

УДК 631.42

DOI 10.29039/2413-1725-2024-10-2-51-61

СОДЕРЖАНИЕ МЕДИ И ЦИНКА В КРЫМСКИХ ЧЕРНОЗЕМАХ

Дубас В. В.^{1,2,3}, Алексаикин И. В.^{2,3}, Калягина В. О.^{2,3}, Хижняк Ю. С.²

¹*Институт биологии южных морей имени А. О. Ковалевского РАН, Севастополь,
Российская Федерация*

²*Карадагская научная станция имени Т. И. Вяземского – природный заповедник РАН,
Феодосия, Российская Федерация*

³*ФГАОУ ВО «Крымский федеральный университет им. В. И. Вернадского», Симферополь,
Российская Федерация
E-mail: victoriadubas.VD@gmail.com*

В малотрансформированных черноземах Предгорного Крыма с использованием метода рентгенофлуоресцентной спектроскопии определено содержание валовых концентраций меди и цинка, определены коэффициенты корреляции между параметрами концентрации металла и pH, содержанием гумуса. Установлено два основных для района исследования типа почв. Произведен отбор почвенного материала и его анализ. Наибольшие концентрации меди и цинка фиксируются в верхних гумусовых горизонтах, уменьшаясь с глубиной по мере приближения к карбонатной подстилающей породе. Исключение составляет чернозем текстурно-карбонатный, где наблюдалась незначительная аккумуляция цинка. Определено, что такое распределение металлов вероятнее всего связано со связыванием химических элементов вследствие повышенной карбонатности и значений pH.

Ключевые слова: цинк, медь, pH, почвы, миграция.

ВВЕДЕНИЕ

Тяжелые металлы (далее – ТМ) имеют особое значение в биосфере. Особенности их строения, миграции и взаимодействия с другими соединениями делает ТМ неотъемлемой частью ферментативной системы живых организмов, что предопределяет функционирование всего живого. Однако достоверно известно, что далеко не все соединения ТМ являются доступными для живых организмов и растений, а в некоторых случаях приводят к их заболеваниям, мутациям или даже гибели. В тоже время, в определенных концентрациях, ТМ являются одним из главных факторов современного промышленного потребления и производства, неуклонно приводящего к загрязнению окружающей среды. Именно этим обуславливается необходимость регулярного контроля не только за качественным и количественным содержанием ТМ в почвах, но и их миграционными процессами, играющих большую роль.

Цель настоящих исследований состоит в определении форм соединений меди и цинка, а также закономерностей внутрипрофильной дифференциации и миграции их соединений в черноземах Предгорного Крыма.

Роль меди, относящейся к микроэлементам в почвах, определяется в первую очередь ее свойствами для растений и живых организмов почвенной среды. Достоверно известно, что медь участвует в важнейших биохимических процессах в живых организмах [1, 2]. Под воздействием медь содержащих соединений в растениях, произрастающих на тех или иных почвах, фиксируется увеличение содержания хлорофилла, усиливается процесс фотосинтеза, повышается устойчивость растений к некоторым грибным и бактериальным болезням. Ионы меди стимулируют начальные стадии усвоения аммиака растениями, а также играют значительную роль в азотном обмене. При недостатке меди у растений появляется ряд заболеваний, например, у плодовых деревьев появляется экзантема. Кроме того, медь принимает участие в синтезе белков и нуклеиновом обмене, входит в состав таких ферментов, как дифенолоксидаза, аскорбиноксидаза, полифенолоксидаза и др. [3, 4]. В [5, 6] приводятся данные о среднем содержании меди в растениях, которое может варьировать в пределах от 2 до 50 мг/кг сухой массы в зависимости от их вида. При этом, стоит отметить, что концентрации меди выше 20 мг/кг свидетельствуют о появлении токсичности, а ниже 5 мг/кг проявляется дефицит и связанные с ним процессы угнетения. В независимости от проявлений избытка или дефицита данные процессы связываются в конечном счете с понятием продуктивности [7, 8]. Отдельно стоит выделить, что медь поступает в почвы как естественным, так и техногенным путем. К природным источникам поступления меди в почвы относят содержащие в своем составе медь минералы почвообразующих пород [9], поверхностные и подземные воды, атмосферные осадки [10]. В свою очередь антропогенными источниками поступления меди являются выбросы промышленных предприятий, минеральные и органические удобрения, пестициды, транспорт, сточные воды, продукты сжигания угля и нефтепродуктов и др. [11, 12].

