



ГЕОЭКОЛОГИЯ

Геоэкология / Geoecology

Оригинальная статья / Original article

УДК 550.424.4:574.2 (478.9)

DOI: 10.18470/1992-1098-2018-2-96-112

МИГРАЦИЯ МАРГАНЦА, ЦИНКА, МЕДИ И МОЛИБДЕНА В ЛАНДШАФТНО-ГЕОХИМИЧЕСКИХ КАТЕНАХ ДОЛИНЫ НИЖНЕГО ДНЕСТРА

Иван П. Капитальчук, Татьяна Л. Шешницан,
Сергей С. Шешницан, Марина В. Капитальчук
Приднестровский государственный университет
имени Т.Г. Шевченко, Тирасполь,
Республика Молдова, sheshnitsan@gmail.com*

Резюме. *Цель* – изучение особенностей латеральной и радиальной дифференциации, а также биологического поглощения Mn, Zn, Cu и Mo в ландшафтно-геохимических катенах долины Нижнего Днестра. *Методы.* Сбор и пробоподготовка образцов проводилась в соответствии с общепринятыми методами. Определение содержания металлов в почвах, почвенных вытяжках (ацетатно-аммонийный буфер с pH = 4,8) и растениях осуществлялось в аккредитованных лабораториях с помощью метода атомно-абсорбционной спектрометрии. *Результаты.* Впервые изучена дифференциация валовых и подвижных форм четырех индикаторных элементов (Mn, Zn, Cu и Mo) в почвах и растениях в условиях степного района долины нижнего Днестра. Показана их латеральная и радиальная дифференциация в почвах и изменчивость содержания и интенсивности биологического поглощения растениями в разных ландшафтно-геохимических условиях. *Выводы.* Выяснено, что Mn преимущественно слабо дифференцируется в почвах на разных элементах рельефа, а Zn и Mo накапливаются преимущественно в подчиненных ландшафтах. Для этих трех металлов более характерна слабая дифференциация содержания в растениях, произрастающих в разных ландшафтно-геохимических условиях, хотя биологическое поглощение Zn заметно увеличивается в подчиненных ландшафтах. Cu слабо мигрирует в ландшафте и содержание её подвижных форм чаще выше в почвах на террасах и водоразделах и поэтому ее биологическое поглощение более активно на склонах и в понижениях рельефа.

Ключевые слова: биогенные металлы, подвижные формы, миграция, рельеф, растения, биологическое поглощение, долина Нижнего Днестра.

Формат цитирования: Капитальчук И.П., Шешницан Т.Л., Шешницан С.С., Капитальчук М.В. Миграция марганца, цинка, меди и молибдена в ландшафтно-геохимических катенах долины Нижнего Днестра // Юг России: экология, развитие. 2018. Т.13, N2. С.96-112. DOI: 10.18470/1992-1098-2018-2-96-112

MIGRATION OF MANGANESE, ZINC, COPPER AND MOLYBDEN IN LANDSCAPE-GEOCHEMICAL CATENA OF THE LOWER DNESTER VALLEY

Ivan P. Kapitalchuk, Tatiana L. Sheshnitsan,
Sergey S. Sheshnitsan, Marina V. Kapitalchuk
Pridnestrovian State University named after T.G. Shevchenko,*



Tiraspol, Moldova Republic, sheshnitsan@gmail.com

Abstract. Aim. The aim is to study the features of lateral and radial differentiation, as well as biological absorption of Mn, Zn, Cu and Mo in landscape-geochemical catena of the Lower Dniester valley. **Methods.** Sampling and sample preparation were carried out in accordance with generally accepted methods. Determination of the metal content in soils, soil extracts (acetate-ammonium buffer with pH = 4.8) and plants was carried out in accredited laboratories using atomic absorption spectrometry. **Results.** The differentiation of the total and mobile forms of the four indicator elements (Mn, Zn, Cu and Mo) in soils and plants in conditions of the steppe region of the lower Dniester valley was studied for the first time. Their lateral and radial differentiation in soils and the variability of the content and intensity of biological absorption by plants in different landscape-geochemical conditions are shown. **Conclusions.** It was found that preferentially, Mn weakly differentiates in soils on different relief elements, and Zn and Mo accumulate mainly in subordinate landscapes. For these three metals, the poor differentiation of the content in plants growing in different landscape-geochemical conditions is more typical, although the biological absorption of Zn appreciably increases in subordinate landscapes. Cu weakly migrates in the landscape and the content of its mobile forms is often higher in soils on terraces and watersheds and therefore its biological absorption is more active on slopes and in relief depressions.

Keywords: biogenic metals, mobile forms, migration, relief, plants, biological absorption, Lower Dniester valley.

For citation: Kapitalchuk I.P., Sheshnitsan T.L., Sheshnitsan S.S., Kapitalchuk M.V. Migration of manganese, zinc, copper and molybden in landscape-geochemical catena of the Lower Dniester valley. *South of Russia: ecology, development*. 2018, vol. 13, no. 2, pp. 96-112. (In Russian) DOI: 10.18470/1992-1098-2018-2-96-112

ВВЕДЕНИЕ

Содержание биогенных металлов в почвах является одним из важнейших показателей, определяющих их экологический статус в биогеохимических пищевых цепях [1]. При этом наибольшее значение имеют не столько их общие (валовые) запасы, сколько уровни содержания подвижных соединений химических элементов, поскольку именно подвижные соединения обуславливают возможность выполнения почвой ее экологических функций. По уровню содержания в почвах подвижных соединений биогенных металлов более адекватно можно судить об их недостаточном или избыточном содержании для растений, поэтому очень часто понятия «подвижный» и «доступный растениям» отождествляются [2]. Однако вполне очевидно, что понятие «подвижный» шире, т.к. определение подвижных соединений элемента в почве может преследовать различные цели: установление способности мигрировать в профиле почв или ландшафте, изучение форм соединений элемента, и, наконец, оценка запаса доступных растениям соединений элемента [3].

Вместе с тем, вариабельность содержания подвижных форм металлов в поч-

вах может быть очень значительной и зависит от многих факторов [4]. Миграция элементов и их дифференциация во многом определяются степенью расчлененности рельефа, который непосредственно влияет на расположение элементарных геохимических ландшафтов, соотношение механической и химической денудации, водообмен и окислительно-восстановительные условия [5; 6]. Значительные различия в содержании подвижной фракции микроэлементов в почвах на разных элементах рельефа определяют их разную доступность для растений.

Содержание в почвах и растениях марганца (Mn), цинка (Zn), меди (Cu) и молибдена (Mo) в Молдавии изучено достаточно подробно. Тем не менее, оценка их миграции и биологическое поглощение растениями в почвах на разных элементах рельефа, являющихся взаимосвязанными звеньями ландшафтно-геохимических катен, ранее для этого региона целенаправленно не рассматривались. К тому же, имеющиеся разрозненные данные, почти всецело относящиеся к советскому периоду исследований [7], не в полной мере отражают современную геохимическую обстановку, харак-



теризующуюся значительным снижением химической нагрузки на почвы. Поэтому **целью** данной работы явилось изучение особенностей латеральной и радиальной диф-

ференциации, а также биологического поглощения Mn, Zn, Cu и Mo в ландшафтно-геохимических катенах долины Нижнего Днестра.

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Район исследования представляет собой террасовую равнину, расположенную в юго-восточной части Молдавии и занимающую в основном левобережную степную часть долины Нижнего Днестра. В правобережной части днестровской долины наблюдениями был охвачен лишь небольшой участок территории, примыкающий к городу Бендеры. Степной характер долины Нижнего Днестра обусловил формирование на речных террасах и склонах различных подтипов чернозема, среди которых доминирующими являются черноземы обыкновенные и карбонатные. На северо-востоке района самые высокие террасы занимают небольшие ареалы черноземов типичных, а на крайнем юге на самых низких террасах встречаются черноземы южные. Почвенный покров поймы Днестра и малых рек образован преимущественно аллювиальными луговыми слоистыми и слабосолончачковыми почвами [8].

Отбор проб почв проводился почвенным буром в каждом 10-сантиметровом слое до глубины 1 м на сопряженных элементах рельефа, объединенных однонаправленными потоками в ландшафтные катены [9]. Каждое из звеньев катены соответствует определенному элементарному геохимическому ландшафту на уровне рода [5, 10]: самое верхнее элювиально-денудационное звено (водораздел) – элювиальный (автономный) ландшафт, среднее транзитное звено (склоны) – трансэлювиальный (верхняя часть склона) или элювиально-аккумулятивный (вогнутая и нижняя части склона) ландшафт, самое нижнее аккумулятивное звено (поймы рек) – супераккумулятивный ландшафт.

На основе отобранных послонно почвенных проб составлялись объединенные образцы для пахотного (слой 0-30 см), подпахотного (слой 30-60 см) и нижележащего (слой 60-100 см) горизонтов почв. В местах отбора проб почв в соответствии с общепринятой методикой [11] собраны также образцы надземной части растений.

