

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПРЕДЕЛОВ УСТОЙЧИВОСТИ ЭКОСИСТЕМНЫХ ФУНКЦИЙ ГОРНО-ЛУГОВОЙ ЧЕРНОЗЕМОВИДНОЙ ПОЧВЫ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ЦИНКОМ

А.А. Кузина*, Е.С. Храпай, С.И. Колесников, Т.В. Минникова, К.Ш. Казеев

Южный федеральный университет, г. Ростов-на-Дону, Россия

Эл. почта: nyuta_1990@mail.ru

Статья поступила в редакцию 28.02.2024; принята к публикации 27.06.2024

Цинк (Zn) относится к приоритетным загрязняющим веществам. Загрязнение цинком горно-луговой черноземовидной почвы в районе медедобывающего предприятия Урупского горно-обогатительного комбината (ГОК) выше, чем другими тяжелыми металлами (медь, свинец, хром и др.). Цель данной работы – определение экологически безопасной концентрации Zn в горно-луговой черноземовидной почве по нарушению ее экосистемных функций в модельном лабораторном эксперименте. Объект исследования – горно-луговая черноземовидная почва, около хвостохранилища Урупского ГОК. Экосистема – субальпийский горный луг. Определяли: активности каталазы и дегидрогеназ в почве, обилие бактерий рода *Azotobacter*, общую численность бактерий в почве, всхожесть и интенсивность начального роста (длина корней) редиса (*Raphanus sativus* L.). Нарушение экосистемных функций определяли по степени снижения интегрального показателя состояния (ИПБС), вычисленного на основе вышеперечисленных показателей. Загрязнение горно-луговой черноземовидной почвы цинком достоверно угнетало всхожесть семян редиса при концентрации 50–500 мг/кг, численность бактерий рода *Azotobacter* – при 100–500 мг/кг, остальные параметры снижались при концентрациях 250 и 500 мг/кг. Была установлена экологически безопасная концентрация Zn в горно-луговой черноземовидной почве – 190 мг/кг. Этот уровень может быть использован в качестве экологического норматива для оценки и нормирования загрязнения экосистем.

Ключевые слова: химическое загрязнение, тяжелые металлы, интегральный показатель биологического состояния, экологически безопасная концентрация.

DETERMINATION OF THE LIMITS OF TOLERANCE OF ECOSYSTEMIC CHARACTERISTICS OF MOUNTAIN-MEADOW CHERNOZEM-LIKE SOILS TO POLLUTION WITH ZINC

A.A. Kuzina*, Ye.S. Khrapay, S.I. Kolesnikova, T.V. Minnikova, K.S. Kazeev

Southern Federal University, Rostov-on-Don, Russia

* Email: nyuta_1990@mail.ru

Zinc is an important pollutant. In the vicinity of the copper mining enterprise Urupsk Ore Dressing Complex (UODC), mountain-meadow chernozem soil is contaminated with Zinc more than with other heavy metals, including copper, lead, and chromium. The objective of the present work was to determine the environmentally safe zinc level in an alpine meadow soil (*Mollic Leptosol Eutric*) by modeling zinc-caused changes in its ecosystemic functions in laboratory conditions. Soil specimens were sampled at the tailing dump of UODC. The following parameters were determined: soil catalase and dehydrogenase activities, *Azotobacter* cell abundance, total bacteria abundance, and germination and growth rates of radish (*Raphanus sativus* L.). The results were used to calculate an integral index of soil conditions. Soil contamination with zinc significantly inhibited radish germination rate at 50–500 mg/kg and of *Azotobacter* cell abundance at 100–500 mg/kg. Other parameters were reduced at 250 и 500 mg Zn/kg. The environmentally safe level of zinc thus established was 190 mg/kg. This level may be used as a reference standard for assessing ecosystems pollution.

Keywords: chemical pollution, heavy metals, integral index of biological condition, environmentally safe concentration.

Введение

Урупское медно-колчеданное месторождение было открыто в 1947 году, добыча руды начата с 1968 года. Состав основных полезных компонентов руд включает медь (Cu) и цинк (Zn) в соотношении 2:1, а также серу (S) [11]. Отходы горно-обогатительного комбината (ГОК), содержащие помимо меди соединения цинка, неблагоприятно воздействуют на окружающую среду. По данным [9, 12] в почвах, отобранных вблизи ГОК, отмечается повышенное содержание Zn до 1,5–2,0 уровней ПДК. Среди основных металлов-загрязнителей почвенного покрова Zn занимает ведущие позиции [20]. Зафиксировано, что при загрязнении почв цинком происходят изменения физических, химических свойств, нарушаются структурные показатели почв, меняется состав органического вещества [16], наблюдаются ухудшение биологического состояния почв [1], подавление активности и численности микроорганизмов, снижение плодородия почвы [19, 27]. Цинк является необходимым микроэлементом для растений, но повышенное содержание в почвах вызывает негативное воздействие на растения, снижает их продуктивность [23, 26]. Видимые симптомы токсичности обычно проявляются при содержании Zn в листьях от 100 до 300 мг/г сухой массы и зависят от вида растения [17], а при концентрации выше 100 мг/кг отмечается гибель наиболее чувствительных видов растений [18].