Цинк, как и медь относится к микроэлементам и играет важную роль в жизненных процессах растений и живых организмов, в т.ч. человека [13, 14]. Он принимает участие в деятельности металлоферментов и активизации их комплексов. В настоящее время известен обширный ряд ферментов, относящихся к цинксодержащим, а также о его роли в активизации ферментов (альдолазы, энолазы, карбоксилазы и др.) углеводного обмена [15–18]. Повышенное или пониженное содержание цинка в той или иной среде негативно сказывается на жизнедеятельности растений и живых организмов. Так, при недостатке цинка доступного для растений, наблюдается задержка их роста и практически полное прекращение роста междоузлий, а, например, у плодовых деревьев характерна мелкоплодность, появление пятен хлороза на листьях, изменение их формы [19]. В среднем содержание цинка в почвах может достигать 50 мг/кг, при этом варьируя в диапазоне от 10 до 300 мг/кг в зависимости от местности [20, 21]. В целом, для цинка характерна слабая фитотоксичность, которая способна проявляться только при повышенных его концентрациях в почве. Поступление цинка в почвы, как и в случае с медью, происходит естественным и техногенным образом. К природным источникам поступления цинка в почвы относят содержащие в своем составе цинк минералы почвообразующих пород, а также процессы их выщелачивания [22],

вулканическая деятельность [23]. Антропогенное поступление цинка связано с деятельностью по добыче полезных ископаемых, различных отраслей промышленности, применением содержащих цинк удобрений, сбросом сточных вод [22, 24, 25].

МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ

Территория исследования располагается в пределах восточной части Предгорного Крыма. Отбор проб почвенного материала производился из каждого выделенного горизонта, посредством образования смешанной пробы в пределах каждого горизонта общей массой 100 г. Пробоподготовка образцов включала в себя высушивание почвенного материала в атмосфере воздуха при комнатной температуре в течении 7 дней и дальнейшее его измельчение путем перетирания в агатовой ступке.

Диагностика и классификация почв проводились согласно сложившимся к настоящему времени представлениям [26, 27].

Для всех анализируемых почвенных образцов осуществляли определение аналогичного набора параметров. Устанавливали гранулометрический состав, pH, содержание гумуса по общепринятым методикам [28].

Содержание меди и цинка в образцах почв устанавливали с помощью рентгеновского флуоресцентного спектрометра Supermini 200 (Rigaku, Япония). Диапазон определения элементов от кислорода до урана. Съемка спектральных данных образцов происходит в вакууме и носит неразрушающий характер. Относительная ошибка находится в пределах 0,1 %.

Статистическая обработка данных производилась посредством использования программного пакета Statistica и Microsoft Excel.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Общая характеристика почвенных разрезов. По результатам полевого обследования [29], выделены следующие разновидности почв:

– 1 – Чернозем миграционно-мицелярный тяжелосуглинистый слабощебнисто-каменистый остаточно-карбонатный на древнем глинистом делювии. Формула: АUлс-ВСАлс-Сса. Название почвы соответствует разрезу 1;

– 2 – Чернозем текстурно-карбонатный легкоглинистый с пятнами слабосмытых слабощебнисто-каменистых разновидностей остаточно-карбонатный на древнем глинисто-щебнистом делювии, подстилаемом плотным известняком с глубины 50-100 см. Формула: АU-САТ-Сса-R. Название почвы соответствует разрезу 2 и 3.

Все почвы высококарбонатные, от 10 % HCl наблюдается вскипание с поверхности. Продукты выветривания осадочных пород (самые молодые по геологическому возрасту в Предгорном Крыму являются глины, песчаники, известняки) выступают в качестве почвообразующих пород. На плотных породах почвообразовательный процесс протекает слабо и проникает не глубоко, поэтому почвы на таких породах с укороченным профилем. Гранулометрический состав исследуемых почв варьирует от супесчаного до тяжелосуглинистого. Количество

гумуса в гумусовых горизонтах варьирует в пределах от 2,7 % до 7,9 %. На глубине более 50–60 см его содержание резко падает и находится в пределах от 1,1 % до 2,4 % [29].

Распределение соединений меди и цинка в почвах. Кларк меди в литосфере согласно данным литературы равен 47 мг/кг (или 0,005 mass.%), в свою очередь кларк почвы составляет 20 мг/кг (или 0,002 mass.%) [21, 30]. Валовое содержание меди в наибольшей своей концентрации фиксируется в верхних гумусовых горизонтах (табл. 1), что обуславливается ее биогенной аккумуляцией. Несмотря на то, что медь активно взаимодействует с органическими веществами путем образования внутрикислотных хелатных соединений, связь между медью и гумусом менее выражена по сравнению с илом и физической глиной [31]. Как можно заметить, относительно кларка литосферы для анализируемых черноземов характерно содержание меди в рассеянном состоянии.