Полученные образцы почв и растений высушивали до воздушно-сухого состояния, тщательно измельчали и гомогенизировали. Для проведения анализов на содержание металлов в растениях растительные образцы озоляли сухим способом и полученную золу растворяли в 15%-ной азотной кислоте [11]. Почвенную вытяжку для определения подвижных форм металлов получали путем настаивания почвы в ацетатно-аммонийном буферном растворе с pH = 4,8 (ААБ pH = 4,8) при соотношении почва : раствор равном 1 : 10. Содержание металлов в растворах золы растений и почвенных вытяжках определяли с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра SHIMADZU AA-7000. Валовые формы металлов определялись после мокрого озоления в смеси концентрированных азотной и соляной кислот («царская водка») [12] методом атомно-абсорбционной спектроскопии на приборе Perkin Elmer Analyst 800.

Оценку миграции металлов в почвах проводили с использованием показателей геохимической контрастности. Для изучения латеральной миграции валовых и подвижных форм рассматриваемых металлов рассчитывали *коэффициент латеральной дифференциации (L)*, равный отношению содержания формы металла в почвенном слое 0-30 см подчиненного ландшафта к его содержанию в автономном (элювиальном) ландшафте.

Контрастность профильного распределения металлов оценивали с помощью *коэффициента радиальной дифференциации (R)*, определяемого как отношение содержания подвижных форм металлов в верхнем почвенном слое 0-30 см и слое 30-60 см к их содержанию в нижнем слое 60-100 см [13].

Для оценки интенсивности биогенной миграции элементов рассчитывали биогеохимические показатели – коэффициент биологического поглощения (K_b) и коэффициент биогеохимической подвижности (K_n). Первый из них рассчитывается как отношение содержания элемента в золе растения к его валовому содержанию в почве, второй



является частным от содержания элемента в золе растения и подвижных, доступных для растений форм в почвах [14].

Статистическую обработку данных проводили в соответствии с методами вариационной и непараметрической статистики [15; 16]. Рассчитывали выборочное среднее

значение (\bar{X}), среднеквадратичное отклонение (S), коэффициент вариации (V). Связь концентраций металлов в почвах и растениях оценивали на основе коэффициента корреляции Спирмена ($r^{(S)}$), который считали статистически значимым при $p < 0,05$.

ПОЛУЧЕННЫЕ РЕЗУЛЬТАТЫ И ИХ ОБСУЖДЕНИЕ

Содержание металлов в почвах

Содержание и формы нахождения металлов в почвах определяются целым комплексом факторов, среди которых ведущая роль принадлежит составу почвообразующих пород, масштабам и химическому составу техногенных эмиссий, факторам почвообразования, свойствам самих почв и др. [17].

Данные о содержании валовых и подвижных форм изучаемых элементов в поч-

вах представлены в таблице 1. При их анализе следует учитывать, что методом отсева грубых погрешностей [15] из расчетов были исключены аномально высокие значения концентраций валовой (158,3 мг/кг) и подвижной (3,9-23,7 мг/кг) Си, которые были единичны и характеризовали локальное техногенное загрязнение металлом вследствие применения медьсодержащих препаратов в сельском хозяйстве [18].

Таблица 1

Содержание валовых и подвижных форм металлов в почвах долины
Нижнего Днестра (мг/кг)

Table 1

The content of total and mobile forms of metals in the soils
of the Lower Dniester Valley (mg/kg)

Элемент Element	Почвенный слой, см Soil layer, cm		Статистические показатели Statistical indicators		
			$\bar{X} \pm S$	min-max	V, %
Mn	0-30	t	463,8±129,3	195,7-676,3	27,9
	0-30	m	75,7±24,5	43,1-135,5	32,4
	30-60	m	73,2±26,3	39,0-142,2	35,9
	60-100	m	71,0±29,1	23,3-148,6	41,0
Zn	0-30	t	33,8±18,4	13,2-63,0	54,5
	0-30	m	1,04±0,90	0,14-3,34	86,3
	30-60	m	1,10±1,52	0,10-8,16	137,3
	60-100	m	1,05±1,20	0,13-5,62	114,3
Cu	0-30	t	29,8±11,4	7,0-50,7	38,4
	0-30	m	0,41±0,45	0-1,79	109,2
	30-60	m	0,27±0,29	0-1,47	108,6
	60-100	m	0,34±0,37	0-1,54	109,7
Mo	0-30	t	-	-	-
	0-30	m	0,097±0,083	0,015-0,339	84,8
	30-60	m	0,104±0,077	0,007-0,281	74,2
	60-100	m	0,102±0,073	0,013-0,289	71,0

Примечание: t – валовые формы (n = 18-20), m – подвижные формы (n = 31-34)

Note: t – total forms (n = 18-20), m – mobile forms (n = 31-34)

Исходя из средних концентраций элементов в пахотном слое (табл. 1), их можно расположить в виде следующих последовательностей: для валовых форм – Mn > Zn > Cu; для подвижных форм – Mn > Zn >

Cu > Mo. Очевидно, что порядок убывания в почве концентрации валовых и мобильных форм рассматриваемых металлов одинаков. Аналогичная последовательность была установлена ранее для валовых форм этих



микроэлементов в почвах долины Среднего и Нижнего Днестра [19], для валовых и подвижных форм в черноземах Молдавии [20]. Однако по величине подвижности (% от валового содержания) металлы в почвах долины Нижнего Днестра образуют несколько иной ряд (для Мо приведен средний процент подвижности в почвах региона [7]): $Mn_{17,9} > Mo_{5,0} > Zn_{4,2} > Cu_{2,6}$.

Для выявления особенностей геохимии рассматриваемых элементов, в долине Нижнего Днестра полученные нами результаты (табл. 1) сопоставлялись со следующими данными:

- значением кларков соответствующих металлов в почвах (мг/кг) [21; 22]: Mn – 850, Zn – 50, Cu – 20, Mo – 2,0;
- средними значениями и диапазонами концентрации валовых форм в почвах Молдавии (мг/кг) [7; 20]: Mn – 790 (150–2250), Zn – 71 (10–166), Cu – 32 (2–400), Mo – 3,0 (0,9–6,0);
- средними значениями и диапазонами концентрации подвижных форм в почвах Молдавии (мг/кг) [7; 20]: Mn – 2,4 (0,4–195), Zn – 1,4 (0,1–4,9), Cu – 1,6 (0,1–60), Mo – 0,15 (0,04–0,31);

Из сравнительного анализа приведенных выше данных следует, что в верхнем горизонте (0–30 см) почв долины Нижнего Днестра валовое содержание Mn и Zn существенно меньше (в 1,8 и 1,5 раза соответственно) кларков этих элементов для почв земного шара, а также в 1,7 и 2,1 раза ниже средних значений их концентраций для почв Молдавии.

В отличие от этого валовое содержание Cu в пахотном горизонте почв в районе исследования в 1,5 раза превышает кларк для почв земного шара, но несколько меньше среднего содержания в черноземах Молдавии. Интервалы наблюдавшихся концентраций Mn, Zn и Cu находятся в пределах диапазона значений для почв Молдавии. Варьирование валовых концентраций Mn и Cu невелико, а коэффициент вариации составляет соответственно 28 и 38%, в то время как для Zn коэффициент вариации достигает 55%.

Валовое количество Mo в почвах долины Нижнего Днестра оценивается от 2 до 4 мг/кг [23], что сопоставимо со средними его концентрациями в почвах Молдавии [7] и в частности в черноземах [20], где содер-

жание Mo примерно в 1,5 раза превышает кларк для почв земного шара.

Региональные отличия концентраций подвижных форм рассматриваемых металлов в почвах несколько иные, чем для их валовых форм. Так, на фоне сравнительно низкого количества валового Mn обнаружилась его высокая подвижность в почвах Нижнего Днестра, где в пробах из верхнего 30-сантиметрового почвенного горизонта в вытяжку ААБ рН = 4,8 переходило от 8,7 до 37,8% Mn против 0,8–4,0% в целом для почв Молдавии. При этом концентрации подвижного Mn составили 43,1–135,5 мг/кг (табл. 1), что не превышает верхнего предела 195 мг/кг, установленного для мобильных форм этого микроэлемента на территории Молдавии [7]. На высокое среднее содержание (27,8–38,0 мг/кг) подвижного Mn^{2+} в черноземах долины Днестра указывают также авторы работы [24].

Для выяснения причин столь высокой подвижности Mn в почвах днестровской долины необходимы дополнительные исследования. Тем не менее, отметим, что для черноземных степных почв со слабощелочными и близкими к нейтральным диапазонам рН локально возможно формирование слабоокислительной среды почвенного раствора, в которой подвижность Mn может увеличиваться за счет образования нестойких комплексов с органическими лигандами [5].

