168 с.
55. Плеханова И. О., Кутукова Ю. Д. Методы подготовки осадков сточных вод и почв, удобренных осадком, к анализу при мониторинге содержания тяжелых металлов // Агрехимия. 2004. № 12. С. 59-64.
56. Пляскина О. В., Ладонин Д. В. Загрязнение городских почв тяжелыми металлами // Почвоведение. 2009. № 7. С. 877-885.
57. Полевой В. В. Физиология растений: учеб. для биол. спец. вузов. Москва: Высшая школа, 1989. 464 с.
58. Понизовский А. А., Мироненко Е. В. Механизмы поглощения свинца (Pb) почвами // Почвоведение. 2001. № 4. С. 418-429.
59. Попова Л. Ф. Комплексная эколого-химическая оценка и нормирование качества почвенно-растительного покрова городских экосистем (на примере Архангельска): автореф. дис. ... д-ра биол. наук: 03.02.08 / Попова Людмила Федоровна. Петрозаводск, 2015. 36 с.
60. Пройдакова О. А. Совершенствование схем анализа горных пород, почв и донных отложений с использованием атомно-абсорбционной спектроскопии: специальность 02.00.02 "Аналитическая химия": диссертация на соискание ученой степени кандидата химических наук / Пройдакова Ольга Анатольевна. Иркутск, 2009. 175 с.
61. Прохорова Н. В., Матвеев Н. М. Тяжелые металлы в почвах и растениях в условиях техногенеза // Вестник Самарского государственного университета, 1996. Спецвыпуск. С. 126-147.
62. Ребров В. Г., Громова О. А. Витамины и микроэлементы. М.: «АЛЕВ- В», 2003. 670 с.
63. Саев Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П. и др. Геохимия окружающей среды. М: Недра, 1990. 355 с.
64. СанПиН 1.2.3685-21. Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания. М., 2021. 496 с.

65. Семенков И. Н. Формы нахождения металлов в суглинистых тундровых, таежных, подтаежных и лесостепных почвенно-геохимических катенах: автореф. дис. ... канд. геогр. наук: 25.000.23 / Семенков Иван Николаевич. М., 2016. 24 с.
66. Серегин И. И., Кожевникова А. Д. Роль тканей корня и побега в транспорте и накоплении кадмия, свинца, никеля и стронция // Физиология растений. 2008. Т. 55. № 1. С. 3–26.
67. Сиромля Т. И. К вопросу о подвижных формах соединений химических элементов в почвах // Сибирский экологический журнал. 2009. № 2. С. 307-318.
68. Сосницкая Т. Н. Экологическое состояние почв г. Свирска Иркутской области: особенности накопления и детоксикации тяжелых металлов: специальность 03.02.08 "Экология (по отраслям)": автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата биологических наук / Сосницкая Татьяна Николаевна. Иркутск, 2014. 22 с.
69. Тарновский А. Л, Сочилина Б. Е. Метод рационального (фазового) анализа следовых элементов при геохимических исследованиях ландшафта // Северо-Западная природа и хозяйство. М.: МГУ, 1963. №7. С. 123-127.
70. Титов А. Ф., Казнина Н. М., Карапетян Т. А., Доршакова Н. В. Влияние свинца на живые организмы // Журнал общей биологии. 2020. Т. 81. № 2. С. 147-160.
71. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / Под ред. Н.Г. Зырина и Л.К. Садовниковой. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 208 с.
72. Хуснидинов Ш. К., Сосницкая Т. Н., Бутырин М. В., Замашиков Р. В. Оценка загрязнения почвенного покрова тяжелыми металлами и мышьяком МО г. Свирск Иркутской области // Вестник Бурятской государственной сельскохозяйственной академии им. В.Р. Филиппова. 2014. № 1(34). С. 45-50.
73. Цемко В. П., Паламарчук И. К., Залуцкая Г. М. Процессы рассеяния микроэлементов // Микроэлементы в окружающей среде. 1980. Киев: Наукова думка. С. 31-34.
74. Шенькман Б. М. Свирский отвал арсенопиритового концентрата и его влияние на водные объекты // Геоэкология. Инженерная геология, гидрогеология. 2016. № 2. С. 121-132.
75. Яншина Ф. Т. Значение учения о биосфере в творчестве В.И. Вернадского // Биосфера. 2011. Т. 3. № 1. С. 18-26.
76. Abdul M. K. S., Jayasinghe S. S., Chandana E. P. S., Jayasumana C., De Silva P. M. C. S. Arsenic and human health effects: a review // Environ Toxicol Phar. 2015. V. 40. P. 828–846.
77. Abioye O. P., Oyewole O. A., Oyeleke S. B., Adeyemi M. O., Orukotan A. A. Biosorption of lead, chromium and cadmium in tannery effluent using indigenous microorganisms // Brazil J Biol Sci. 2018. V. 5(9). P. 25– 32.

78. Adesodun J. K., Atayese M. O., Agbaje T. A., Osadiaye B. A., Mafe O. F., Soretire A. A. Phytoremediation potentials of sunflowers (*Tithonia diversifolia* and *Helianthus annuus*) for metals in soils contaminated with zinc and lead nitrates // *Water Air Soil Pollut.* 2010. V. 207. P. 195–201.
79. Adriano D. C. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. Springer. New York, USA, 2nd edition. 2003.
80. Adriano D.C. Trace Elements in Terrestrial Environments: Biogeochemistry, Bioavailability and Risks of Metals. 2nd Edition, Springer, New York. 2001. 867 p.
81. Alekseenko V., Alekseenko A. The abundances of chemical elements in urban soils // *Journal of Geochemical Exploration.* 2014. V. 147. P. 245–249.
82. Ali H., Khan E., Sajad M. A. Phytoremediation of heavy metals concepts and applications // *Chemosphere.* 2013. V. 91(7). P. 869-881.
83. Al-Makishah N. H., Taleb M. A., Barakat M. A. Arsenic bioaccumulation in arsenic-contaminated soil: a review // *Chem Pap.* 2020. V. 74(9). P. 2743–2757.
84. Ambrosini V. G., Rosa D. J., de Melo G. W. B., Zalamena J., Cella C., Simao D. G., da Silva L. S., dos Santos H. P., Toselli M., Tiecher T. L., Brunetto G. High copper content in vineyard soils promotes modifications in photosynthetic parameters and morphological changes in the root system of ‘Red Niagara’ plantlets // *Plant Physiol Bioch.* 2018. V. 128. P. 89–98.
85. Anwar T., Ahmad I., Tahir S. Reporting pesticide residues in soil of Lodhran district, Punjab, Pakistan // *Intl J Biol Res.* 2013. V. 1. P. 143–147.
86. Ashraf S., Ali Q., Zahir Z. A., Asghar H. N. Phytoremediation: Environmentally sustainable way for reclamation of heavy metal polluted soils // *Ecotoxicology and environmental safety.* 2019. V. 174. P. 714-727.
87. Aula L., Dhillon J. S., Omara V., Wehmeyer G. B., Freeman K.W., Raun W. R. World sulfur use efficiency for cereal crops // *Agron. J.* 2019. V. 111 (5). P. 2485–2492.
88. Ayangbenro A. S., Babalola O. O. A new strategy for heavy metal polluted environments: a review of microbial biosorbents // *Int J Environ Res Publ Health.* 2017. V. 14. P. 94.
89. Azevedo R., Rodriguez E. Phytotoxicity of mercury in plants: a review // *J Bot.* 2012. V. 2012. P. 1–6.
90. Azimi A., Azari A., Rezakazemi M., Ansarpour M. Removal of heavy metals from industrial wastewaters: a review // *ChemBioEng Rev.* 2017. V. 4. P. 37–59.
91. Baize D. Teneurs totales en metaux lourds dans les sols français // *Courr. Environnement INRA.* 1994. V. 22 (22). P. 37e46.

92. Bakshi S., Banik C., He Z. The impact of heavy metal contamination on soil health // *Managing soil health for sustainable agriculture*. 2018. V. 2. P. 1-33.
93. Bankaji, I., Pérez-Clemente, R., Caçador, I., Sleimi, N. Accumulation potential of *Atriplex halimus* to zinc and lead combined with NaCl: effects on physiological parameters and antioxidant enzymes activities // *S. Afr. J. Bot.* 2019. V. 123. P. 51–61.
94. Bao H., Jiang L., Cai Wet al. 2014. Biosorption Mechanism of *Bacillus Mucilaginosus* BHX-71 for Heavy Metal in Industrial Wastewater by FTIR. 2014 International conference on energy, environment and materials engineering (EEME, 2014). P. 434-7. February 22-23. Shenzhen, *Reviews in Environmental Science and Bio/Technology*.
95. Bari A. S. M. F., Lamb D., Macfarlane G. R., Rahman M. M. Influence of soil physicochemical properties, particle size fractions and mineralogy on the leaching potentials of arsenic and antimony in abandoned mine soils // *Pedosphere*. 2023. V. 33. P. 744–753.
96. Baron U. Gemeinsame Extraktion und chemische Bestimmung des leicht-löslichen Anteils der Mikronährstoffe Bor, Eisen, Kobalt, Kupfer, Mangan, Molybden, Zink im Boden // *Landwirtschaftliche Forschung*. 1955. Bd. 82. N 7. H. 2-4.
97. Belogolova G. A., Gordeeva O. N., Sokolova M. G., Poletaeva V. I., Vaishlya O. B., Pastukhov M. V., Baenguev B. A. Rhizobacteria Effect on Arsenic Migration and Translocation of Biogenic Elements in Plants // *KnE Life Sciences / International Scientific and Practical Conference “AgroSMART – Smart Solutions for Agriculture”*. 2019. P. 868–876.
98. Belogolova G. A., Gordeeva O. N., Sokolova M. G., Vaishlya O. B. Speciation of arsenic and its accumulation by plants from rhizosphere soils under the influence of *Azotobacter* and *Bacillus* bacteria // *Journal of Geochemical Exploration*. 2015. Vol. 149. P. 52-58.
99. Belogolova G. A., Baenguev B. A., Gordeeva O. N., Sokolova M. G., Pastukhov M. V., Poletaeva V. I. Vaishlya O. B. Rhizobacteria effect on bioaccumulation and biotransformation of arsenic and heavy metal compounds in the technogenous soils // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*, V. 381. P. 012007.
100. Belogolova G., Gordeeva O., Pastukhov M., Poletaeva V., Belozerova O., Sokolova M., Vaishlya O. Transformation of lead compounds in the soil-plant system under the influence of *Bacillus* and *Azotobacter* rhizobacteria // *Chemistry and Ecology*. 2020. Vol. 36. No. 3. P. 220-235.
101. Bengtsson G., Picado F. Mercury sorption to sediments: Dependence on grain size, dissolved organic carbon, and suspended bacteria // *Chemosphere*. 2008. V. 73. P. 526–531.
102. Bernardy K., Farias J. G., Pereira A. S., Dorneles A. O. S., Bernardy D., Tabaldi L. A., et al. Plants’ genetic variation approach applied to zinc contamination: secondary metabolites and