Кларк цинка в литосфере равен 83 мг/кг (или 0,008 mass.%), а кларк почвы соответствует 50 мг/кг (или 0,005 mass.%) [21]. Подвижность цинка в почвах и его доступность растениям напрямую зависит от величин рН, от содержания в почве карбонатов и органических веществ. При этом достоверно выявлена закономерность, связывающая недостаток цинка в почвах с значениями рН в диапазоне 6,0–8,0. В почвах, содержащих CaCO_3 , подвижность его очень мала, а известкование уменьшает растворимость. Она также снижается в присутствии растворимых фосфатов. Органическое вещество почвы связывает цинк, снижает его доступность растениям. Однако связанный гуминовыми кислотами цинк служит резервом подвижного цинка в почвах. Количество цинка в водорастворимом состоянии в почвах незначительно [32].

Таким образом, содержание меди и цинка в анализируемых почвах варьирует с глубиной не значительно. Количественная характеристика представлена в табл. 1.

Для всех анализируемых почв характерна слабая выраженность распределения металлов по профилям. Чаще всего происходит незначительное накопление меди и цинка в верхних гумусовых горизонтах по отношению к почвообразующей породе, за исключением чернозема текстурно-карбонатного, для которого характерна аккумуляция данных металлов как в верхних гумусовых горизонтах, так и в подстилающей породе. Так, в карбонатном горизонте чернозема текстурно-карбонатного наблюдается несколько повышенная концентрация валового содержания цинка, что вероятнее всего слабо зависит от распределения гумуса и рН. Однако, среди основных процессов, нарушающих равномерность распределения меди и цинка по почвенному разрезу анализируемых черноземов, можно назвать интенсивное гумусонакопление, миграцию карбонатов и их накопление в нижней части профиля. Наличие значительного количества карбонатов по всему профилю снижает подвижность меди и цинка, что влияет на степень обеспеченности черноземов подвижными соединениями этих металлов.

Таблица 1

Количественные показатели содержания меди и цинка в черноземах Предгорного Крыма

Почвенный горизонт	Содержание, mass. %		Погрешность, mass. %		Предел обнаружения, mass. %		pH
	Cu	Zn	Cu	Zn	Cu	Zn	
Чернозем миграционно-мицелярный тяжелосуглинистый слабощебнисто-каменистый остаточно-карбонатный на древнем глинистом делювии							
AW	0,05	0,07	±0,0001	±0,0001	0,009	0,009	7,4
AUlc	0,04	0,08					7,6
BCAmc	0,03	0,08					7,6
Cca	-	0,05					8,1
Чернозем текстурно-карбонатный легкоглинистый с пятнами слабосмытых слабощебнисто-каменистых разновидностей остаточно-карбонатный на древнем глинисто-щебнистом делювии, подстилаемом плотным известняком с глубины 50-100 см							
AW	0,05	0,09	±0,0001	±0,0001	0,009	0,009	7,4
AU	0,02	0,05					7,8
CAT	0,01	0,06					7,6
Cca	0,02	0,07					8,1

Формы соединений меди и цинка в почвах. Согласно [21, 33], принято выделять такие группы соединений ТМ в почвах как:

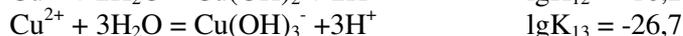
- 1 – Прочносвязанные соединения в составе твердых фаз почвы;
- 2 – Подвижные соединения в составе твердых фаз почвы;
- 3 – Соединения в составе почвенного раствора;
- 4 – В составе почвенного воздуха;
- 5 – В составе живого вещества.

Комплексы меди (II) имеют отличительную особенность по сравнению с комплексами железа (III), что связано с их особенностями строения. Области pH существования тех или иных гидросокомплексов зависят от исходных концентраций Cu^{2+} .

