

УДК 631.81.095.337: 631.453  
AGRIS: F04

**АКТУАЛЬНОЕ СОСТОЯНИЕ ИЗУЧЕНИЯ ИЗМЕНЕНИЯ ФОРМ И  
БИОДОСТУПНОСТИ МЕДИ И ЦИНКА В СИСТЕМЕ «ПОЧВА - РАСТЕНИЕ»:  
ВЫБОР ДИЗАЙНА ИССЛЕДОВАНИЯ ДЛЯ МОНИТОРИНГА  
НА БОЛЬШОМ МАССИВЕ ОБРАЗЦОВ**

©Кузина Л. Б., ORCID: 0000-0002-9299-4422,  
Московский государственный университет,  
г. Москва, Россия, kulibo.kavai@yandex.ru

**THE CURRENT STATE OF STUDYING THE CHANGES IN THE FORMS AND  
BIOAVAILABILITY OF COPPER AND ZINC IN THE SOIL-PLANT SYSTEM:  
OPTIMAL DESIGN STUDIES FOR MONITORING ON LARGE SAMPLE ARRAYS**

©Kuzina L., ORCID: 0000-0002-9299-4422, Moscow State University,  
Moscow, Russian Federation, kulibo.kavai@yandex.ru

*Аннотация.* Наряду с описанием естественных изменений почв выделяется задача описания биотрансформации Cu, Zn, внесенных в почву под действием антропогенного фактора. Сформировался ряд направлений исследования накопления и трансформации в почвах данных металлов. Это исследования естественно сложившихся под воздействием антропогенного фактора техногенно загрязненных территорий в связи с нахождением вблизи крупных промышленных предприятий, расположением вблизи городов; исследования с искусственным конструированием модели окультуривания или техногенного загрязнения почв путем внесения исследуемого элемента, либо внесением многокомпонентного состава (например, удобрений) в микрополевым и полевым опыте.

Был произведен анализ научных публикаций за последние 20 лет.

При большом количестве исследований, анализирующих изменение биодоступности и фракционный состав Zn и Cu в почве, сравнительно менее изученным остается вопрос влияния на данные процессы органических и минеральных систем удобрения при длительном применении.

*Abstract.* To describe the biotransformation of copper and zinc in the soil, the directions of study of accumulation and transformation in soils of copper and zinc in science are distinguished. These are studies of man-caused contaminated areas that have developed under the influence of the anthropogenic factor — due to their proximity to industrial enterprises, location near cities; studies with the artificial creation of a model of acculturation or man-made pollution through the introduction of the element into the soil, through the introduction of multicomponent fertilizer compositions in microfilm and field experiments. The analysis of Russian and foreign scientific publications over the past 20 years has been done on the elibrary.ru portal, in the electronic catalog of the Russian State Library, among the dissertations on earth sciences, foreign electronic resources — Consortium of University Scientific Publishers Europe, Google Academy, Web of Science, Scopus, ERIH PLUS, «Nature» registered.

Studies of changes in bioavailability and the fractional composition of zinc and copper in a soil are analyzed, and the effect of these processes on organic and mineral fertilizer systems is less influenced by the long-term application.

*Ключевые слова:* мониторинг почв, техногенное загрязнение почв, тяжелые металлы, микроэлементы, последствие удобрений, биодоступность, источники поступления металлов.

*Keywords:* soil monitoring, technogenic pollution of soils, heavy metals, microelements, aftereffect of fertilizer, bioavailability, sources of receipt of metals.

### *Введение*

В мире (прежде всего в странах с высокой плотностью населения и с небольшой территорией) и в Российской Федерации (в связи со сворачиванием мощностей сельхозпроизводства в последние двадцать лет и с концентрацией его в основном недалеко от урбанизированных территорий и техногенно загрязненных зон) актуальной становится проблема разработки нормирования и соблюдения норм предельно допустимых концентраций, изучение методик фиторемедиации, способов выявления, прогнозирования и устранения тяжелых металлов (далее — ТМ) в почвах и изучение динамики их перехода в растения.

*Цель исследования:* изучение на основе имеющихся отечественных и зарубежных научных публикаций и диссертационных исследований мирового и российского опыта в выборе эффективного дизайна и релевантных методик в исследованиях, посвященных выявлению, прогнозированию и устранению ТМ в почвах и изучение их динамики перехода в сельхозпродукцию.

### *Материалы и методы*

*Методы исследования:* выделение преобладающих тематик исследования в имеющихся научных работах, выделение наиболее перспективных, эффективных, отраженных в научных публикациях и диссертациях алгоритмов и методологии исследования с целью разработки методики, позволяющей учесть все формы подвижных и неподвижных соединений ТМ (на примере меди и цинка) и подробно описать динамику их трансформации (изменения биодоступности) как в почве, так и в системе «почва-растение», для применения в дальнейшем на материале длительных полевых опытов.

По результатам анализа научных источников выделена релевантная, наиболее ценная для использования на большом массиве образцов, в том числе с целями агромониторинга, экологического мониторинга, модель и методология исследования, дающая возможность максимально учесть формы и соединения (подвижные и неподвижные) ТМ и описать динамику изменения их состава в почве, а также динамику их перехода в растения.

Предлагается обзор библиографических источников, выделенных автором в процессе выбора и практической реализации методики анализа изменения состава, форм и биодоступности меди и цинка в почвенных и растительных образцах длительного полевого опыта «Стационар Шеданцево № 5» (последствие) и «Стационар Шеданцево № 5 модифицированный» по материалам Отдела длительных опытов ВНИИА им. Д. Н. Прянишникова с использованием оборудования ФГБУ «Химцентр Московский» в 2017-2018 гг.

### *Результаты и обсуждение*

Целый ряд исследований посвящен именно динамике накопления и трансформации форм  $Cu$ ,  $Zn$ , иногда совместно с другими ТМ, на фоне разных доз внесения удобрений [1-7]. Помимо изучения накопления и изменения биодоступности ТМ для растений в почве,

рассматривается и вопрос о фиторемедиации, фитомелиорации — путях удаления ТМ из почвенной среды при помощи растений [8].

Имеются сведения о накоплении ТМ в почве под влиянием внесения удобрений и ферментативных процессов в почве в длительных полевых опытах, в том числе полученные за рубежом [9]. Так, например, описываются результаты исследования на материале четырех длительных полевых опытов в Китае: образцы почвы были собраны из четырех длительных полевых опытов (более 23 лет ведения) с внесением минеральной и органо-минеральной системы удобрений. Изменение структуры ионного профиля почвы, как показал анализ, происходило под влиянием изменений рН, условий поля и вносимых удобрениями, а также в силу взаимодействия между данными факторами.

Было исследовано совместное существование ТМ в ионном составе почвы с учетом корреляционного коэффициента Пирсона. Были выделены и описаны во взаимодействии более активные ионы — в том числе Pb, Co, Al, Na, Ca, As, La, B, Cu, K, P и Zn. В ходе исследования было установлено, что органические отходы и удобрения являются значительным источником загрязняющих веществ в почвах. Исследования показали, что факторы окружающей среды прямо или косвенно определяют доступность ионов и активность ферментов в почве, при этом рН почвы понимается в качестве доминирующего фактора. Было подтверждено, что окультуриваемая почва, обрабатываемая в течение длительного времени химическими удобрениями, сильно подкисляется. Большая часть изменений в ионном профиле была объяснена взаимодействием между различными показателями плодородия (агрохимическими свойствами) и рН, при наибольшем воздействии последнего на активность ионов (14%, 31%). Эти результаты подтвердили ранее имевшиеся данные о том, что окультуривание почв влияет на рН почвы, а их взаимодействие — на доступность ионов ТМ почвы для растений. Было отмечено, что органическое вещество навоза может быть использовано для иммобилизации и связывания некоторых ионов в почве. Также основным фактором, влияющим на биодоступность ТМ для растений, оказались условия поля — а именно: тип почвы, климат, режимы посевов и орошения. Агрохимические свойства почвы и процесс окультуривания, тип почвы, климат, как было установлено, может оказывать противонаправленное влияние на биодоступность ионов ТМ и активность ферментов. Была установлена закономерность, в силу которой при применении органических удобрений (в Китае состоящих из навоза, который из-за использования кормовых добавок на фермах содержит высокие концентрации прежде всего Cu и Zn, а также Cd, Mo) увеличивается их количество и в почве. При использовании минеральных удобрений в почве образуется большее количество с более высокой доступностью иных ионов, таких как ионы Pb, La, Ni, Co, Fe и Al.

Одной из школ, изучающих состав форм и биотрансформацию тяжелых металлов в почвах, является школа академика В. Г. Минеева на кафедре агрохимии и биохимии растений МГУ, а также ВНИИА им. Д. Н. Прянишникова, основополагающей для дальнейших исследований является монография акад. В. Г. Минеева и проф. Е. А. Карповой 2015 года, посвященная проблемам (источникам и влиянию на продукцию) накопления тяжелых металлов в почве по материалам длительных полевых опытов, проводившихся на центральных опытных станциях Московской области [10].

Как отмечают Е. А. Карпова, В. Г. Минеев, подводя итоги изучения проблемы в 2015 году, «изучению влияния сельскохозяйственного производства на отдельные показатели состояния ТМ в почвах агроландшафтов посвящено огромное число исследований. Обычно приводятся данные по кислоторастворимым (вытяжка 1 М HCl или 1 М HNO<sub>3</sub>) и (или) подвижным (вытяжка ацетатно-аммонийного буферного раствора с рН 4, 8) формам ТМ,

иногда их валовой содержание. Но практически отсутствуют работы, в которых оценивалось бы воздействие данного фактора по всему комплексу показателей, характеризующих состояние ТМ в почве» [10, с. 9-10].

Согласно гигиеническим нормативам качества и безопасности продовольственного сырья и пищевых продуктов (СанПиН 2.3.2.500-96) зерно продовольственное, в том числе пшеница, имеет по Cu 10 мг/кг в качестве ПДК, по Zn – 50 мг/кг в качестве ПДК) [10, с. 5].

Примерное соотношение источников поступления ТМ в почву для Cu, Zn: атмосферные выпадения (Cu — 30%, Zn — 45%), навоз (Cu — 45%, Zn — 40%), минеральные удобрения и известь (Cu — 5%, Zn — 4%), осадки сточных вод (Cu — 12%, Zn — 6%), отходы промышленного производства (Cu — 8%, Zn — 5%) [10, с. 19].

В качестве источников микроэлементов выступают удобрения и микроудобрения, где Cu, Zn, в том числе, присутствует в виде примесей [10, с. 20].

При этом наибольшее количество примесей в виде ТМ содержится в фосфорных удобрениях [10, с. 22].

Имеются также данные о содержании Cu, Zn (мг/кг) в известняках из карьеров Московской области, активно используемых в сельском хозяйстве указанного региона [10, с. 26].

Согласно данным Е. А. Карповой, ежегодное поступление ТМ с удобрениями при дозе внесения 60 кг/га  $P_2O_5$ , при максимальном количестве примесей в удобрениях в Российском сырье, например, составляет для Zn и внесения с указанной дозой удобрений — 0,05–0,3 кг/га, для Cu — при внесении дозы навоза 50 т/га один раз в севооборот 0,05–1 мг/кг, для Zn, при внесении той же дозы органического удобрения, в год — 1,4–5 мг/кг [10, с. 27].

Немаловажный источник поступления ТМ — осадки. Так, максимальное количество поступаемых с жидкой фазой снега в Подмоскowie на опытных полях ТМ составляет для Zn — 58 мкг/л, Cu — 3,7 мкг/л. В твердой фазе снега для Zn — 76 мг/кг, Cu — 295 мг/кг [10, с. 35].

Всего в зимнее время, по данным Е. А. Карповой (2006), максимально на опытные поля Подмоскowie поступает Cu — 0,136 мг/м<sup>2</sup>, Zn — 30,9 мг/м<sup>2</sup> (Чашниково) [10, с. 37].

Как отмечают Е. А. Карпова, В. Г. Минеев, в летнее время выпадает вдвое большее в среднем количество осадков, в силу чего может быть рассчитан и условный поток ТМ в почву в год в объеме для Cu — 14,73 мг/м<sup>2</sup>, для Zn — 107,4 мг/м<sup>2</sup> [10, с. 38].

Исследователи отмечают, что уровень поступления ТМ в почву зависит как от удобрений (их исходного сырья и его переработки), так и от близости угодий к мегаполису (в случае Подмоскowie) и может различаться более, чем на порядок [10, с. 42]. При этом в поступлении Zn главная роль принадлежит атмосферным выпадениям, в случае Cu — удобрениям и минеральным выпадениям [10, с. 43].

Важнейшей проблемой является изучение биодоступности ТМ почвы и соположение их количеств в почве с возможным их количеством и выносом растительной продукцией, в том числе и для осуществления прогнозирования.

Как отмечают авторы, содержание цинка в зерне злаковых культур находилось в пределах от 20,5 до 28,4 мг/кг для озимой пшеницы, что соответствует средним значениям в интервале встречающихся концентраций для пшеницы. «Длительное применение навоза и минеральных удобрений не оказывало достоверного влияния на концентрацию металла» [10, с. 199]. На уровень накопления цинка в соломе озимой пшеницы и растениях клевера применение удобрений значимого влияния не оказывало [10, с. 200]. Концентрация меди в зерне озимой пшеницы находилось в пределах среднего уровня и было значительно ниже ПДК, при этом «длительное применение как балластных, так и концентрированных

удобрений на дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почве приводило к снижению уровня содержания меди в зерне озимой пшеницы» [10, с. 201]. Концентрация меди в клевере также соответствовала среднему интервалу встречаемости, при этом «при внесении минеральных удобрений отмечалась тенденция уменьшения содержания меди в растениях» [10, с. 202].

При этом длительное применение NPK на легкосуглинистой почве не приводило к существенным изменениям концентраций меди, цинка в клевере и травах [10, с. 212].

Содержание Cu, Zn в почве, растениях и их вынос по данным опыта 31 севооборота ДАОС в среднем за 4 ротации различается в зависимости от известкования [10, с. 203].

Наиболее успешны в разработке методик учета всего разнообразия форм ТМ в почвах и в модели перехода «почва-растение» зарубежные исследователи. Как отмечает Кабата-Пендиас А. в работе «Передача микроэлементов почвой - экологическая проблема» [11]. Автор находит и использует методы и процедуры для оценки видообразования и форм микроэлементов в почвенном материале, в том числе методы извлечения, применяемые для определения содержания ТМ в разной форме. Предлагается максимально учитывать все основные переменные, регулирующие поведение микроэлементов в почве, в частности — те, которые контролируют их подвижность и вынос растениями.