- enzymes of the antioxidant system in *Pfaffia glomerata* accessions // *Chemosphere*. 2020. P. 126692.
103. Bhat J. A., Ahmad P., Corpas F. J. Main nitric oxide (NO) hallmarks to relieve arsenic stress in higher plants // *J Hazard Mater*. 2021. V. 406. P. 12428.
104. Bhattacharya P, Samal A, Majumdar J, Santra S. Accumulation of arsenic and its distribution in rice plant (*Oryza sativa* L.) in Gangetic West Bengal, India // *Paddy Water Environ*. 2010. V. 8. P. 63–70.
105. Bloom N. S., Preus E., Katon J., Hiltner M. Selective extractions to assess the biogeochemically relevant fractionation of inorganic mercury in sediments and soils // *Anal. Chim. Acta*. 2003. V. 479. P. 233–248.
106. Bothe H. Plants in Heavy Metal Soils // *Detoxification of Heavy Metals* / Eds. Sherameti and Varma A. *Soil Biology*. V. 30. Ch. 2. Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag, 2011. P. 35–57.
107. Bowen H. J. M. *Environmental Chemistry of the Elements*. Academic Press, London – New York, 1979.
108. Broadley M. R., White P. J., Hammond J. P., Zelko I., Lux A. Zinc in plants // *New Phytol*. 2007. V. 173. P. 677–702.
109. Bybin V A, Belogolova G A, Markova Y A, Sokolova M G, Sidorov A V, Gordeeva O N, Poletaeva V I. 2021. Influence of heavy metals and arsenic on survival and biofilm formation of some saprotrophic soil microorganisms. *Water Air Soil Pollut*. 232: 343.
110. Cances B., Juillot F., Morin G., Laperche V., Alvarez L., Proux O., Hazemann J. L., Brown G. E., Calas G. XAS evidence of As (V) association with iron oxyhydroxides in contaminated soil at a former arsenical pesticide processing plant. *Environ Sci Technol*. 2005. V. 39. P. 9398–9405.
111. Carbonell-Barrachina A. A., Jugsujinda A., Burlo F., Delaune R. D., Patrick W. H. Arsenic chemistry in municipal sewage sludge as affected by redox potential and pH // *Water Res*. 2000. V. 34. P. 216–224.
112. Castiblanco L F, Sundin G W. 2016. New insights on molecular regulation of biofilm formation in plant-associated bacteria. *J Integr Plant Biol*. 58: 362–372.
113. Castillo-Gonzalez J., Ojeda-Barrios D., Hernandez-Rodriguez A., Gonzalez-Franco A. C., Robles-Hernandez L., Lopez-Ochoa G. R. Zinc metalloenzymes in plants // *Interciencia*. 2018. V. 43. P. 242–248.
114. Chakraborty S., Mishra A. K. Mitigation of zinc toxicity through differential strategies in two species of the cyanobacterium *Anabaena* isolated from zinc polluted paddy field // *Environ. Pollut*. 2020. P. 114375.

115. Chandra R., Kumar V., Tripathi S., Sharma P. Heavy metal phytoextraction potential of native weeds and grasses from endocrine-disrupting chemicals rich complex distillery sludge and their histological observations during in-situ phytoremediation // *Ecol Eng.* 2018. V. 111. P. 143–156.
116. Chen W. M., Wu C. H., James E. K., Chang J. S. Metal biosorption capability of *Cupriavidus taiwanensis* and its effects on heavy metal removal by nodulation *Mimosa pudica* // *J. Hazardous Mater.* 2008. V. 151 (2). P. 364 – 371.
117. Chen Y. M., Ding Q. B., Chao Y. Q., Wei X. G., Wang S. Z., Qiu R. L. Structural development and assembly patterns of the root-associated microbiomes during phytoremediation // *Science of the total environment.* 2018. V. 644. P. 1591-1601.
118. Chen Y., Barak P. Iron Nutrition of Plants in Calcareous Soils // *Advances in Agronomy.* 1982. V. 35. P. 217-240
119. Chowdhury K. I. A., Nurunnahar S., Kabir M. L., Islam M. T., Baker M., Islam M. S., Rahman M., Hasan M. A., Sikder A., Kwong L. H., Binkhorst G. K., Nash E., Keith J., McCartor A., Luby S. P., Forsyth J. E. Child lead exposure near abandoned lead acid battery recycling sites in a residential community in Bangladesh: risk factors and the impact of soil remediation on blood lead levels // *Environmental Research.* 2021. V. 194. P. 110689.
120. Chuparina E. V., Belogolova G. A. Baenguev B. A., Sokolnikova Ju. V., Zarubina O. V. Application of some calibration strategies in comparison to determine Cr, Ni, Cu, Zn, As, and Pb in contaminated plants by wavelength dispersive x-ray fluorescence // *X-Ray Spectrometry.* 2024. 1.
121. da Silva F. F., Quinaglia G. A., Oliveira P. V. Assessment of arsenic and lead mobility in the Ribeira do Iguape Valley, Southeastern Brazil // *Environ. Earth Sci.* 2021. V. 80. P. 1–12.
122. Das B. K., Das P. K., Das B. P., Dash P. Green technology to limit the effects of hexavalent chromium contaminated water bodies on public health and vegetation at industrial sites // *J Appl Biol Biotechnol.* 2021a. V. 9(2). P. 28–35.
123. Das P. K., Das B. P., Dash P. Chromite mining pollution, environmental impact, toxicity and phytoremediation: a review // *Environ Chem Lett.* 2021b. V. 19(2). P. 1369–1381.
124. de Almeida H. J., Vergara Carmona V. M., Ferreira Inocencio M., Furtini Neto A. E., Cecilio Filho A. B., Mauad M. Soil type and zinc doses in agronomic biofortification of lettuce genotypes // *Agronomy.* 2020. V. 10. P. 124.
125. de Vries W., Groenenberg J. E., Lofts S., Tipping E., Posch M. Critical loads of heavy metals for soils. In: *Heavy Metals in Soils.* Springer, Dordrecht. 2013. P. 211e237.

126. Dhaliwal S. S, Singh J., Taneja P. K., Mandal A. Remediation techniques for removal of heavy metals from the soil contaminated through different sources: a review // Environ. Sci. Pollut. Res. Int. 2020. V. 27. P. 1319–1333.
127. Dittmar J., Voegelin A., Roberts L. C., Hug S. J., Saha G. C., Ali M. A., Badruzzaman A. B. M., Kretzschmar R. Spatial distribution and temporal variability of arsenic in irrigated rice Field in Bangladesh. 2. Paddy soil // Environ Sci Technol. 2007. V. 41. P. 5967–5972.
128. Dong Y., Bao Q., Gao M., Qiu W., Song Z. A novel mechanism study of microplastic and As co-contamination on indica rice (*Oryza sativa* L.) // J Hazard Mater. 2022. V. 421. P. 126694.
129. Dutta M., Kushwaha A., Kalita S., Devi G., Bhuyan M. Assessment of bioaccumulation and detoxification of cadmium in soil-plant-insect food chain // Bioresour Technol Rep 2019. V. 7. P. 100242.
130. Ehrlich H. L. Microbes and metals // Appl. Microbiol. Biotechnol. 1997. V. 48. No. 6. P. 687–692.
131. Emenike P. G., Chidozie C. C. N., Tenebe I. Assessment of geospatial and hydrochemical interactions of groundwater quality, Southwestern Nigeria // Environmental Monitoring and Assessment. 2018. V. 190 (7): 865440.
132. Erakhrumen A. A. Assessment of In-situ natural dendroremediation capability of rhizophora racemosa in a heavy metal polluted mangrove forest, Rivers State, Nigeria // J Appl Sci Environ Manag. 2015. V. 19(1). P. 21–27.
133. Escarre J., Lefebvre C., Raboyeau S., Dossantos A., Gruber W., Cleyet J. C., Frerot H., Noret N., Mahieu S., Collin C., Van Oort F. Heavy Metal Concentration Survey in Soils and Plants of the Les Malines Mining District (Sothern France): Implications for Soil restoration // Water Air Soil Poll. 2011. V. 216. P. 485–504.
134. Farid M., Farooq M. A., Fatima A., Abubakar M., Ali S., Raza N., Alhaithloul H. A., Soliman M. H. Copper-induced responses in different plant species. Approaches to the remediation of inorganic pollutants. Springer, Singapore, 2021.
135. Ferreira P. A., Marchezan C., Ceretta C. A., Tarouco C. P., Lourenzi C. R., Silva L. S., Brunetto G. Soil amendment as a strategy for the growth of young vines when replanting vineyards in soils with high copper content // Plant Physiol. Biochem. 2018. V. 126. P. 152e162.
136. Filgueiras A. D., Lavilla I., Bendicho C. Chemical sequential extraction for metal partitioning environmental soil samples // J. Eviron. Monit. 2002. V. 4. P. 823-857.
137. Fitz W. J., Wenzel W. W. Arsenic transformation in the soil-rhizosphere-plant system: fundamentals and potential application to phytoremediation // J Biotechnol. 2002. V. 99. P. 259–278.

