

УДК 631.483: 634.8

Различия в содержании тяжелых металлов в почвах Южного берега Крыма (пространственно-временной анализ)

Лисецкий Ф. Н., Зеленская Е. Я.

*Белгородский государственный национальный исследовательский университет
Белгород, Россия
liset@bsu.edu.ru, zelenskaya@bsu.edu.ru*

Высокие агрохимические нагрузки и, в частности, специфические источники поступления тяжелых металлов в почвы под виноградниками определяют актуальность оценки степени опасности, используя различные подходы при выборе основы сравнения (ПДК, ОДК, региональный геохимический фон (РГФ)). Цель исследования заключалась в пространственно-временном анализе агрорядов и хронорядов почв по содержанию 12 тяжелых металлов и металлоидов (As, Pb, Zn, Cr, Co, Ni, Cu, V, Sr, Mn, Ba, Fe) в зоне распространения коричневых горных щебнистых почв вдоль южной периферии Крымского п-ова. Объектами исследования стали современные виноградники на землях ЮБК и в историческом районе виноградарства (хора Херсонеса Таврического), где были также отобраны 70 образцов почв постантичных залежей в наиболее хорошо сохранившихся земельных наделах. Разновозрастные почвы, датированные по историческим и археологическим данным (n·10, n·100, n·1000 лет), сопоставляли с почвами-эталоном, сформированными под лесной и степной растительностью (мыс Мартыян и к западу от мыса Айя), что позволило обосновать РГФ по содержанию тяжелых металлов и металлоидов. Результаты природно-антропогенной эволюции почв можно отразить адаптировано к региональным условиям, применяя такие подходы к интегральным оценкам загрязнения почв тяжелыми металлами и металлоидами, когда вместо ПДК будут использованы величины РГФ, обоснованные по местным эталонам, а при расчете экологического показателя суммарного загрязнения будут учтены классы опасности (поправочные коэффициенты на токсичность элементов). Без экологизации сложившейся практики виноградарства прогнозируется более масштабное сверхнормативное содержание в крымских почвах таких тяжелых металлов и металлоидов, как Pb, Cr, Zn, Cu и As.

Ключевые слова: тяжелые металлы, экологическое нормирование, коричневые почвы, Крымский полуостров.

ВВЕДЕНИЕ

В связи с принятием Федерального закона № 468-ФЗ (редакция 02.07.2021) «О виноградарстве и виноделии в Российской Федерации» появляется возможность производить продукцию с защищенным географическим указанием места происхождения виноматериалов. Для более эффективного использования местного почвенно-климатического потенциала необходимо создавать ампелоценозы, адаптированные к конкретным ландшафтно-экологическим условиям. При индивидуализации земельного участка с многолетними насаждениями ключевыми факторами выступают климат, почва и сорт винограда. Намеченные перспективы увеличения площадей виноградников, вовлечение в насаждения новых эдафотопов позволит расширить спектр производимой продукции, получать высококачественную продукцию с яркой индивидуальностью, что должно подкрепляться системой защиты по географическому признаку. В научном плане достижению этой цели может способствовать применение концепции терруара в России и, в частности на территории Крымского п-ова, обладающей значительным почвенно-климатическим разнообразием (20 агроклиматических районов, 17 генетических групп почв) (Лисецкий, Зеленская, 2022). С терруаром связаны и такие важные решения, как борьба с фальсификатами, активное развитие эногастрономического туризма с региональной спецификой и др. Однако с появлением современного виноградарства длительный процесс идентификации терруара поставил под сомнение те методы, которые повышают или снижают устойчивость терруара, что связано с процессами деградации, проявляющимися, возможно, значительно больше, чем когда-либо (Vaudour et al., 2015). Одними из важных компонентов

применения концепции форсайт в экологической сфере являются оценки потенциальных рисков, а также разработки стратегий смягчения негативных последствий (Заниздра, 2020). По сравнению с агроландшафтами, используемыми в полеводстве, почвы под виноградниками испытывают более значительные агрохимические нагрузки и, в частности, за счет загрязнения тяжелыми металлами, что определяет актуальность оценок степени опасности с помощью различных подходов и прогноза достижения сверхнормативных значений загрязнения агропочв.