В отличие от Mn пониженное содержание валового Zn в почвах долины Нижнего Днестра в среднем сопровождается уменьшением (в 1,5 раза) и его мобильных форм по сравнению с почвами всей территории Молдавии. Однако уменьшение концентрации валовых и подвижных форм Zn происходит непропорционально, вследствие чего подвижность Zn, варьируя в пределах 0,3–15,6% от валового содержания, в ряде случаев оказывается более высокой по сравнению с почвами всей Молдавии, где подвижный Zn составляет 1,5–2,6% [7].

На фоне сопоставимости концентраций валовой Cu в почвах сравниваемых регионов содержание ее мобильных форм в днестровской долине оказывается почти в 4 раза меньше чем в среднем для всех почв [7] и в 1,6 раза меньше чем в черноземах Молдавии [20]. Подвижность Cu в почвах исследуемого района составила 0,2–5,5% по срав-

нению с 1,3-40,0% в целом для Молдавии [7], только локально в загрязненных почвах, как было упомянуто ранее, содержание подвижной Cu превышало 23 мг/кг (до 15,0% от валового).

Содержание в верхнем почвенном горизонте долины Днестра подвижных соединений Mo, растворимых в ААБ pH = 4,8, в целом оказалось несколько ниже, чем приводится в литературных данных. Эти расхождения можно объяснить разными методами определения подвижного Mo: в работе Г.П. Стрижовой [20] была использована оксалатная вытяжка по Григгу при pH = 3,3.

Варьирование концентраций подвижных форм рассматриваемых металлов более значительное по сравнению с их валовыми формами (табл. 1). В меньшей степени варьируют подвижные Mn (32-41%) и Mo (71-85%), более изменчивы – Cu (около 110%) и Zn (86-137%).

Миграция металлов в почвах

Для оценки миграции в ландшафтно-геохимических катенах валовых и по-

движных форм элементов в верхнем 30-сантиметровом почвенном слое были рассчитаны коэффициенты латеральной миграции (L) как отношение соответствующей концентрации элемента на транзитном или аккумулятивном участке катены (подчиненные элементарные ландшафты) к величине концентрации этого же элемента в элювиальном (автономном) ландшафте. Таким образом, коэффициент L отражает степень выноса химического элемента с водораздела и характер его перераспределения на сопряженных элементах рельефа.

Для придания определенности анализу миграции значения коэффициента L были разделены на три градации [25]: $L > 1,3$ – накопление элемента в подчиненном ландшафте; $L < 0,7$ – рассеяние элемента в подчиненном ландшафте; $0,7 < L < 1,3$ – неконтрастное распределение элемента, а затем были подсчитаны относительные частоты встречаемости значений коэффициента L той или иной градации (рис. 1):

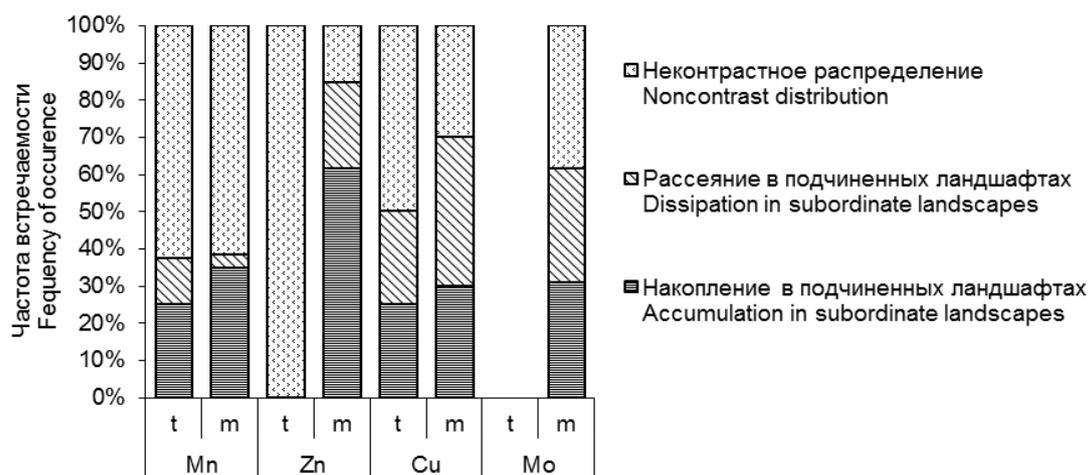


Рис. 1. Латеральная дифференциация валовых (t) и подвижных (m) форм металлов в ландшафтах долины Нижнего Днестра

Fig. 1. Lateral differentiation of total (t) and mobile (m) forms of metals in the landscapes of the Lower Dniester valley

Интенсивность латеральной миграции, прежде всего, определяется характером рельефа. Поскольку в рельефе Южноприднестровской равнины, охватывающей почти весь район исследования, площади с уклоном 0-2° занимают 80%, покатые склоны – всего 5%, а крутых склонов почти нет [26], то собственно денудация не имеет здесь широкого распространения и плос-

костной смыв почвы с водоразделов относительно невелик. Сочетание этих факторов обуславливает довольно низкую интенсивность латеральной миграции химических элементов и, как результат, в основном слабую контрастность их дифференциации в звеньях ландшафтно-геохимических катен.

Так, для валового Zn характерно всецело неконтрастное его распределение



($0,84 < L < 1,28$) во всех звеньях катен, для валовых Mn и Cu случаи с неконтрастным распределением превышают 60 и 50% соответственно (рис. 1). Отметим, что в рамках диапазона неконтрастного распределения имеют место как слабое рассеяние ($0,7 < L < 1$), так и слабое накопление ($1 < L < 1,3$) элементов в подчиненных ландшафтах. Тем не менее, в отличие от неконтрастного распределения валового Zn на транзитных и нижних участках рельефа, для валовых Mn и Cu имеет место как собственно рассеяние (Mn – около 13%; Cu – 25%), так и аккумуляция элементов (Mn – 25%; Cu – 25%). Рассеяние и аккумуляция элементов отмечаются в обоих подчиненных ландшафтах, поскольку в зависимости от крутизны и формы склонов они могут быть трансэлювиальными или элювиально-аккумулятивными, а поймы и днища балок не являются замкнутыми (бессточными) звеньями катен, т.е. являются в основном трансуперэлювиальными элементарными ландшафтами.

Подвижные формы всех рассматриваемых металлов, подверженные более интенсивной водной миграции, распределены в почвенно-геохимических катенах значительно контрастнее по сравнению с валовыми формами. Эти отличия в наибольшей степени проявляются для Zn. На фоне неконтрастного распределения валовых форм этого металла, его подвижные формы интенсивно выносятся из элювиальных ландшафтов, при этом в 62% случаев подвижный Zn аккумулируется ($L = 1,38 \div 3,57$), в том числе в 38% случаев он накапливается в понижениях рельефа; в 15% случаев – рассеивается, в 23% случаев – распределен неконтрастно в подчиненных ландшафтах.

Латеральная дифференциация подвижного Mo сходна с таковой для подвижной Cu, однако для этого анионогенного металла на 10% ниже число случаев рассеяния в подчиненных ландшафтах и выше доля неконтрастного распределения. Стоит заметить, что аккумуляция подвижных форм Mo происходит преимущественно в почвах транзитных ландшафтов (19% случаев из 31%) при высоком коэффициенте $L = 1,50 \div 3,42$, в то время как мобильная Cu одинаково накапливается как на склонах (15% случаев), так и в понижениях рельефа (15% случаев), со значением коэффициента $L = 1,48 \div 4,00$. Еще одной особенностью лате-

ральной дифференциации валовых и подвижных форм Cu является значительное число случаев (более 40%), когда ее содержание выше в почвах элювиальных ландшафтов ($L = 0,21 \div 0,80$), чем в подчиненных.

Для мобильного марганца, также как и для его валовых форм, преобладают катены с неконтрастным распределением элемента (более 60% случаев), но при этом для подвижного Mn число случаев накопления металла увеличивается до 35%, происходящее преимущественно в поймах рек и днищах балок (31%). Доля подчиненных элементарных ландшафтов с рассеиванием Mn составляет менее 5%.

Общие представления о характере распределения подвижных форм рассматриваемых металлов по вертикальному профилю (радиальная дифференциация) можно получить из анализа среднего их содержания в почвенных горизонтах (табл. 1). Так, максимальное количество мобильного Mn в среднем содержится в пахотном горизонте, монотонно убывая с глубиной. Аналогичное вертикальное распределение по профилю подвижного Mn^{2+} в долине Нижнего Днестра приведено в работе [24]. Среднее содержание подвижных Zn и Mo практически равномерно распределено по почвенному профилю, а средняя концентрация мобильной Cu имеет явный максимум в верхнем горизонте, уменьшаясь в слое 30-60 см, с последующим увеличением в нижнем горизонте.

Однако среднее содержание элементов в почвенных горизонтах не отражает частоту проявления различных вариантов их радиальной дифференциации. Более детально особенности профильного распределения подвижных форм элементов выявляются на основе анализа коэффициента радиальной дифференциации R (рис. 2). Как указывалось выше, коэффициент R представляет собой концентрацию подвижных форм металлов в верхнем почвенном слое 0-30 см и в среднем слое 30-60 см, нормированные относительно содержания этих элементов в нижележащем слое 60-100 см. При этом значения коэффициента R были разделены на три градации [25]: $R > 1,3$ – аккумуляция в почвенном горизонте, $R < 0,7$ – вынос из почвенного слоя, $0,7 < R < 1,3$ – слабая дифференциация в почвенном профиле.