138. Freitas E. V., Nascimento C. W., Souza A., Silva F. B. Citric acid-assisted phytoextraction of lead: a field experiment // *Chemosphere*. 2013. V. 92(2). P. 213- 217.
139. Gao S., Ou-yang C., Tang L., Zhu J. Q., Xu Y., Wang S. H., Chen F. Growth and antioxidant responses in *Jatropha curcas* seedling exposed to mercury toxicity // *J Hazard Mater*. 2010. V. 182 (1–3). P. 591–597.
140. Gao X., Rodrigues S. M., Spielman-Sun E., Lopes S., Rodrigues S., Zhang Y., Lowry G. V. Effect of soil organic matter, soil pH, and moisture content on solubility and dissolution rate of CuO NPs in soil // *Environ. Sci. Technol*. 2019. V. 53 (9). P. 4959e4967.
141. Garbisu C., Alkorta I. Basic concepts on heavy metal soil bioremediation // *EJMP & EP (European Journal of Mineral Processing and Environmental Protection)*. 2003. V. 3(1). P. 58-66.
142. Garbisu C., Alkorta I. Phytoextraction: a cost-effective plant-based technology for the removal of metals from the environment // *Bioresour Technol* 2001. V. 77(3). P. 229–236.
143. Gattoo M. A., Naseem S., Arfat M. Y., Mahmood Dar A., Qasim K., Zubair S. Physicochemical properties of nanomaterials: implication in associated toxic manifestations // *Toxicity Nanomater*. 2014. P. 498420.
144. Gleyzes C., Tellier S., Astruc M. Fractionation studies of trace elements in contaminated soils and sediments: a review of sequential extraction procedures // *Trends in Analytical Chemistry*. 2002. V. 21. Iss. 6–7. P. 451–467.
145. Gordeeva O. N., Baenguev B. A., Belogolova G. A., Dolgikh P. G. Mercury in Soils and Plants in the Vicinity of Chlor-Alkali Product Manufacturers (Irkutsk Region) // *Atlantis Highlights in Material Sciences and Technology*. 2019. V. 1. P. 49-53.
146. Goswami L., Kumar R. V., Pakshirajan K., Pugazhenthii G. A novel integrated biodegradation— microfiltration system for sustainable wastewater treatment and energy recovery // *J Hazard Mater*. 2019. V. 365. P. 707–715.
147. Grimme H. Du Fraktionierte Extraktion von Kupfer aus Boden // *Zeitschrift fur Pflanz und Bodenkunde*. 1967. Bd. 113. H. 3-5.
148. Guo H., Luo S., Chen L., Xiao X., Xi Q., Wei W. Bioremediation of heavy metals by growing hyper accumulator endophytic bacterium *Bacillus* sp. L14. *Bioresour Technol*. 2010. V. 101 (22). P. 8599-8605.
149. Gusiatin Z. M., Klimiuk E. Metal (Cu, Cd, and Zn) removal and stabilization during multiple soil washing by saponin // *Chemosphere* 2012. V. 86(4). P. 383–391.
150. Hadi F, Bano A. Effect of diazotrophs (*Rhizobium* and *Azotobacter*) on growth of maize (*Zea mays* L.) and accumulation of lead (Pb) in different plant parts // *Pak J Bot*. 2010. V. 42. P. 4363-4370.

151. Hammond C. M., Root R. A., Maier R M, Chorover J. Arsenic and iron speciation and mobilization during phytostabilization of pyritic mine tailings. *Geochim Cosmochim Acta*. 2020. V. 286. P. 306–323.
152. Hussain B., Ashraf M. N., Abbas A., Li J., Farooq M. Cadmium stress in paddy fields: effects of soil conditions and remediation strategies. *Sci Total Environ*. 2021. V. 754. P. 142188.
153. Iqbal A., Tabinda A. B., Yasar A. Environmental risk assessment of a young landfill site and its vicinity for possible human exposure // *Hum. Ecol. Risk Assess*. 2021. V. 27. No. 1. P. 258–273.
154. Jadia C. D., Fulekar M. H. Phytotoxicity and remediation of heavy metals by fibrous root grass (sorghum) // *Journal of Applied Biosciences*. 2008. V. 10(1). P. 491-499.
155. Jeyakumar P., Debnath C., Vijayaraghavan R., Muthuraj M. Trends in bioremediation of heavy metal contaminations // *Environ. Eng. Res*. 2022. V. 28. P. 220631.
156. Joshi D. C., Dhir R. P., Gupta B. S. Influence of soil parameters on DTPA extracta, le micronutrients in arid sols // *Plant Soil*. 1983. V. 72. P. 31–38.
157. Jutsz A. M., Gnida A. Mechanisms of stress avoidance and tolerance by plants used in phytoremediation of heavy metals // *Archives of Environmental Protection*. 2015. V. 41(4). P. 104.
158. Kabata-Pendias A. *Trace Elements in Soil and Plants*. (4rd edn.) CRC Press Taylor and Francis Group, LLC. New York. 2011.
159. Kabata-Pendias A., Szezeke B. *Trace Elements in Abiotic and Biotic Environments* (1st ed.). CRC Press, 2015. 468 p.
160. Kachor O. L., Sarapulova G. I., Bogdanov A. V. Investigation of the possibility of immobilization of mobile forms of arsenic in technogenic soils // *Journal of Mining Institute*. 2019. V. 239. P. 596–602.
161. Karimian S., Shekoohiyan S., Moussavi G. Health and ecological risk assessment and simulation of heavy metal-contaminated soil of Tehran Landfill // *RSC Adv*. 2021. V. 11 No. 14. P. 8080–8095.
162. Khalid N., Hussain M., Young H. S. Boyce B., Aqeel M., Noman A. Effects of road proximity on heavy metal concentrations in soils and common roadside plants in Southern California // *Environ Sci Pollut Res*. 2018. V. 25. P. 35257–35265.
163. Khalid N., Hussain M., Young H. S., Boyce B., Aqeel M., Noman A. Effects of road proximity on heavy metal concentrations in soils and common roadside plants in Southern California // *Environ Sci. Pollut. Res*. 2018. V. 25. No. 35. P. 35257–35265.
164. Khan A. S., Chaudhry N. Y. Peroxidase activity in some cucurbits under the stress of mercury and lead // *J. Food Agric Environ*. 2006 V. 4(2). P. 274–276.

165. Khan A., Khan S., Khan M. A., Qamar Z., Waqas M. The uptake and bioaccumulation of heavy metals by food plants, their effects on plants nutrients, and associated health risk: a review // *Environ Sci Pollut Res Int.* 2015. V. 22. P. 13772–13799.
166. Khan I., Awan S. A., Rizwan M., Ali S., Zhang X., Huang L. Arsenic behavior in soil-plant system and its detoxification mechanisms in plants: a review // *Environ Pollut.* 2021. V. 286. P. 117389.
167. Khan S., Cao Q., Zheng Y. M., Huang Y. Z., Zhu Y. G. Health risks of heavy metals in contaminated soils and food crops irrigated with wastewater in Beijing, China // *Environmental Pollution.* 2008. V. 152. No. 3. P. 686–692.
168. Khan W. U., Ahmad S. R., Yasin N. A., et al. Effect of *Pseudomonas fluorescens* RB4 and *Bacillus subtilis* 189 on the phytoremediation potential of *Catharanthus roseus* (L.) in Cu and Pb-contaminated soils // *Int J Phytoremediation.* 2017. V. 19(6). P. 514–521.
169. Khusnidinov Sh. K., Zamaschikov R. V., Dmitriev N. N., Butyrin M. V., Sosnitskaya T. N. Assessment of crop production quality in case of technogenic soil contamination // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science: III International Scientific Conference: AGRITECH-III-2020: Agribusiness, Environmental Engineering and Biotechnologies, Volgograd, Krasnoyarsk, 18–20 июня 2020 года / Krasnoyarsk Science and Technology City Hall of the Russian Union of Scientific and Engineering Associations.* Vol. 548. Volgograd, Krasnoyarsk: Institute of Physics and IOP Publishing Limited, 2020. P. 62092.
170. Kour D., Kaur T., Devi R., Yadav A., Singh M., Joshi D., Singh J., Suyal D. C., Kumar A., Rajput V. D., et al. Beneficial microbiomes for bioremediation of diverse contaminated environments for environmental sustainability: Present status and future challenges // *Environmental Science and Pollution Research.* 2021. V. 28. P. 24917–24939.
171. Kumar A., Prasad M. N., Sytar O. Lead toxicity, defense strategies and associated indicative biomarkers in *Talinum triangul* are grown hydroponically // *Chemosphere.* 2012. V. 89. P. 1056–1065.
172. Kumar V., Sharma A., Kaur P., Sidhu G. P. S., Bali A. S., Bhardwaj R., Cerda A. Pollution assessment of heavy metals in soils of India and ecological risk assessment: a state-of-the-art // *Chemosphere.* 2019. V. 216. P. 449e462.
173. Kunito T., Tobitani T., Moro H., Toda H. Phosphorus limitation in microorganisms leads to high phosphomonoesterase activity in acid forest soils // *Pedobiologia.* 2012. V. 55(5). P. 263–270.
174. Lanphear B. P., Hornung R., Khoury J., Yolton K., Baghurstl P., Bellinger D. C., Canfield R. L., Dietrich K. N., Bornschein R., Greene T., Rothenberg S. J., Needleman H. L., Schnaas L., Wasserman G., Graziano J., Roberts R. Low-level environmental lead exposure and children's