В современных зарубежных исследованиях отмечается изменение количества ТМ в зависимости от погодных условий и периода вегетации культур (например, озимой пшеницы). Так, в исследовании М. Вейх, Ф. Пуразари, Дж. Вико «Пищевая стехиометрия в озимой пшенице: Структура концентрации элементов отражает стадию развития и погоду» [12] на примере пшеницы озимой, выращиваемой в течение нескольких лет как монокультуры или после незернового предшественника в условиях прохладной погоды Швеции (длительный полевой опыт R4-0009 «Себи», заложенный в 2010 г. в Упсала, Швеция), воссоздаются и описываются временные траектории структуры концентрации элементов в течение жизненного цикла озимой пшеницы, выращенной на опытном поле в течение двух лет с контрастной погодой, и в зависимости от предшественника. Отмечается, что концентрации Cu в растении и почве уменьшаются весной, летом являются стабильными, концентрации Zn уменьшаются весной и увеличиваются в течение лета. Культуры-предшественники могут повышать концентрацию Zn и снижать концентрацию Cu. В исследовании отмечено, что межгодовые различия в погодных условиях (например, сухой 2013 год и влажный 2014 год) сказываются на накоплении микроэлементов в растительной продукции пшеницы озимой (Таблицы 1-3).

Е. А. Карпова отмечает неоднонаправленность влияния вносимых удобрений на микроэлементный состав ТМ в почвах и на их доступность растениям [13, с. 25]. Косвенное воздействие внесения удобрений на биодоступность микроэлементов заключается, в том числе, и в интенсивном росте корней растений, приводящем к усиленному контакту растения с почвой [13, с. 23]. Концентратором ТМ является в почве илистая фракция, также вклад в содержание и характер профильного распределения ТМ (валового содержания) вносит ландшафтная дифференциация почвенного материала (особенно при выраженном рельефе) [10, с. 73]. Применение минеральных удобрений на дерново-подзолистых супесчаных почвах ЛОП в Подмоскowie приводило к возникновению иллювиального накопления Cu, Zn. При этом на вариантах без удобрения накопление Cu, Zn было аккумулятивным [10, с. 83].

Существуют полученные на основании длительных полевых опытов данные о максимальном количестве подвижных форм ТМ в начале вегетационного периода, исследован вопрос о значительном влиянии сельхозкультур на содержание в профиле подвижных форм меди и цинка. При этом, относительные количества наиболее подвижных

соединений цинка — составляют от 2,1% до 7,9% от валового содержания, а медь в ацетатно-аммонийную вытяжку переходит в минимальных количествах — от 0,2 до 2,1%. Наибольшую подвижность в исследованных дерново-подзолистых почвах подмосковных опытных полей проявлял из указанных двух ТМ цинк (а также кадмий и мышьяк) [10, с. 97].

Таблица 1.  
 СОДЕРЖАНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТЯЖЕЛЫХ МЕТАЛЛОВ В ПАХОТНЫХ ГОРИЗОНТАХ ИССЛЕДУЕМЫХ ПОЧВ: В МГ/КГ – СЛЕВА ОТ ЧЕРТЫ, В % ОТ ВАЛОВОГО СОДЕРЖАНИЯ – СПРАВА ОТ ЧЕРТЫ

Элемент	ДАОС		«Чашниково»		ЛОП	
	1*	2**	1	2	1	2
Zn	3, 0/ 5, 2	3, 6/ 12, 9	2,46/ 5, 6	31/70, 5	2,3/5, 9	20/51, 2
Cu	0, 25/0, 89	3, 6/12, 9	0, 23/1, 1	3, 30/16, 5	0, 20/0, 69	4, 0/13, 8

\*1-в вытяжке ацетатно-аммонийного буферного раствора с рН 4, 8.

\*\*2- в вытяжке 1 n p-ра HCl.

Требуется учет (методом вытяжек или с помощью последующего расчета показателей) большего количества подвижных форм Cu, Zn и соотношения подвижных и неподвижных форм ТМ — например, по методике Минкиной и др. [14-16] или Поповой и др. [17-18], в силу чего выводы оказались бы более достоверными.

Внесение органических и минеральных удобрений увеличивало только количество наиболее подвижных соединений Zn [10, с. 100].

Приведем содержание подвижных соединений Cu, Zn в пахотном горизонте дерново-подзолистой тяжелосуглинистой почвы опыта ДАОС при длительном внесении балластных и концентрированных удобрений (Таблицы 2, 3).

Таблица 2.  
 СОДЕРЖАНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ\* МЕДИ И ЦИНКА В ПАХОТНОМ ГОРИЗОНТЕ (ОПЫТ ДАОС), ДЛИТЕЛЬНОЕ ВНЕСЕНИЕ УДОБРЕНИЙ

Элемент	Варианты				
	Контроль	Навоз	NaPcKкс	NaaДАФКх	NaaАФКа
Медь	0,25+-0,1	0,4+-0,2	0,1+-0,05	0,3+-0,1	0,2+-0,1
	3,6 +-0,4	3,8 +-0,6	3,6 +-0,4	2,8+-0,4	3,4+-0,2
Цинк	3,0+-0,5	2,1+-0,4	2, 2+-0, 3	1,7+-0,3	1,7+-0,3
	18,5+-2,5	18,8+-2,4	17,2+-2,2	13,0+-2,1	18,3+-2,5

\*Приведены среднее и доверительный интервал при уровне вероятности 95%. В числителе – в вытяжке ААБ с рН 4, 8, в знаменателе – в вытяжке с 1 n HCl (мг/кг)

Авторы отмечают, что «распределение подвижных (наиболее мобильных и кислоторастворимых) соединений цинка в профиле тяжелосуглинистой почвы практически не зависело от систематического внесения минеральных удобрений и навоза <...> Известкование почвы на характер профильного распределения подвижных соединений цинка влияния не оказывало» [10, с. 118]. «Длительное применение минеральных удобрений на тяжелосуглинистой почве не оказывало влияния на характер профильного распределения подвижных соединений меди. Систематическое внесение навоза приводило к некоторому увеличению наиболее мобильных соединений меди в верхней части профиля, особенно в подпахотном горизонте. В варианте систематического внесения NaPcKкс отмечено достоверное возрастание наиболее мобильных соединений металла. На тип профильного

распределения подвижных соединений меди периодическое известкование влияния не оказывало. На известкованном фоне отмечена тенденция увеличения наиболее мобильных соединений металла в подпахотном горизонте при внесении  $\text{NaaДАФКх}$  и в иллювиальном горизонте при длительном применении навоза» [10, с. 118].

Таблица 3.

СОДЕРЖАНИЕ ПОДВИЖНЫХ СОЕДИНЕНИЙ\* Cu, Zn  
 В ПАХОТНОМ ГОРИЗОНТЕ ДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ТЯЖЕЛОСУГЛИНИСТОЙ ПОЧВЫ  
 ОПЫТА ДАОС ПРИ ДЛИТЕЛЬНОМ ВНЕСЕНИИ БАЛЛАСТНЫХ  
 И КОНЦЕНТРИРОВАННЫХ УДОБРЕНИЙ НА ИЗВЕСТКОВАННОМ ФОНЕ

Элемент	Варианты				
	Контроль	Навоз	$\text{NaPcKкc}$	$\text{NaaДАФКх}$	$\text{NaaАФКа}$
Медь	0,4+-0,25	0,15+-0,05	0,15+-0,05	0,1+-0,05	0,2+-0,05
	3,6 +-0,4	4,2 +-0,4	3,6 +-0,3	3,7+-0,4	3,6+-0,4
Цинк	1,8+-0,5	2,8+-0,5	1,7+-0,4	1,5+-0,3	1,5+-0,4
	19,1+-2,0	20,3+-2,1	18,0+-1,8	18,1+-1,4	18,2+-1,4

\*Приведены среднее и доверительный интервал при уровне вероятности 95%. В числителе – в вытяжке ААБ с рН 4, 8, в знаменателе – в вытяжке с 1 н HCl (мг/кг).

Накопление ТМ в почве и в пшенице озимой и инструментальные методики их обнаружения анализируются в работе Чэн Ван, Вэй Ли, Мингсин Го, Юнфенг Жи «Оценка экологического риска по тяжелым металлам в почвах: Использование диффузионного отражения в почве средней инфракрасной спектроскопии Фурье-преобразования» [19]. Целью исследования было прогнозирование биодоступности тяжелых металлов в почве в связи с их концентрациями и свойствами почвы. Как оптимальный инструмент использована диффузная отражательная среднеинфракрасная спектроскопия Фурье-преобразования (DRIFTS), предоставляющая возможность прогнозирования состава почвы и содержания тяжелых металлов, в том числе оценки биодоступности тяжелых металлов. Анализировались образцы почвы и соответствующие образцы зерна пшеницы из региона дельты реки Янцзы. Как отмечают авторы, существенной проблемой является установление простой, быстрой и практичной методики прогнозирования концентраций тяжелых металлов, накапливающихся в растущих растениях, особенно в съедобных тканях, при том, что хорошо известно, что биотоксичность и фитоаккумуляция тяжелых металлов различаются по видам растений, не определяются суммарными концентрациями их форм в почве, а их биодоступностью, которая различна у разных форм ТМ в почве, определяется сродством формы ТМ к корням растений, соотношением существующих форм ТМ в почве и свойствами почвы, включая рН, составом органического вещества и присутствием в почве других катионов и анионов. Авторами разработан аналитический метод для оценки «биодоступной концентрации» ТМ в почве: ими использовался химический анализ образцов, статистический регрессионный анализ и инфракрасная спектроскопия. Метод выбран в связи с тем, что является быстрым, неразрушающим для проб, требующим минимальной обработки образца. Авторами анализировались 126 сопряженных образцов почвы и пшеницы, а также 154 сопряженных проб более позднего урожая (отдельно — 24 образца пшеницы из зон высокого риска загрязнения ТМ), были определены агрохимические свойства почв, формы ТМ в них, особенности накопления ТМ в растительной продукции, а также был дан прогноз биодоступности форм ТМ в почве для растений.

Химический анализ показал, что зерна пшеницы из дельты реки Янцзы содержали 4,02-17,75 мкг/ г Cu и 20,9-108,6 мкг/ г Zn. Анализ основных компонентов почвенных спектров и

данных о концентрациях ТМ в зерне пшеницы привел к построению 10 моделей соответствий для Cu и Zn. Подтвердилось наблюдение о том, что биодоступность ТМ в почве для растений зависит от их комплексообразования с анионными функциональными группами. Например, металлы в комплексообразовании с карбонатом обычно имеют довольно низкую биодоступность. В соответствии со стандартами безопасности пищевых продуктов в Китае для ТМ в пшенице наиболее значимой в плане построения моделей является оценка риска (и раннего предупреждения) биодоступности ТМ в почве. В результате анализа почва 154 образцов была разделена на пять классов, соответствующих категоризированным уровням концентрации ТМ в зерне пшеницы.

Имеются отдельные зарубежные исследования, описывающие процесс трансформации состава ТМ по формам в почве, например, Питрзак У., МакФайль Д. К. «Накопление, распределение и фракционирование меди в виноградных почвах штата Виктория, Австралия» [20]. Отмечено, что использование фунгицидов на основе меди еще в XIX в. увеличило концентрацию меди в некоторых виноградных почвах до 250 мг/кг по сравнению с фоновыми уровнями (10 мг/кг). Однако по местной австралийской и новозеландской практике, для загрязненных участков рекомендуется, чтобы концентрации меди, превышающие 60 мг/кг, уже подвергались контролю. Авторами были разработаны методики измерения накопления, распределения и разделения по формам в почве меди на загрязненных и незагрязненных почвах для продвижения к пониманию особенностей существования меди в почвах и ее доступности для живого (растительного и животного) мира. Измерялись физические и химические свойства и концентрация разных форм меди в образцах почвы из четырех винодельческих регионов, включая виноградники и смежные почвы. Измерение форм меди в почвах с высокой их суммарной концентрацией проводилось с использованием селективной экстракции по горизонтам. Медь в поверхностном слое почвы (0-1 см) и по всему профилю почвы (максимальная глубина 50 см) разделялась на фракции: водорастворимая (WS), обменная (E), сорбированная (S), легко восстанавливаемая Мп (ERMn), связанная с карбонатами (CA), связанная с органическими веществами (OM), связанная с оксидами Fe и Al (FeOx) и остаточная (RES). Результаты анализа показали, что источник (антропогенный или природный) меди в почвах и содержание органического вещества влияют на распределение меди среди различных фракций почвы и, в свою очередь, на её потенциальную мобильность и риск для биоты. В почвах виноградников потенциально доступная медь (определяемая как фракции WS + E + S) составила более 60% от валовой меди в верхней части почвенного профиля и процент уменьшался с увеличением глубины. Однако медь, связанная с менее подвижными фракциями (FeOx + RES), составила менее 10% в верхней части почвенных профилей и процентное содержание её увеличивалось с увеличением глубины. Медь в незагрязненных почвах существовала, главным образом, в менее подвижных фракциях (FeOx + RES, это 70–90% от валового значения), тогда как потенциально доступная медь составила примерно 10% от общего содержания меди в почвенном профиле. Исследование показало, что превращения фракций меди и изменение соотношения форм меди в почве происходит медленно, что указывает на то, что медь может оставаться активной в почве в течение длительных периодов времени, более десятка лет, и может привести к выщелачиванию. Была указана тенденция к транспортировке её в более глубокие слои почвы.

В России не было выработано единой методики учета всех классов непрочно сорбированных форм ТМ. Например, работы Н. А. Протасовой, Н. С. Горбуновой «Соединения цинка, никеля, свинца и кадмия в обыкновенных черноземах каменной степи при длительном применении удобрений и фосфогипса» [21], Тимофеевой Я. О.

«Микроэлементы в различных типах почв агрохимических стационаров» [22] др. рассматривают только валовое содержание Cu, Zn, и в первом случае — вытяжку с ААБ и 1 н HCl, а во втором случае — кислоторастворимая (с 1 н HCl) и водорастворимая (с H<sub>2</sub>O) вытяжки. Представляется наиболее перспективным подход — работы и методики современных отечественных ученых, анализирующих соотношение и динамику изменения подвижных форм Cu, Zn на материале микрополевых и длительных полевых опытов, прежде всего на работы Минкиной и др. и Поповой и др. [14-18].

Авторами предложена схема параллельной экстракции для определения соединений ТМ в почвах (на примере незагрязненных и искусственно загрязненных почв Ростовской области), расчет содержания комплексных и специфически сорбированных соединений металлов по разности их содержания в вытяжках. Новым является алгоритм описания в динамике по относительным цифрам соотношения доли прочно удерживаемых почвой соединений металлов с долей их подвижных соединений (обменных, комплексных и специфически сорбированных). Описывается специфика химического процесса, связанного со способностью ионов металлов к вытеснению из обменного комплекса свойственных исследуемым почвам катионов, а также к активному комплексообразованию с органическими веществами почвы и к специфическому поглощению [14, с. 810]. Авторы подчеркивают сложность учета подвижных форм ТМ [14, с. 811].