Почва, являясь основным компонентом биосферы, выполняет множество функций, в том числе экосистемные. Установлено, что нарушение экофункций почвы происходит в определенной очередности. По степени угнетения экосистемных функций можно оценить состояние и плодородие почвы [25].

В настоящее время в Российской Федерации применяются предельно допустимые концентрации (ПДК) и ориентировочно допустимые концентрации (ОДК) химических веществ, разработанные на принципах санитарно-гигиенического нормирования, направленного на защиту человека. В последнее время все более востребованным становится экологическое нормирование содержания поллютантов в почве, когда оценивают опасность загрязнения для экосистемы [13].

Цель данной работы – определение экологически безопасной концентрации Zn в горно-луговой черноземовидной почве по нарушению ее экосистемных функций в модельном лабораторном эксперименте.

Задачи исследования:

1. Оценить влияние Zn на биологические показатели горно-луговой черноземовидной почвы.
2. Рассчитать интегральный показатель биологического состояния почвы по наиболее информативным показателям.
3. Определить концентрацию Zn, вызывающую снижение интегрального показателя биологического состояния почвы на 10%, соответствующее нарушению основных экосистемных функций почвы.

Материалы и методы исследования

Урупский горно-обогатительный комбинат (ГОК) – предприятие добычи и обогащения медного колчедана. Находится в Карачаево-Черкесской Республике, в Урупском районе. Урупский ГОК имеет действующее хвостохранилище, которое представляет экологическую угрозу. Естественная экосистема характерная для данной местности – субальпийский горный луг. Видовой состав естественной растительности (100 м и более от хвостохранилища): осока остролистная, пупавка Сапорты, клевер кавказский, мятлик обыкновенный, пырей ползучий, щавель конский и др., проективное покрытие – 90–100%. На расстоянии 5–100 м от действующего хвостохранилища происходит снижение проективного покрытия на 30–80%. В видовом составе появляются рудеральные виды растения (одуванчик лекарственный, кострец пестрый, выюнок полевой и др.). В 5 м от хвостохранилища содержание Zn относительно фонового повышается в 14 раз, Cu – в 10 раз, As – в 10 раз, Co – в 2 раза, Ni – в 2 раза.

Для территории, прилегающей к хвостохранилищу Урупского ГОК, свойственна горно-луговая черноземовидная почва (*Mollic Leptosol Eutric*) [21]. Почву для лабораторного моделирования отбирали на расстоянии 1500 м от хвостохранилища как не подверженную загрязнению от хвостохранилища ГОК. Анализ содержания тяжелых металлов в почве показал, что начиная с 200 м до 1500 м их содержание не изменяется, что дает основание утверждать, что почва была отобрана с незагрязненной территории. Использовали слой почвы 0–10 см, так как при загрязнении тяжелые металлы, в том числе и Zn, в основном накапливаются в верхнем слое [14, 22]. Для определения содержания органического углерода в почве использовали метод И.В. Тюрина, гранулометрический состав почвы исследовали по методу Н.А. Качинского, реакцию почвенной среды устанавливали потенциометрически. По результатам анализа установлено, что в почве содержится 5,97% органического углерода (C_{org}), она имеет среднесуглинистый гранулометрический состав, нейтральную реакцию среды ($pH = 6,5$).

Моделирование загрязнения Zn в лабораторных условиях проводили по следующей методике: почву, отобранную в естественных условиях, высушивали до воздушно-сухого состояния, просеивали через сита. Фракцию почвенных агрегатов размером от 3 до 5 мм и массой 500 г помещали в пластиковые сосуды. Цинк в почву вносили в форме оксида (ZnO) в концентрациях: 10, 25, 50, 100, 250, 500 мг/кг. Исходная концентрация Zn в почве 86,1 мг/кг. Использование окиси при оценке экотоксичности тяжелых металлов позволяет избежать влияния сопутствующих анионов на функции почвы и биоту, как в случаях использования солей металлов. Поскольку данный оксид практически нерастворим в воде, его равномерно распределяли в изучаемой почве следующим способом: из 500 г воздушно-сухой почвы брали около 10 г и тщательно перемешивали с ними навеску необходимой массы оксида Zn путем растирания смеси в ступке. Затем смесь 10 г почвы и навески оксида Zn смешивали с остальной почвой в сосуде и тщательно перемешивали. После этого почву увлажняли водой. Повторность каждого варианта модельного эксперимента 3-кратная.