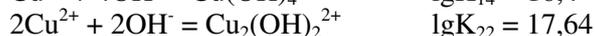
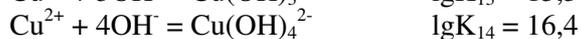
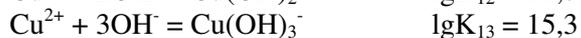
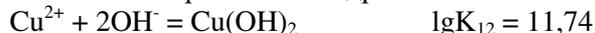
В системах с суммарной концентрацией меди (II) 10^{-2} моль/л:



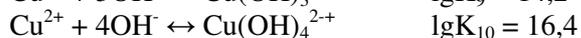
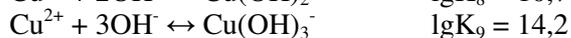
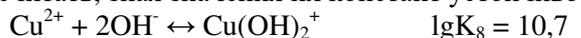
Константы гидролиза водорастворимых солей меди (II):



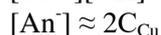
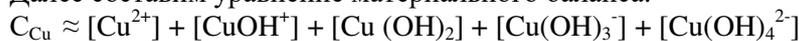
Константы образования гидросокомплексов ионов меди (II) равны:



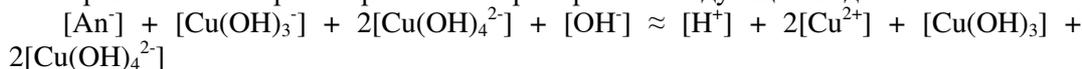
С увеличением рН равновесие смещается влево, что объясняется более сильно выраженным гидролизом ионов Cu^{2+} . Доли гидроксокомплексов меди можно рассчитать, зная значения их констант устойчивости:



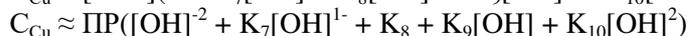
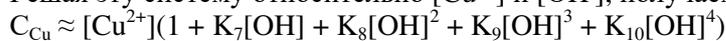
Далее составим уравнение материального баланса:



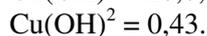
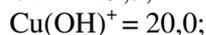
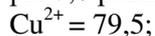
Уравнение электронейтральности приобретает следующий вид:



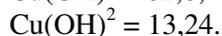
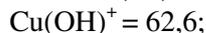
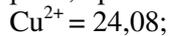
Решая эту систему относительно $[\text{Cu}^{2+}]$ и $[\text{OH}^-]$, получаем:



Таким образом, доли гидроксокомплексов меди (II) в $10^{-2} - 10^{-3}$ моль/л растворе при рН 7,0 равны:



В свою очередь, доли гидроксокомплексов меди (II) в $10^{-2} - 10^{-3}$ моль/л растворе при рН 8,0 равны:



По мере увеличения рН наблюдается закономерное увеличение доли более гидролизованных форм как для $\text{Zn}(\text{II})$, так и для $\text{Cu}(\text{II})$. При этом отмечается минимальное содержание полиядерных гидроксокомплексов при любом рН.

В анализируемых почвах, как уже указывалось ранее, наблюдается варьирование рН среды от слабощелочной до щелочной. Для этих почв характерна особенность: в анализируемой почве будет наблюдаться щелочной геохимический барьер, который связан с резким скачком значений рН на границе горизонтов ВСа_{тс} и Сса и с наличием этого геохимического барьера будет связано увеличение доли нерастворимых соединений в связи с их осаждением карбонатами.

Щелочной раствор цинка является по своей природе сложной системой комплексных ионов. В растворе существует равновесие координационных соединений и равновесие диссоциации. Молекулярные фазы представлены $\text{ZnO} - \text{Zn}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$. Растворимые вещества в жидкой фазе включают $\text{Zn}(\text{OH})^+$, Zn^{2+} , HZnO_2^- , ZnO_2^{2-} , OH^- , растворов с рН = 8–14.

Большинство авторов, изучавших строение цинксодержащих частиц в щелочных растворах, считают, что эти частицы имеют комплексную ионную структуру: $[\text{Zn}(\text{OH})_6]^{4-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_4]^{2-}$, $[\text{Zn}(\text{OH})_3]^-$. Причем, чем более щелочная среда,

тем выше средняя отрицательная валентность комплексных ионов, что связано с присутствием их смеси. При разбавлении водой или при длительном стоянии (старении) цинкаты очень медленно распадаются с образованием коллоидных частиц гидроокиси цинка.

В сильнощелочных растворах $Zn(OH)_2$ растворяется с образованием цинкатов: $Zn(OH)_2 = ZnO_2^{2-} + 2H^+$.

$$K = \frac{a_{ZnO_2^{2-}} \cdot a_{H^+}^2}{a_{Zn(OH)_2}} \quad \lg K = -29,48$$

Константа равновесия этой реакции:

$$pH = \frac{29,48 + \lg a_{ZnO_2^{2-}}}{2}$$

При

На диаграмме Пурбе линия, отражающая равновесие между гидроксидом цинка и цинкат-ионами, представлена вертикальной линией при $pH = 14,74$. При уменьшении активности цинкат-ионов эта линия смещается в область меньших значений pH .