Для разрешения данной проблемы предлагается использовать определение групп соединений ТМ, «понимая под группой совокупность близких по подвижности соединений почвы»: «Суть предлагаемого подхода состоит в определении подвижности ТМ в почвах на основе распределения их по группам соединений. Согласно предлагаемой методике, выделено две группы соединений ТМ: прочно (ПС) и непрочносвязанные (НС) с почвой». Для определения общего содержания металлов в почвенном образце авторы предлагают разлагать навеску смесью концентрированных кислот HClO<sub>4</sub> + HF, а групповой состав соединений металлов определять в составе серии вытяжек. Подвижные соединения металлов понимались как группа непрочно связанных с почвой соединений металлов, куда входят подгруппы 1) обменные, 2) комплексные, 3) специфически сорбированные формы металлов.

Общее количество металлов данных форм в почве дает возможность выявить запас металлов, способных переходить в сопредельные среды, то есть в растения и в природную воду [14, с. 811]. Авторы определяют три группы непрочносвязанных соединений металлов в почвах и их экстрагенты (Рисунок).

<p>1н. HCl Специфически сорбированные</p>	<p>1 н. ААБ Обменные</p>	<p>1% ЭДТА Комплексные</p>
---	------------------------------	--------------------------------

Рисунок. Группа непрочносвязанных соединений металлов в почвах и их экстрагенты (по Минкиной)

Комплексные формы непрочно связанных металлов определяются по разности вытяжек (1% ЭДТА + ААБ) — ААБ, а специфически сорбированные формы непрочно связанных металлов в почве — по разности вытяжек с кислотой (в данном случае 1 н HCl) — ААБ. Данная методика анализа основана на предположении, что вытяжка, извлекаемая ААБ, выявляет обменные непрочно связанные с почвой формы ТМ. Вытяжка ААБ + 1% ЭДТА,

предположительно, извлекает обменные и связанные в органоминеральные комплексы металлы. Разность между содержанием металлов в вытяжке 1% ЭДТА+ААБ и содержанием металлов в вытяжке ААБ будет характеризовать количество металлов, связанных в органоминеральные комплексы. Раствор 1 н HCl вместе с обменными формами переводит в раствор и специфически сорбированные соединения металлов. При этом значительная их часть будет представлена металлами, относительно непрочно удерживаемыми оксидами и гидроксидами железа алюминия, марганца и карбонатами. В этом случае содержание специфически сорбированных соединений металлов можно найти по разнице между количеством их, извлекаемых вытяжками 1 н HCl и ААБ. Данная форма может рассматриваться как промежуточная, переходная к прочносвязанным соединениям [14, с. 812].

С целью описания подвижности ТМ в почве рассчитывалась доля подвижных соединений металлов от общего содержания металлов. Чтобы учесть роль различных форм непрочно связанных с почвой металлов в изменении общей подвижности металла (меди, цинка, свинца), использовали расчет их относительного содержания внутри группы. Для обнаружения неявных при сравнении абсолютных показателей закономерностей, а именно — закономерностей изменения группового состава соединений каждого металла, проводилось сравнение показателей абсолютного и относительного содержания разных групп подвижных соединений по всем вариантам. Для выявления закономерностей изменения расчетных показателей во времени — сравнение результатов по годам. Было установлено, что чем больше металлов находится в почве, тем более увеличивается доля их наиболее мобильных форм. В исследовании отмечается, что в зависимости от особенностей металла, соотношение его подвижных форм может меняться. Соотношения между количеством соединений полученных или рассчитанных трех типов непрочно связанных соединений ТМ различаются во времени, так как скорости их образования разные [14, с. 815].

Близкий, но более точный и всеобъемлющий путь классификации, последующего выделения и расчета подвижных форм меди и цинка используется в работе Л. Ф. Поповой [18]. Автор исследования приводит концептуальное видение системы подвижных и прочно связанных форм ТМ в почве [18], а также описывает общую схему извлечения группы непрочно связанных соединений, определяя весь спектр трансформационных форм ТМ (непрочно и прочно связанных соединений) (Таблица 4).

Существует сформировавшаяся в Российской Федерации в два последние десятилетия большая группа диссертационных исследований, имеющих практическую направленность. К числу таких исследований относятся диссертации Картузовой М. Н. «Разработка и применение экологических технологий, направленных на снижение негативного действия тяжелых металлов на агроценозы» [23], Жигулиной Е. В. «Агроэкологическое обоснование способов реабилитации дерново-подзолистых почв, загрязненных тяжелыми металлами» [24], Сингизовой Г.Ш. «Тяжелые металлы в системе почва-растениеводческая продукция в условиях техногенного воздействия» [25], Подколзина О. А. «Эколого-агрохимический мониторинг состояния и научные основы охраны агроэкосистем от химического загрязнения в Центральном Предкавказье» [26] и др. В силу практической направленности названных и иных из перечня приведенных здесь работ [27-101], в них в том числе использовано сопоставление сопряженных проб почвы и растительной продукции, а также в отдельных работах – применяется инструментарий и методики снижения содержания ТМ с помощью специально подобранных удобрений, агроmeliогрантов или фитомелиорантов [23, 24, 50, 52, 71, 95, 99, 102, 103].

Таблица 4.  
 КОМБИНИРОВАННАЯ СХЕМА ФРАКЦИОНИРОВАНИЯ ПОЧВЕННЫХ СОЕДИНЕНИЙ ТМ

Показатель	Способ нахождения	
	Экспериментальный	Расчетный
1. Содержание металла в обменной форме		
- общее	1н ААБ, pH = 4,8	
- легко обменные	0,05 М Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	
- трудно обменные		1н ААБ – 0,05 М Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>
2. Содержание металла, связанного с карбонатами и в виде отдельных фаз		
-непрочно связанные	1М CH <sub>3</sub> COONa, pH = 5	
3. Содержание металла, связанного с несиликатными соединениями Fe, Al, Mn:		
-общее	0,04 М NH <sub>2</sub> OH·HCl в 5 % CH <sub>3</sub> COONH <sub>4</sub>	
-непрочно связанные		(1н HCl – 1н ААБ) – 1М CH <sub>3</sub> COONa
-прочно связанные		0,04 М NH <sub>2</sub> OH·HCl – (1н HCl – 1н ААБ – 1М CH <sub>3</sub> COONa)
4. Содержание металла, связанного с органическим веществом:		
-общее	30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	
- легко обменные		1% ЭДТА в 1н ААБ – 1н ААБ
- трудно обменные		30% H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> – 1% ЭДТА

Каргузовой М. Н. применяются методики исследования «тяжелых металлов в системе почва-растения и апробация технологических приемов возделывания сельскохозяйственных культур, направленных на получение экологически безопасной продукции растениеводства» в серии вегетационных и микрополевых опытов [23, с. 5–6].

Предлагаются приемы восстановления земель, загрязненных ТМ [23, с. 22]:

1. «Вспашка (с помощью чизельного плуга на глубину 40-45 см) с целью перемещения твердых металлов из верхних слоев почвы в нижележащие в сочетании с внесением органических и известковых удобрений,

2. Известкование кислых почв (так как кислая реакция почвенной среды — одна из главных причин высокой миграции тяжелых металлов в системе почва-растение), внесение органических удобрений (навоза, торфонавозных компостов, сидератов, соломы и др.),

3. Внесение определенных видов минеральных удобрений (в частности, фосфорных и калийных, и мелиорантов, приводящих к изменению подвижности тяжелых металлов),

4. Применение природных сорбентов (цеолитов, глин) с целью снижения поглощения растениями тяжелых металлов» [23, с. 22-25].

Близкими к рекомендуемым нами оперирует в своей работе Г. Ш. Сингизова. Осуществлён сбор материала в естественных условиях частных садов г. Сибай [25, с. 4]. Объектами исследования служили длительно (более 40 лет) использованные и вновь осваиваемых жителями в частном хозяйстве почвы, а также выращиваемая на них

растениеводческая продукция [25, с. 5]. Использовались лабораторные инструментальные методики учета Cu, Zn в трех вытяжках. Проводилось сопоставление полученных в результате анализа данных с известными по региону. Выявлялся индекс суммарного загрязнения почв [25, с. 5]. Использован критерий оценки количества металлов в системе «почва-растение»: «Для оценки количества металлов, мигрировавших из почвы в растение, вычислялся коэффициент накопления (К<sub>н</sub>), который рассчитывается как отношение содержание элемента в золе растения к содержанию его подвижных соединений в почве (вытяжка ААБ)» [25, с. 6]. В выводах указывается, что «накопление тяжелых металлов в растениеводческой продукции зависит от содержания их подвижных форм в почвах и от биологических особенностей культур. В органах растений металлы распределяются неравномерно и убывают в ряду: листья > корнеплоды > плоды > видоизмененные побеги. В культурах, выращиваемых в зоне повышенного техногенного воздействия, выше ПДК способны накапливаться Zn, Cd и Fe». При этом наибольшую чувствительность к загрязнению проявляют листовые овощи и корнеплоды, в наименьшем количестве тяжелые металлы накапливаются в плодах древесно-кустарниковых растений» [25, с. 17].

Вне экспериментального внесения тяжелых металлов в почву в опыте, наиболее приемлемыми для изучения длительных процессов накопления и трансформации ТМ в почве являются данные, собранные в длительных полевых опытах.

Как указывают Шевцова Л. К., Романенков В. А., длительный опыт, проведение сплошного обследования и компьютерное моделирование процессов дает возможность наблюдения за медленно изменяемыми показателями плодородия почвы, а также ее микроэлементного состава. Охват изменений изучаемых показателей в пространстве и времени, а моделирование изменений как сложного процесса с помощью статистического аппарата — наиболее убедительно при сопоставлении с наблюдаемыми экспериментальными данными, модели универсальны для прогнозов, при этом встает вопрос о путях исследования изменения отдельных факторов, для которых трудно выявить причины наблюдаемой динамики [104]. Однако «многие длительные опыты пришлось закрыть или законсервировать, в том числе старейшие на территории России, заложенные в 30-х гг. XX в. на Долгопрудной и Соликамской опытных станциях.

По результатам инвентаризации 2002 г. в России проводили 337 полевых многолетних опытов, но только 149 из них получили аттестаты соответствия требованиям методики опытного дела и включены в Реестр аттестатов длительных опытов с удобрениями Российской Федерации» [104, с. 5].

Краткосрочные же опыты увеличивают ошибки при экстраполяции данных. Однако, как пишут авторы, «длительному опыту должны сопутствовать несколько краткосрочных, результаты которых, с одной стороны, позволяют своевременно планировать модификации в схеме стационара, с другой — получаемые краткосрочные тренды могут быть сопоставлены с длительным временным рядом» [104, с. 6].

При этом должно применяться «компьютерное моделирование, представляющее универсальную возможность прогнозирования на длительный временной период, наиболее убедительно в том случае, если выходные данные модели соответствуют экспериментальным данным, полученным как в длительных и краткосрочных полевых опытах, так и в результате проведения регулярных обследований» [104, с. 6].

На материале длительного полевого опыта СШ 5 и СШ 5 М (Стационар Шебанцево № 5 и Стационар Шебанцево № 5 модифицированный; Домодедовский район, Московская обл., почва дерново-подзолистая тяжелосуглинистая среднекультуренная) изучалась уже в том числе динамика последствия доз удобрения на кислотность, содержание и качественный

состав органического вещества почвы [105]. Было установлено, что результаты последствия в течение 19 лет в вариантах с внесением доз органо-минеральной системы удобрений (совместное внесение) улучшают состав гумуса, повышая долю гуминовых кислот первой фракции [105, с. 33].

Существенную пользу могут принести для изучения медленных процессов трансформации Cu, Zn в почвах и перехода их в растения работы, посвященные описанию процессов в почвах и продукции на загрязненных территориях [106-113], в том числе уже имеющиеся примеры исследований накопления ТМ в почве длительных полевых опытов [114-121], в естественных условиях [122-127], общетеоретические исследования [128-144], в том числе базы данных о реабилитационных технологиях [145], а также о распределении ТМ между окружающей средой и растениями, в том числе в части влияния ТМ на показатели качества продукции и работы о металлоустойчивости растений [146-180].

### *Заключение*

Несмотря на то, что вопрос о биотрансформации и комплексное исследование всех существующих в почве форм ТМ является достаточно новым и вошел в науку в последние десятилетия (не более 50 лет назад), уже требуется создание общего банка данных накопленных методик исследования биотрансформации и изменения соотношения форм ТМ в почве и их выноса растениями, унификация методик для наиболее полного учета всех групп подвижных соединений — как полученным при выделении вытяжек, так и расчетными методами, создание на их основе новых ГОСТированных методик (желательно с наименьшей обработкой и разрушением образцов).

Как показал анализ литературы вопроса и проведенное собственное пилотное исследование, наиболее уместны будут при организации исследования изменения форм и биодоступности меди и цинка в почве в длительном полевом опыте:

1) учет и подготовка вытяжек и расчетные методы для выявления групп соединений Cu, Zn, предложенные Л. Ф. Поповой на основе изучения арктических почв,

2) методика описания трансформации форм и биодоступности Cu, Zn, предложенная в работах Т. М. Минкиной на основе изучения Донских почв и моделирования искусственного загрязнения почвенных проб в ходе вегетационного опыта,

3) опыт изучения проблемы в российских практикоориентированных диссертациях (Сигизова Г. Ш. и др.), а также в трудах зарубежных коллег, рассматривающих накопление разных форм и соединений данных ТМ в почве как в естественных условиях (например, в виноградарстве) и на промышленных посевных площадях (Китайская народная республика), так и в условиях длительного полевого опыта.

### *Список литературы:*

1. Gao X., Grant C. A. Cadmium and zinc concentration in grain of durum wheat in relation to phosphorus fertilization, crop sequence and tillage management // Applied and Environmental Soil Science. 2012. doi:10.1155/2012/817107.

2. Hemalatha S., Chellamuthu S. Impacts of long term fertilization on soil nutritional quality under finger millet: Maize cropping sequence // Journal of Environmental Research and Development. 2013. No. 4A, p. 1571.

3. B.Y. Li, D.M. Zhou, L. Cang, H.L. Zhang, X.H. Fan, S.W. Qin. Soil micronutrient availability to crops as affected by long-term inorganic and organic fertilizer applications // Soil & Tillage Research. 2007. V. 96. P. 166–173.