Срок экспозиции модельного эксперимента составил 30 суток при постоянных уровнях влажности (25%) и температуры (22 °C). В течение данного периода проявляется наибольшая токсичность тяжелых металлов, после чего наблюдается тенденция к восстановлению биологических свойств почв [8, 25]. Через 30 суток почву извлекали из сосудов и определяли ее биологические показатели общепринятыми методами [4].

Активность почвенной каталазы определяли газометрическим методом А.Ш. Галстяна по количеству выделенного кислорода при контакте H_2O_2 с изучаемой почвой. Активность дегидрогеназ оценивали методом восстановления индикаторов с низким редокс-потенциалом – переходом хлорида трифенилтетразолия в трифенилформазан по методу А.Ш. Галстяна в модификации Ф.Х. Хазиева. Обилие бактерий рода *Azotobacter* оценивали методом обростаания почвенных комочков на неподкисленной среде Эшби. Общую численность бактерий в почве определяли методом прямой люминесцентной микроскопии по методике Д.Г. Звягинцева и П.А. Кожевина. Фитотоксические показатели определяли с помощью растительного тест-объекта по всхожести и интенсивности начального роста (длина корней) проростков редиса (*Raphanus sativus* L.) по Бабьевой, Зеновой (1989). Описание всех использованных методов представлено в обзоре [4].

Использованные показатели экологического состояния почв хорошо коррелируют с содержанием загрязняющего вещества в почве [6, 23, 24].

Интегральный показатель биологического состояния (ИПБС) почвы параметрам рассчитывали по формуле (1):

$$\text{ИПБС} = \frac{(V_1 + V_2 + V_3 + \dots + V_n)}{N}, \quad (1)$$

где: V_1, V_2, V_3, V_n – процентное значение для каждого биологического параметра относительно контроля (100%); N – число показателей. При расчете ИПБС в незагрязненной почве (контроле) результата принимали за 100%. ИПБС позволяет оценить общее экологическое состояние почв, поскольку включает в себя набор показателей, которые отражают наиболее важные биологические процессы, протекающие в почве и определяющие ее экосистемные функции [25].

Статистическую обработку результатов проводили в программе Statistica 12.0. На рисунках результаты представлены как среднее $\pm$ стандартное отклонение и указаны величины наименьшей существенной разницы при уровне значимости $p \leq 0,05$ (НСР05). Значимость различий оценивали по критерию Манна-Уитни при $p \leq 0,05$.

Результаты и их обсуждение

Установлено, что внесение ZnO в исследуемую почву в концентрации 10–100 мг/кг не вызвало статистически значимых изменений в активности почвенных ферментов (рис. 1). При загрязнении Zn концентрациями 250 мг/кг и 500 мг/кг почвы установлено ингибирование активности каталазы на 13 и 19% (рис. 1А) и активности дегидрогеназ на 17 и 29% относительно контроля соответственно.

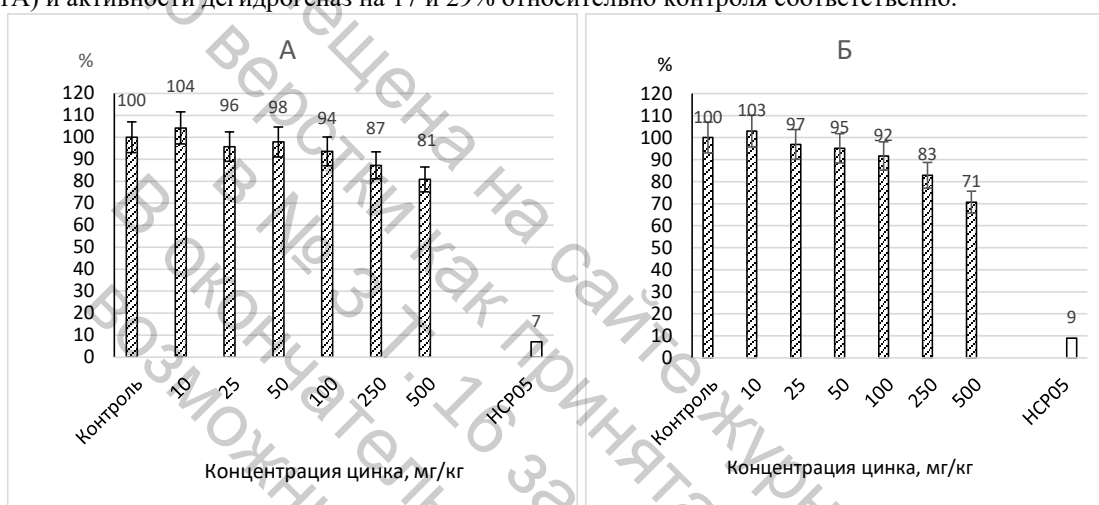


Рис. 1. Изменение ферментативной активности при загрязнении Zn, % от контроля:

А) активность каталазы; Б) активность дегидрогеназ

Общая численность бактерий при внесении Zn в концентрации 10–100 мг/кг почвы значимо не изменилась относительно контроля, отмечается статистически значимое увеличение численности бактерий при 10 мг/кг на 7%, при 25 мг/кг на 4%. При концентрациях 250 и 500 мг/кг общая численность бактерий снизилась на 24 и 31% соответственно (рис. 2А). Обилие бактерий рода *Azotobacter* не изменилось при концентрации Zn 10–50 мг/кг, а при внесении 100 мг/кг уменьшилось на 12%, при 250 мг/кг – на 17%, при 500 – на 23% (рис. 2Б)

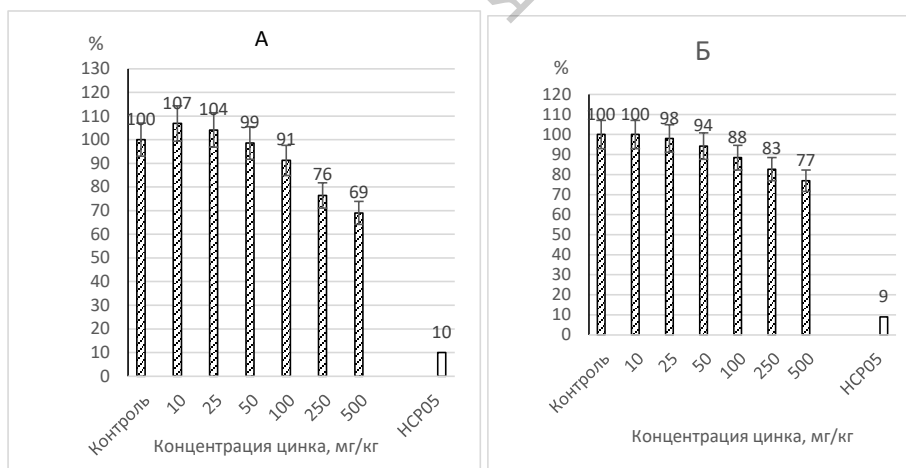


Рис. 2. Изменение микробиологических показателей при загрязнении Zn, % от контроля:

А) общая численность бактерий; Б) обилие бактерий рода *Azotobacter*

Всхожесть семян редиса не изменялась при загрязнении 10–25 мг/кг. При концентрации Zn 50 мг/кг наблюдалось снижение всхожести на 10%, при 100 мг/кг – на 13%, при 250 мг/кг – на 24%, при 500 мг/кг – на 34% (рис. 3А). Длина корней значительно снижалась при концентрациях 250 и 500 мг/кг на 22 и 25% соответственно (рис. 3Б).

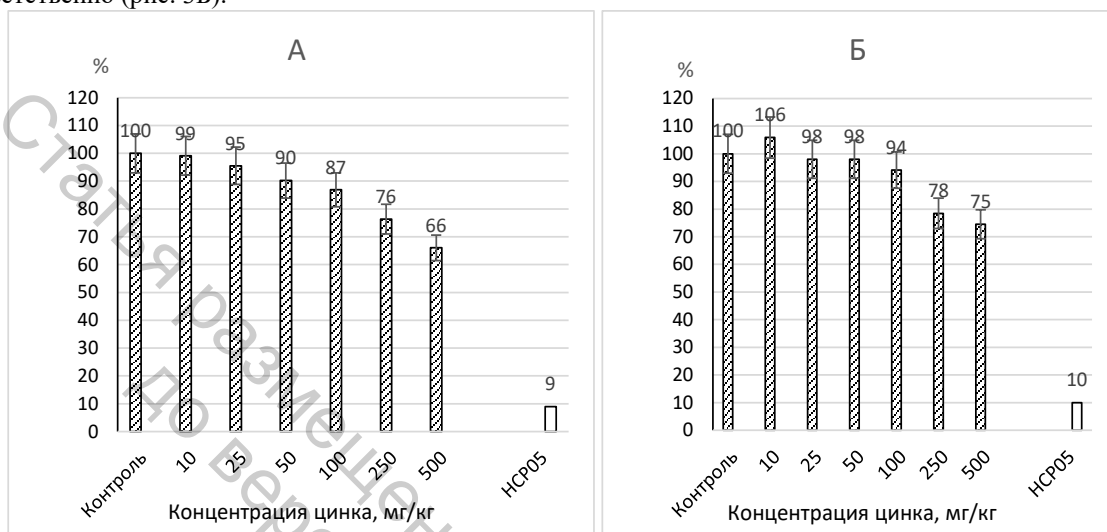


Рис. 3. Изменение фитотоксических показателей при загрязнении Zn, % от контроля: А) всхожесть; Б) длина корней

На основе расчета относительных значений каждого биологического показателя (по Kolesnikov et al., 2019) [25] был рассчитан ИПБС почвы (рис. 4). Отмечается угнетение ИПБС при 250 мг/кг на 19% и при 500 мг/кг на 27%.