- intellectual function: an international pooled analysis // *Environmental Health Perspectives*. 2005. V. 113 (7). P. 894–899.
175. Le Rich H.H., Weir A. N. A method of studying trace elements on soil fractions // *European Journal of Soil Science*. 1963. № 12. P. 71-75.
176. Lee C. H., Wu C. H., Syu C. H., Jiang P. Y., Huang C. C., Lee D. Y. Effects of phosphorous application on arsenic toxicity to and uptake by rice seedlings in As-contaminated paddy soils // *Geoderma*. 2016. V. 270. P. 60–67.
177. Li X., Peng W., Jia Y., et al. Bioremediation of lead contaminated soil with *Rhodobacter sphaeroides* // *Chemosphere*. 2016. V. 156. P. 228–235.
178. Lindsay W. L. Chemical reactions in soils that affect availability to plants. A quantitative approach // *Iron nutrition in soils and plants* / Ed. J. Abadía. Dordrecht: Kluwer Acad. Publ., 1995. P. 7–14.
179. Liu H., Fang H. H. P. Characterization of electrostatic binding sites of extracellular polymers by linear programming analysis of titration data // *Biotechnol. Bioeng*. 2002. V. 80. P. 806e11.
180. Liu X., Zhang Z., Zhang X., Sun T., Jiang X. Effects of lead on soil microbial biomass, activity, and community structure in different soil types // *Journal of Environmental Sciences*. 2018. V. 73. V. 32-40.
181. Mandal D., Bolander M. E., Sarkar G., Mukhopadhyay D., Mukherjee P. The use of microorganisms for the formation of metal nanoparticles and their application // *Appl. MicrobiolBiotechnol*. 2006. V. 69. P. 485-492.
182. Markert B. The Biological System of the Elements (BSE) for terrestrial plants (glycophytes). *Science of the Total Environment*. 1994. V. 155. P. 221–228.
183. Marques A. P., Rangel A. O., Castro P. M. Remediation of heavy metal contaminated soils: phytoremediation as a potentially promising clean-up technology // *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*. 2009. V. 39(8). P. 622-654.
184. Marques D. M., Junior V. V., da Silva A. B., Mantovani J. R., Magalhaães P. C., de Souza T. C. Copper toxicity on photosynthetic responses and root morphology of *Hymenaea courbaril* L. (Caesalpinioideae) // *Water Air Soil Pollut*. 2018. V. 229. P. 1–14.
185. Marschner H. Marschner's mineral nutrition of higher plants. Academic Press, Cambridge, 2011.
186. Mateos-Naranjo E., Perez-Romero J. A., Redondo-Gomez S., Mesa-Marin J., Castellanos E. M., Davy A. J. Salinity alleviates zinc toxicity in the saltmarsh zincaccumulator *Juncus acutus* // *Ecotoxicol. Environ. Saf*. 2018. V. 163. P. 478–485.

187. Mawia A. M., Hui S., Zhou L., Li H., Tabassum J., Lai C., Wang J., Shao G., Wei X., Tang S. Inorganic arsenic toxicity and alleviation strategies in rice // *J Hazard Mater.* 2020. V. 408. P. 124751.
188. McCall K. A., Huang C.-c., Fierke C.A. Function and mechanism of zinc metalloenzymes // *J. Nutr.* 2000. V. 130. P. 1437S–1446S.
189. McConnell J. R., Wilson A. I., Stohl A., Arienzo M. M., Chellman N. J., Eckhardt S., Thompson E. M., Pollard A. M., Steffensen J. P. Lead pollution recorded in Greenland ice indicates European emissions tracked plagues, wars, and imperial expansion during antiquity // *Proceedings of the National Academy of Sciences.* 2018. V. 115 (22). P. 5726-5731.
190. McGrath S. P., Zhao F. J. Phytoextraction of metals and metalloids from contaminated soils // *Curr Opin Biotechnol.* 2003. V. 14 (3). P. 277–282.
191. McLaren R. G., Crawford D. W. Studies on soil copper. 1. The fractionation of copper in soils // *Journal of Soil Science.* 1973. V. 24. Iss. 2. P. 172-181.
192. McLean K. L., Dodd S. L., Minchin R. F., Ohkura M., Bienkowski D., Stewart A. Non-target impacts of the biocontrol agent *Trichoderma atroviride* on plant health and soil microbial communities in two native ecosystems in New Zealand // *Australasian Plant Pathology.* 2014. V. 43. P. 33-45.
193. Miki T., Doi, H. Leaf phenological shifts and plant-microbe-soil interactions can determine forest productivity and nutrient cycling under climate change in an ecosystem model // *Ecological Research.* 2016. V. 31 (2). P. 263-274.
194. Mishra S., Dubey R. S. Inhibition of ribonuclease and protease activities in arsenic exposed rice seedlings: role of proline as enzyme protectant // *J Plant Physiol.* 2006. V. 163. P. 927–936.
195. Mitsios, I. K., Danalatos, G., 2006. Bioavailability of trace elements in relation to root modification in the rhizosphere. in: Prasad, M.N.V., Naidu, R., Sajwan, K.S. (Eds.). *Trace Elements in the Environment.* CRC Press, Boca Raton, 25-37.
196. Moaref S., Sekhavatjou M. S., Alhashemi A. H. Determination of trace elements concentration in wet and dry atmospheric deposition and surface soil in the largest industrial city, southwest of Iran // *Int. J. Environ. Res.* 2014. V. 8. No. 2. P. 335–346.
197. Molnár Á., Papp M., Kovács D. Z., Béteky P., Oláh D., Feigl G., et al. Nitro-oxidative signalling induced by chemically synthesized zinc oxide nanoparticles (ZnO NPs) in Brassica species // *Chemosphere.* 2020. P. 126419.
198. Monga D., Kaur P., Singh B. Microbe mediated remediation of dyes, explosive waste and polyaromatic hydrocarbons, pesticides and pharmaceuticals // *Curr. Res. Microb. Sci.* 2022. V. 3. 100092.

199. Moreno-Lora A., Delgado A. Factors determining Zn availability and uptake by plants in soils developed under Mediterranean climate // *Geoderma*. 2020. V. 376. P. 114509.
200. Musa J. J., Mustapha H. I., Bala J. D., Ibrahim Y. Y., Akos M. P., Daniel E. S., Oguche F. M., Kuti I.A. Heavy metals in agricultural soils in Nigeria: A review // *Arid Zone Journal of Engineering, Technology and Environment*. 2017. V. 13. No. 5. P. 593-603.
201. Narayanan M., Ali S. S., El-Sheekh, M. A comprehensive review on the potential of microbial enzymes in multipollutant bioremediation: mechanisms, challenges, and future prospects // *J. Environ. Manag.* 2023. V. 334. P. 117532.
202. Natasha N., Shahid M., Bibi I., Iqbal J., Khalid S., Murtaza B., Bakhat H. F., Farooq A. B. U., Amjad M., Hammad H. M., Niazi N. K., Muhammad Arshad. Zinc in soil-plant-human system: A data-analysis review // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 808. P. 152024.
203. Nearing M. M., Koch I., Reimer K. J. Complementary arsenic speciation methods: a review // *Spectrochim Acta – Part B At Spectrosc.* 2014. V. 99. P. 150–162.
204. Nematshahi N., Lahouti M., Ganjeali A. Accumulation of chromium and its effect on growth of (*Allium cepa* cv. Hybrid) // *Euro J Exp Biol.* 2012. V. 2(4). P. 969–974.
205. Noman A., Aqeel M., Khalid N., Islam W., Sanaullah T., Anwar M., et al. Zinc finger protein transcription factors: integrated line of action for plant antimicrobial activity // *Microb. Pathog.* 2019. V. 132. P. 141–149.
206. Nriagu, J. Zinc toxicity in humans. In: Nriagu, J. (Ed.), *Encyclopedia of Environmental Health*, Second edition Elsevier, Oxford, 2019. P. 500–508.
207. Oburger E., Cid C. V., Schwertberger D., Roschitz C., Wenzel W. W. Response of tungsten (W) solubility and chemical fractionation to changes in soil pH and soil aging // *Sci Total Environ* 2020. V. 731. P. 139224.
208. Oorts K., Smolders E., Lanno R., Chowdhury M. J. Bioavailability and Ecotoxicity of Lead in Soil: Implications for Setting Ecological Soil Quality Standards // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2020. V. 40. P. 1950–1963.
209. Oremland R. S., Chad W. S., Wolfe-Simon F., Stolz J. F. Arsenic in the Evolution of Earth and Extraterrestrial Ecosystems // *Geomicrobiology*. 2009. V. 26. P. 522-536.
210. Ouabo R. E., Ogundiran M. B., Sangodoyin A. Y., Babalola B. A. Ecological risk and human health implications of heavy metals contamination of surface soil in e-waste recycling sites in Douala, Cameroun // *Journal of Health and Pollution*. 2019. V. 9. No. 21.
211. Paktung D., Foster A., Laflamme G. Speciation and characterization of arsenic in Ketzra River mine tailings using X-ray adsorption spectroscopy // *Environ Sci Technol.* 2003. V. 37. P. 2067–2074.