Коэффициенты корреляции, рассчитанные для систем «концентрация металла – pH » свидетельствуют о наибольшем влиянии на подвижность меди, но не значительном влиянии на миграционные процессы цинка. Основным фактором, обуславливающим формирование тех или иных форм миграции меди и цинка, может являться величина $pH - Eh$, так как она оказывает непосредственное влияние на все остальные миграционные параметры. В связи с тем, что многие крымские почвы сформировались на карбонатных породах, их среда нейтральная либо очень близка к нейтральной и слабощелочная. В частности, основное действие величины $pH - Eh$ сводится к тому, что при существующих значениях pH , в рассматриваемых почвах происходит увеличение количества неподвижных соединений, более устойчивых органических комплексов. В конце концов, это приводит к их слабой миграции и недоступности для растений.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В настоящей статье изучены и определены два основных типа почв, распространенных в Предгорном Крыму. В ходе полевых исследований определены их основные морфогенетические характеристики. Установлено, что валовые формы соединений меди и цинка концентрируются в большинстве своем в верхних гумусовых горизонтах. Исключение составляет явная аккумуляция цинка в подстилающей породе чернозема текстурно-карбонатного.

Для установленных форм соединений меди и цинка характерно плавное снижение их концентраций вниз по профилю до горизонтов, на глубине которых обнаруживается массовое залегание карбонатов. В карбонатном горизонте наблюдается, как уже было сказано ранее, небольшое накопление цинка, поскольку он является геохимическим барьером для него. Внутрипрофильное распределение валовых форм меди и цинка в черноземах определяется прежде всего величиной pH , в меньшей степени оно связано с распределением гумуса, о чем свидетельствуют

рассчитанные коэффициенты корреляции. Степень подвижности цинка в черноземах незначительна, с глубиной она уменьшается, что связано с подщелачиванием среды. Это свидетельствует о труднодоступности микроэлемента для растений и необходимости искусственного внесения цинксодержащих удобрений под большинство агрокультур. Содержание валовых концентраций данных ТМ в анализируемых черноземах не превышает кларковых значений, а также значений ПДК, что свидетельствует об отсутствии токсического действия. Медь и цинк по отношению к литосфере содержатся в рассеянном виде.

Работа выполнена в рамках темы № 124052000057-0 «Мониторинг климатически активных веществ в наземных экосистемах Республики Крым в условиях изменения климата и антропогенного воздействия с применением дистанционных методов исследований»

Список литературы

1. Удрис Г. А. Биологическая роль меди / Г. А. Удрис, Я. А. Нейланд. – Рига: Зинатае, 1990. – 188 с.
2. Stern B.R. Essentiality and toxicity in copper health risk assessment: overview, update and regulatory considerations // *Journal of Toxicology and Environmental Health*. – 2010. – № 73 (2-3). – Part A. – P. 114–127.
3. Пейве Я. В. Микроэлементы и ферменты / Я. В. Пейве. — Рига: Изд-во АН Латвийской ССР, 1960. – 136 с.
4. Школьник М. Я. Микроэлементы в жизни растений / М. Я. Школьник. – Л.: Наука, 1974. – 324 с.
5. Hansch R. Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl) / Hansch R., Mendel R. R. // *Curr. Opin. Plant Biol.* – 2009. – № 12(3). – P. 259–266.
6. Six J. Plant nutrition for sustainable development and global health / Six J. // *Plant Soil*. – 2011. – № 339 (1–2).
7. Ravet K. Spatiotemporal analysis of copper homeostasis in *Populus trichocarpa* reveals an integrated molecular remodeling for a preferential allocation of copper to plastocyanin in the chloroplasts of developing leaves / K. Ravet, F. L. Danford, A. Dihle, M. Pittarello, M. Pilon // *Plant Physiol*. – 2011. – № 157(3). – P. 1300–1312.
8. Sanchez-Pardo B. Copper microlocalisation, ultrastructural alterations and antioxidant responses in the nodules of white lupin and soybean plants grown under conditions of copper excess / B. Sanchez-Pardo, M. Fernandez-Pascual, P. Zornoza // *Environ. Exp. Bot.* – 2012. – № 84. – P. 52–60.
9. Бондаренко А. П. Биогеохимический потенциал и здоровье: учеб.-метод. пособие. Ч. 2 / А. П. Бондаренко, А. А. Калиева. – Павлодар: Павлодарский государственный университет им. С. Торайгырова, 2007. – 179 с.
10. Белкина Н. А. К вопросу о путях естественной миграции меди в Онежское озеро / Н. А. Белкина, В. В. Вапиров, Н. А. Ефременко, Т. Н. Романова // *Принципы экологии*. – 2012. – № 1. – С. 25–28.
11. Давыдова С. Л. О токсичности ионов металлов / С. Л. Давыдова. – М.: Знание, 1991. – 32 с.
12. Байдина Н. Л. Загрязнение городских почв и огородных культур тяжелыми металлами / Н. Л. Байдина // *Агрохимия*. – 1995. – № 12. – С. 99–104.
13. Rengel Z. Heavy metals as essential nutrients. In: Prasad MNV (ed) *Heavy metal stress in plants*, 2nd edn. / Rengel Z. // Springer. – Berlin, 2004. – P. 271–294.
14. Биохимия: учебник / под ред. Е. С. Северина. – М.: ГЭОТАР-Медиа, 2015. – 768 с.
15. Zinc Metalloenzymes in Plants / J. Castillo-González [et. all] // *Interciencia*. – 2018. – № 43. – P. 242–248.
16. McCall K. A. Function and mechanism of zinc metalloenzymes / K. A. McCall, C.-C. Huang, C. A. Fierke // *J. Nutr.* – 2000. – № 130. – P. 1437–1446.
17. Molecular mechanisms of phosphate and zinc signalling crosstalk in plants: Phosphate and zinc loading into root xylem in *Arabidopsis* / M. Kisko [et. all] // *Environ. Exp. Bot.* – 2015. – № 114. – P. 57–64.