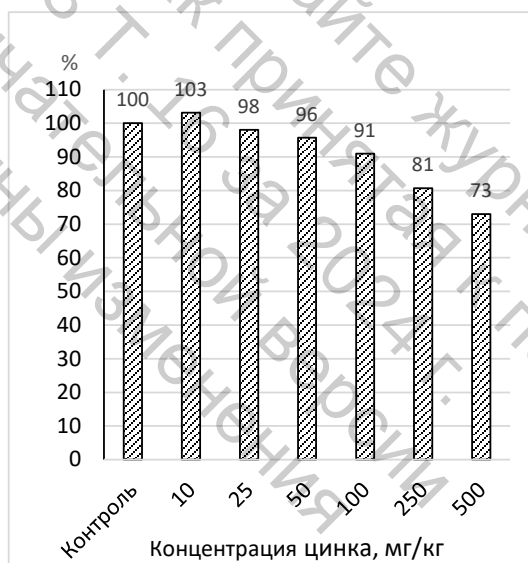


Рис. 4. Изменение ИПБС почвы при загрязнении Zn, % от контроля

Загрязнение горно-луговой черноземовидной почвы Zn снижало всхожесть семян редиса при концентрациях 50–500 мг/кг, численность бактерий рода *Azotobacter* – при внесении 100–500 мг/кг, остальные биологические параметры (активность ферментов, общая численность бактерий, длина корней) ингибировались при концентрациях 250 и 500 мг/кг. Ряд исследователей отмечали подавление численности червей и фитотоксичности при концентрации Zn 1 и 2 ПДК [10], ингибирование прорастания семян [15]. Однако есть работы, подтверждающие устойчивость растений к высоким концентрациям Zn [3; 5].

Проведенное исследование позволило рассчитать экологически безопасные концентрации Zn в почвах вблизи медедобывающего предприятия. В предыдущих исследованиях [25] было установлено, что нарушение экосистемных функций почвы происходит в определенной очередности. По мере увеличения концентрации загрязняющего почву химического вещества срыв выполняемых ею экосистемных функций происходит в следующей последовательности: информационные → биохимические, физико-химические, химические и целостные → физические. Классификация экосистемных функций почв дана по Добровольскому Г.В., Никитину Е.Д. (1990) [2]. В качестве критерия степени нарушения экосистемных функций целесообразно использовать ИПБС почвы. Если значения ИПБС уменьшаются менее чем на 5%, то почва выполняет

экосистемные функции нормально, при снижении значений ИПБС на 5–10% происходит нарушение информационных функций, на 10–25% – биохимических, физико-химических, химических и целостных, более чем на 25% – физических [25]. По результатам настоящего исследования было определено уравнение регрессии, отражающее зависимость снижения ИПБС от содержания в почве Zn:

$$y = 237,18x - 0,184; R^2 = 0,998.$$

С помощью этого уравнения были рассчитаны концентрации Zn, при которых происходит нарушение тех или иных групп экосистемных функций почвы (табл. 1).

Табл. 1

Экологическое нормирование содержания Zn для почв вблизи медедобывающего предприятия по степени нарушения экосистемных функций

Уровень загрязнения почв	Изменения ИПБС, %	Экосистемные функции почвы, которые нарушены при данном загрязнении	Содержание Zn в почве, мг/кг
Не загрязненные	<5	–	< 140
Слабозагрязненные	5–10	Информационные	140–190
Среднезагрязненные	10–25	Химические, физико-химические, биохимические; целостные	190–520
Сильнозагрязненные	>25	Физические	> 520

Из приведенной таблицы следует, что если в горно-луговой черноземовидной почве (*Mollic Leptosol Eutric*) содержание Zn ниже 140 мг/кг, то ее экосистемные функции не нарушены.

При содержании Zn от 140 до 190 мг/кг фиксируются нарушения информационных функций в горно-луговой черноземовидной почве.

Концентрация Zn от 190 до 520 мг/кг в горно-луговой черноземовидной почве приводит к сбою химических, физико-химических, биохимических функций, а главное – нарушаются функции горно-луговой черноземовидной почвы, определяющей плодородие.

Полное же нарушение всех экосистемных функций, включая физические, произойдет при содержании в горно-луговой черноземовидной почве Zn более 520 мг/кг.