4. LI Ben-Yin, Huang Shao-Min, Wei Ming-Bao, H. L. Zhang, Shen A-Lin, Xu Jian-Ming, Ruan Xin-Ling. Dynamics of Soil and Grain Micronutrients as Affected by Long-Term Fertilization in an Aquic Inceptisol // *Pedosphere* 2010. 20(6): p. 725–735.
5. Czarnecki S., Düring R. A. Influence of long-term mineral fertilization on metal contents and properties of soil samples taken from different locations in Hesse, Germany // *Soil*. 2015. V. 1. No. 1. P. 23-33.
6. Shahid M. et al. Micronutrients (Fe, Mn, Zn and Cu) balance under long-term application of fertilizer and manure in a tropical rice-rice system // *Journal of soils and sediments*. 2016. V. 16. No 3. P. 737-747. Doi: 10.1007/s11368-015-1272-6.
7. Rutkowska B. et al. Soil micronutrient availability to crops affected by long-term inorganic and organic fertilizer applications // *Plant Soil Environ*. 2014. V. 60. No. 5. P. 198-203.
8. Salt D. E. et al. Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants // *Nature biotechnology*. 1995. V. 13. No. 5. P. 468. Doi:10.1038/nbt0595-468
9. Feng, Xumeng, Ling Ning Chen, Huan Zhu, Chen Duan, Yinghua Peng, Chang Yu, Guanghui Ran, Wei Shen, Qirong Guo, Shiwei. Soil ionic and enzymatic responses and correlations to fertilizations amended with and without organic fertilizer in long-term experiments. *Scientific Reports*. 2016. No 6. 24559. 10.1038/srep24559.
10. Карпова Е. А., Минеев В. Г. Тяжелые металлы в агроэкосистеме. М.: Книжный дом, 2015. 252 с.
11. Kabata-Pendias A. Soil–plant transfer of trace elements—an environmental issue// *Geoderma: Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment/* Edited by J. Weber and A. Karczewska. 2004. Vol. 122, No 2–4, P. 143–149.
12. Weih, M. et al. Nutrient stoichiometry in winter wheat: Element concentration pattern reflects developmental stage and weather. *Sci. Rep.* 6, 35958; doi:10.1038/srep35958 (2016).
13. Карпова Е. А. Роль удобрений в циклах микроэлементов в агроэкосистемах // *Российский химический журнал*. 2005, Т. XLIX. С. 20-25.
14. Минкина Т. М., Мотузова Г. В., Назаренко О. Г., Крыщенко В. С., Манджиева С. С. Формы соединений ТМ в почвах степной зоны // *Почвоведение*. 2008, № 7. С. 810–818.
15. Минкина Т. М. Соединения тяжелых металлов в почвах Нижнего Дона, их трансформация под влиянием природных и антропогенных факторов. Дисс... д-ра биол. наук. Ростов-на-Дону, 2009. 483 с.
16. Манджиева С. С. и др. Экологическое состояние почв и растений природно-техногенной сферы. Ростов-на-Дону: Южный федеральный ун-т, 2014. 230 с.
17. Репницына О. Н., Попова Л. Ф. Трансформация подвижных форм меди и цинка в сезоннопромерзающих почвах города Архангельска // *Арктика и Север*. 2012, № 9.
18. Попова Л. Ф. Трансформация соединений тяжелых металлов в почвах Архангельска // *Фундаментальные исследования*. 2014, № 9-3. С. 562–566.
19. Wang, C. et al. Ecological risk assessment on heavy metals in soils: Use of soil diffuse reflectance mid-infrared Fourier-transform spectroscopy. *Sci. Rep.* 2017. No 7, P. 40709; doi:10.1038/srep40709.
20. Pietrzak U., McPhailac D. C. Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia // *Geoderma: Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment*. 2004. Vol. 122, Issues 2–4, P. 151–166.
21. Протасова Н. А., Горбунова Н. С. Соединения цинка, никеля, свинца и кадмия в обыкновенных черноземах каменной степи при длительном применении удобрений и фосфогипса // *Агрохимия*. 2010, № 7. С.52–61.

22. Тимофеева Я. О. Микроэлементы в различных типах почв агрохимических стационаров // Вестник КрасГУ. 2011, № 2. С. 37–41.
23. Картузова М. Н. Разработка и применение экологических технологий, направленных на снижение негативного действия тяжелых металлов на агроценозы: автореф... канд. биол. наук. М., 2011. 28 с.
24. Жигулина Е. В. Агроэкологическое обоснование способов реабилитации дерново-подзолистых почв, загрязненных тяжелыми металлами: автореф... канд. с.-х. наук. М., 2006. 23 с.
25. Сингизова Г. Ш. Тяжелые металлы в системе почва-растениеводческая продукция в условиях техногенного воздействия: автореф... канд. биол. наук. Оренбург, 2009. 19 с.
26. Подколзин О. А. Эколого-агрохимический мониторинг состояния и научные основы охраны агроэкосистем от химического загрязнения в Центральном Предкавказье: дисс... д-ра с.-х. наук. Ставрополь, 2009. 416 с.
27. Авилова А. А. Экологическая оценка годичной динамики тяжелых металлов в базовых компонентах лесных экосистем северной части Московского мегаполиса: На примере ЛОД РГАУ-МСХА им.К. А. Тимирязева: автореф... канд. биол. наук. М., 2015. 24 с.
28. Ахматов Д. А. Аккумуляция тяжелых металлов в агроландшафтах Самарского Заволжья: дисс... канд. биол. наук. Кинель, 2012. 155 с.
29. Бакоев С. Ю. Оценка экологической устойчивости почв Нижнего Дона к загрязнению тяжелыми металлами: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Ростов-на-Дону, 2012.- 24 с.
30. Белозубова Н. Ю. Эколого-геохимическая оценка почв и особенности миграции токсичных элементов в агроценозах Волгоградской области: дисс... канд. биол. наук. М., 2011. 185 с.
31. Болотов В. П. Оценка содержания и миграция тяжелых металлов в экосистемах Волгоградского водохранилища: автореф. дис. ... канд. биол. наук. М., 2015. 20 с.
32. Будкина С. В. Агроэкологическая оценка фракционного состава подвижных форм тяжёлых металлов дерново-подзолистой супесчаной почвы: автореф. дис.... канд. биол. наук. М. 2011. 24 с.
33. Бурдуковский М. Л. Влияние длительной химизации почв юга Дальнего Востока на биологический круговорот и содержание макро-и микроэлементов: дисс... канд. биол. наук. Владивосток, 2014. 134 с.
34. Буринова Б.В. Экологическая оценка пространственно-временной изменчивости содержания тяжелых металлов в почвах Лесной опытной дачи РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева: автореф. дис ... канд. биол. наук. М., 2011. 25 с.
35. Ваймер А. А. Тяжелые металлы в почве и сельскохозяйственной продукции в условиях Тюменской области: дисс... канд. биол. наук. Тюмень, 1999. 197 с.
36. Ваймер А. А. Тяжелые металлы и радионуклиды в почвах и сельскохозяйственной продукции Северного Зауралья: дисс... д-ра биол. наук. Тюмень, 2006. 355 с.
37. Васильев А. А. Железо и тяжелые металлы в аллювиальных почвах Среднего Предуралья. Пермь: Прокрость, 2014. 231 с.
38. Давыдова О. А., Климов Е. С., Ваганова Е. С., Ваганов А. С. Влияние физико-химических факторов на содержание тяжелых металлов в водных экосистемах. Ульяновск: УлГТУ, 2014. 167 с.
39. Виноградова Т. А. Трансформация тяжелых металлов при внесении азотных удобрений под лен-долгунец на загрязненной Cd и Pb почве: дисс... канд. биол. М., 2008. 312 с.

40. Вихрева В. А. Химические элементы в почвах южной лесостепи Среднего Поволжья (на примере Пензенской области). Пенза: ФГБОУ ВО Пензенская ГСХА, 2015. 178 с.
41. Власов Д. В. Геохимия тяжелых металлов и металлоидов в ландшафтах Восточного округа Москвы: автореф. дис. ... канд. географ. наук. М., 2015. 24 с.
42. Глазкова Н. Е. Экологические аспекты регулирования подвижности тяжелых металлов и мышьяка на серой лесной почве лесостепи Среднего Поволжья: дисс... канд. биол. наук. Пенза, 2004. 144 с.
43. Гаевая Е. В. Эколого-токсикологическая оценка сельскохозяйственной продукции юга Тюменской области: автореф. дис ... канд. биол. наук. Тюмень, 2012. 16 с.
44. Воскресенская О. Л. Влияние избытка цинка в среде произрастания на целостность мембран и сверхслабое свечение корней овса. Йошкар-Ола: Мар. ун-т, 1987. 15 с.
45. Войтюк Е. А. Аккумуляция тяжелых металлов в почве и растениях в условиях городской среды: на примере г. Чита: автореф. дис... канд. биол. наук. Улан-Удэ, 2011. 22 с.
46. Гукалов В. Н., Савич В. И., Белюченко И. С. Информационно-энергетическая оценка состояния тяжелых металлов в компонентах агроландшафта. М.: ВНИИ агрохимии им. Д. Н. Прянишникова, 2015. 400 с.
47. Гукалов В. Н. Динамика тяжелых металлов и проблема охраны почв в системе агроландшафта: автореф. дис ... д-ра биол. наук. М., 2013. 48 с.
48. Госсе Д. Д. Влияние удобрений на динамику содержания тяжелых металлов в системе почва-растение на дерново-подзолистых почвах: дисс... канд. биол. наук. М., 2008. 174 с.
49. Григорьева Т. И. Влияние загрязнения почв тяжелыми металлами на мобилизацию подвижных питательных веществ в почве и их накопление в овощах и картофеле: дисс... канд. с.-х. наук. Кемерово, 2007. 115 с.
50. Вагун И. В. Продукционный процесс и фиторемедиационный потенциал сортов рапса на загрязненных тяжелыми металлами почвах: автореф. дис. ... канд. биол. наук. М. 2011. 21 с.
51. Журавлева Н. И. Источники и стоки тяжелых металлов в антропогенно измененных экосистемах: На примере Ивановской и Костромской областей: автореф. дис. ... канд. хим. наук. Иваново, 2013. 16 с.
52. Доржонова В. О. Фитоэкстракция и фитотоксичность тяжелых металлов в загрязненных почвах: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Улан-Удэ, 2013. 22 с.
53. Дуля О. В. Эколого-генетические механизмы устойчивости травянистых растений к промышленному загрязнению: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Екатеринбург, 2015. 21 с.
54. Зубкова В. М. Особенности накопления и распределения тяжелых металлов в сельскохозяйственных культурах и влияние удобрений на их поведение в системе почва-растение: дисс... д-ра биол. наук. М., 2003. 518 с.
55. Карпова Е. А. Эколого-агрохимические аспекты длительного применения удобрений: состояние тяжелых металлов в агроэкосистемах: дисс... д-ра биол. наук. М., 2006. 341 с.
56. Карпова С. Ю. Влияние длительного внесения удобрений на содержание микроэлементов и тяжелых металлов в дерново-подзолистой почве в льняном севообороте: дисс... канд. биол. наук. М., 2000. 165 с.
57. Кинжаев Р. Р. Влияние длительного применения удобрений на состояние биогенных и токсичных элементов в агроценозе на дерново-подзолистой почве: дисс... канд. биол. наук. М., 2004. 112 с.

58. Комаров В. И. Эколого-агрохимическая оценка содержания тяжелых металлов в агроландшафтах Владимирской области: дисс... канд. с.-х. наук. М., 2004. 199 с.
59. Копылова Л. В. и др. Содержание тяжелых металлов в почвах и растениях урбанизированных территорий (Восточное Забайкалье). Чита: ЗабГУ, 2013. 153 с.
60. Корнилов А. Л. Биохимические показатели и содержание тяжелых металлов в растениях береговой линии водоёмов г. Тюмени в условиях антропогенного загрязнения: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Тюмень, 2014. 16 с.
61. Кошелев Ю. А. Влияние агрохимических средств на плодородие чернозема выщелоченного и состояние тяжелых металлов в почве и растениях: дисс... канд. с.-х. наук. Воронеж. 2009. 315 с.
62. Кошеленко Н. А. Влияние различных агротехнологий на содержание тяжелых металлов в черноземе выщелоченном Западного Предкавказья: дисс... канд. с.-х. наук. Краснодар, 2009. 191 с.
63. Кудряшова В. И. Аккумуляция тяжелых металлов дикорастущими растениями: дисс... канд. биол. наук. Саранск, 2003. 144 с.
64. Кузнецов В. В. Программный комплекс автоматического контроля содержания ионов тяжёлых металлов в объектах окружающей среды методом инверсионной вольтамперометрии: дисс... канд. техн. наук. Томск. 2014. 135 с.
65. Ладонин Д. В. Формы соединений тяжелых металлов в техногенно-загрязненных почвах: автореф. дис. ... д-ра биол. наук. М., 2016. 42 с.
66. Латыпов А. Б. Содержание токсичных металлов в биоресурсах (почва, растения, лошади) природно-сельскохозяйственных зон Башкортостана: Дисс... канд. биол. наук. Уфа, 2006. 121 с.
67. Леднёв А. В., Ложкин А. В., Безносков А. И. Тяжёлые металлы в почвах Удмуртской Республики и приёмы, снижающие их миграцию в системе почва-растение. Ижевск: Ижевская ГСХА, 2016. 174 с.
68. Масленникова А. И. Миграция тяжелых металлов в системе «почва-корм-продукция (молоко)» в условиях Средне-Волжского региона: дисс... канд. с.-х. наук. Ульяновск, 2006. 124 с.
69. Матвеев В. Н. Биоэкологическая оценка вовлечения тяжелых металлов в основные трофические цепи и биогеохимический круговорот в условиях агрофитоценозов: на примере лесостепного Высокого Заволжья: дисс... канд. биол. наук. Самара, 2004. 169 с.
70. Митяшина С. Н. Влияние последствия различных систем применения удобрений на гумусовое состояние и подвижность тяжелых металлов в дерново-подзолистых суглинистых почвах: дисс... канд. с.-х. наук. Санкт-Петербург-Пушкин, 2005. 203 с.
71. Мухина Н. Е. Миграция тяжелых металлов и ремедиация почв в Подмосковном угольном бассейне: автореф. дис... канд. техн. наук. Тула, 2012. 16 с.
72. Мынбаева Б. Н. Биологический мониторинг загрязнения урбаноземов тяжелыми металлами (на примере г. Алматы): автореф. дис... д-ра биол. наук. Бишкек, 2015. 45 с.
73. Мыслыва Т. Н. Тяжелые металлы в агро-и урболандшафтах Житомирского Полесья: автореф. дис... д-ра с.-х. наук. Горки, 2015. 40 с.
74. Гурин А.Г. и др. Накопление и трансформация тяжелых металлов в агроэкосистемах ЦЧР. Орел: Изд-во ОрелГАУ, 2013. 211 с.
75. Налета Е. В. Влияние загрязнения тяжелыми металлами на биологические свойства почв городов Ростовской области: автореф. дис... канд. биол. наук. Ростов-на-Дону, 2016. 24 с.