18. Zinc effect on growth rate, chlorophyll, protein and mineral contents of hydroponically grown mungbeans plant (*Vigna radiata*) / T. Samreen, H. U. Shah, S. Ullah, M. Javid // Arab. J. Chem. – 2017. – № 10. – P. 1802–1807.
19. Шеуджен А. Х. Агрехимические основы применения удобрений / А. Х. Шеуджен, Т. Н. Бондарева, С. В. Кизинек – Майкоп: ОАО “Полиграф ЮГ”, 2013. – 571 с.
20. Минеев В. Г. Экологические проблемы агрохимии / В. Г. Минеев. – М.: МГУ, 1988. – 284 с.
21. Виноградов А. П. Геохимия редких и рассеянных элементов в почве / А. П. Виноградов. – М., 1957. – 236 с.
22. Wuana R. A. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation / R. A. Wuana, F. E. Okieimen // International Scholarly Research Notices. – 2011. – № 2011. – Article ID 402647.
23. Gaur A. Prospects of arbuscular mycorrhizal fungi in phytoremediation of heavy metal contaminated soils / A. Gaur, A. Adholeya // Current Science. – 2004. – № 86 (4). – P. 528–534.
24. Mateos-Naranjo E. Zinc tolerance and accumulation in the halophytic species *Juncus acutus* / E. Mateos-Naranjo, E. M. Castellanos, A. Perez-Martin // Environ. Exp. Bot. – 2014. – № 100. – P. 114–121.
25. Dong C.-D. Contamination of zinc in sediments at river mouths and channel in northern Kaohsiung Harbor, Taiwan / C.-D. Dong, C.-F. Chen, C.-W. Chen // Int. J. Environ. Sci. Dev. – 2012. – № 3. – P. 517.
26. Полевой определитель почв России. – М.: Почвенный ин-т им. В. В. Докучаева, 2008. – 182 с.
27. Единый государственный реестр почвенных ресурсов России. Версия 1.0. Коллективная монография / под. ред. А. Л. Иванова, С. А. Шоба. – М.: Почвенный ин-т им. В. В. Докучаева, 2014. – 768 с.
28. Агрехимические методы исследования почв / под. ред. А. В. Соколова. – М.: Наука, 1975. – 656 с.
29. Дубас В. В. Содержание углерода и азота в почвах долины «безымянного» ручья, Предгорный Крым / В. В. Дубас, И. В. Алексашкин, В. О. Калягина, Т. И. Андреев, Ю. С. Хижняк // Ученые записки Крымского федерального университета имени В. И. Вернадского Биология. Химия. – 2024. – Том 10 (76), № 1. – С. 45–58.
30. Перельман А. И. Геохимия ландшафта / А. И. Перельман, Н. С. Касимов. – М.: Астрей-2000, 1999. – 768 с.
31. Азаренко Ю. А. Содержание меди в почвах агроландшафтов Омского Прииртышья / Ю. А. Азаренко // Вестник ОмГАУ. – 2021. – №4 (44). – С. 7–18.
32. Кабанов Ф. И. Микроэлементы и растения / Ф. И. Кабанов. – М.: Просвещение, 1977. – 136 с.
33. Мотузова Г. В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг / Г. В. Мотузова. – М.: Эдиториал УРСС, 1999. – 168 с.