Таким образом, в горно-луговой черноземовидной почве в качестве экологически безопасной концентрации Zn следует принимать концентрацию 190 мг/кг. При превышении этой концентрации в почве происходит нарушение ее важнейших функций – химических, физико-химических, биохимических и целостных функций почвы, в том числе плодородия [25]. Эта устойчивость целостных экосистемных функций к загрязнению Zn зависит от генетических свойств почвы, которые способствуют переводу токсичных форм тяжелых металлов в малоподвижные нетоксичные [7]. В настоящее время имеются ПДК и ОДК Zn для сельскохозяйственных и селитебных почв¹, а для природных экосистем нормативы отсутствуют. Данная концентрация может быть использована в качестве регионального экологического норматива (региональная ПДК) для территорий в районе хвостохранилища Урупского ГОК, при превышении которой могут потребоваться рекультивационные мероприятия.

Разработка данного экологического норматива содержания цинка в горно-луговой черноземовидной почве лежит в русле Постановления Правительства Российской Федерации от 13 февраля 2019 года № 149². Применение его возможно на всей территории распространения горно-луговой черноземовидной почвы, за исключением земель сельскохозяйственного назначения и селитебных территорий, на которых действует ОДК цинка.

Заключение

Загрязнение горно-луговой черноземовидной почвы ZnO достоверно снижало всхожесть семян редиса при концентрации 50–500 мг/кг, численность бактерий рода *Azotobacter* – при внесении 100–500 мг/кг, остальные биологические параметры (активность ферментов, общая численность бактерий, длина корней) ингибировались при концентрации 250 и 500 мг/кг. Определена экологически безопасная концентрация Zn для горно-луговой черноземовидной почвы, которая составляет 190 мг/кг. При превышении этой концентрации в почве происходит нарушение ее важнейших функций – биохимических, физико-химических, химических и целостных. Данная концентрация может быть использована в качестве

¹ Постановление Главного государственного санитарного врача РФ от 28 января 2021 года № 2 «Об утверждении санитарных правил и норм СанПиН 1.2.3685-21 “Гигиенические нормативы и требования к обеспечению безопасности и (или) безвредности для человека факторов среды обитания”».

² Постановление Правительства Российской Федерации от 13 февраля 2019 года № 149 «О разработке, установлении и пересмотре нормативов качества окружающей среды для химических и физических показателей состояния окружающей среды, а также об утверждении нормативных документов в области охраны окружающей среды, устанавливающих технологические показатели наилучших доступных технологий».

регионального экологического норматива (региональной ПДК) для территорий в районе хвостохранилища Урупского ГОК, при превышении которой могут потребоваться рекультивационные мероприятия.

Благодарности: Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 23-74-01071, <https://rscf.ru/project/23-74-01071/> в Южном федеральном университете.

Литература

Список русскоязычной литературы

1. Дауд РМ, Колесников СИ, Минникова ТВ, Казеев КШ, Акименко ЮВ. Биодиагностика устойчивости аридных почв Юга России к загрязнению тяжелыми металлами, нефтяными углеводородами и биоцидами. Ростов-на-Дону, Таганрог: Издательство Южного федерального университета; 2021. DOI 10.18522/801273509.
2. Добровольский ГВ, Никитин ЕД. Функции почв в биосфере и экосистемах (экологическое значение почв). М.: Наука; 1990.
3. Задворная АК, Казнина НМ, Холопцева ЕС. Влияние повышенных концентраций цинка в субстрате на рост и фотосинтетический аппарат горчицы белой. Труды Карельского научного центра Российской академии наук. 2021;(3):68-76.
4. Казеев КШ, Колесников СИ. Биодиагностика почв: методология и методы исследований. Ростов-на-Дону: Издательство Южного федерального университета; 2012.
5. Казнина НМ, Титов АФ, Лайдинен ГФ, Батова ЮВ. Влияние цинка на продуктивность ярового ячменя в вегетационном опыте. Агрохимия. 2010;(8):72-6.
6. Колесников СИ, Вардуни ВМ, Тимошенко АН, Денисова ТВ, Казеев КШ, Акименко ЮВ. Оценка экотоксичности наночастиц оксидов кобальта, меди, никеля и цинка по биологическим показателям состояния чернозема обыкновенного. Юг России: экология, развитие. 2020;15(1):130-6.
7. Колесников СИ, Казеев КШ, Вальков ВФ. Экологическое состояние и функции почв в условиях химического загрязнения. Ростов-на-Дону: Ростиздат, 2006.
8. Колесников СИ, Тимошенко АН, Казеев КШ, Акименко ЮВ, Мясникова МА. Оценка экотоксичности наночастиц меди, никеля и цинка по биологическим показателям чернозема. Почвоведение. 2019;(8):986-92. DOI: 10.1134/S0032180X19080094.
9. Салпагарова СИ, Салпагарова ЗИ. Воздействие Урупского горнообогатительного комбината на окружающую среду. Известия Дагестанского государственного педагогического университета. Естественные и точные науки. 2018;12(1):88-93. DOI: 10.31161/1995-0675-2018-12-1-88-93.
10. Синдирева АВ, Федосова МД, Никулинская АВ. Влияние цинка на численность технологических видов червей *Eisenia fetida* и фитотоксичность почвы. Электронный научно-методический журнал Омского ГАУ. 2017;4(11). URL <http://e-journal.omgau.ru/images/issues/2017/4/00481.pdf>.
11. Смирнов ВИ, редактор. Рудные месторождения СССР. В 3 т. Изд. 2-е, перераб. и доп. М.: Недра; 1978. Т. 2.
12. Храпай ЕС, Кузина АА, Колесников СИ, Минникова ТВ, Казеев КШ. Оценка содержания тяжелых металлов в почве рекультивированного хвостохранилища Урупского горно-обогатительного комбината. Горный информационно-аналитический бюллетень. 2024;4:56-68. DOI: 10.25018/0236_1493_2024_4_0_56.
13. Яковлев АС, Евдокимова МВ. Подходы к нормированию загрязнения почв в России и зарубежных странах. Почвоведение. 2022;5:631-641. <https://doi.org/10.31857/S0032180X22050136>.