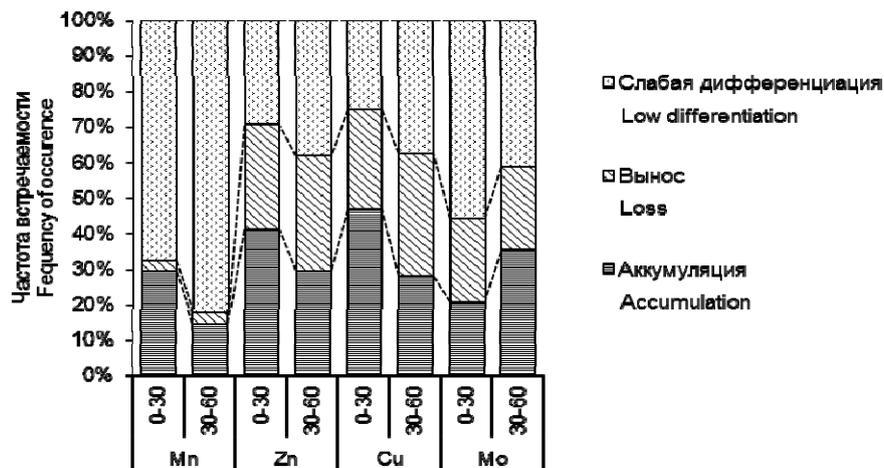


Рис.2. Радиальная дифференциация подвижных форм металлов
Fig.2. Radial differentiation of mobile forms of metals

Для Mn в большинстве случаев (68% – для пахотного и более 80% – для подпахотного горизонта) коэффициент R соответствует слабой дифференциации этого элемента. Вместе с тем в верхнем слое почвы в 29% случаев наблюдалась аккумуляция подвижного Mn ($R = 1,35 \div 2,10$). В нижележащем слое накопление элемента встречается значительно реже (15%). Отличительной особенностью радиальной дифференциации мобильного Mn является очень редкая встречаемость случаев (3%) с его явным выносом из пахотного и подпахотного горизонтов.

Радиальная дифференциация подвижных форм Zn и Cu имеет заметное сходство. В частности, для обоих металлов имеется значительное число случаев проявления всех типов дифференциации – слабой дифференциации, выноса и аккумуляции. При этом частота встречаемости аккумуляции в верхнем горизонте для Zn составляет около 41%, а для Cu достигает 47%, снижаясь в подпахотном слое для обоих элементов до 28-29%. Cu аккумулируется в верхнем горизонте почвы интенсивнее всех других рассматриваемых металлов. Так, содержание подвижной Cu в верхнем 30-сантиметровом слое почв по сравнению со слоем 60-100 см может увеличиваться на два порядка ($R = 1,33 \div 21,98$), тогда как для Zn контрастность радиальной дифференциации не столь значительна ($R = 1,53 \div 6,49$).

Отметим, что общей особенностью радиальной дифференциации подвижных

Mn, Zn и Cu является максимальная частота их аккумуляции в пахотном слое и ее уменьшение в нижележащем горизонте. Вследствие сродства Cu и Zn к органическому веществу можно предположить, что увеличение содержания подвижной фракции указанных металлов в верхнем слое почв связано с их мобилизацией в форме органических лигандов (особенно Cu) [27; 28]. Марганец также обычно аккумулируется в верхнем слое почв вследствие его фиксации органическим веществом, хотя его валовые формы могут накапливаться в разных почвенных горизонтах, особенно обогащенных оксидами и гидроксидами железа [24; 28].

Накопление подвижного Mo чаще всего происходит в слое 30-60 см (рис. 2). Данная особенность профильного распределения Mo, видимо, связана с карбонатным геохимическим барьером, располагающимся в подпахотном слое обыкновенных черноземов, поскольку максимальные концентрации этого металла коррелируют с горизонтом скопления карбонатов [29]. Интенсивность аккумуляции подвижного Mo невысока: в верхнем почвенном слое ($R = 1,32 \div 1,88$) и лишь в слое 30-60 см значения коэффициента увеличиваются до $R = 3,00$.

Радиальная дифференциация элементов может по-разному проявляться на различных частях рельефа вследствие того, что каждому звену геохимической катены присущи свои доминирующие процессы, определяющие миграцию элементов. Так для элювиальной части катены характерны



прямые нисходящие водные связи, обусловленные инфильтрацией атмосферных осадков. На транзитных участках катен атмосферное увлажнение дополняется натечным, вызывающим латеральную миграцию элементов, влияющую также и на характер их распределения по вертикальному профилю. Наконец, в аккумулятивном звене катен с близким залеганием грунтовых вод радиальная дифференциация химических элементов происходит как в результате прямых нисходящих, так и обратных восходящих водных связей, а также за счет поступления различных веществ с транзитных частей катены. Общей для всех сопряженных звеньев кате-

ны является биогенная миграция химических элементов, которая, как правило, способствует их накоплению в верхнем горизонте почвы [5; 10]. В то же время биодоступные формы элементов могут отчуждаться из почвы с урожаем сельскохозяйственных культур.

В связи с отмеченными выше особенностями миграции элементов определенный интерес представляет рассмотрение их радиальной дифференциации на разных участках катен. Результаты такого анализа коэффициента R , представлены на рисунке 3.

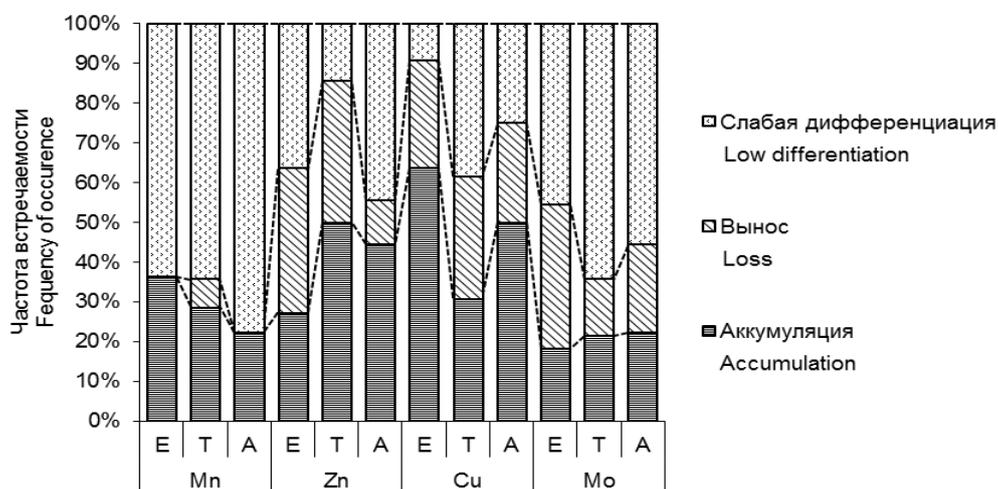


Рис.3. Радиальная дифференциация подвижных форм металлов в верхнем почвенном слое (0-30 см) в элювиальных (Е), транзитных (Т) и аккумулятивных (А) ландшафтах

Fig.3. Radial differentiation of mobile forms of metals in the upper soil layer (0-30 cm) in eluvial (E), transit (T) and accumulative (A) landscapes

Как следует из рисунка 3, установленный выше для катен в целом характер радиальной дифференциации подвижного Mn сохраняется и для отдельных ее звеньев. То есть для этого металла остается доминирующей слабая дифференциация в почвенном профиле, причем частота встречаемости этой ситуации при переходе от элювиальных и транзитных участков к аккумулятивным возрастает с 64 до почти 80%. Максимальная частота встречаемости накопления подвижных форм Mn в слое 0-30 см наблюдается на автономных участках катен (36%), уменьшаясь в понижениях рельефа до 22%. Вынос элемента из верхнего почвенного горизонта выявлен только на слонах и встречается редко (лишь 7% случаев).

Для остальных рассматриваемых металлов имеют место все три типа радиальной дифференциации, которые в различных соотношениях проявляются в верхнем почвенном горизонте на разных участках катен (рис. 3). В элювиальных элементарных ландшафтах подвижный Zn чаще всего либо слабо дифференцирован, либо выносится, и лишь в 27% случаев накапливается в верхнем горизонте почв. На транзитных участках катен характер радиальной дифференциации мобильного Zn изменяется. Здесь существенно возрастает (до 50%) количество случаев накопления металла в верхнем 30-сантиметровом слое почвы и уменьшается (до 14%) число случаев со слабой его дифференциацией. Вынос подвижного Zn встре-



чается примерно с такой же частотой, что и в элювиальном ландшафте. Максимум частоты встречаемости аккумуляции Zn в транзитных элементарных ландшафтах, возможно, связан со смывом почвы на склонах и выходом на поверхность карбонатного геохимического барьера, удерживающего этот микроэлемент [20].