CONTENT OF COPPER AND ZINC IN CRIMEAN CHERNOZEMS

Dubas V. V.^{1,2,3}, Aleksashkin I. V.^{2,3}, Kalyagina V. O.^{2,3}, Khizhnyak Yu. S.²

¹*A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Sevastopol', Russian Federation*

²*T. I. Vyazemsky Karadag Scientific Station – Nature Reserve of RAS – Branch of A. O. Kovalevsky Institute of Biology of the Southern Seas of RAS, Feodosia, Russian Federation*

³*V. I. Vernadsky Crimean Federal University, Simferopol, Russian Federation*
E-mail: victoriadubas.VD@gmail.com

In the slightly transformed chernozems of the Piedmont Crimea, using the method of X-ray fluorescence spectrometry, the content of gross concentrations of copper and zinc was determined, the correlation coefficients between the parameters of metal concentration and pH, and humus content were determined. During field studies, their main morphogenetic characteristics of migratory-mycelial chernozem and textured

chernozem were determined but-carbonate. Soil material was selected and analyzed. All analyzed soils are characterized by a weak distribution of metals across profiles. The highest concentrations of copper and zinc are recorded in the upper humus horizons, decreasing with depth as they approach the carbonate underlying rock. A clear accumulation of zinc in the underlying rock is characteristic of textured carbonate chernozem. The content of gross concentrations of the considered HMs in the analyzed chernozems does not exceed the Clarke values, as well as the MPC values, which indicates the absence of a toxic effect. Copper and zinc are contained in a dispersed form relative to the lithosphere. Correlation coefficients calculated for the “metal concentration – pH” systems indicate the greatest effect on the mobility of copper, but not a significant effect on the migration processes of zinc. This is due to the fact that the main effect of the pH value – Eh is that at existing pH values, in the soils under consideration there is an increase in the number of immobile compounds, more stable organic complexes. It was determined that this distribution of metals is most likely associated with the binding of chemical elements due to increased carbonate content and pH values. Among the main processes that disrupt the uniform distribution of copper and zinc throughout the soil profile of the analyzed chernozems are intensive humus accumulation, migration of carbonates and their accumulation in the lower part of the profile. In the analyzed soil, an alkaline geochemical barrier will be observed, which is associated with a sharp jump in pH values at the boundary of the BC_{Amc} and C_{ca} horizons, and the presence of this geochemical barrier will be associated with an increase in the proportion of insoluble compounds due to their precipitation by carbonates. All of these parameters ultimately indicate the inaccessibility of copper and zinc as microelements for plants and indicates the need for artificial application of zinc-containing fertilizers for most agricultural crops.

Keywords: zinc, copper, pH, soils, migration.

References

1. Udris G. A., Neyland J. A. *Biological role of copper*, 188 (Zinatae, Riga, 1990).
2. Stern B. R. Essentiality and toxicity in copper health risk assessment: overview, update and regulatory considerations, *Jour. of Toxic. and Environ. Health. Part A.* **73 (2-3)**, 114 (2010)
3. Peive Y. V. *Microelements and enzymes*, 136 (Publishing House of the Academy of Sciences of the Latvian SSR, Riga, 1960).
4. Shkolnik M. Ya. *Microelements in plant life*, 324 (Nauka, L., 1974).
5. Hansch R., Mendel R. R. Physiological functions of mineral micronutrients (Cu, Zn, Mn, Fe, Ni, Mo, B, Cl). *Curr. Opin. Plant Biol.* **12 (3)**, 259 (2009)
6. Six J. Plant nutrition for sustainable development and global health. *Plant Soil.* **339 (1-2)**. (2011)
7. Ravet K., Danford F. L., Dihle A., Pittarello M., Pilon M. Spatiotemporal analysis of copper homeostasis in *Populus trichocarpa* reveals an integrated molecular remodeling for a preferential allocation of copper to plastocyanin in the chloroplasts of developing leaves. *Plant Physiol.* **157 (3)**, 1300 (2011)
8. Sanchez-Pardo B., Fernandez-Pascual M., Zornoza P. Copper microlocalisation, ultrastructural alterations and antioxidant responses in the nodules of white lupin and soybean plants grown under conditions of copper excess. *Environ. Exp. Bot.* **84**, 52 (2012)
9. Bondarenko A. P., Kalieva A. A. *Biogeochemical potential and health: educational method. Part 2.*, 179 (S. Toraigyrov Pavlodar State University, Pavlodar, 2007).
10. Belkina N. A., Vapirov V. V., Efremenko N. A., Romanova T. N. On the question of the routes of natural migration of copper into Lake Onega. *Principles of Ecology*, **1**, 25 (2012).
11. Davydova S. L. *On the toxicity of metal ions*, 32 (Knowledge, M., 1991).