Общий список литературы/References

1. Daud RM, Kolesnikov SI, Minnikova TV, Kazeev KS, Akimenko SW. Biodiagnostika Ustoichivosti Aridnykh Pochv Yuga Rossii k Zagriazneniyu Tiazhelymi Metallami Neftianymi Uglevodorodami i Biotsidami. [Biodiagnostics of the Resistance of Arid Soils in the South of Russia to Pollution by Heavy Metals, Petroleum Hydrocarbons and Biocides]. Rostov-on-Don and Taganrog: Izdatelstvo Yuzhnogo Federalnogo Universiteta; 2021. DOI 10.18522/801273509. (In Russ.)
2. Dobrovolsky GV, Nikitin YeD. Funktsii Pochv v Biosfere i Ekosistemakh (Ekologicheskoe Znachenie Pochv). [Soil Functions in the Biosphere and Ecosystems (Ecological Significance of Soils)]. Moscow: Nauka; 1990. (In Russ.)
3. Zadornaya AK, Kaznina NM, Kholoptseva YeS. [Effect of elevated zinc concentrations in the substrate on the growth and photosynthetic apparatus of white mustard]. Trudy Karelskogo Nauchnogo Tsentra Rossiyskoy Akademii Nauk. 2021;(3):68-76. (In Russ.)
4. Kazeev KSh, Kolesnikov SI. Biodiagnostika Pochv: Metodologiya i Metody Issledovaniy. [Soil Biodiagnostics: Methodology and Research Techniques]. Rostov-on-Don: Izdatelstvo Yuzhnogo Federalnogo Universiteta; 2012. (In Russ.)
5. Kaznina NM, Titov AF, Laydinen GF, Batova YuV. [Effect of zinc on the yield of spring barley in a pot experiment]. Agrokimiya. 2010;(8):72-76. (In Russ.)
6. Kolesnikov SI, Varduni VM, Timoshenko AN, Denisova TV, Kazeev KSh, Akimenko YuV. [Estimation of ecotoxicity of nanoparticles of cobalt, copper, nickel and zinc oxides using biological indicators of the state of ordinary chernozem]. Yug Rossii Ekologiya Razvitiye. 2020;15(1):130-6. (In Russ.) <https://doi.org/10.18470/1992-1098-2020-1-130-136>.