212. Patel A. K., Singhania R. R., Albarico F. P. J. B., Pandey A., Chen C. W., Dong C. Di. Organic wastes bioremediation and its changing prospects // *Sci. Total Environ.* 2022. V. 824. 153889.
213. Patra M., Sharma A. Mercury toxicity in plants // *Bot Rev.* 2000. V. 66. P. 379–422.
214. Paul T., Chakraborty A., Islam E., Mukherjee S. K. Arsenic bioremediation potential of arsenite-oxidizing *Micrococcus* sp. KUMAs15 isolated from contaminated soil // *Pedosphere.* 2018. V. 28. P. 299–310.
215. Pavani K. V., Sunil Kumar N., Sangameswaran B. B. Synthesis of lead nanoparticles by *Aspergillus* species // *Polish Journal of Microbiology.* 2012. V. 61 (1). P. 61- 63.
216. Paz-Ferreiro J., Lu H., Fu S., Mendez A., Gasco, G. Use of phytoremediation and biochar to remediate heavy metal polluted soils: a review // *Solid earth.* 2014. V. 5(1). P. 65-75.
217. Peng W., Li X., Xiao S., Fan W. Review of remediation technologies for sediments contaminated by heavy metals // *J. Soils Sediments.* 2018. V. 18. P. 1701–1719.
218. Qi F., Lamb D., Naidu R., Bolan N. S., Yan Y., Ok Y. S., Rahman M. M., Choppala G. Cadmium solubility and bioavailability in soils amended with acidic and neutral biochar // *Sci Total Environ* 2018. V. 610. P. 1457–1466.
219. Qian G. R., Xu L., Li N., Wang K. L., Qu Y. W., Xu Y. F. Enhanced arsenic migration in tailings soil with the addition of humic acid, fulvic acid and thiol-modified humic acid // *Chemosphere.* 2022. V. 286. P. 131784.
220. Qiao J. T., Liu T. X., Wang X. Q., et al. Simultaneous alleviation of cadmium and arsenic accumulation in rice by applying zero-valent iron and biochar to contaminated paddy soils // *Chemosphere.* 2018. V. 195. P. 260–27.
221. Qurbani K., Khdir K., Sidiq A., Hamzah H., Hussein S., Hamad Z., Abdulla R., Abdulla B., Azizi Z. *Aeromonas sobria* as a potential candidate for bioremediation of heavy metal from contaminated environments // *Sci. Rep.* 2022. V. 12. P. 21235.
222. Rahman M. A., Hogan B., Duncan E., Doyle C., Krasso R., Rahman M. M., Naidu R., Lim R. P., Maher W., Hassler C. Toxicity of arsenic species to three freshwater organisms and biotransformation of inorganic arsenic by freshwater phytoplankton (*Chlorella* sp. CE-35). *Ecotox Environ Safe.* 2014. V. 106. P. 126–135.
223. Raksataya M., Langon A. G., Kim N. D. Assessment of extent of lead redistribution during sequential extraction by two different methods // *Analytical Chemistry Acta.* – 1996. – V. 332. – P. 1-14.
224. Randall P., Chattopadhyay S. Advances in encapsulation technologies for the management of mercury-contaminated hazardous wastes // *Journal of Hazardous Materials.* 2004. V 114 (1-3). P. 211-223.

225. Rao S. M., Gaurave K., Sarvanan A. Lead retention by soils at field moisture contents // *Soil and Sediment Contamination: An International Journal*. 2013. V. 22. Iss. 2. P. 208-222.
226. Reimann C., Birke M., Demetriades A., Filzmoser P., O'Connor P. Chemistry of Europe's agricultural soils—Part A: Methodology and interpretation of the GEMAS data set. *Geologisches Jahrbuch*, B 102. Schweizerbart, Hannover, Germany. eds, 2014. 523 p.
227. Rizwan M., Meunier J. D., Miche H., Keller C. Effect of silicon on reducing cadmium toxicity in durum wheat (*Triticum turgidum* L. cv. Claudio W.) grown in a soil with aged contamination // *J Hazard Mater*. 2012. V. 209. P. 326–334.
228. Roberts L. C., Hug S. J., Dittmar J., Voegelin A., Saha G. C., Ali M. A., Badruzzaman A. B. M., Kretzschmar R. Spatial distribution and temporal variability of arsenic in irrigated rice Field in Bangladesh. 2. Irrigation water // *Environ Sci Technol*. 2007. V. 41. P. 5960–5966.
229. Rudakova E. V., Karakis K. D., Sidorshina E. T. The role of plant cell walls in the uptake and accumulation of metal ions // *Fiziol Biochim Kult Rast*. 1988. V. 20. P. 3–12.
230. Ryan B. M., Kirby J. K., Degryse F., Harris H., McLaughlin M. J., Scheiderich K. Copper speciation and isotopic fractionation in plants: uptake and translocation mechanisms // *New Phytol*. 2013. V. 199. P. 367–378.
231. Ryan J. A., Berti W. R., Brown S. L., Casteel S. W., Chaney R. L., Doolan M., Grevatt P., Hallfrisch J., Maddaloni M., Mosby D., Scheckel K. G. Reducing children's risk from lead in soil // *Environmental Science Technology*. 2004, V. 38 (1). P. 18a–24a.
232. Ryu J.-H., Gao S., Tanji K. K. 2010. Speciation and behavior of arsenic in evaporation basins, California, USA // *Environ Earth Sci*. 2010. V. 61. P. 1599–1612.
233. Ryu J.-H., Gao S., Tanji K. K. Speciation and behavior of arsenic in evaporation basins, California, USA // *Environ Earth Sci*. 2010. V. 61(8). P. 1599–1612.
234. Saleem S., Ul Mushtaq N., Shah W. H., Rasool A., Ul Reliman R. Microbial and plant-assisted bioremediation of heavy metal polluted environments // *Heavy Met. Toxic. Plants Physiol. Mol. Adapt*. 2021. V. 14. P. 139–155.
235. Salinitro M., van der Ent A., Tognacchini A., Tassoni A. Stress responses and nickel and zinc accumulation in different accessions of *Stellaria media* (L.) Vill. in response to solution pH variation in hydroponic culture // *Plant Physiol. Biochem*. 2020. V. 148. P. 133–141.
236. Sanguin H., Sarniguet A., Gazengel K., Moenne-Loccoz Y., Grundmann G. L. Rhizosphere Bacterial Communities Associated with Disease Suppressiveness Stages of Take-all Decline in Wheat Monoculture // *New Phytologist*. 2009. V.184. № 3. P. 694-707.
237. Schwesig D., Krebs O. The role of ground vegetation in the uptake of mercury and methylmercury in a forest ecosystem // *Plant Soil*. 2003. V. 253. P. 445–455.

238. Shabbir Z., Sardar A., Shabbir A., Abbas G., Shamshad S., Khalid S., et al. Copper uptake, essentiality, toxicity, detoxification and risk assessment in soil-plant environment // *Chemosphere*. 2020. V. 259. P. 127436.
239. Shahid A., Malik S., Zhu H., Xu J., Nawaz M. Z., Nawaz S., Mehmood M. A. Cultivating microalgae in wastewater for biomass production, pollutant removal, and atmospheric migration; a review // *Sci. Total Environ*. 2020. V. 704. 135303.
240. Shahid M., Pinelli E., Pourrut B., Silvestre J., Dumat C. Lead-induced genotoxicity to *Vicia faba* L. roots in relation with metal cell uptake and initial speciation // *Ecotoxicology and Environmental Safety*. 2011. V. 74. (1). P. 78-84.
241. Shahid M., Pourrut B., Dumat, C., Nadeem, M., Aslam, M., Pinelli, E. Heavy-metal-induced reactive oxygen species: phytotoxicity and physicochemical changes in plants // *Rev. Environ. Contam. Toxicol*. 2014. V. 232. P. 1–44.
242. Shan Q., Wang Y., Li J., Zhang Y., Chen K., Liang Z., Zhang K., Liu J., Xi J. J., Qiu J.-L., Gao C. Targeted genome modification of crop plants using a CRISPR-Cas system // *Nat Biotechnol*. 2013. V. 31(8). P. 686–688.
243. Sharma A., Patni B., Shankhdhar D., Shankhdhar S. Zinc—an indispensable micronutrient // *Physiol. Mol. Biol. Plants*. 2013. V. 19. P. 11–20.
244. Sharma P., Dubey R. S. Lead toxicity in plants // *Braz J Plant Physiol*. 2005. V. 17. P. 35–52.
245. Sidhu G. P. S., Bali A. S., Singh H. P., Batish D. R., Kohli R. K. Insights into the tolerance and phytoremediation potential of *Coronopus didymus* L. (Sm) grown under zinc stress // *Chemosphere*. 2020. V. 244. P. 125350.
246. Signes-Pastor A., Burlo F., Mitra K., Carbonell-Barrachina A. A. Arsenic biogeochemistry as affected by phosphorus fertilizer addition, redox potential and pH in a west Bengal (India) soil // *Geoderma*. 2007. V. 137. P. 504–510.
247. Silver S., Phung L. T. Bacterial heavy metal resistance: new surprises // *Annu. Rev. Microbiol*. 1996. V. 50. P. 753-789.
248. Singh P., Cameotra S.S. Enhancement of metal bioremediation by use of microbial surfactants // *Biochemical and Biophysical Research Communications*. 2004. V. 319. P. 291–297.
249. Sofo A., Moreira I., Gattullo C. E., Martins L. L., Mourato M. Antioxidant responses of edible and model plant species subjected to subtoxic zinc concentrations // *J. Trace Elem. Med. Biol*. 2018. V. 49. P. 261–268.
250. Sokolova M. G., Akimova G. P., Vaishlya O. B. Effect of phytohormones synthesized by rhizosphere bacteria on plants // *ApplBiochem Micro*. 2011;47(3):274–278.