Распределение числа случаев накопления подвижной Cu по элементам катен носит классический характер: в элювиальных ландшафтах ее аккумуляция доминирует (64% случаев), на транзитном участке она уменьшается (менее 30% случаев), а в аккумулятивном звене катен снова увеличивается (около 50% случаев). Частота встречаемости выноса подвижной Cu из пахотного горизонта примерно одинакова на всех элементах катен (около 30%). Слабая дифференциация Cu в наибольшей степени (более 40%) встречается на склонах и наиболее редко (около 10%) – на водоразделах.

Характер радиальной дифференциации подвижного Mo в звеньях катен имеет свои особенности (рис. 3). Мобильные соединения этого металла сравнительно редко аккумулируются в верхнем слое почв (18-20% случаев). Как указывалось выше, максимальная концентрация Mo расположена чаще в подпахотном слое и, видимо, связана с карбонатным геохимическим барьером. На всех участках катен доминирует слабая радиальная дифференциация подвижного Mo. Вынос этого микроэлемента из верхнего почвенного горизонта чаще всего (около 36% случаев) наблюдается в элювиальных ландшафтах.

Взаимосвязи металлов в почвах и системе «почва – растения»

В проведенных ранее исследованиях в долине Днестра [19] взаимосвязи в почве между валовыми Mn, Zn и Cu выявить не удалось, между этими металлами отмечалась слабая положительная корреляция, но на статистически незначимом уровне. На основе расчета коэффициента корреляции Спирмена ($r^{(S)}$) нам удалось установить, что взаимосвязи между рассматриваемыми элементами в некоторых случаях все же имеют место при уровне значимости $p < 0,05$ (рис. 4).

В частности в элювиальных ландшафтах наблюдается положительная корреляция между валовыми Mn и Zn ($r^{(S)} =$

$+0,70$), а также между валовыми и подвижными формами Cu ($r^{(S)} = +0,70$). В то же время валовые Mn и Zn находятся в отрицательной взаимосвязи с подвижной Cu ($r^{(S)} = -0,65$; $r^{(S)} = -0,79$). Это означает, что в почвах водоразделов и террас увеличению валового Mn сопутствует возрастание валового Zn, а увеличение количества валовой Cu приводит к росту ее мобильных форм. Напротив, повышение количества валовых Mn и Zn ограничивает мобилизацию Cu в почве.

На транзитных участках катен с изменением характера миграционных процессов изменяется и характер взаимосвязей между элементами. Высокая динамичность протекающей здесь водной миграции химических элементов находит свое выражение в проявлении статистически значимых взаимосвязей между их мобильными формами. Причем, для подвижного Mn имеет место положительная корреляционная связь с подвижными формами Zn ($r^{(S)} = +0,32$) и Cu ($r^{(S)} = +0,72$) и отрицательная – с подвижным Mo ($r^{(S)} = -0,44$).

В почвах аккумулятивных ландшафтов для подвижных Mn, Zn и Cu также установлены положительные коэффициенты корреляции (рис. 4), что, на наш взгляд, обусловлено характером их взаимосвязи на транзитных участках катен и согласованным поступлением их в понижения рельефа. Такая «согласованность» миграции в катенах Mn, Zn и Cu не является неожиданной, поскольку все они мигрируют в форме катионов и изменение окислительно-восстановительных свойств в почве воздействует на них однонаправлено. Mo же относится к анионогенным элементам и характер его миграции отличается от миграции катионогенных металлов.

Обратим внимание, что на всех участках почвенно-геохимических катен во взаимосвязях между металлами участвует Mn. Вероятно, это обусловлено тем, что Mn контролирует поведение ряда других питательных элементов. В частности, физические свойства оксидов и гидроксидов марганца обуславливают высокую степень ассоциации с марганцевыми конкрециями некоторых тяжелых металлов, в том числе Cu, Zn, Mo [28].

Характер взаимосвязей между микроэлементами в системе «почва – растения»



несколько иной, чем в почвах (рис. 4). В элювиальных ландшафтах накопление растениями Zn оказалось в прямой зависимости от содержания его мобильных форм в почве ($r^{(S)} = +0,67$). С другой стороны, увеличение в почве подвижного Mn приводит к ограничению поступления в растения Cu ($r^{(S)} = -0,78$) и Mo ($r^{(S)} = -0,64$), для которых в растениях проявляется положительная корреляция

($r^{(S)} = +0,63$). На транзитных участках катен растения оказались чувствительными к аккумуляции Mo в зависимости от содержания его подвижных форм в почве ($r^{(S)} = +0,63$). В аллювиальных ландшафтах проявились статистически значимые антагонистические реакции между подвижным Zn в почве и содержанием Mn в растениях ($r^{(S)} = -0,54$).

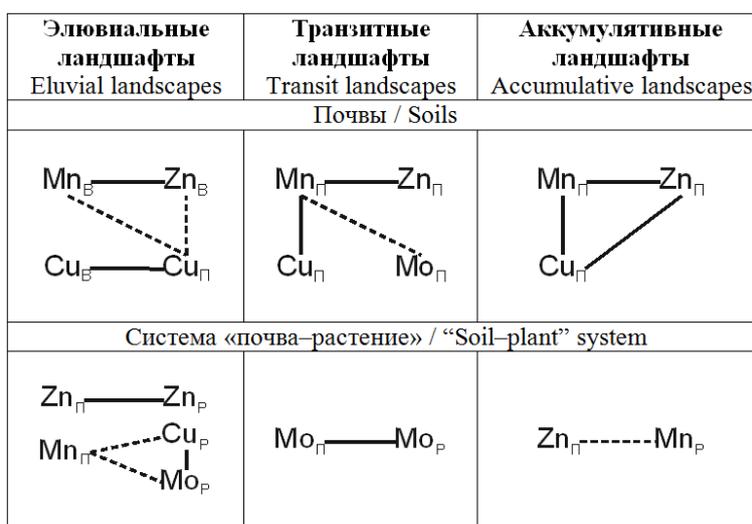


Рис.4. Значимые корреляционные связи между металлами в почвах и системе «почва-растение» в ландшафтно-геохимических условиях долины Нижнего Днестра
Сплошными линиями указаны положительные связи, прерывистыми – отрицательные связи. Индексы возле символа элемента означают валовые (В) и подвижные (П) формы металлов и содержание металлов в растениях (Р)

Fig.4. Significant correlations between metals in soils and the “Soil-plant” system in the landscape-geochemical conditions of the Lower Dniester valley
Solid lines indicate positive connections, dash lines – negative connections.
The indices followed by the element symbol mean total (T) and mobile (M) forms of metals and the content of metals in plants (P)

Содержание и поглощение металлов растениями

Химический состав растений обусловлен эколого-геохимическими условиями местообитаний, а также избирательностью и интенсивностью поглощения отдельных элементов. Биологическая избирательность позволяет растениям контролировать свой химический состав в определенных пределах [17]. В таблице 2 обобщены полученные нами результаты по содержанию и параметрам биологического поглощения Mn, Zn, Cu и Mo дикорастущими (пырей) и сельскохозяйственными растениями (пшеница, подсолнечник) долины Нижнего Днестра.

Оценивая содержание биогенных металлов в растениях, следует отметить от-

сутствие резких различий в средних концентрациях элементов в пырее, пшенице и подсолнечнике, однако разница в степени их варьирования в зависимости от вида растения более существенна (табл. 2). Наиболее значительно изменяется содержание Mn в подсолнечнике (50%), Zn и Cu в надземной части пырея (30 и 44%), а Mo наиболее вариабелен в зерне и соломе пшеницы (45%). Пределы вариации содержания этих металлов в подсолнечнике долины Днестра могут быть еще шире: Mn – 48,0-214,5, Zn – 13,5-63,0 и Cu – 17,6-55,6 мг/кг [19]. Подобная изменчивость концентраций помимо видовых особенностей накопления может свидетельствовать о разной степени доступности элементов в почве в разных геохимических



условиях. Об этом можно судить по биогеохимическим показателям (K_b и K_n), характе-

ризующим взаимосвязи в частных случаях системы «почва – растение» (табл. 2).