76. Новиков С. Г. Экологическая оценка загрязнения тяжёлыми металлами почв урбанизированных территорий по категориям землепользования: на примере г. Петрозаводска: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Петрозаводск, 2014. 24 с.
77. Носовская И. И. Влияние длительного применения удобрений на содержание и хозяйственный баланс микроэлементов и тяжелых металлов в системе почва-удобрения-растения: дисс... канд. биол. наук. М., 2001. 173 с.
78. Овсянникова С. В., Середина В. П., Шайхутдинова А. Н. Тяжелые металлы и радионуклиды в почвах Кузбасса: состояние и экологическая оценка. Кемерово: Изд-во КузГТУ, 2016. 245 с.
79. Околелова А. А. Содержание и нормирование тяжелых металлов в почвах Волгограда. Волгоград: Волгоградский ГАУ, 2014. 143 с.
80. Пархоменко Н. А. Агроэкологическая оценка действия тяжелых металлов в системе почва-растение: дисс... канд. с.-х. наук. Омск, 2004. 237 с.
81. Петелин А. А. Влияние агрохимических средств на состояние свинца, кадмия и стронция в системе почва-растение: дисс... канд. биол. наук. М., 2000. 125 с.
82. Протасова Н. А., Горбунова Н. С., Воронин А. А. Тяжелые металлы в системе почва-растение при длительном применении удобрений и мелиорантов в условиях полевого опыта в каменной степи // Агроэкологические проблемы в сельском хозяйстве сборник научных трудов. Воронеж, 2005. С. 40-46.
83. Пуховская Т. Ю. Влияние удобрений на накопление и доступность тяжелых металлов в дерново-подзолистой почве: дисс... канд. биол. наук. М., 2009. 116 с.
84. Саптарова Л. М. Тяжелые металлы в системе вода-почва-растение в условиях орошения техногенно-загрязненной водой: дисс... канд. биол. наук. Уфа, 2011. 163 с.
85. Семенова И. Н. Биологическая активность как индикатор техногенного загрязнения почв тяжелыми металлами: дисс... д-ра биол. наук. Уфа, 2013. 330 с.
86. Сибиркина А. Р. Биогеохимическая оценка содержания тяжелых металлов в сосновых борах Семипалатинского Прииртышья: автореф. дис... д-ра биол. наук. Омск, 2014. 37 с.
87. Сидоренкова Н. К. Агроэкологическая оценка примесей тяжелых металлов и токсических элементов в фосфорных удобрениях и доз кадмия на различных почвах: дисс... канд. биол. наук. М., 1999. 189 с.
88. Сорокина О. И. Тяжелые металлы в ландшафтах г. Улан-Батора: автореф. дис... канд. географ. наук. М., 2013. 24 с.
89. Редько М. В. Бонитировочная оценка почв сельскохозяйственных угодий с учетом их загрязненности тяжелыми металлами: на примере Московской области: дисс... канд. биол. наук. М., 2009. 156 с.
90. Сосницкая Т. Н. Экологическое состояние почв г. Свирска Иркутской области: особенности накопления и детоксикации тяжелых металлов: автореф. дис... канд. биол. наук. Иркутск, 2014. 22 с.
91. Схашок Ф. Ю. Экологическое состояние пахотных почв Адыгеи по активности радионуклидов  $^{137}\text{Cs}$  и  $^{90}\text{Sr}$ , содержанию тяжелых металлов и последствию удобрений: дисс... канд. биол. наук. Владимир, 2013. 164 с.
92. Теньков А. Л. Повышение урожайности, качества овощей и снижение в них содержания тяжелых металлов при длительном применении удобрений на аллювиальных луговых почвах: дисс... канд. с.-х. наук. М., 2005. 152 с.
93. Ткаченко О. А. Влияние различных видов вермикомпоста на поведение цезия-137 и тяжелых металлов в системе почва-растение: дисс... канд. с.-х. наук. Орел, 2004. 129 с.

94. Торшин С. П. Влияние естественных и антропогенных факторов на формирование микроэлементного состава продукции растениеводства: дисс... канд. биол. наук. М., 1998. 296 с.
95. Трибис Л. И. Фитоэкстракция никеля и меди и респирометрические показатели состояния микробных сообществ в техногенных грунтах и почвах, загрязненных тяжелыми металлами: автореф. дис. ... канд. биол. наук. М. 2016. 25 с.
96. Фещенко В. П. Мониторинг тяжёлых металлов на сельскохозяйственных угодьях Новосибирской области: дисс... канд. биол. наук. Новосибирск, 2015. 132 с.
97. Цыплаков С. Е. Формы соединений тяжёлых металлов в чернозёме выщелоченном в условиях длительного применения удобрений и мелиоранта: автореф. дис... канд. биол. наук. Воронеж, 2013. 22 с.
98. Черкасов Е. А. Микроэлементы в почвах Ульяновской области и эффективность комплексных микроэлементсодержащих удобрений в полевых агроценозах: дисс... канд. сельхоз. наук. Ульяновск, 2014. 155 с.
99. Черникова О. В. Экологическое обоснование комплексных приемов реабилитации черноземов, загрязненных тяжелыми металлами: на примере Рязанской области: дисс... канд. биол. наук. Рязань, 2010. 178 с.
100. Чуйко Е. В. Особенности миграции тяжелых металлов в природной среде Северного Каспия: автореф. дис... канд. биол. наук. Астрахань, 2013. 23 с.
101. Якупов И. Ж. Тяжелые металлы в почвах Приуралья: автореф. дис... канд. биол. наук. Уфа, 2013. 19 с.
102. Исламгулова Г. Е. Роль природных цеолитов в экологической реабилитации почв агроэкосистем степного Зауралья Башкортостана: дисс... канд. биол. наук. Сибай, 2010. 188 с.
103. Трояновская Е. С. Экологическая характеристика разных типов почв, загрязненных тяжелыми металлами, в процессе ремедиации с использованием комбинаций сорбентов: автореф. дис. ... канд. биол. наук. Ульяновск, 2013. 19 с.
104. Романенков В. А., Шевцова Л. К. Длительные опыты Геосети в современных и перспективных агрохимических и агроландшафтных исследованиях // Агрохимия. 2014, № 11. С. 3–14.
105. Хайдуков К. П., Шевцова Л. К., Коваленко А. А., Милютин А. А. Влияние длительного применения и последствий различных систем удобрения на кислотность, содержание и качественный состав органического вещества почвы // Плодородие, 2014. № 1. С. 30–33.
106. Аванесян Н. М. Влияние промышленных предприятий и транспорта на содержание тяжелых металлов в почвах Правобережья г. Ульяновска: автореф. дис... канд. биол. наук. Ульяновск, 2014. 25 с.
107. Пархоменко Н. А. и др. Агроэкологическая оценка действия тяжелых металлов в системе почва-растение вдоль автомагистралей в условиях лесостепи Западной Сибири. Омск: Изд-во ФГОУ ВПО ОмГАУ, 2005. 110 с.
108. Копылова Л. В. и др. Содержание тяжелых металлов в почвах и растениях урбанизированных территорий (Восточное Забайкалье). Чита: ЗабГУ, 2013. 153 с.
109. Кузнецов М. Н. Проблемы загрязнения биосферы тяжелыми металлами. Орел: Изд-во ГНУ ВНИИСПК Россельхозакадемии, 2011. 383 с.
110. Борина Т. А. Круговорот биогенных и токсичных элементов и морфофизиологическое состояние картофеля при загрязнении почвы тяжелыми металлами: дисс ... канд. биол. наук. М., 2008. 194 с.

111. Белоусова Ю. С. Состояние меди и цинка в системе «почва-растение» в условиях загрязнения: дисс... канд. биол. наук. М., 2013. 165 с.
112. Жигулина Е. В. Современное состояние мелиорируемых земель, загрязненных тяжелыми металлами, в Нечерноземной зоне России (на примере Рязанской области) // Современные энерго- и ресурсосберегающие, экологически устойчивые технологии и системы сельскохозяйственного производства. 2003. Вып. 3. С. 132-137.
113. Карпова Е. А. Оценка состояния агроэкосистем московского региона в отношении микроэлементов // Тяжелые металлы, радионуклиды и элементы-биофилы в окружающей среде: доклады 2-ой междунар. науч.-практ. конф. Семипалатинск, 2002. Т. 2. С. 200-206.
114. Карпова Е. А. Длительное применение удобрений и тяжелые металлы в агроэкосистемах // Проблемы агрохимии и экологии. 2008, № 2. С. 19-22.
115. Карпухин А. И., Бушуев Н. Н. Влияние применения удобрений на содержание тяжелых металлов в почвах длительных полевых опытов // Агрохимия. 2007, № 5. С. 76-84.
116. Карпухин А. И., Бушуев Н. Н. Распределение тяжелых металлов по молекулярно-массовым фракциям гуминовых кислот почв длительных полевых опытов // Почвоведение. 2007, № 3. С. 292-301.
117. Картузова М. Н., Черных Н. А., Ратников А. Н., Свириденко Д. Г. Влияние тяжелых металлов (Cd, Zn, Cu) и агроmeliорантов на биологическую активность дерново-подзолистой почвы // Вестник РУДН. 2009, № 4. С. 38-42.
118. Солдатов П. А., Плотников А. А. Последствие различных систем удобрений на содержание тяжелых металлов (ТМ) в дерново-подзолистой легкосуглинистой почве // актуальные проблемы науки в агропромышленном комплексе. Сб. ст. 68-й международной научно-практической конференции. М., 2017. С. 70-74.
119. Куликова Е. В., Горбунова Н. С. Тяжелые металлы (Pb, Cd) в черноземе выщелоченном при длительном применении удобрений в условиях полевого опыта // Мировой опыт и перспективы развития сельского хозяйства. Мат. Международной конференции, посвященной 95-летию Воронежского государственного аграрного университета им. К. Д. Глинки. Воронеж, 2008. С. 63-64.
120. Минеев В. Г., Едемская Н. Л., Карпова Е. А. Особенности динамики соединений меди в агроценозах на дерново-подзолистых почвах при длительном применении удобрений // Проблемы агрохимии и экологии. 2015, № 4. С. 3-19.
121. Минеев В. Г., Макарова А. И., Гришина Т. Н. Тяжелые металлы и окружающая среда в условиях современной интенсивной химизации // Агрохимия. 1981, № 5. С. 146-155.
122. Коляда О. А. Микроэлементы в почвах различных ландшафтов Каменной степи: автореф. дис... канд. биол. наук. Воронеж, 2012. 25 с.
123. Горохова А. Г. Распределение тяжелых металлов (Cu, Zn, Ni, Pb) и мышьяка (As) в природных средах и биологических объектах правобережной части водосборной площади Пензенского водохранилища: автореф. дис... канд. биол. наук. Пенза, 2013. 21 с.
124. Ратников А. Н., Свириденко Д. Г., Жигарева Т. Л., Попова Г. И., Картузова М. Н., Петров К. В., Егорова Е. В. Влияние тяжелых металлов на биологическую активность дерново-подзолистой почвы // Актуальные проблемы экологии и природопользования. Сборник научных трудов конференции. Вып. 8. Ч. 2. М.: Изд-во РУДН, 2006. С. 78 – 83.
125. Скипин Л. Н. и др. Тяжелые металлы и радионуклиды в компонентах природной среды Тюменской области. Тюмень: ТюмГАСУ, 2014. 253 с.
126. Тяжелые металлы в почвах Карелии = Heavy metals in soils of Karelia / Отв ред. Г. В. Ахметова. Петрозаводск: Карельский науч. центр РАН, 2015. 220 с.

127. Степанова Н. В. и др. Тяжелые металлы: вопросы воздействия (на примере г. Казани). Казань: Бриг, 2015.
128. Пинский Д. Л., Орешкин В. Н. Тяжелые металлы в окружающей среде // Экспериментальная экология. М.: Наука, 1991. С. 201-213.
129. Околелова А. А., Желтобрюхов В. Ф., Стяжин В. Н., Кожевникова В. П. Полиэлементная токсикация почв. Волгоград: ВолгГТУ, 2015. 145 с.
130. Добровольский В. В. Глобальная система массопотоков тяжелых металлов в биосфере. М.: Наука, 2004. С. 23-29.
131. Добровольский В. В. Тяжелые металлы: загрязнение окружающей среды и глобальная геохимия // Тяжелые металлы в окружающей среде. М.: Изд-во МГУ, 1980. С. 3-12.
132. Леменовский Д. А. Соединения металлов в живой природе // Соросовский образовательный журнал. 1997, № 9. С. 48-53.
133. Савич В. Регулирование подвижности тяжелых металлов в почве // Международный агропромышленный журнал. 1990. № 6. С. 94-101.
134. Садовникова Л. К., Зырин Н. Г. Показатели загрязнения почв тяжелыми металлами и неметаллами в почвенно-геохимическом мониторинге // Почвоведение. 1985, № 10. С. 84-89.
135. Саг Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П., Смирнова Р. С., Башаркевич И. Л., Онищенко Т. Л., Павлова Л. Н., Трефилова Н. Я., Ачкасов А. И., Саркисян С. Ш. Геохимия окружающей среды. М.: Недра, 1990. 335 с.
136. Сибиркина А. Р. Химия тяжёлых металлов.-Челябинск: Изд-во Челябинского гос. ун-та, 2016. 167 с.
137. Тяжелые металлы и радионуклиды в агроэкосистемах. М.: Агроэколас, 1994. 288 с.
138. Протасова Н. А. Микроэлементы: биологическая роль, распределение в почвах, влияние на распространение заболеваний человека и животных // Соросовский образовательный журнал. 1998, № 12. С. 32-37.
139. Ракитский В. Н., Синицкая Т. А. Комбинированное действие пестицидов и тяжелых металлов. М.: Шико, 2012. 295 с.
140. Ярыгина М. В. и др. Тяжелые металлы как фактор влияния на здоровье человека и дисфункцию центральной нервной системы. Владивосток: ДВФУ. 2015. 121 с.
141. Тяжелые металлы: трансграничное загрязнение окружающей среды. Информационный отчет ЕМЕП, 2003. 42 с.
142. Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / Под ред. Н. Г. Зырина, Л. К. Садовниковой. М.: Изд-во МГУ, 1985. 208 с.
143. Ильинских Н. Н. и др. Генотоксикология тяжелых металлов и радиоактивных элементов. Томск: Изд-во Томского политехнического ун-та, 2013. 499 с.
144. Шубина О. С., Бардин В. С., Егорова М. В., Комусова О. И. Влияние тяжелых металлов на организм. Саранск: МГПИ им. М. Е. Евсевьева, 2016. 94 с.
145. Курбаков Д. Н. База данных по эффективности реабилитационных технологий в сельском хозяйстве на территориях, загрязненных тяжелыми металлами. Обнинск: ФГБНУ ВНИИРАЭ, 2016. 32 с.
146. Репкина Н. С., Таланова В. В., Топчиева Л. В. и др. Устойчивость растений к тяжелым металлам и экспрессия генов. Петрозаводск: Карельский НЦ РАН, 2013. 25 с.
147. Головкин Т., Гармаш Е., Скугорева С. Тяжелые металлы в окружающей среде и растительных организмах // Вестник ИБ. Коми НЦ УрО РАН. 2008, № 7. С. 2-7.