251. Souza S. C., Souza L. A., Schiavinato M. A., de Oliveira Silva F. M., de Andrade S. A. Zinc toxicity in seedlings of three trees from the fabaceae associated with arbuscular mycorrhizal fungi // *Ecotoxicol. Environ. Saf.* 2020. V. 195. P. 110450.
252. Srivastava V., Sarkar A., Singh S., Singh P., de Araujo A. S. F., Singh R. P. Agroecological responses of heavy metal pollution with special emphasis on soil health and plant performances // *Front. Environ. Sci.* 2017. V. 5. 64.
253. Stefanescu I. A. Bioaccumulation of heavy metals by *Bacillus megaterium* from phosphogypsum waste. Scientific study and research-chemistry and chemical engineering biotechnology food industry. 2015. V. 16(1). P. 93-97.
254. Sturikova H., Krystofova O., Huska D., Adam V. Zinc, zinc nanoparticles and plants // *J. Hazard. Mater.* 2018. V. 349. P. 101–110.
255. Syu C. H., Wu P. R., Lee C. H., Juang K. W., Lee D. Y. Arsenic phytotoxicity and accumulation in rice seedlings grown in arsenic-contaminated soils as influenced by the characteristics of organic matter amendments and soils // *J Plant Nutr Soil Sci.* 2019. V. 182. P. 60–71.
256. Tabak H. H, Lens P., van Hullebusch E. D., et al. Developments in Bioremediation of soils and sediments polluted with metals and radionuclides – 1. Microbial processes and mechanisms affecting bioremediation of metal contamination and influencing metal toxicity and transport // *Rev. Environ. Sci Bio Technol.* 2005;4:115–156.
257. Tessier A., Campbell P. G. C., Bisson M. Sequential extraction procedures for the speciation of particulate trace metals // *Anal. Chem.* 1979. V. 51. P. 844 – 851.
258. Tisdale S. L., Nelson W. L., Beaton J. D. *Soil Fertility and Fertilizers*, Fourth edition. MacMillan, New York, USA, 1985.
259. Udayana S. K., Singh P., Jaison M., Roy A. *Sulfur: A Boon in Agriculture*, 2021.
260. Ullah A., Heng S., Munis M. F. H., et al. Phytoremediation of heavy metals assisted by plant growth promoting (PGP) bacteria: a review // *Environ Exp Bot.* 2015. V. 117. P. 28–40.
261. Ullah S., Javed S., Akhtar N., Shoukat L., Chatha S. A. S. The Cadmium in Soil and Plants. In: Jha, A.K., Kumar, N. (eds) *Cadmium Toxicity Mitigation*. Springer, Cham. 2024.
262. Ure A. M., Quevauviller Ph., Muntau H., Griepink B. Speciation of Heavy Metals in Soils and Sediments. An Account of the Improvement and Harmonization of Extraction Techniques Undertaken Under the Auspices of the BCR of the Commission of the European Communities // *International journal of environmental analytical chemistry.* 1993. V. 51. Iss. 1–4. P. 135–151.
263. Vaishlya, O. B., Amyago D. M., Guseva N. V. Role of *Bacillus Mucilaginosus* at Silicon Biogeochemical Cycle in a System Soil – Plant // *Mineral. Mag.* 2013. V. 77. P. 2383.

264. Van der Ent A., Baker A. J., Reeves R. D., Pollard A. J., Schat H. Hyperaccumulators of metal and metalloid trace elements: facts and fiction // *Plant and soil*. 2013. V. 362. P. 319-334.
265. Walsh A. AAS – Some Personal Recollections and Speculations // *Spectrochim. Acta Part B*. 1980. V. 35. P. 639-642.
266. Wang H., Liu J., Gui C., Yan Q., Wang L., Wang S., Li J. Synergistic remediation of Cr (VI) contaminated soil by iron-loaded activated carbon in two-chamber microbial fuel cells // *Environ Res*. 2022. V. 208. P. 112707.
267. Wang S., Wang Z., Gao Y., Liu L., Yu R., Jin J., Luo L., Xui X., Li F., Li M. EDTA alone enhanced soil zinc availability and winter wheat grain Zn concentration on calcareous soil // *Environ. Exp. Bot*. 2017. V. 141. P. 19–27.
268. Wani A. K., Akhtar N., Sher F., Navarrete A. A., Americo-Pinheiro J. H. P. Microbial adaptation to different environmental conditions: molecular perspective of evolved genetic and cellular systems // *Arch. Microbiol*. 2022. V. 204. P. 144.
269. Watson G. P., Martin N. F., Grant Z. B., Batka S. C., Margenot A. J. Soil lead distribution in Chicago, USA // *Geoderma regional*. 2022. V. 28. P. e00480.
270. Whalley C., Grant A. Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment // *Analytical Chemistry Acta*. 1994. V. 291. P. 287-295.
271. Wierzbicka M. H., Przedpeńska E., Ruzik R., Ouerdane L., Polec-Pawlak K., Jarosz M., Szpunar J., Szakiel A. Comparison of the toxicity and distribution of cadmium and lead in plant cells // *Protoplasma*. 2007. V. 231. P. 99–111.
272. Windham-Myers L., Fleck J. A., Ackerman J. T., et al. Mercury cycling in agricultural and managed wetlands: a synthesis of methylmercury production, hydrologic export, and bioaccumulation from an integrated field study // *Sci Total Environ*. 2014. V. 484. P. 221–231.
273. Xu T., Nan F., Jiang X., Tang Y., Zeng Y., Zhang W., Shi B. Effect of soil pH on the transport, fractionation, and oxidation of chromium(III) // *Ecotoxicol Environ Saf*. 2020. V. 195. P. 110459.
274. Yan K., Dong Z., Wijayawardena M. A., Liu Y., Li Y., Naidu R. The source of lead determines the relationship between soil properties and lead bioaccessibility // *Environmental Pollution*. 2019. V. 246. P. 53-59.
275. Yan Z. Z., Ke L., Tam N. F. Y. Lead stress in seedlings of *Avicennia marina*, a common mangrove species in South China, with and without cotyledons // *Aquat Bot*. 2010. V. 92. P. 112–118.

276. Yang J., Chen Z., Wu S., Cui Y., Zhang L., Dong H., Yang C., Li C. Overexpression of the *Tamarix hispida* ThMT3 gene increases copper tolerance and adventitious root induction in *Salix matsudana* Koidz // Plant Cell Tissue Organ Cult. 2015. V. 121. P. 469–479.
277. Yang J., Klopper J. W., Ryu C.-M. Rhizosphere bacteria help plants tolerate abiotic stress // Trends Plant Science. 2009. V.14. № 1. P. 1-8.
278. Zare L., Ronaghi A., Ghasemi R., et al. External detoxification mechanism of corn plants exposed to cadmium stress // Chem Ecol. 2020. V. 36(8). P. 733–749.
279. Zhang M. K., Liu Z. Y., Wang H. Use of single extraction methods to predict bioavailability of heavy metals in polluted soils to rice // Communications in Soil Science and Plant Analysis. 2010. V. 41. No. 7. P. 820–831.
280. Zhou C., Huang M., Li Y., Luo J., Ping Cai L. Changes in subcellular distribution and antioxidant compounds involved in Pb accumulation and detoxification in *Neyraudia reynaudiana* // Environ Sci Pollut Res. 2016. V. 23. P. 21794–21804.
281. Zhuang P., Yang Q. W., Wang H. B., Shu W. S. Phytoextraction of heavy metals by eight plant species in the field // Water Air Soil Pollut. 2007. V. 184. P. 235–242.

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Таблица 1. Методы и методики, применяемые в исследовании

Объект	Метод, оборудование, фирма-производитель	Методика	Аналиты	Контрольные образцы	Диапазон измерений	Границы относительной погрешности
Почва	Атомно-абсорбционная спектрометрия.	НСАМ №155-ХС "Методика количественного химического анализа часть 1. Определением меди, цинка кадмия, висмута, сурьмы, свинца, кобальта, никеля, железа и марганца в горных породах, рудном и не рудном минеральном сырье, продуктах его переработки, отходах, объектах окружающей среды, атомно-абсорбционным методом"	Cu	ГСО 8205-2002	0,00050-0,020 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,59 \cdot C$
					0,020-0,050 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,49 \cdot C$
					0,050-0,10 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,39 \cdot C$
					0,10-0,20 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,27 \cdot C$
			Zn	ГСО 7837-2000	0,0050-0,010 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,53 \cdot C$
					0,010-0,020 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,49 \cdot C$
					0,020-0,050 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,41 \cdot C$
					0,050-0,10 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,35 \cdot C$
					0,10-0,20 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,27 \cdot C$
					0,20-0,50 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,22 \cdot C$
Почва	Атомно-абсорбционные спектрометры моделей 403, 503 (Перкин Элмер, США)	НСАМ №450-С "Методика определения макроколичеств бериллия, талия, свинца, висмута, кадмия, меди, марганца, кобальта, никеля, хрома атомно-абсорбционным методом с электротермической авторизации пробы в природных объектах"	Cr	ГСО 7781-2000	0,0050-0,0099 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,35 \cdot C$
					0,010-0,019 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,27 \cdot C$
			Cd	ГСО 7874-2000	0,000010-0,00049 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,59 \cdot C$
					0,00050-0,00099 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,59 \cdot C$
			Co	ГСО 8089-94	0,0010-0,0019 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,59 \cdot C$
					0,0010-0,0049 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,59 \cdot C$
			Pb	ГСО 7265-96	0,0020-0,0049 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,59 \cdot C$
					0,0050-0,0099 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,49 \cdot C$
					0,0020-0,0099 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,59 \cdot C$
					0,010-0,019 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,49 \cdot C$
почва					0,020-0,049 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,41 \cdot C$
					0,050-0,099 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,33 \cdot C$

Объект	Метод, оборудование, фирма-производитель	Методика	Аналиты	Контрольные образцы	Диапазон измерений	Границы относительной погрешности
Почва					0,10-0,19 %	$P = 0,95 \pm \Delta 0,27 \cdot C$
	Атомно-абсорбционная. Анализатор ртути РА-915 ⁺ с приставкой РП-91 (Люмэкс, Россия)	ПНД Ф 16.1:2.23-2000 "Методика выполнения измерений массовой доли общей ртути в пробах почв, грунтов и донных отложений"	Hg	ГСО 2509-83	0,005-010 мкг/кг	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (45)
					0,10-10,0 мкг/кг	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (25)
	Рентгенофлуоресцентный метод. Сканирующий рентгенофлуоресцентный спектрометр S4 Pioneer (Bruker AXS)	ФР.1.34.2010.07097 (СТП ИГХ-003 -97) "Методика выполнения измерений массовой доли серы, бария, стронция, циркония и оксидов натрия, магния, алюминия, кремния, фосфора, калия, кальция, титана, марганца, железа рентгенофлуоресцентным методом"	Na ₂ O		0,5-2,0 %	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (4)
			MgO		1,0-20,0 %	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (20)
			Al ₂ O ₃		5,0-20,0 %	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (10)
			SiO ₂		15,0-80,0 %	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (6)
			K ₂ O		2,0-5,0 %	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (12)
			CaO		1,0-40,0	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (10)
			TiO ₂		0,2-2,5 %	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (16)
			MnO		0,1-0,2 %	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (20)
					0,2-2,0	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (10)
			Fe ₂ O ₃		5,0-20,0	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (10)
ФР.1.31.2011.09358 "Методика определения массовых долей мышьяка и сурьмы в почвах, илах, донных осадках, рыхлых отложениях, горных породах и рудных материалах рентгенофлуоресцентным методом"	As	ССК-2 (0,0029 %)		0,0020-0,0049	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (29)	
		СДПС-3 (0,0070%)		0,0050-0,0090	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (27)	
				0,0100-0,0199	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (22)	
		GSS-6 (0,0220%)		0,0200-0,0499	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (19)	
		ООКО-302 (0,04%)		0,050-0,099	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (13)	
		0,100-0,199	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (12)			
		0,200-0,499	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (7)			
СГХМ-4 (0,7 %)		0,50-1,00	$P=0.95 \pm \delta, \%$ (5)			