Таблица 2

Содержание биогенных металлов в растениях и интенсивность их биологического поглощения в долине Нижнего Днестра

Table 2

Biogenic metals content in plants and their biological uptake intensity in the Lower Dniester Valley

Элемент Element	Растения Plants	Содержание в наземной части растений, мг/кг Content in the aerial part of plants, mg/kg			Коэффициент биологического поглощения Coefficient of biological absorption			Коэффициент биогеохимической подвижности Coefficient of biogeochemical mobility		
		$\bar{X} \pm S$	min-max	V, %	$\bar{X} \pm S$	min-max	V, %	$\bar{X} \pm S$	min-max	V, %
Mn	1	80±40	26–166	40	0,2±0,1	0,1–0,5	57	1,2±0,7	0,2–2,8	61
	2	98±18	75–127	19	0,2±0,0	0,1–0,2	2	1,6±0,6	0,9–2,6	34
	3	102±50	44–166	50	0,2±0,1	0,1–0,3	51	1,8±0,1	0,8–2,6	43
Zn	1	25±8	13–43	30	1,0±0,6	0,3–2,6	54	52±56	5–243	109
	2	30±5	22–36	15	0,8±0,2	0,6–1,1	30	64±23	37–101	37
	3	23±5	19–28	21	0,6±0,5	0,4–1,4	73	103±77	7–187	75
Cu	1	3,6±1,6	1,5–7,9	44	0,2±0,1	0,1–0,5	86	25±42	0,8–224	169
	2	3,0±0,9	1,9–4,2	30	0,1±0,1	0,1–0,2	38	16±10	3–38	61
	3	2,2±0,5	1,5–2,8	23	0,1±0,0	0,0–0,1	24	29±12	17–45	42
Mo	1	1,2±0,3	0,3–1,7	28	–	–	–	22±16	1–67	73
	2	0,7±0,3	0,1–1,1	45	–	–	–	12±64	2–24	64
	3	1,2±0,1	1,1–1,2	4	–	–	–	7±1	6–9	17

Примечание: растения: 1 – пырей (n = 30–34), 2 – пшеница (n = 9), 3 – подсолнечник (n = 4).

Note: plants: 1 – wheatgrass (n = 30–34), 2 – wheat (n = 9), 3 – sunflower (n = 4).

Для обеспечения своих потребностей растения наиболее интенсивно поглощают Zn, для которого коэффициент биологического поглощения в среднем изменяется от 0,6 до 1,0. В отдельных случаях наблюдается биоаккумуляция Zn ($K_b > 1$) у всех рассматриваемых видах растений. Коэффициенты биологического поглощения Mn и Cu близки по величине (в среднем 0,1–0,2), а их максимальные значения не превышают 0,5 в растениях пырея. Ранее сообщалось, что в геохимических условиях днестровской долины в подсолнечнике K_b Cu может достигать значения 2,5 [19].

Коэффициент биологического поглощения, характеризующий усвоенную растением долю элемента от его общего количества в почве, дает лишь приблизительную оценку интенсивности биологического накопления, поскольку одинаковое количество биодоступных форм микроэлемента может наблюдаться для широкого диапазона его валового содержания. Более адекватную характеристику интенсивности биопогло-

щения элементов дает коэффициент биогеохимической подвижности, определяющий долю подвижных форм элемента в почве, поглощенную растением.

Все рассматриваемые нами растения являются активными биоаккумуляторами подвижных Mn, Zn, Cu и Mo ($K_n > 1$). В целом, актуальная биогеохимическая подвижность металлов, оцененная по K_n , ранжируется в следующей убывающей последовательности: $Zn_{73} > Cu_{23} > Mo_{14} > Mn_{1,5}$. Заметим, что по сравнению с приведенным выше рядом подвижности металлов в почвах, порядок следования элементов изменяется. В частности, Mn, занимающий лидирующее положение среди подвижных форм рассматриваемых металлов в почве, оказывается на последнем месте при ранжировании коэффициентов K_n , уступая свое лидерство Zn. Это означает, что значительное количество подвижного Mn в почвах долины Нижнего Днестра в большинстве случаев обеспечивает потребности растений при относительно



невысокой интенсивности его поглощения ($K_n = 0,2-2,8$).

На фоне относительно низкого содержания в почве мобильных форм Zn и Cu интенсивность их аккумуляции растениями по сравнению с Mn многократно возрастает (табл. 2), при этом в среднем подвижные Zn и Cu наиболее интенсивно аккумулируются подсолнечником. Абсолютные величины коэффициентов биогеохимической подвижности этих металлов изменяются в пределах двух-трех порядков, свидетельствуя о возможности существования в долине Нижнего Днестра как оптимальных, так и дефицитных концентраций их биодоступных форм в почве.

Подвижный Mo по интенсивности поглощения растениями значительно уступает Zn и Cu, но на порядок превышает величину K_n для Mn (табл. 2). В среднем подвижный Mo в наибольшей степени накапливался в наземной части пырея ($K_n = 22$).

Характер накопления и интенсивности поглощения биогенных металлов растениями на различных участках ландшафтно-геохимических катен отображен на рисунке 5. Здесь представлены рассчитанные по аналогии с коэффициентом латеральной миграции L соотношения, отражающие контрастность изменения в подчиненных ландшафтах концентрации микроэлементов в растениях, а также коэффициентов K_b и K_n относительно их величины в автономном ландшафте.

Содержание Mn, Zn и Mo в растениях в большинстве случаев (59-71%) слабо дифференцировано по звеньям катен (рис. 5). Это согласуется с характером латеральной дифференциации металлов, особенно их валовых форм. Значительную долю (24-26%) составляют случаи с увеличением концентраций Mn, Zn и Mo в растениях подчиненных ландшафтов, а увеличение содержания Cu является здесь доминирующей ситуацией (46%). Наименьшее число случаев с уменьшением концентрации в растениях подчиненных ландшафтов установлено для Mo (около 3%), для остальных металлов эта ситуация наблюдалась примерно в 15-20% случаев.

В характере дифференциации содержания микроэлементов в растениях и латеральной дифференциации этих биогенных металлов в почве различных звеньев

катен обнаруживаются определенные сходства. В частности, наблюдается доминирование неконтрастного распределения микроэлементов на сопряженных элементах рельефа, как в почве, так и в растениях. Однако, о полной аналогии характера латерального распределения металлов в почве и растениях говорить нельзя, поскольку процесс их накопления организмом определяется не только количеством элемента в почве, но и конкретной геохимической обстановкой в месте произрастания.

Существенные отличия наблюдаются в дифференциации коэффициента биологического поглощения разных металлов в подчиненных ландшафтах (рис. 5). Так, на фоне неконтрастного распределения валового Zn в катенах, коэффициент его биологического поглощения на склонах и понижениях рельефа также в подавляющем большинстве случаев (порядка 67%) близок к его значению на водоразделах, а случаи увеличения K_b в транзитных и нижних звеньях катен составляют около 8%. В то же время более выраженная контрастность латеральной дифференциации валовых Mn и Cu приводит к более контрастному распределению в катенах и коэффициентов биологического поглощения этих элементов. При этом встречаемость неконтрастных значений K_b едва превышает для Cu – 30%, Mn – 20%. Случаи с увеличением K_b в подчиненных ландшафтах составляют для Cu – немногим более 20%, Mn – около 40%. Наиболее часто уменьшение K_b отмечается для Cu (около 50%), в то время как для Mn – порядка 40%.

Характер латеральной дифференциации коэффициента биологического поглощения плохо согласуется с распределением валовых форм на сопряженных частях рельефа. Это означает, что этот параметр в условиях долины Днестра оказывается малочувствительным к изменению содержания валовых форм Mn, Zn и Cu в подчиненных ландшафтах.

Коэффициент биогеохимической подвижности имеет более контрастное распределение в катенах, в значительной мере согласованное с характером мобильных форм рассматриваемых металлов. Неконтрастное распределение K_n наблюдалось только для Mn (32%) и Mo (44%), а уменьшение K_n в подчиненных ландшафтах преобладало для Zn (50%) и Cu (39%). Увели-

чение K_n в подчиненных ландшафтах не доминировало ни для одного из металлов. Наиболее хорошо согласуется характер рас-

пределения K_n и подвижных форм для Cu и Mo.

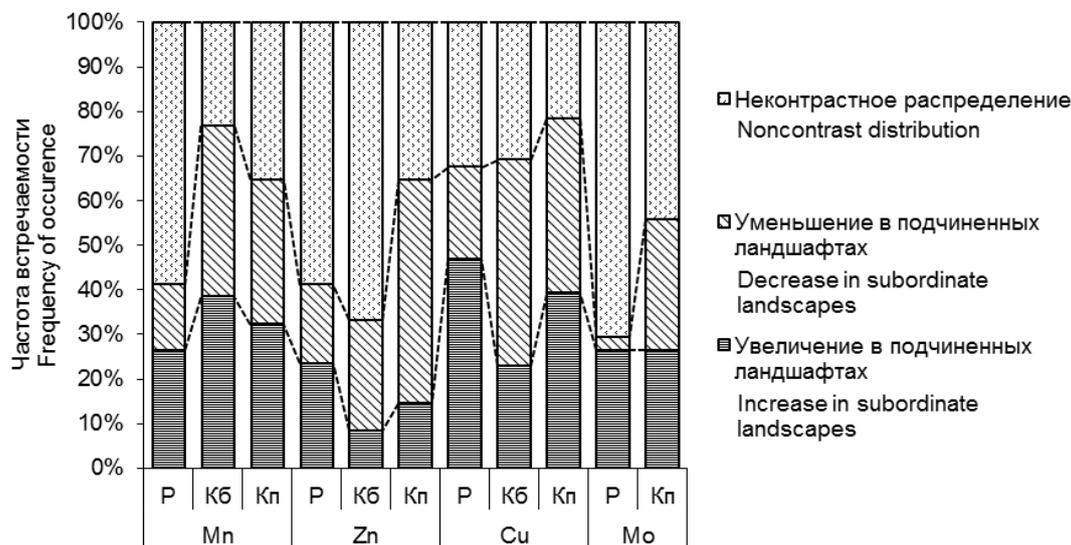


Рис. 5. Дифференциация содержания (P) и интенсивности биологического поглощения (К6, Кп) металлов растениями в зависимости от ландшафтно-геохимических условий