148. Алексеев Ю. В. Тяжелые металлы в почвах и растениях. Л.: Агропромиздат. 1987. 142 с.
149. Виноградов А. П. Основные закономерности в распределении микроэлементов между растениями и окружающей средой // Микроэлементы в жизни растений и животных. М.: Наука, 1985. С. 7-20.
150. Ильин В. Б., Степанова М. Д., Гармаш Г. А. Некоторые аспекты загрязнения среды: тяжелые металлы в системе почва-растение // Известия СО АН СССР. 1980, № 15, Вып. 3. С. 89-94.
151. Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
152. Гамзикова О. И., Барсукова В. С. Изменение устойчивости пшеницы к тяжелым металлам // Доклады РАСХН. 1996, № 2. С. 13-15.
153. Гармаш Н. Ю. Влияние возрастающих доз тяжелых металлов на накопление их пшеницей и бобами в онтогенезе // Физиология и биохимия культурных растений. 1989, Т. 21, № 2. С. 141-146.
154. Гуральчук Ж. З. Эколого-физиологические аспекты действия повышенных концентраций цинка на растения // Микроэлементы в биологии и их применение в сельском хозяйстве и медицине. Самарканд, 1990. С. 278-280.
155. Картузова М. Н., Черных Н. А., Свириденко Д. Г. Влияние тяжелых металлов на продуктивность ячменя // Актуальные проблемы экологии и природопользования. Сб. науч. тр. конференции. Вып. 8. Ч. 2. М.: Изд-во РУДН, 2006. С. 78-83.
156. Гуральчук Ж. З. Механизмы устойчивости растений к тяжелым металлам // Физиология и биохимия культурных растений. 1994, Т. 26, № 2. С. 107-117.
157. Ковда В. А., Золотарева Б. И., Скрипчинский И. И. О биологической реакции растений на тяжелые металлы в среде // Докл. АН СССР. 1979, Т. 247, № 3. С. 766-768.
158. Косицин А. В., Игошина Т. И., Алексеева-Попова Н. В. Металлоустойчивость растений // Ботанический журнал. 1988, Т. 73, № 4. С. 585-588.
159. Алексеева-Попова Н. В. Специфичность металлоустойчивости и ее механизмов у высших растений // Микроэлементы в биологии и их применение в сельском хозяйстве и медицине: Тез. докл. XI Всесоюз. конф. Самарканд, 1990. С. 260-261.
160. Барсукова В. С. Физиолого-генетические аспекты устойчивости растений к тяжелым металлам. Новосибирск, 1997. 63 с.
161. Бэлл Р. В. Роль микроэлементов в устойчивом производстве продовольствия, кормов, волокна и биоэнергии. М.: Междунар. ин-т питания растений, 2017. XVIII, 221 с.
162. Гармаш Н. Ю. Тяжелые металлы и качество зерна пшеницы // Химия в сельском хозяйстве. Т. 23, № 6, 1985. С. 48-49.
163. Дмитриева А. Г., Кожанова О. Н., Дронина Н. Л. Физиология растительных организмов и роль металлов. М.: Изд-во МГУ, 2002. 159 с.
164. Евсеева Т., Юранева И., Храмова Е. Механизмы поступления, распределения и детоксикации тяжелых металлов у растений // Физиология растений. 2003. Т. 133. С. 218-229.
165. Ильин В. Б. Тяжелые металлы и неметаллы в системе почва-растение. Новосибирск: Изд-во Сибирского отд-ния Российской акад. наук, 2012. 218 с.
166. Ильин В. Б., Гармаш Г. А., Гармаш Н. Ю. Влияние тяжелых металлов на рост, развитие и урожайность сельскохозяйственных культур // Агрехимия. 1985, № 6. С. 90-100.
167. Ильин В. Б., Степанова М. Д. О фоновом содержании тяжелых металлов в растениях // Известия СО АН СССР. Сер. биол. наук. 1981, Вып. 1, № 5. С. 26-32.

168. Ормрод Д. П. Воздействие загрязнения микроэлементами на растения. Л.: Гидрометеиздат, 1988. С. 327-351.

169. Османьян Р. Г. Влияние различных вариантов сельскохозяйственного использования на содержание кобальта в почвах длительных полевых опытов (влияние систем удобрения) // Экологическая безопасность в АПК. Реферативный журнал. 2010, № 2. С. 355.

170. Пигулевская Т. Л., Чернавина И. А. Интенсивность фотосинтеза и метаболизм углерода у растений овса при избытке цинка в среде выращивания // Физиология устойчивости растений Нечерноземной зоны РСФСР. Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 1986. С. 89-95.

171. Сингизова Г. Ш., Янтурин С. И. Закономерности накопления меди в почвах и садово-огородных культурах // Проблемы и перспективы конкурентноспособного воспроизводства в башкирском Зауралье: мат. респ. научно-практической конференции Ч. III. Уфа: РИЦ БашГУ, 2008. С. 156-163.

172. Сингизова Г. Ш., Янтурин С. И. Содержание цинка в почве и растениеводческой продукции в условиях г. Сибай // Проблемы и перспективы развития инновационной деятельности в агропромышленном производстве. Мат. всеросс. научно-практ. конференции в рамках XVII Международной специализированной выставки «Агрокомплекс – 2007». Уфа, 2007. С. 185–188.

173. Сингх С. А., Ракипов Н. Г. Изучение токсического действия кадмия, меди и никеля на яровую пшеницу // Интенсивное возделывание полевых культур и морфологические основы устойчивости растений. ТСХА. М., 1987. С. 56-59.

174. Таланова В. В., Титов А. Ф., Боева Н. П. Влияние возрастающих концентраций тяжелых металлов на рост проростков ячменя и пшеницы // Физиология растений. 2016, Т. 48, № 1. С. 119-123.

175. Титов А. Ф., Казнина Н. М., Таланова В. В. Тяжелые металлы и растения. Петрозаводск: Карельский науч. центр РАН: Ин-т биологии КарНЦ РАН, 2014. 192 с.

176. Титов А. Ф., Таланова В. В., Казнина Н. М., Лайдинен Г. Ф. Устойчивость растений к тяжелым металлам. Петрозаводск: КарНЦ РАН, 2007. 172 с.

177. Хозиев О. А. Миграция ионов тяжелых металлов в системе почва-ячмень-пиво. Владикавказ: Изд-во СОГУ, 2005. 123 с.

178. Черных Н. А. Изменение содержания ряда химических элементов в растениях под действием различных количеств тяжелых металлов в почве // Агрохимия. 1991, № 3. С. 68-76.

179. Шарапова Е. В. Экологические аспекты трансформации соединений ТМ в системе «почва – растения». М.: Высшая школа, 1998. 258 с.

180. Янтугин С. И., Сингизова Г. Ш., Ягафарова Г. А. Накопление тяжелых металлов в почвах и растительной продукции в условиях техногенеза // Аграрная Россия. 2007, № 6. С. 23-28.

#### References:

1. Gao, X., & Grant, C. A. (2012). Cadmium and zinc concentration in grain of durum wheat in relation to phosphorus fertilization, crop sequence and tillage management. *Applied and Environmental Soil Science*, 2012.

2. Hemalatha, S., & Chellamuthu, S. (2013). Impacts of long term fertilization on soil nutritional quality under finger millet: Maize cropping sequence. *Journal of Environmental Research and Development*, 7(4A), 1571.

3. Li, B. Y., Zhou, D. M., Cang, L., Zhang, H. L., Fan, X. H., & Qin, S. W. (2007). Soil micronutrient availability to crops as affected by long-term inorganic and organic fertilizer applications. *Soil and Tillage Research*, 96(1-2), 166-173.
4. Ben-Yin, L. I., Huang, S. M., Ming-Bao, W. E. I., Zhang, H. L., Jian-Ming, X. U., & Xin-Ling, R. U. A. N. (2010). Dynamics of soil and grain micronutrients as affected by long-term fertilization in an aquic Inceptisol. *Pedosphere*, 20(6), 725-735.
5. Czarnecki, S., & Düring, R. A. (2015). Influence of long-term mineral fertilization on metal contents and properties of soil samples taken from different locations in Hesse, Germany. *Soil*, 1(1), 23-33..
6. Shahid, M., Shukla, A. K., Bhattacharyya, P., Tripathi, R., Mohanty, S., Kumar, A., ... & Das, B. (2016). Micronutrients (Fe, Mn, Zn and Cu) balance under long-term application of fertilizer and manure in a tropical rice-rice system. *Journal of soils and sediments*, 16(3), 737-747. Doi: 10.1007/s11368-015-1272-6.
7. Rutkowska, B., Szulc, W., Sosulski, T., & Stępień, W. (2014). Soil micronutrient availability to crops affected by long-term inorganic and organic fertilizer applications. *Plant Soil Environ*, 60(5), 198-203.
8. Salt, D. E., Blaylock, M., Kumar, N. P., Dushenkov, V., Ensley, B. D., Chet, I., & Raskin, I. (1995). Phytoremediation: a novel strategy for the removal of toxic metals from the environment using plants. *Nature biotechnology*, 13(5), 468. doi:10.1038/nbt0595-468
9. Feng, Xumeng & Ling, Ning & Chen, Huan & Zhu, Chen & Duan, Yinghua & Peng, Chang & Yu, Guanghui & Ran, Wei & Shen, Qirong & Guo, Shiwei. (2016). *Scientific Reports*, 6. 24559. 10.1038/srep24559.
10. Karpova, E. A., & Mineev, V. G. (2015). Heavy metals in agroecosystem. Moscow: *Book House*, 252.
11. Kabata-Pendias, A. (2004). Soil-plant transfer of trace elements-an environmental issue. *Geoderma: Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment*, 122 (2-4), 143-149.
12. Weih, M. & et al. Nutrient stoichiometry in winter wheat: Element concentration pattern reflects developmental stage and weather. *Sci. Rep.* 6, 35958; doi: 10.1038 / srep35958 (2016).
13. Karpova, E. A. (2005). The role of fertilizers in the cycles of microelements in agroecosystems. *Russian Chemical Journal*, XLIX. 20-25.
14. Minkina, T. M., Motuzova, G. V., Nazarenko, O. G., Kryschenko, V. S., & Mandzhieva, S. S. (2008). Forms of TM compounds in soils of the steppe zone. *Pochvovedenie*, (7). 810-818.
15. Minkina, T. M. (2009). Heavy metal compounds in the Lower Don soils, their transformation under the influence of natural and anthropogenic factors. *Diss ... Dr. Biol. sciences. Rostov-on-Don*, 483.
16. Mandzhieva, S. S., & et al. (2014). Ecological state of soils and plants of the natural and man-made sphere. Rostov-on-Don: *Southern Federal University*, 230.
17. Repnitsyna, O. N., & Popova, L. F. (2012). Transformation of mobile forms of copper and zinc in the seasonally freezing soils of the city of Arkhangelsk. *Arctic and North*, (9).
18. Popova, L. F. (2014). Transformation of heavy metal compounds in Arkhangelsk soils. *Fundamental research*, (9-3). 562-566.
19. Wang, C. et al. (2017). Ecological risk assessment on heavy metals in soils: Use of soil diffuse reflectance mid-infrared Fourier-transform spectroscopy. *Sci. Rep.* (7), 40709; doi:10.1038/srep40709.

20. Pietrzak, U., & McPhailac, D. C. (2004). Copper accumulation, distribution and fractionation in vineyard soils of Victoria, Australia. *Geoderma: Biogeochemical processes and the role of heavy metals in the soil environment*, 122 (2-4), 151-166.
21. Protasova, N. A., & Gorbunova N. S. (2010). Connections of zinc, nickel, lead and cadmium in ordinary chernozems of the stone steppe with prolonged application of fertilizers and phosphogypsum. *Agrochemistry*. (7). 52-61.
22. Timofeeva, Y. O. (2011). Microelements in various types of soil in agrochemical hospitals. *Bulletin of the University of*. (2). 37-41.
23. Kartuzova, M. N. (2011). Development and application of environmental technologies aimed at reducing the negative effect of heavy metals on agrocenosis: *author's abstract ... Cand. Biol. sciences*. Moscow. 28.
24. Zhigulina, E. V. (2006). Agroecological substantiation of ways of rehabilitation of sod-podzolic soils contaminated with heavy metals: *author's abstract ... Cand. s.-. sciences*. Moscow. 23.
25. Singizova, G. Sh. (2009). Heavy metals in the soil-crop production system under the conditions of technogenic impact: *author's abstract ... Cand. Biol. sciences*. Orenburg, 19.
26. Podkolzin, O. A. (2009). Ecological and agrochemical monitoring of the state and scientific basis for the protection of agroecosystems from chemical pollution in the Central Ciscaucasia: *diss ... Dr. sciences*. Stavropol, 416.
27. Avilova, A. A. (2015). Ecological evaluation of the annual dynamics of heavy metals in the basic components of forest ecosystems in the northern part of the Moscow megacity: The example of the LGA RGAU-MAAA named after KA Timiryazev: *author's abstract ... Cand. Biol. sciences*. Moscow. 24.
28. Akhmatov, D. A. (2012). Accumulation of Heavy Metals in the Agricultural Landscapes of the Samara Trans-Volga Region: *Diss. ... Cand. Biol. sciences*. Kinel, 155.
29. Bakoyev, S. Yu. (2012). Evaluation of ecological stability of the Lower Don soils to contamination with heavy metals: *abstract of Cand. dis. ... cand. Biol. sciences*. Rostov-on-Don, 24.
30. Belozubova, N. Yu. (2011). Ecological and geochemical assessment of soils and peculiarities of migration of toxic elements in agrocenoses of the Volgograd Region: *diss ... Cand. Biol. sciences*. Moscow. 185.
31. Bolotov, V. P. (2015). Estimation of the content and migration of heavy metals in the ecosystems of the Volgograd Reservoir: *Abstract of Cand. dis. ... cand. Biol. sciences*. Moscow, 20
32. Budkina S. V. (2011). Agroecological evaluation of the fractional composition of mobile forms of heavy metals of sod-podzolic sandy loamy soil: *author's abstract. dis .... cand. Biol. sciences*. Moscow. 24
33. Burdukovsky, M. L. (2014). The Effect of Long-Term Chemicalization of Soils in the South of the Far East on the Biological Circulation and the Content of Macro and Microelements: *Diss. Biol. sciences*. Vladivostok, 134.
34. Burinova, B. V. (2011). Ecological assessment of the spatio-temporal variability of heavy metals in soils of the Forest Experimental Dacha of the RGAU-MAAA named after K.A. Timiryazev: *the author's abstract. dis ... cand. Biol. sciences*. Moscow. 25.
35. Weimer, A. A. (1999). Heavy metals in soil and agricultural products in the conditions of the Tyumen region: *diss ... Cand. Biol. sciences*. Tyumen, 197.
36. Weimer, A. A. (2006). Heavy metals and radionuclides in soils and agricultural products of the Northern Trans-Urals: *diss ... Dr. Biol. sciences*. Tyumen, 355.
37. Vasiliev, A. A. (2014). Iron and heavy metals in alluvial soils of the Middle Urals. Perm: *Prokrost*, 231.