7. Kolesnikov SI, Kazeev KSh, Valkov VF. *Ekologicheskoye Sostoyaniye i Funktsii Pochv v Usloviyakh Khimicheskogo Zagriazneniya*. [Ecological State and Functions of Soils in Conditions of Chemical Pollution]. Rostov-on-don: Rostizdat; 2006. (In Russ.)
8. Kolesnikov SI, Timoshenko AN, Kazeev KSh, Akimenko YuV, Miasnikova MA. [Assessment of ecotoxicity of copper, nickel, and zinc nanoparticles based on biological indicators of chernozems]. *Pochvovedeniye*. 2019;(8): 986-992. DOI: 10.1134/S0032180X19080094. (In Russ.)
9. Salpagarova SI, Salpagarova ZI. [The environmental impacts of Urupsky Mining Complex]. *Izvesiya Dagestanskogo Gosudarstvennogo Pedagogicheskogo Universiteta Yestestvennye i Tochnye Nauki*. 2018;12(1):88-93. DOI: 10.31161/1995-0675-2018-12-1-88-93. (In Russ.)
10. Sindireva AV, Fedosova MD, Nikulinskaya AV. [The effect of zinc on the abundance of technological species of earthworm *Eisenia fetida* and phytotoxicity of soil]. *Elektronnyi Nauchn-Metodicheskiy Zhurnal Omskogo Gosudarstvennogo Universiteta*. 2017;4(11). URL <http://e-journal.omgau.ru/images/issues/2017/4/00481.pdf>. (In Russ.)
11. Smirnov VI, ed. *Rudnye Mestorozhdeniyy SSSR*. [Ore Deposits of the USSR]. Moscow: Nedra; 1978. Vol. 2. (In Russ.)
12. Khrapay ES, Kuzina AA, Kolesnikov SI, Minnikova TV, Kazeev KSh. [Heavy metal content of soils at tailings pond after reclamation at Urup Mining and Processing Plant]. *Gornyi Informatsionno-Analiticheskiy Biulleten*. 2024;4:56-68. DOI: 10.25018/0236_1493_2024_4_0_56. (In Russ.)
13. Yakovlev AS, Yevdokimova MV. [Approaches to the regulation of soil pollution in Russia and foreign countries]. *Euras Soil Sci*. 2022;55:641-50. <https://doi.org/10.1134/S1064229322050131>.
14. Araújo E, Strawn DG, Morra M, Moore A, Ferraciú Alleoni LR. Association between extracted copper and dissolved organic matter in dairy-manure amended soils. *Environ Pollut*. 2019;246:1020-6 <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2018.12.070>.
15. Aydin SS, Gökçe E, Büyük İ, Aras S. Characterization of stress induced by copper and zinc on cucumber (*Cucumis sativus* L.) seedlings by means of molecular and population parameters. *Mutat Res Geneti Toxicol Environ Mutagenesis*. 2012;746(1):49-55.
16. Bauer T, Minkina T, Pinskiy D, Zamulina I, Mandzhieva S, Nevidomskaya D, Burachevskaya M. Soil physical and chemical properties changes after zinc contamination. *Biol Comm*. 2019;64(1):46-54. <https://doi.org/10.21638/spbu03.2019.106>.
17. Broadley M, Brown P, Cakmak I, Rengel Z, Zhao F. Function of nutrients: micronutrients. In: *Marschner's Mineral Nutrition of Higher Plants*. Academic Press; 2012. P. 191-248.
18. Chaney RL. Zinc phytotoxicity. In: *Zinc in Soils and Plants*. Berlin: Springer; 1993. P. 135-50.
19. Greany KM. An assessment of heavy metal contamination in the marine sediments of Las Perlas Archipelago, Gulf of Panama. M.S. thesis, School of Life Sciences Heriot-Watt University, Edinburgh, Scotland. 2005.
20. Hanfi MY, Mostafa MY, Zhukovsky MV. Heavy metal contamination in urban surface sediments: sources, distribution, contamination control, and remediation. *Environ Monitoring Assessment*. 2020;192:1-21.
21. IUSS Working Group. World Reference Base for Soil Resources. International Soil Classification System for Naming Soils and Creating Legends for Soil Maps. Vienna: International Union of Soil Sciences (IUSS); 2022.
22. Ju W, Liu L, Fang L, Cui Y, Duan C, Wu H. Impact of co-inoculation with plant-growth-promoting rhizobacteria and rhizobium on the biochemical responses of alfalfa-soil system in copper contaminated soil. *Ecotoxicol Environ Safety*. 2019;167:218-26. doi: 10.1016/j.ecoenv.2018.10.016.
23. Khudsar T, Mahmooduzzafar Iqbal M, Sairam RK. Zinc-induced changes in morpho-physiological and biochemical parameters in *Artemisia annua*. *Biol Plant*. 2004;48(2):255-60.
24. Kolesnikov S, Minnikova T, Kazeev K, Akimenko Yu, Evstegneeva N. Assessment of the ecotoxicity of pollution by potentially toxic elements by biological indicators of haplic chernozem of Southern Russia (Rostov region). *Water Air Soil Pollut*. 2022;233(1) DOI: 10.1007/s11270-021-05496-3.
25. Kolesnikov SI, Kazeev KSh, Akimenko YuV. Development of regional standards for pollutants in the soil using biological parameters. *Environ Monit Assess*. 2019; 191(9):544. <https://doi.org/10.1007/s10661-019-7718-3>.
26. Vaillant N, Monnet F, Hitmi A, Sallanon H, Coudret A. Comparative study of responses in four *Datura* species to zinc stress. *Chemosphere*. 2005;59(7):1005-13.
27. Wuana RA, Okieimen FE. Heavy metals in contaminated soils: A review of sources, chemistry, risks and best available strategies for remediation. *ISRN Ecology*. 2011;1-20. doi:10.5402/2011/402647.