Fig. 5. Differentiation of the content (P) and the intensity of biological absorption of metals by plants depending on the landscape-geochemical conditions

ВЫВОДЫ

1. Равнинный характер рельефа в долине Нижнего Днестра обуславливает низкую интенсивность латеральной миграции химических элементов и, как результат, слабую контрастность их дифференциации в звеньях ландшафтно-геохимических катен. Подвижные формы всех рассматриваемых металлов распределены в почвенно-геохимических катенах более контрастно по сравнению с валовыми формами. Содержание Mn, Zn и Mo в растениях, также как и в почвах, в большинстве случаев слабо дифференцировано по звеньям катен, лишь для Cu случаи с ее увеличением в растениях подчиненных ландшафтов является доминирующей ситуацией.

2. Общей особенностью радиальной дифференциации подвижных Mn, Zn и Cu является максимальная частота их аккумуляции в пахотном слое и ее уменьшение в нижележащем горизонте. Cu аккумулируется в верхнем горизонте почвы интенсивнее всех других рассматриваемых металлов. Накопление подвижного Mo чаще всего происходит в слое 30-60 см.

3. Характер взаимосвязи между рассматриваемыми металлами различается в зависимости от конкретных ландшафтно-геохимических условий. В почвах водоразделов и террас увеличению валового Mn сопутствует возрастание валового Zn, а увеличение количества валовой Cu приводит к росту ее мобильных форм. Напротив, повышение количества валовых Mn и Zn ограничивает мобилизацию Cu в почве. На транзитных участках катен для подвижного Mn имеет место положительная корреляционная связь с подвижными формами Zn и Cu и отрицательная – с подвижным Mo. В почвах аккумулятивных ландшафтов для подвижных Mn, Zn и Cu также установлена положительная корреляция.

4. В системе «почва – растения» элювиальных ландшафтов накопление растениями Zn оказалось в прямой зависимости от содержания его мобильных форм в почве, а увеличение в почве подвижного Mn приводит к ограничению поступления в растения Cu и Mo. На транзитных участках катен растения оказались чувствительными к аккумуляции Mo в зависимости от содержания



его подвижных форм в почве, а в аллювиальных ландшафтах проявились статистически значимые антагонистические реакции между подвижным Zn в почве и содержанием Mn в растениях.

5. Коэффициент биологического поглощения в условиях долины Днестра оказался мало чувствительным к изменению

содержания валовых форм Mn, Zn и Cu в подчиненных ландшафтах. Коэффициент биогеохимической подвижности имеет более контрастное распределение в катенах, в значительной мере согласованное с характером мобильных форм рассматриваемых металлов.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Ермаков В.В., Тютиков С.Ф. Геохимическая экология животных. М.: Наука, 2008. 315 с.
2. Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: Книжный дом «ЛИБРОКОМ», 2009. 168 с.
3. Зырин Н.Г., Садовникова Л.К. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1985. 208 с.
4. Vodyanitskii Yu.N. Standards for the contents of heavy metals in soils of some states // *Annals of Agrarian Science*. 2016. Vol. 14. Iss. 3. P. 257–263. Doi: 10.1016/j.aasci.2016.08.011
5. Перельман А.И. Геохимия ландшафта. М.: Высшая школа, 1975. 342 с.
6. Касимов Н.С., Самонова О.А., Асеева Е.Н. Фоновая геохимическая структура лесостепи Приволжской возвышенности // *Почвоведение*. 1992. N 8. С. 5–21.
7. Кирилюк В.П. Микроэлементы в компонентах биосферы Молдовы. Кишинёв: Pontos, 2006. 156 с.
8. Урсу А.Ф. Природные условия и география почв Молдавии. Кишинёв: Штиинца, 1977. 137 с.
9. Николаев В.А. Проблемы регионального ландшафтоведения. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1979. 160 с.
10. Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафта. М.: Астрель-2000, 1999. 610 с.
11. Практикум по агрохимии / под ред. В.В. Кидина. М.: КолосС, 2008. 599 с.
12. SM SR ISO 11047:2006. Calitatea solului. Determinarea cadmiului, cromului, cobaltului, cuprului, plumbului, manganului, nichelului și zincului din extracte de sol în apă regală. Metode prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără și cu atomizare electrotermică. Chișinău: Moldova-standard, 2006. 21 p.
13. Глазовская М.А., Касимов Н.С., Перельман А.И. Основные понятия геохимии ландшафтов, существенные для фонового мониторинга // *Ландшафтно-геохимические основы фонового мониторинга природной среды*. М.: Изд-во Моск. ун-та, 1989. С. 8–25.
14. Авессаломова И.А. Биогеохимия ландшафтов. М.: Географический факультет МГУ, 2007. 162 с.
15. Львовский Е.Н. Статистические методы построения эмпирических формул. М.: Высшая школа, 1988. 239 с.
16. Ликеш И., Ляга Й. Основные таблицы математической статистики. М.: Финансы и статистика, 1985. 356 с.
17. Рассеянные элементы в бореальных лесах / В.В. Никонов, Н.В. Лукина, В.С. Безель и др.; Отв. ред. А.С. Исаев. М.: Наука, 2004. 616 с.
18. Шешнищан Т.Л., Шешнищан С.С. Антропогенная трансформация подвижности меди в системе «почва-растение» в условиях агроэкосистем долины Нижнего Днестра // *Материалы международной научно-практической конференции «Всемирный день охраны окружающей среды (Экологические чтения – 2017)»*. Омск: ЛИТЕРА, 2017. С. 327–329.
19. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В., Измайлова Д.Н., Богдевич О.П. Биогенные микроэлементы в почвах и растениях долины Днестра // *Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM*, 2011. N 2. С. 122–132.
20. Стрижова Г.П. Микроэлементы в почвах Молдавии // *Вопросы исследования и использования почв Молдавии*. 1970. N 6. С. 107–116.
21. Виноградов А.П. Среднее содержание химических элементов в главных типах изверженных горных пород земной коры // *Геохимия*, 1962. N 7. С. 555–571.
22. Виноградов А.П. Геохимия редких и рассеянных химических элементов в почвах. М.: Изд-во АН СССР, 1957. 237 с.
23. Атлас Молдавской ССР. М.: ГУГК СССР, 1978. 132 с.
24. Капитальчук И.П., Капитальчук М.В. Марганец в почвах Приднестровья // *Экологические проблемы Приднестровья*. Вып. 2. Бендеры: Полиграфист, 2010. С. 37–43.
25. Геннадиев А.Н., Касимов Н.С. Латеральная миграция вещества в почвах и почвенно-геохимические катены // *Почвоведение*. 2004. N 12. С. 1447–1461.
26. Урсу А.Ф. Почвенно-экологическое микрорайонирование Молдавии. / Отв. ред. И.А. Крупеников. Кишинев: Штиинца, 1980. 208 с.
27. Битюцкий Н.П. Микроэлементы и растение. С.-Пб.: Изд-во С.-Пб. ун-та, 1999. 222 с.



28. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. 4th edition. Boca Raton: CRC Press, 2011. 548 p.

29. Тома С.И., Рабинович И.З., Великар С.Г. Микроэлементы и урожай. Кишинев: Штиинца, 1980. 172 с.