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Распределение содержаний As (мг/кг) в техногенных почвах отвала (участок 1), участка 2 – бывшей территории здания АМЗ и участка 3- окрестности территорий участков 1 и 2

Участок 1		Участок 2		Участок 3			
№ пробы*	As	№ пробы	As	№ пробы	As	№ пробы	As
4	773 ± 53	26	20 ± 6	1	233 ± 21	40	290 ± 28
12	162 ± 19	30	73 ± 10	2	206 ± 20	41	565 ± 39
13	1812 ± 107	31	18 ± 6	3	370 ± 35	50	134 ± 17
14	8394 ± 230	32	13 ± 5	5	480 ± 34	51	930 ± 65
15	2186 ± 128	33	42 ± 6	6	30 ± 8	54	1400 ± 80
16	557 ± 38	34	11 ± 5	7	226 ± 21	56	444 ± 31
22	4164 ± 125	45	19 ± 6	8	156 ± 18	57	346 ± 33
23	4184 ± 125	46	30 ± 8	9	1465 ± 82	58	887 ± 52
24	2329 ± 137	47	58 ± 11	10	22 ± 6	59	1720 ± 102
25	306 ± 30	48	47 ± 6	11	187 ± 22	60	555 ± 38
35	43 ± 6	49	122 ± 17	17	199 ± 20	61	437 ± 31
36	5400 ± 160	52	260 ± 25	18	350 ± 33	62	4550 ± 136
37	599 ± 40	53	232 ± 21	19	379 ± 36	63	1040 ± 70
42	1030 ± 70			20	428 ± 40	64	999 ± 69
43	3757 ± 220			21	463 ± 43	65	218 ± 20
44	3520 ± 208			27	19 ± 6	66	743 ± 51
55	4020 ± 120			28	46 ± 6	67	376 ± 36
				29	1395 ± 80	68	379 ± 36
				38	192 ± 23	69	100 ± 13
				39	235 ± 21	70	594 ± 40

**Примечание: номера точек отробования приведены на рис 3.1-1.*

ПРИЛОЖЕНИЕ 3

Распределение содержаний Рb (мг/кг) в техногенных почвах отвала (участок 1), участка 2 – бывшей территории здания АМЗ и участка 3- окрестности территорий участков 1 и 2

Участок 1		Участок 2		Участок 3			
№ пробы*	Рb	№ пробы	Рb	№ пробы	Рb	№ пробы	Рb
4	237	26	43	1	170	40	106
12	130	30	64	2	480	41	222
13	890	31	49	3	176	50	76
14	2175	32	35	5	379	51	248
15	160	33	142	6	127	54	467
16	242	34	42	7	183	56	142
22	1290	45	44	8	85	57	154
23	885	46	47	9	1610	58	330
24	2740	47	63	10	74	59	757
25	306	48	66	11	80	60	206
35	53	49	78	17	82	61	193
36	1690	52	252	18	117	62	880
37	240	53	103	19	203	63	340
42	467			20	146	64	270
43	1290			21	81	65	195
44	4910			27	46	66	470
55	725			28	55	67	246
				29	427	68	178
				38	43	69	100
				39	62	70	250

**Примечание: номера точек опробования приведены на рис 3.1-5.*

ПРИЛОЖЕНИЕ 4

Распределение содержаний $C_{орг}$ (%) в техногенных почвах отвала (участок 1), участка 2 – бывшей территории здания АМЗ и участка 3- окрестности территорий участков 1 и 2

Участок 1		Участок 2		Участок 3			
№ пробы*	$C_{орг}$	№ пробы	$C_{орг}$	№ пробы	$C_{орг}$	№ пробы	$C_{орг}$
4	13,5	26	6,09	1	7,68	40	4,14
12	8,47	30	6,21	2	7,38	41	5,64
13	11,7	31	7,54	3	6,90	50	6,68
14	11,0	32	5,71	5	5,10	51	4,00
15	5,29	33	11,2	6	8,93	54	7,91
16	5,40	34	4,68	7	6,91	56	2,62
22	11,3	45	5,31	8	9,22	57	4,18
23	5,37	46	5,24	9	2,55	58	6,87
24	7,85	47	5,29	10	6,57	59	7,05
25	10,2	48	6,68	11	6,33	60	5,23
35	6,21	49	6,02	17	4,80	61	5,70
36	11,4	52	10,9	18	5,55	62	6,34
37	8,64	53	7,95	19	7,24	63	3,34
42	5,47			20	4,47	64	7,66
43	12,4			21	4,92	65	5,73
44	12,2			27	6,91	66	6,51
55	10,3			28	1,72	67	5,64
				29	4,71	68	3,80
				38	5,16	69	10,25
				39	5,82	70	5,82

ПРИЛОЖЕНИЕ 5

Распределение содержаний рН в техногенных почвах отвала (участок 1), участка 2 – бывшей территории здания АМЗ и участка 3- окрестности территорий участков 1 и 2

Участок 1		Участок 2		Участок 3			
№ пробы*	рН	№ пробы	рН	№ пробы	рН	№ пробы	рН
4	6,29	26	7,60	1	7,26	40	7,92
12	6,88	30	7,33	2	7,30	41	7,88
13	7,39	31	7,00	3	7,48	50	7,88
14	4,71	32	7,18	5	7,82	51	7,98
15	4,89	33	7,56	6	7,83	54	7,95
16	7,74	34	7,55	7	7,95	56	7,53
22	7,30	45	7,67	8	7,97	57	7,87
23	6,11	46	7,50	9	6,47	58	7,69
24	5,23	47	7,68	10	6,60	59	7,12
25	7,22	48	7,49	11	6,96	60	7,97
35	7,40	49	7,78	17	6,88	61	7,85
36	6,18	52	7,25	18	7,55	62	6,48
37	7,64	53	7,74	19	7,72	63	8,00
42	7,70			20	7,77	64	7,03
43	6,18			21	7,64	65	7,63
44	5,25			27	7,46	66	7,78
55	6,85			28	8,10	67	7,85
				29	7,60	68	7,87
				38	7,71	69	7,23
				39	7,46	70	7,70

ПРИЛОЖЕНИЕ 6

Распределение содержаний Cu (мг/кг) в техногенных почвах отвала (участок 1), участка 2 – бывшей территории здания АМЗ и участка 3- окрестности территорий участков 1 и 2

Участок 1		Участок 2		Участок 3			
№ пробы*	Cu	№ пробы	Cu	№ пробы	Cu	№ пробы	Cu
4	139	26	26	1	89	40	68
12	33	30	35	2	103	41	200
13	400	31	27	3	134	50	48
14	1000	32	33	5	73	51	161
15	880	33	52	6	28	54	197
16	202	34	33	7	70	56	87
22	550	45	33	8	44	57	92
23	1170	46	29	9	280	58	260
24	680	47	26	10	33	59	430
25	340	48	27	11	35	60	118
35	37	49	29	17	54	61	97
36	750	52	80	18	96	62	375
37	129	53	40	19	141	63	175
42	240			20	183	64	270
43	750			21	74	65	84
44	570			27	22	66	120
55	280			28	37	67	78
				29	440	68	95
				38	38	69	224
				39	52	70	152

**Примечание: номера точек опробования приведены на рис 3.1-10.*

ПРИЛОЖЕНИЕ 7

Распределение содержаний Zn (мг/кг) в техногенных почвах отвала (участок 1), участка 2 – бывшей территории здания АМЗ и участка 3- окрестности территорий участков 1 и 2

Участок 1		Участок 2		Участок 3			
№ пробы*	Zn	№ пробы	Zn	№ пробы	Zn	№ пробы	Zn
4	195	26	129	1	208	40	107
12	105	30	116	2	215	41	174
13	10250	31	77	3	224	50	100
14	310	32	110	5	170	51	265
15	227	33	226	6	104	54	510
16	285	34	116	7	111	56	122
22	445	45	80	8	115	57	122
23	705	46	86	9	220	58	205
24	615	47	81	10	107	59	243
25	182	48	94	11	97	60	154
35	98	49	95	17	125	61	154
36	1190	52	900	18	170	62	340
37	162	53	129	19	190	63	167
42	320			20	156	64	227
43	640			21	111	65	185
44	570			27	110	66	228
55	360			28	116	67	131
				29	1000	68	119
				38	117	69	78
				39	95	70	161

*Примечание: номера точек опробования приведены на рис 3.1-12.