38. Davydova, O. A., Klimov, E. S., Vaganova, E. S., & Vaganov, A. S. (2014). Influence of physicochemical factors on the content of heavy metals in aquatic ecosystems. Ulyanovsk: *UISTU*, 167.
39. Vinogradova, T. A. (2008). Transformation of Heavy Metals when Nitrogenous Fertilizers are Introduced to Linen-Dolgun on Contaminated Cd and Pb Soil: *Diss. Biol.* Moscow, 312.
40. Vikhrev, V. A. (2015). Chemical elements in the soils of the southern forest-steppe of the Middle Volga region (on the example of the Penza region). Penza: *FGBU VO Penza State Agricultural Academy*, 178.
41. Vlasov, D. V. (2015). Geochemistry of Heavy Metals and Metalloids in the Landscapes of the Eastern District of Moscow: *Abstract of Cand. dis. ... cand. geographer. sciences.* Moscow, 24.
42. Glazkova, N. E. (2004). Ecological aspects of the regulation of the mobility of heavy metals and arsenic on gray forest soils of the forest-steppe of the Middle Volga region: *diss ... kand. Biol. sciences.* Penza, 144.
43. Gayevaya, E. V. (2012). Ecological-toxicological assessment of agricultural products in the south of the Tyumen region: the author's abstract. *dis ... cand. Biol. sciences.* Tyumen, 16.
44. Voskresenskaya, O. L. (1987). The effect of excess zinc in the growth medium on the integrity of membranes and superweak luminescence of the roots of oats. Yoshkar-Ola: *Map. University*, 15.
45. Voytyuk, E. A. (2011). Accumulation of Heavy Metals in Soil and Plants in Urban Environment: Based on the Example of Chita: Author's Abstract. *dis ... cand. Biol. sciences.* Ulan-Ude, 22.
46. Gukalov, V. N., & Savich V. I. (2015). Belyuchenko IS Information-energy estimation of the state of heavy metals in the components of the agrolandscape. Moscow: *All-Russian Research Institute of Agrochemistry. D. N. Pryanishnikova*, 400.
47. Gukalov, V. N. (2013). Dynamics of Heavy Metals and the Problem of Soil Conservation in the Agrolandscape System: *dis ... Dr. Biol. sciences.* Moscow, 48.
48. Gosse, D. D. (2008). The effect of fertilizers on the dynamics of heavy metals in the soil-plant system on sod-podzolic soils: *diss. ... Cand. Biol. sciences.* Moscow, 174.
49. Grigorieva, T. I. (2007). Influence of pollution of soils with heavy metals on the mobilization of mobile nutrients in the soil and their accumulation in vegetables and potatoes: *diss ... kand. s.-. sciences.* Kemerovo, 115.
50. Vagun, I. V. (2011). Production process and phytoremediation potential of rapeseed varieties on heavy soils polluted with heavy metals: thesis. *dis. ... cand. Biol. sciences.* Moscow, 21.
51. Zhuravleva, N. I. (2013). Sources and sinks of heavy metals in anthropogenically altered ecosystems: On the example of the Ivanovo and Kostroma regions: the author's abstract. *dis. ... cand. chem. sciences.* Ivanovo, 16.
52. Dorzhonova, V. O. (2013). Phytoextraction and phytotoxicity of heavy metals in contaminated soils: *author's abstract. dis. ... cand. Biol. sciences.* Ulan-Ude, 22.
53. Dulya, O. V. (2015). Ecological and genetic mechanisms of herbaceous plants resistance to industrial pollution: the author's abstract. *dis. ... cand. Biol. sciences.* Ekaterinburg, 21.
54. Zubkova, V. M. (2003). Features of accumulation and distribution of heavy metals in agricultural crops and the effect of fertilizers on their behavior in the soil-plant system: *diss ... Dr. Biol. sciences.* Moscow, 518.
55. Karpova, E. A. (2006). Ecological and agrochemical aspects of the prolonged application of fertilizers: the state of heavy metals in agroecosystems: *diss ... Dr. Biol. sciences.* Moscow, 341.

56. Karpova, S. Yu. (2000). Influence of a long application of fertilizers on the content of trace elements and heavy metals in sod-podzolic soils in flax crop rotation: *diss. Biol. sciences*. Moscow, 165.
57. Kinjaev, R. R. (2004). The effect of long-term application of fertilizers on the state of nutrient and toxic elements in agrocenosis on sod-podzolic soil: *diss ... kand. Biol. sciences*. Moscow, 112.
58. Komarov, V. I. (2004). Ecological and agrochemical evaluation of heavy metals in agrolandscapes of the Vladimir Region: *diss ... Cand. s.-. sciences*. Moscow, 199.
59. Kopylova, L. V., & et al. (2013). Heavy Metal Content in Soils and Plants of Urbanized Territories" (Eastern Transbaikalia). Chita: *ZabGU*, 153.
60. Kornilov, A. L. (2014). Biochemical indicators and the content of heavy metals in plants of the coastal line of reservoirs of Tyumen in conditions of anthropogenic pollution: the author's abstract. *dis. ... cand. Biol. sciences*. Tyumen, 16.
61. Koshelev, Yu. A. (2009). The influence of agrochemical agents on the fertility of leached chernozem and the state of heavy metals in soil and plants: *diss ... kand. s.-. sciences*. Voronezh. 315.
62. Koshelenko, N. A. (2009). Influence of various agrotechnologies on the content of heavy metals in chernozem leached Western Ciscaucasia: *diss ... kand. s.-. sciences*. Krasnodar, 191.
63. Kudryashova, V. I. (2003). Accumulation of heavy metals by wild plants: *diss ... kand. Biol. sciences*. Saransk, 144.
64. Kuznetsov, V. V. (2014). A program complex for automatic control of the content of heavy metal ions in environmental objects by the method of inversion voltammetry: *diss ... Cand. tech. sciences*. Tomsk. 135.
65. Ladonin, D. V. (2016). Forms of compounds of heavy metals in technogenically contaminated soils: Abstract of Cand. *dis. ... Dr. Biol. sciences*. Moscow, 42.
66. Latypov, A. B. (2006). The content of toxic metals in bioresources (soil, plants, horses) of natural and agricultural zones of Bashkortostan: *Diss ... Cand. Biol. sciences*. Ufa, 121.
67. Lednev, A. V., Lozhkin A. V., & Beznosov A. I. (2016). Heavy metals in the soils of the Udmurt Republic and methods that reduce their migration in the soil-plant system. Izhevsk: *Izhevsk State Agricultural Academy*, 174.
68. Maslennikova, A. I. (2006). Migration of heavy metals in the system "soil-feed-production (milk)" in the conditions of the Middle Volga region: *diss ... Cand. s.-. sciences*. Ulyanovsk, 124.
69. Matveev, V. N. (2004). Bioecological assessment of the involvement of heavy metals in the main trophic chains and the biogeochemical cycle in the conditions of agrophytocenosis: the example of the forest-steppe high Zavolzhie: *diss ... kand. Biol. sciences*. Samara, 169.
70. Mityasina, S. N. (2005). Influence of the aftereffect of various systems of application of fertilizers on the humus state and mobility of heavy metals in sod-podzolic loamy soils: *diss ... kand. s.-. sciences*. St. Petersburg-Pushkin, 203.
71. Mukhina, N. Ye. (2012). Migration of Heavy Metals and Remediation of Soils in the Moscow Coal Basin: Abstract of Cand. *dis ... cand. tech. sciences*. Tula, 16.
72. Mynbayeva, B. N. (2015). Biological Monitoring of Pollution of Urban Lands with Heavy Metals (on the Example of Almaty): Abstract of thesis. *dis ... Dr. Biol. sciences*. Bishkek, 45.
73. Myslyva, T. N. (2015). Heavy metals in agro-and urbolandscapes of Zhytomyr Polissya: the author's abstract. *dis ... Dr. s.-h. sciences*. Gor'ki, 40.
74. Gurin, A. G. (2013). Accumulation and transformation of heavy metals in the agroecosystems of the Central Chernozem Region. Eagle: *Publishing house OrelGau*, 211.

75. Naleta, E. V. (2016). Influence of pollution by heavy metals on the biological properties of soils in the cities of the Rostov Region: Abstract of Cand. *dis ... cand. Biol. sciences*. Rostov-on-Don, 24.
76. Novikov, S. G. (2014). Ecological assessment of contamination by heavy metals of soils in urbanized areas by land use categories: the example of Petrozavodsk: *author's abstract. dis. ... cand. Biol. sciences*. Petrozavodsk, 24.
77. Nosovskaya, I. I. (2001). Influence of the prolonged application of fertilizers on the content and economic balance of microelements and heavy metals in the soil-fertilizer-plant system: *diss. Biol. sciences*. Moscow, 173.
78. Ovsyannikova, S. V., Seredina, V. P., & Shaykhutdinova, A. N. (2016). Heavy metals and radionuclides in soils of Kuzbass: state and ecological assessment. Kemerovo: *Publishing house KuzGTU*, 245.
79. Okolelova, A. A. (2014). The content and normalization of heavy metals in the soils of Volgograd. Volgograd: *Volgograd State Automobile Plant*, 143.
80. Parkhomenko, N. A. (2004). Agroecological evaluation of the action of heavy metals in the soil-plant system: *diss ... kand. s.-. sciences*. Omsk, 237.
81. Petelin, A. A. (2000). Influence of agrochemical agents on the state of lead, cadmium and strontium in the soil-plant system: *diss ... kand. Biol. sciences*. Moscow, 125.
82. Protasova, N. A., Gorbunova, N. S., & Voronin, A. A. (2005). Heavy metals in the soil-plant system with long-term application of fertilizers and ameliorants under conditions of field experience in the stone steppe. *Agroecological problems in agriculture. Collection of scientific papers*. Voronezh, 40-46.
83. Pukhovskaya, T. Yu. (2009). Effect of fertilizers on the accumulation and availability of heavy metals in sod-podzolic soils: *diss. ... Cand. Biol. sciences*. Moscow, 116.
84. Saptarova, L. M. (2011). Heavy metals in the water-soil-plant system under conditions of irrigation with man-caused contaminated water: *diss ... kand. Biol. sciences*. Ufa, 163.
85. Semenova, I. N. (2013). Biological activity as an indicator of technogenic pollution of soils with heavy metals: *diss ... Dr. Biol. sciences*. Ufa, 330.
86. Sibirkina, A. R. (2014). Biogeochemical Assessment of the Content of Heavy Metals in Pine Boron of Semipalatinsk Irtysh: Autoref. *dis ... Dr. Biol. sciences*. Omsk, 37.
87. Sidorenkova, N. K. (1999). Agroecological evaluation of heavy metal impurities and toxic elements in phosphorus fertilizers and doses of cadmium in various soils: *diss ... kand. Biol. sciences*. Moscow, 189.
88. Sorokina, O.I. (2013). Heavy metals in the landscapes of Ulan-Bator: *author's abstract. dis ... cand. geographer. sciences*. Moscow, 24.
89. Redko, M. V. (2009). Bonitizing assessment of soils of agricultural lands taking into account their contamination with heavy metals: by the example of the Moscow Region: *diss ... Cand. Biol. sciences*. Moscow, 156.
90. Sosnitskaya, T. N. (2014). Ecological state of soils in Svirsk, Irkutsk region: peculiarities of accumulation and detoxication of heavy metals: *author's abstract. dis ... cand. Biol. sciences*. Irkutsk, 22.
91. Shhashok, F. Yu. (2013). Ecological state of arable soils of Adygea on the activity of radionuclides <sup>137</sup>Cs and <sup>90</sup>Sr, the content of heavy metals and the aftereffect of fertilizers: *diss ... Cand. Biol. sciences*. Vladimir, 164.
92. Tenkov, A. L. (2005). Increase in yields, quality of vegetables and a decrease in the content of heavy metals in long-term fertilizer application on alluvial meadow soils: *diss ... kand. s.- sciences*. Moscow, 152.

93. Tkachenko, O. A. (2004). Influence of different species of vermicompost on the behavior of cesium-137 and heavy metals in the soil-plant system: *diss. s.-. sciences*. Orel, 129.
94. Torshin, S. P. (1998). Influence of natural and anthropogenic factors on the formation of the microelement composition of crop production: *Diss. Biol. sciences*. Moscow, 296.
95. Tribis, L. I. (2016). Phytoextraction of nickel and copper and respirometric indicators of the state of microbial communities in technogenic soils and soils contaminated with heavy metals: *Abstract of Cand. dis. ... cand. Biol. sciences*. Moscow. 25.
96. Feshchenko, V. P. (2015). Monitoring of heavy metals on agricultural lands in the Novosibirsk Region: *diss ... kand. Biol. sciences*. Novosibirsk, 132.
97. Tsyplakov, S. Ye. (2013). Forms of heavy metal compounds in chernozem leached in the conditions of long-term application of fertilizers and meliorants: the author's abstract. *dis ... cand. Biol. sciences*. Voronezh, 22.
98. Cherkasov, E. A. (2014). Microelements in the soils of the Ulyanovsk region and the efficiency of complex microelement-containing fertilizers in field agrocenoses: *diss ... kand. agricultural. sciences*. Ulyanovsk, 155.
99. Chernikova, O. V. (2010). Ecological substantiation of complex methods of rehabilitation of chernozems contaminated with heavy metals: the example of the Ryazan region: *diss ... kand. Biol. sciences*. Ryazan, 178.
100. Chuyko, E. V. (2013). Peculiarities of the migration of heavy metals in the natural environment of the Northern Caspian: Abstract of thesis. *dis ... cand. Biol. sciences*. Astrakhan, 23.
101. Yakupov, I. Zh. (2013). Heavy metals in soils of the Urals: author's abstract. *dis ... cand. Biol. sciences*. Ufa, 19.
102. Islamgulova, G. Ye. (2010). The role of natural zeolites in ecological rehabilitation of soils of agroecosystems of the steppe Zauralye of Bashkortostan: *diss ... Cand. Biol. sciences*. Sibai, 188.
103. Troyanovskaya, E. S. (2013). Ecological characteristics of different types of soils contaminated with heavy metals, in the process of remediation with the use of combinations of sorbents: author's abstract. *dis ... cand. Biol. sciences*. Ulyanovsk, 19.
104. Romanenkov, V. A., & Shevtsova L. K. (2014). Long-term Geoset experiments in modern and promising agrochemical and agrolandscape research. *Agrochemistry*, (11). 3-14.
105. Khaidukov, K. P., Shevtsova, L. K., Kovalenko, A. A., & Milyutina, A. A. (2014). Influence of long-term use and aftereffect of various fertilizer systems on acidity, content and qualitative composition of soil organic matter. *Fertility*, (1), 30-33.
106. Avanesyan, N. M. (2014). The influence of industrial enterprises and transport on the content of heavy metals in the soils of the Right Bank of the city of Ulyanovsk: *the author's abstract. dis ... cand. Biol. sciences*. Ulyanovsk, 25.
107. Parkhomenko, N. A., & et al. (2005). Agroecological evaluation of the action of heavy metals in the soil-plant system along motorways in the conditions of the forest-steppe of Western Siberia. Omsk: *Publishing house of the Federal State Educational Institution of Higher Professional Education OmGAU*, 110.
108. Kopylova, L. V. & et al. (2013). Heavy Metal Content in Soils and Plants of Urbanized Territories" (Eastern Transbaikalia). Chita: *ZabGU*, 153.
109. Kuznetsov, M. N. (2011). Problems of contamination of the biosphere by heavy metals. Eagle: *Publishing house of GNU VNIISPK Rosselkhozakademii*, 383.
110. Borina, T. A. (2008). The cycle of biogenic and toxic elements and the morphophysiological state of potatoes when soil is contaminated with heavy metals: *diss ... kand. Biol. sciences*. Moscow, 194.