12. Baidina N. L. Contamination of urban soils and garden crops with heavy metals. *Agrochemistry*, **12**, 99 (1995).
13. Rengel Z. *Heavy metals as essential nutrients*. In: Prasad MNV (ed) Heavy metal stress in plants. 2nd edn., 271 (Springer, Berlin, 2004).
14. *Biochemistry*, 768 (GEOTAR-Media, M., 2015).
15. J. Castillo-González [et. all]. Zinc Metalloenzymes in Plants. *Interciencia*. **43**, 242 (2018).
16. McCall K. A., Huang, C.-C., Fierke C. A. Function and mechanism of zinc metalloenzymes. *J. Nutr.* **130**, 1437 (2000)
17. Kisko M. [et. all] Molecular mechanisms of phosphate and zinc signalling crosstalk in plants: Phosphate and zinc loading into root xylem in Arabidopsis. *Environ. Exp. Bot.* **114**, 57 (2015).
18. Samreen T., Shah H. U., Ullah S., Javid M. Zinc effect on growth rate, chlorophyll, protein and mineral contents of hydroponically grown mungbeans plant (*Vigna radiata*). *Arab. J. Chem.* **10**, 1802 (2017).
19. Sheudzhen A. Kh., Bondareva T. N., Kizinek S. V. *Agrochemical basis for the use of fertilizers*, 571 (OJSC "Poligraf YuG", Maykop, 2013).
20. Mineev V. G. *Environmental problems of agrochemistry*, 284 (Moscow State University, M., 1988).
21. Vinogradov A. P. *Geochemistry of rare and trace elements in soil.*, 236 (M., 1957).
22. Wuana R. A., Okieimen F. E. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *Int. Schol. Res. Not.* **2011**. Article ID 402647 (2011).
23. Gaur A., Adholeya A. Prospects of arbuscular mycorrhizal fungi in phytoremediation of heavy metal contaminated soils. *Current Science*. **86 (4)**, 528 (2004).
24. Mateos-Naranjo E., Castellanos E. M., Perez-Martin A. Zinc tolerance and accumulation in the halophytic species *Juncus acutus*. *Environ. Exp. Bot.* **100**, 114 (2014)
25. Dong C.-D., Chen C.-F., Chen C.-W. Contamination of zinc in sediments at river mouths and channel in northern Kaohsiung Harbor, Taiwan. *Int. J. Environ. Sci. Dev.* **3**, 517 (2012).
26. *Field determinant of Russian soils*. p. 182 (V.V. Dokuchaev Soil Inst., M., 2008).
27. *Unified State Register of Soil Resources of Russia. Version 1.0.*, 768 (V. V. Dokuchaev Soil Inst., M., 2014).
28. *Agrochemical methods for soil research*, 656 (Nauka, M., 1975).
29. Dubas V. V., Aleksashkin I. V., Kalyagina V. O., Andreenko T. I., Khizhnyak Yu. S. Content of carbon and nitrogen in soils of the valley of the "nameless" stream, Piedmont Crimea. *Sci. notes of the V. I. Vernadsky CFU. Biol. Chem.* **10 (76)**, 45 (2024).
30. Perelman A. I., Kasimov N. S. *Geochemistry of landscape*, 768 (Astrea-2000, M., 1999).
31. Azarenko Yu. A. Copper content in soils of agrolandscapes of the Omsk Irtysh region. *Bull. of Omsk State Agrarian Univ.* **4 (44)**, 7 (2021).
32. Kabanov F. I. *Microelements and plants*, 136 (Education, M., 1977).
33. Motuzova G. V. *Compounds of microelements in soils: systemic organization, environmental significance, monitoring*, 168 (Editorial URSS, M., 1999).