ПРИЛОЖЕНИЕ 8

Распределение содержаний Cd (мг/кг) в техногенных почвах отвала (участок 1), участка 2 – бывшей территории здания АМЗ и участка 3- окрестности территорий участков 1 и 2

Участок 1		Участок 2		Участок 3			
№ пробы*	Cd	№ пробы	Cd	№ пробы	Cd	№ пробы	Cd
4	1,6	26	1,5	1	1,2	40	1,3
12	1,3	30	1,5	2	1,3	41	1,1
13	2,5	31	1,0	3	1,8	50	1,3
14	2,1	32	1,3	5	1,7	51	1,4
15	1,4	33	1,2	6	1,4	54	1,7
16	1,8	34	1,1	7	0,97	56	1,6
22	2,3	45	1,2	8	1,2	57	1,6
23	3,4	46	1,2	9	1,5	58	1,8
24	2,7	47	1,1	10	1,4	59	2,0
25	1,8	48	1,3	11	1,1	60	1,5
35	1,2	49	1,2	17	1,5	61	2,0
36	2,7	52	1,6	18	1,5	62	2,5
37	1,6	53	1,3	19	1,3	63	1,9
42	1,4			20	1,2	64	1,6
43	2,3			21	1,5	65	1,9
44	1,9			27	1,3	66	2,1
55	2,2			28	1,8	67	1,4
				29	2,6	68	1,2
				38	1,3	69	1,8
				39	1,1	70	1,9

**Примечание: номера точек опробования приведены на рис 3.1-14.*

ПРИЛОЖЕНИЕ 9

Распределение содержаний Hg (мг/кг) в техногенных почвах отвала (участок 1), участка 2 – бывшей территории здания АМЗ и участка 3- окрестности территорий участков 1 и 2

Участок 1		Участок 2		Участок 3			
№ пробы*	Hg	№ пробы	Hg	№ пробы	Hg	№ пробы	Hg
4	0,531	26	0,078	1	0,265	40	0,051
12	0,153	30	0,051	2	0,366	41	0,208
13	0,561	31	0,041	3	0,242	50	0,062
14	15,72	32	0,038	5	0,108	51	0,546
15	0,210	33	2,96	6	0,296	54	0,875
16	0,718	34	0,117	7	0,073	56	0,181
22	12,56	45	0,048	8	0,046	57	0,130
23	4,64	46	0,035	9	0,488	58	0,186
24	0,912	47	0,045	10	0,165	59	0,447
25	0,086	48	0,039	11	0,218	60	0,178
35	0,044	49	0,039	17	0,064	61	0,230
36	2,18	52	0,114	18	0,079	62	0,663
37	0,168	53	0,084	19	0,203	63	0,183
42	0,702			20	0,084	64	0,279
43	3,40			21	0,046	65	0,157
44	3,07			27	0,115	66	0,277
55	1,17			28	0,042	67	0,107
				29	0,169	68	0,133
				38	0,035	69	0,125
				39	0,050	70	0,284

**Примечание: номера точек опробования приведены на рис 3.1-16.*

ПРИЛОЖЕНИЕ 10

Распределение содержаний Au (мг/кг) в техногенных почвах отвала (участок 1), участка 2 – бывшей территории здания АМЗ и участка 3- окрестности территорий участков 1 и 2

Участок 1		Участок 2		Участок 3			
№ пробы*	Au	№ пробы	Au	№ пробы	Au	№ пробы	Au
4	0,32	26	0,025	1	0,15	40	0,039
12	0,063	30	0,018	2	0,11	41	0,070
13	0,77	31	0,010	3	0,28	50	0,10
14	2,48	32	0,014	5	0,11	51	0,66
15	0,087	33	0,035	6	0,14	54	0,39
16	0,44	34	0,12	7	0,057	56	0,40
22	0,54	45	0,038	8	0,20	57	0,060
23	0,41	46	0,18	9	0,66	58	0,40
24	1,15	47	0,017	10	0,020	59	1,25
25	0,18	48	0,023	11	0,027	60	0,15
35	0,018	49	0,056	17	0,039	61	0,12
36	1,35	52	0,024	18	0,12	62	0,95
37	0,24	53	0,075	19	0,25	63	0,45
42	0,72			20	0,17	64	0,30
43	1,87			21	0,11	65	0,30
44	0,99			27	0,019	66	0,06
55	0,55			28	0,064	67	0,12
				29	0,27	68	0,10
				38	0,029	69	0,11
				39	0,030	70	0,75

**Примечание: номера точек опробования приведены на рис 3.1-18.*

ПРИЛОЖЕНИЕ 11

Распределение содержаний Со (мг/кг) в техногенных почвах отвала (участок 1), участка 2 – бывшей территории здания АМЗ и участка 3- окрестности территорий участков 1 и 2

Участок 1		Участок 2		Участок 3			
№ пробы*	Со	№ пробы	Со	№ пробы	Со	№ пробы	Со
4	15,9	26	15,5	1	15,9	40	16,8
12	14,8	30	16,4	2	17,3	41	17,6
13	13,8	31	15,8	3	17,5	50	16,2
14	18,3	32	17,3	5	17,0	51	16,8
15	19,9	33	13,7	6	14,7	54	16,1
16	18,7	34	18,3	7	14,7	56	17,5
22	15,9	45	17,9	8	14,0	57	17,9
23	23,9	46	17,4	9	19,3	58	19,3
24	17,7	47	15,4	10	14,8	59	19,3
25	21,6	48	16,3	11	15,6	60	19,0
35	17,3	49	16,7	17	17,4	61	17,2
36	20,0	52	19,5	18	18,0	62	18,7
37	16,6	53	15,6	19	17,8	63	20,1
42	18,7			20	18,4	64	19,3
43	23,6			21	18,8	65	19,1
44	19,8			27	13,3	66	17,5
55	18,0			28	18,8	67	15,2
				29	19,0	68	16,0
				38	16,4	69	44
				39	17,0	70	20,0

*Примечание: номера точек опробования приведены на рис 3.2-1.

ПРИЛОЖЕНИЕ 12

Распределение содержаний Ni (мг/кг) в техногенных почвах отвала (участок 1), участка 2 – бывшей территории здания АМЗ и участка 3- окрестности территорий участков 1 и 2

Участок 1		Участок 2		Участок 3			
№ пробы*	Ni	№ пробы	Ni	№ пробы	Ni	№ пробы	Ni
4	48	26	53	1	52	40	58
12	45	30	48	2	55	41	58
13	49	31	49	3	54	50	57
14	48	32	52	5	57	51	55
15	50	33	45	6	47	54	52
16	60	34	55	7	50	56	59
22	46	45	54	8	46	57	58
23	53	46	53	9	55	58	57
24	49	47	46	10	47	59	55
25	56	48	49	11	48	60	58
35	54	49	51	17	57	61	53
36	47	52	46	18	59	62	50
37	50	53	48	19	57	63	58
42	56			20	59	64	51
43	54			21	60	65	50
44	48			27	46	66	54
55	47			28	61	67	45
				29	57	68	50
				38	55	69	68
				39	59	70	59

ПРИЛОЖЕНИЕ 13

Распределение содержаний Cr (мг/кг) в техногенных почвах отвала (участок 1), участка 2 – бывшей территории здания АМЗ и участка 3- окрестности территорий участков 1 и 2

Участок 1		Участок 2		Участок 3			
№ пробы*	Cr	№ пробы	Cr	№ пробы	Cr	№ пробы	Cr
4	80	26	70	1	90	40	100
12	70	30	94	2	92	41	103
13	80	31	91	3	97	50	97
14	85	32	97	5	97	51	89
15	103	33	80	6	77	54	68
16	105	34	102	7	82	56	99
22	111	45	100	8	67	57	96
23	180	46	99	9	86	58	98
24	100	47	84	10	68	59	93
25	90	48	89	11	70	60	101
35	100	49	90	17	100	61	84
36	73	52	55	18	104	62	90
37	93	53	81	19	99	63	102
42	102			20	129	64	95
43	94			21	114	65	82
44	78			27	55	66	94
55	71			28	106	67	83
				29	92	68	99
				38	100	69	98
				39	102	70	100

**Примечание: номера точек отробования приведены на рис 3.2-1.*

ПРИЛОЖЕНИЕ 14

Распределение содержаний V (мг/кг) в техногенных почвах отвала (участок 1), участка 2 – бывшей территории здания АМЗ и участка 3- окрестности территорий участков 1 и 2

Участок 1		Участок 2		Участок 3			
№ пробы*	V	№ пробы	V	№ пробы	V	№ пробы	V
4	80	26	80	1	90	40	110
12	60	30	100	2	90	41	110
13	50	31	100	3	80	50	90
14	80	32	100	5	100	51	80
15	90	33	80	6	70	54	70
16	90	34	100	7	80	56	100
22	60	45	110	8	70	57	100
23	90	46	110	9	80	58	100
24	80	47	90	10	60	59	90
25	120	48	90	11	60	60	90
35	100	49	90	17	90	61	90
36	80	52	60	18	100	62	80
37	90	53	90	19	80	63	90
42	100			20	100	64	80
43	110			21	110	65	90
44	100			27	50	66	90
55	70			28	110	67	80
				29	90	68	80
				38	100	69	150
				39	110	70	110

ПРИЛОЖЕНИЕ 15

Распределение ХЭ в надземной части растений *Elytrigia repens* на сухой вес, мг/кг

№ пробы	As	Pb	Zn	Cu
1 участок (n=11)				
4	13	9	43	9
13	12	11	31	7
14	23	20	22	10
15	21	16	17	9
22	57	17	16	12
25	3	5	16	6
36	198	48	94	41
37	14	9	24	7
42	12	3	17	8
43	46	25	37	16
55	45	24	26	8
Среднее	40	17	31	12
2 участок (n=6)				
31	3	7	22	7
32	3	8	17	6
34	3	4	19	7
45	3	9	23	10
47	4	7	18	7
49	7	8	16	6
Среднее	4	7	19	7
3 участок (n=13)				
1	4	6	23	6
2	11	18	26	10
7	5	8	18	8
9	6	6	18	5
11	3	10	19	7
17	4	8	27	6
19	6	9	21	7
21	11	12	12	7
27	3	11	27	7
40	12	6	19	6
54	10	4	27	6
58	14	6	19	7
60	7	6	17	6
Среднее	7	9	21	7