REFERENCES

1. Ermakov V.V., Tyutikov S.F. *Geokhimicheskaya ekologiya zhivotnykh* [Geochemical ecology of animals]. Moscow, Nauka Publ., 2008, 315 p. (In Russian)
2. Motuzova G.V. *Soedineniya mikroelementov v pochvakh: sistemnaya organizatsiya, ekologicheskoe znachenie, monitoring* [Compounds of trace elements in soils: system organization, ecological significance, monitoring]. Moscow, Knizhnyi dom LIBROKOM Publ., 2009, 168 p. (In Russian)
3. Zyrin N.G., Sadovnikova L.K. *Khimiya tyazhelykh metallov, mysh'yaka i molibdena v pochvakh* [Chemistry of heavy metals, arsenic and molybdenum in soils]. Moscow, Moscow University Publ., 1985, 208 p. (In Russian)
4. Vodyanitskii Yu.N. Standards for the contents of heavy metals in soils of some states. *Annals of Agrarian Science*, 2016, vol. 14, iss. 3, pp. 257–263. Doi: 10.1016/j.aasci.2016.08.011
5. Perel'man A.I. *Geokhimiya landshafta* [Landscape geochemistry]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1975, 342 p. (In Russian)
6. Kasimov N.S., Samonova O.A., Aseeva E.N. Background soil-geochemical structure of Privolzhskaya upland forest-steppe. *Pochvovedenie* [Soil Science]. 1992, no. 8, pp. 5–21. (In Russian)
7. Kirilyuk V.P. *Mikroelementy v komponentakh biosfery Moldovy* [Trace elements in components of the biosphere of Moldova]. Kishinev, Pontos Publ., 2006, 156 p.
8. Ursu A.F. *Prirodnye usloviya i geografiya pochv Moldavii* [Natural conditions and soil geography of Moldavia]. Kishinev, Shtiintsa Publ., 1977, 137 p.
9. Nikolaev V.A. *Problemy regional'nogo landshaftovedeniya* [Issues of regional landscape science]. Moscow, Moscow University Publ., 1979, 160 p. (In Russian)
10. Perel'man A.I., Kasimov N.S. *Geokhimiya landshafta* [Landscape geochemistry]. Moscow, Astreya-2000 Publ., 1999, 610 p. (In Russian)
11. Kidin V.V., ed. *Praktikum po agrokhimii* [Workshop on Agrochemistry]. Moscow, KolosS Publ., 2008, 599 p. (In Russian)
12. SM SR ISO 11047:2006. Calitatea solului. Determinarea cadmiului, cromului, cobaltului, cuprului, plumbului, manganului, nichelului și zincului din extracte de sol în apă regală. Metode prin spectrometrie de absorbție atomică în flacără și cu atomizare electrotermică. Chișinău: Moldova-standard, 2006. 21 p.
13. Glazovskaya M.A., Kasimov N.S., Perelman A.I. Basic concepts of geochemistry of landscapes, essential for background monitoring. In: *Landshaftno-geokhimicheskie osnovy fonovogo monitoringa prirodnoi sredy* [Landscape-geochemical bases of background environmental monitoring]. Moscow, Moscow University Publ., 1989, pp. 8–25. (In Russian)
14. Avessalomova I.A. *Biogeokhimiya landshaftov* [Landscape biogeochemistry]. Moscow, Moscow University Publ., 2007, 162 p. (In Russian)
15. Lvovskii E.N. *Statisticheskie metody postroeniya empiricheskikh formul* [Statistical methods for constructing empirical formulas]. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1988, 239 p. (In Russian)
16. Likesh I., Ljaga J. *Osnovnye tablitsy matematicheskoi statistiki* [Basic tables of mathematical statistics]. Moscow, Finansy i statistika Publ., 1985, 356 p. (In Russian)
17. Nikonov V.V., Lukina N.V., Bezel V.S. et al. *Rasseyannye elementy v boreal'nykh lesakh* [Dissipated elements in boreal forests]. Moscow, Nauka Publ., 2004, 616 p. (In Russian)
18. Sheshnitsan T.L., Sheshnitsan S.S. Antropogennaya transformatsiya podvizhnosti medi v sisteme «pochva-rastenie» v usloviyakh agroekosistem doliny Nizhnego Dnestra [Antropogenic transformation of copper mobility in "soil-plant" system in conditions of agroecosystems of the Lower Dniester Valley]. *Materialy mezhdunarodnoi nauchno-prakticheskoi konferentsii i "Vsemirnyy den' ohrany okruzhayushhej sredy (Vsemirnyi den' ohrany okruzhayushchei sredy) (Ekologicheskie chteniya – 2017)"* [Proceedings of International conference "International day of Environmental protection (Ecological readings – 2017)", Omsk, 2017]. Omsk, LITERA Publ., 2017, pp. 327–329.
19. Kapitalchuk I.P., Kapitalchuk M.V., Izmailova D.N., Bogdevich O.P. Biogenic trace elements in soils and plants of the Dniester Valley. *Buletinul Institutului de Geologie și Seismologie al AȘM*, 2011, no. 2. pp. 122–132.
20. Strizhova G.P. Trace elements in soils of Moldavia. *Voprosy issledovaniya i ispol'zovaniya pochv Moldavii* [Research questions and the use of soil Moldova]. 1970, no. 6, pp. 107–116.
21. Vinogradov A.P. Average content of chemical elements in main types of igneous rocks of the Earth crust. *Geokhimiya* [Geochemistry]. 1962, no. 7, pp. 555–571.
22. Vinogradov A.P. *Geokhimiya redkikh i rasseyannykh khimicheskikh elementov v pochvakh* [Geochemistry of rare and dissipated chemical elements in soils]. Moscow, USSR Acad. of Sci. Publ., 1957, 237 p. (In Russian)
23. *Atlas Moldavskoi SSR* [Atlas of Moldavian SSR]. Moscow, GUGIK USSR Publ., 1978, 132 p.
24. Kapitalchuk I.P., Kapitalchuk M.V. Manganese in soils of Pridnestrovia. In: *Ekologicheskie problemy*



Pridnestrov'ya [Ecological issues of Pridnestrovie]. Bendery, Poligrafist Publ., 2010, iss. 2, pp. 37–43.

25. Gennadiev A.N., Kasimov N.S. Lateral migration of matter in soils and soil geochemical catenas. *Pochvovedenie* [Soil Science], 2004, no. 12, pp. 1447–1461. (In Russian)

26. Ursu A.F. *Pochvenno-ekologicheskoe mikroraionirovanie Moldavii* [Soil-ecological microzoning of Moldavia]. Kishinev, Shtiintsa Publ., 1980, 208 p.

27. Bityutskii N.P. *Mikroelementy i rastenie* [Trace elements and plant]. St. Petersburg, St. Petersburg University Publ., 1999, 222 p. (In Russian)

28. Kabata-Pendias A. Trace elements in soils and plants. 4th edition. Boca Raton, CRC Press, 2011, 548 p.

29. Toma S.I., Rabinovich I.Z., Veliksar S.G. *Mikroelementy i urozhai* [Trace elements and yield]. Kishinev, Shtiintsa Publ., 1980, 172 p.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Принадлежность к организации

Иван П. Капитальчук – кандидат географических наук, доцент кафедры физической географии, геологии и землеустройства Приднестровского государственного университета имени Т.Г. Шевченко, Республика Молдова, г. Тирасполь, e-mail: kapitalchuk@mail.ru

Татьяна Л. Шешницан* – аспирантка кафедры физической географии, геологии и землеустройства Приднестровского государственного университета имени Т.Г. Шевченко, 3300 Республика Молдова, г. Тирасполь, ул. 25 Октября 107, тел. +(373) 533 79-512, e-mail: sheshnitsan@gmail.com

Сергей С. Шешницан – аспирант кафедры физической географии, геологии и землеустройства Приднестровского государственного университета имени Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь, Республика Молдова.

Марина В. Капитальчук – кандидат биологических наук, доцент кафедры ботаники и экологии Приднестровского государственного университета имени Т.Г. Шевченко, г. Тирасполь, Республика Молдова.

Критерии авторства

Иван П. Капитальчук и Татьяна Л. Шешницан собрали фактический материал, проанализировали данные, написали рукопись и корректировали ее до подачи в редакцию. Сергей С. Шешницан и Марина В. Капитальчук оказали помощь в интерпретации данных и сборе материала. Все авторы в равной степени несут ответственность при обнаружении плагиата и других неэтических проблем.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Поступила 05.02.2018

Принята в печать 26.03.2018

AUTHORS INFORMATION

Affiliations

Ivan P. Kapitalchuk – Candidate of Geographical sciences, Assistant professor of Department of Physical Geography, Geology and Land Management, Pridnestrovian State University named after T.G. Shevchenko, Tiraspol, Moldova Republic, e-mail: kapitalchuk@mail.ru

Tatiana L. Sheshnitsan* – Postgraduate student of Department of Physical Geography, Geology and Land Management, Pridnestrovian State University named after T.G. Shevchenko, 3300 Moldova Republic, Tiraspol, 25th October str., 107, phone +(373) 533 79-512, e-mail: sheshnitsan@gmail.com

Sergey S. Sheshnitsan – Postgraduate student of Department of Physical Geography, Geology and Land Management, Pridnestrovian State University named after T.G. Shevchenko, Tiraspol, Moldova Republic.

Marina V. Kapitalchuk – Candidate of Biological sciences, Assistant professor of Department of Botany and Ecology, Pridnestrovian State University named after T.G. Shevchenko, Tiraspol, Moldova Republic.

Contribution

Ivan P. Kapitalchuk and Tatiana L. Sheshnitsan collected the actual material, analyzed the data, wrote the manuscript and corrected it prior to submission to the editor. Sergey S. Sheshnitsan and Marina V. Kapitalchuk assisted in the interpretation of data and the collection of material. All authors are equally responsible for avoiding the plagiarism or any other unethical issues.

Conflict of interest

The authors declare that there are no conflicts of interest.

Received 05.02.2018

Accepted for publication 26.03.2018