111. Belousova, Yu. S. (2013). The state of copper and zinc in the soil-plant system under conditions of contamination: *diss ... kand. Biol. sciences*. Moscow, 165.

112. Zhigulina, E. V. (2003). Modern state of reclaimed lands polluted with heavy metals in the Non-Chernozem zone of Russia (on the example of the Ryazan region). *Modern energy and resource-saving, environmentally sustainable technologies and agricultural production systems*, (3). 132-137.

113. Karpova, E. A. (2002). Assessment of the state of agroecosystems of the Moscow region with respect to trace elements, in Heavy Metals, Radionuclides and Biophylic Elements in the Environment: *Reports of the Second International Conference. scientific-practical. Conf. Semipalatinsk*, (2). 200-206.

114. Karpova, E. A. (2008). Long-term application of fertilizers and heavy metals in agroecosystems. *Problems of Agrochemistry and Ecology*, (2). 19-22.

115. Karpukhin, A. I., & Bushuyev, N. N. (2007). Effect of application of fertilizers on the content of heavy metals in soils of long field experiments. *Agrochemistry*, (5). 76-84.

116. Karpukhin, A. I., & Bushuev, N. N. (2007). Distribution of heavy metals from molecular-mass fractions of humic acids of soils of long field experiments. *Pochvovedenie*, (3). 292-301.

117. Kartuzova, M. N., Chernykh, N. A., Ratnikov, A. N., & Sviridenko, D. G. (2009). Influence of heavy metals (Cd, Zn, Cu) and agromeliorants on the biological activity of sod-podzolic soil. *Vestnik of the Peoples' Friendship University*, (4). 38-42.

118. Soldatov, P. A., & Plotnikov, A. A. (2017). The aftereffect of various fertilizer systems on the content of heavy metals (TM) in sod-podzolic light loamy soil. Actual problems of science in the agro-industrial complex. *Sat. Art. 68th International Scientific and Practical Conference*. Moscow, 70-74.

119. Kulikova, E. V., & Gorbunova, N. S. (2008). Heavy metals (PB, CD) in leached chernozem during prolonged application of fertilizers under conditions of field experience. World experience and prospects for the development of agriculture. *Materials of the International Conference, dedicated to the 95th anniversary of the Voronezh State Agrarian University. KD Glinka*. Voronezh, 63-64.

120. Mineev, V. N., Edemskaya, N. L., & Karpova, E. A. (2015). Features of the dynamics of copper compounds in agrocenoses on sod-podzolic soils under long-term fertilizer application. *Problems of Agrochemistry and Ecology*, (4). 3-19.

121. Mineev, V. G., Makarova, A. I., & Grishina, T. N. (1981). Heavy metals and the environment under conditions of modern intensive chemicalization. *Agrochemistry*, (5). 146-155.

122. Kolyada, O. A. (2012). Microelements in soils of various landscapes of the Stone steppe: Abstract of Cand. *dis ... cand. Biol. sciences*. Voronezh, 25.

123. Gorokhova, A. G. (2013). The distribution of heavy metals (Cu, Zn, Ni, Pb) and arsenic (As) in natural media and biological objects on the right-bank part of the catchment area of the Penza reservoir: *dis ... cand. Biol. sciences*. Penza, 21.

124. Ratnikov, A. N., Sviridenko, D. G., Zhigareva, T. L., Popova, G. I., Kartuzova, M. N., Petrov, K. V., & Egorova, E. V. (2006). Influence of heavy metals on the biological activity of sod podzolic soil. Actual problems of ecology and nature management. *Collection of scientific proceedings of the conference*, 8 (2). Moscow: Publishing House of RUDN, 78-83.

125. Skipin, L. N. & et al. (2014). Heavy metals and radionuclides in the components of the natural environment of the Tyumen region. Tyumen: *TyumGASU*, 253.

126. Heavy metals in the soils of Karelia = Heavy metals in soils of Karelia. (2015). Comp.-N. G. Fedorets et al.; Ed. G. V. Akhmetov. Petrozavodsk: *the Karelian scientist. Center of the Russian Academy of Sciences*, 220.
127. Stepanova, N. V. & et al. (2015). Heavy metals: questions of influence (on the example of Kazan). *Kazan: Brig*.
128. Pinsky, D. L., & Oreshkin, V. N. (1991). Heavy metals in the environment. Experimental ecology. Moscow: *Science*, 201-213.
129. Okolelova, A. A., Zheltobryukhov, V. F., Styazhin, V. N., & Kozhevnikova, V. P. (2015). Polyelement toxification of soils. Volgograd: *VolgGTU*, 145.
130. Dobrovolsky, V. V. (2004). The Global System of Mass Flows of Heavy Metals in the Biosphere. Moscow: *Science*, 23-29.
131. Dobrovolsky, V. V. (1980). Heavy Metals: Pollution of the Environment and Global Geochemistry. Heavy Metals in the Environment. Moscow: *Izd-vo MGU*, 3-12.
132. Lemenovskii, D. A. (1997). Connections of metals in living nature. *Soros' Educational Journal*, (9). 48-53.
133. Savich, V. (1990). Regulation of the mobility of heavy metals in soil, *International Agroindustrial Journal*, (6). 94-101.
134. Sadovnikova, L. K., & Zyrin, N. G. (1985) Indicators of soil contamination by heavy metals and non-metals in soil-geochemical monitoring. *Pochvovedenie*, (10). 84-89.
135. Sayet, Yu. E., Revich, B. A., Yanin E. P., Smirnova R. S., Basharkevich I. L., Onishchenko T. L., Pavlova L. N., Trefilova, N. Ya. Publisher, Achkasov, AI, & Sarkisyan, S. Sh. (1990). Geochemistry of the environment. Moscow: *Nedra*, 335.
136. Sibirskina, A. R. (2016). Chemistry of Heavy Metals.-Chelyabinsk: *Izd-vo Chelyabinsk State University*, 167.
137. Heavy metals and radonuclides in agroecosystems. (1994). Moscow: *Agroekolas*, 288.
138. Protasova, N. A. (1998). Microelements: biological role, distribution in soils, influence on the spread of human and animal diseases. *Soros Educational Journal*, (12). 32-37.
139. Rakitskiy, V. N., & Sinitskaya, T. A. (2012). Combined action of pesticides and heavy metals. Moscow: *Shiko*, 295.
140. Yarygina, M. V. & et al. (2015). Heavy metals as a factor of influence on human health and dysfunction of the central nervous system. Vladivostok: *FEFU*. 121.
141. Heavy metals: transboundary pollution of the environment. (2003). *EMEP Information Report*, 42.
142. Chemistry of Heavy Metals, Arsenic and Molybdenum in Soils. (1985). Ed. N. G. Zyryna, L. K. Sadovnikova. Moscow: *Izd-vo MGU*, 208.
143. Il'inskikh, N. N. & et al. (2013). Genotoxicology of Heavy Metals and Radioactive Elements. Tomsk: *Publishing house of Tomsk Polytechnic University*, 499.
144. Shubina, O. S., Bardin, V. S., Egorova, M. V., & Komusova O. I. (2016). The influence of heavy metals on the body. Saransk: *Moscow State Pedagogical University. ME Evsev'eva*, 94.
145. Kurbakov, D. N. (2016). A database on the effectiveness of rehabilitation technologies in agriculture in areas contaminated with heavy metals. Obninsk: *FGBNU VNIIRAE*, 32.
146. Repkina, N. S., Talanova, V. V., Topchieva, L. V., & et al. (2013). Stability of plants to heavy metals and expression of genes. Petrozavodsk: *the Karelian scientist. Center of the Russian Academy of Sciences*, 25.
147. Golovko, T., Garmash, E., & Skugoreva, S. (2008). Heavy metals in the environment and plant organisms. *Vestnik Komi Scientific Center of the Ural Branch of the Russian Academy of Sciences*, (7). 2-7.

148. Alekseev, Yu. V. (1987). Heavy metals in soils and plants. Leningrad: *Agro-industrialization*, 142.
149. Vinogradov, A. P. (1985). Basic regularities in the distribution of microelements between plants and the environment. Moscow: *Science*, 7-20.
150. Il'in, V. B., Stepanova, M. D., & Garmash, G. A. (1980). Some aspects of environmental pollution: heavy metals in the soil-plant system. *Izvestiya SO AN USSR*, 15 (3). 89-94.
151. Kabata-Pendias, A., & Pendias, X. (1989). Microelements in soils and plants. Moscow: *World*, 439.
152. Gamzikova, O. I., & Barsukova, V. S. (1996). Changing the resistance of wheat to heavy metals. *Reports of the Russian Academy of Agricultural Sciences*, (2). 13-15.
153. Garmash, N. Yu. (1989). Influence of increasing doses of heavy metals on their accumulation by wheat and beans in ontogenesis. *Physiology and Biochemistry of Cultivated Plants*, 21 (2). 141-146.
154. Guralchuk, Zh. Z. (1990). Ekologo-fiziologicheskie aspects of action of the raised zinc concentration on plants. Micronutrients in biology and their application in an agriculture and medicine. *Samarkand*, 278-280.
155. Kartuzova, M. N., Chernykh, N. A., & Sviridenko, D. G. (2006). The influence of heavy metals on barley productivity. Actual problems of ecology and nature management. (8) 2. Moscow: *Publishing House of RUDN*, 78-83.
156. Gural'chuk, Zh. Z. (1994). Mechanisms of plant resistance to heavy metals. *Physiology and biochemistry of cultivated plants*, 26 (2). 107-117.
157. Kovda, V. A., Zolotareva, B. I., & Skripchinsky, I. I. (1979). On the biological reaction of plants to heavy metals in a medium, *Dokl. AN SSSR*, 247 (3). 766-768.
158. Kositsin, A. V., Igoshina, T. I., & Alekseeva-Popova, N. V. (1988). Metal resistance of plants. *Botanical Journal*, 73 (4). 585-588.
159. Alekseeva-Popova, N. V. (1990). Specificity of Metal Stability and Its Mechanisms in Higher Plants, in: Microelements in Biology and Their Application in Agriculture and Medicine: *Tez. doc. XI All-Union Conf. Samarkand*, 260-261.
160. Barsukova, B. C. (1997). Physiological and genetic aspects of plant resistance to heavy metals. *Novosibirsk*, 63.
161. Bell, R. V. (2017). The role of trace elements in the sustainable production of food, feed, fiber and bioenergy. Per. with English. Moscow: *Intern. Institute of Plant Nutrition, XVIII*, 221.
162. Garmash, N. Yu. (1985). Heavy Metals and Quality of Wheat Grain. *Chemistry in Agriculture*, 23 (6), 48-49.
163. Dmitrieva, A. G., Kozhanova, O. N., & Dronina, N. L. (2002). Physiology of plant organisms and the role of metals. Moscow: *Izd-vo MGU*, 159.
164. Evseeva, T., Yuraneva, I., & Khramova, E. (2003). Mechanisms of the receipt, distribution and detoxication of heavy metals in plants. *Physiology of plants*. 133-229.
165. Ilin, V. B. (2012). Heavy metals and non-metals in the soil-plant system. Novosibirsk: *Publishing House of the Siberian Branch of the Russian Acad. Sciences*, 218.
166. Il'in, V. B., Garmash, G. A., & Garmash, N. Yu. (1985). Influence of heavy metals on the growth, development and productivity of agricultural crops. *Agrochemistry*, (6). 90-100.
167. Il'in, V. B., & Stepanova, M. D. (1981). On the background content of heavy metals in plants. *Izvestiya SO AN USSR. Ser. Biol. Sciences*, 1 (5). 26-32.
168. Ormrod, D. P. (1988). Influence of contamination with microelements on plants. Leningrad: *Gidrometeoizdat*, 327-351.

169. Osmanian, R. G. (2010). Influence of various options of agricultural use on the content of cobalt in soils of long field experiments (the effect of fertilizer systems). *Ecological safety in the agroindustrial complex. Abstract journal*, (2). 355.

170. Pigulevskaya, T. L., & Chernavina, I. A. (1986). Intensity of photosynthesis and carbon metabolism in oat plants with an excess of zinc in the growing medium. Saransk: *Mordov Publishing House. University*, 89-95.

171. Singizova, G. Sh., & Yanturin, S. I. (2008). Laws of Copper Accumulation in Soils and Garden and Garden Crops. Problems and Perspectives of Competitive Reproduction in the Bashkir Trans-Urals: Ufa: *RIC BashGU*, 156-163.

172. Singizova, G. Sh., & Yanturin, S. I. (2007). Zinc content in soil and crop production in the city of Sibai, in: Problems and Prospects for the Development of Innovation in Agro-Industrial Production. Materials of the All-Russian Scientific and Practical Conference within the framework of the XVII International Specialized Exhibition "Agrocomplex-2007". Ufa, 185-188.

173. Singh, S. A., & Rakipov, N. G. (1987). Study of the toxic effect of cadmium, copper and nickel on spring wheat. *Moscow*, 56-59.

174. Talanova, V. V., Titov, A. F., & Boeva, N. P. (2016). Influence of increasing concentrations of heavy metals on the growth of barley and wheat seedlings. *Physiology of plants*, 48 (1). 119-123.

175. Titov, A. F., Kaznina N. M., & Talanova V. V. (2014). Heavy metals and plants. Petrozavodsk: the Karelian scientist. Center of the Russian Academy of Sciences: *Institute of Biology, KarRC RAS*, 192.

176. Titov, A. F., Talanova, V. V., Kaznina, N. M., & Laidinen, G. F. (2007). Stability of plants to heavy metals. Petrozavodsk: *KarRC RAS*, 172.

177. Khoziev, O. A. (2005). Migration of heavy metal ions in the soil-barley-beer system. Vladikavkaz: *SOGU Publishing House*, 123.

178. Chernykh, N. A. (1991). Changes in the content of a number of chemical elements in plants under the action of various amounts of heavy metals in soil. *Agrochemistry*, (3). 68-76.

179. Sharapova, E. V. (1998). Ecological aspects of the transformation of TM compounds in the soil-plant system. Moscow: *Higher School*, 258.

180. Yantugin, S. I., Singizova G. Sh., & Yagafarova G. A. (2007). Accumulation of heavy metals in soils and plant products under technogenesis conditions. *Agrarian Russia*, (6). 23-28.

Работа поступила  
в редакцию 20.06.2018 г.

Принята к публикации  
26.06.2018 г.

---

Ссылка для цитирования:

Кузина Л. Б. Актуальное состояние изучения изменения форм и биодоступности меди и цинка в системе «почва - растение»: выбор дизайна исследования для мониторинга на большом массиве образцов // Бюллетень науки и практики. 2018. Т. 4. №7. С. 120-152. Режим доступа: <http://www.bulletennauki.com/kuzina-lb> (дата обращения 15.07.2018).

Cite as (APA):

Kuzina, L., (2018). The current state of studying the changes in the forms and bioavailability of copper and zinc in the soil-plant system: optimal design studies for monitoring on large sample arrays. *Bulletin of Science and Practice*, 4(7), 120-152.