Цель работы – провести пространственно-временной анализ хроно- и агрорядов почв по содержанию 12 тяжелых металлов и металлоидов в пределах распространения коричневых горных щебнистых почв вдоль южной периферии Крымского полуострова.

МАТЕРИАЛ И МЕТОДЫ

Район и объекты исследования. В территориальном отношении полевые исследования вдоль южной периферии Крымского полуострова (от мыса Херсонес до Феодосии) обеспечили формирование звеньев агрорядов почв (эталон (коренной лес и целинная степь) – агроэкосистема (виноградники) – залежи) и хронорядов почв (разновозрастные почвы (п·10, п·100, п·1000 лет) – зональные почвы-эталон (под лесной и степной растительностью). Это обеспечило возможность проведения пространственно-временного анализа формирования регионального геохимического фона (РГФ) и антропогенных нагрузок на почву, связанных с накоплением тяжелых металлов.

Территория Гераклейского п-ова, которая входит в состав южнобережного умеренно-жаркого засушливого с очень мягкой зимой агроклиматического района, отличается от субтропического подрайона Южного берега Крыма (ЮБК) меньшими (на 300 °С), суммами температур за период >10 °С, а также более низкими (на 3–4 °С) значениями абсолютных годовых минимумов температур (Климатический атлас Крыма, 2000). Однако доминирование в почвенном покрове Гераклейского п-ова коричневых горных щебнистых почв, сформированных под кустарниками, можжевельниковыми лесами и фриганоидно-разнотравными степями, соотносится с теми районами Крыма, которые имеют биоклиматические особенности субсредиземноморья. Особенно важно отметить, что растительность в таких ландшафтах содержит маркерные виды гемиксерофильных лесов и ксерофильных редколесий – *Pistacia mutica* Fisch. & C.A. Mey и *Juniperus excelsa* M. Vieb. (Бондарева, 2005; Cordova, 2016).

К юго-востоку от Балаклавы в поясе полусубтропических (фисташково-дубовых и можжевельново-сосновых) лесов ЮБК (Красная книга..., 2018) были определены два объекта к западу от м. Айя (признанной границы субсредиземноморья Крыма): S-43 под степной растительностью (плато в 0,9 км к востоку от Балаклавской бухты) и S-35 под лесом (в 2,5 км от Балаклавской бухты и в 300 м от берега моря, ур. Ближнее, 136 м н. м.). На плато с точкой отбора S-43 представлена разнотравно-типчачково-ковыльная (*Stipa lessingiana*) ассоциация с общим проективным покрытием 90 %. Экосистема на месте пробоотбора S-35 характеризуется типичным для региона разреженным лесным сообществом с доминированием сосны брутйской (*Pinus brutia* Ten) и можжевельника высокого (*Juniperus excelsa* M. Vieb.) (Красная книга..., 2018). Место отбора почвы выбрано на участке между двумя соснами (окружность ствола 69 и 89 см) и двумя экземплярами можжевельника (с окружностями ствола 36 и 47 см), где сформирован органогенный горизонт (подстилка) мощностью 4,5 см. Как показали исследования почв на территории заповедника мыс Мартыан (Агаджанова и др., 2021), климатическая обстановка на ЮБК, начиная с плейстоцена, мало отличалась от современной, что определяло стабильность факторов почвообразования. Эталон для ЮБК (S-1, 0–20 см), – это почва, которая наиболее доказательно отражает специфику и длительность педогенеза на ЮБК и представлена на почвенном стационаре, заложенном на территории заповедника «Мыс Мартыан» в начале 1980-х годов (Плугатарь и др., 2018). Она определена как коричневая красноцветная мощная глинистая остаточная

карбонатная слабо дифференцированная почва на элювии-делювии карбонатных пород, которая сформирована под реликтовой растительностью средиземноморского типа (*Juniperus excelsa*, *Quercus pubescens*). Разновозрастные почвы, формировавшиеся в климатических условиях субатлантического периода голоцена (с середины 1-го тысячелетия до н. э.), изучали на руинах средневековых поселений и укреплений (ранневизантийские крепости, замки светских феодалов, укрепленные монастыри и окруженные стенами поселения и убежища сельских общин) Южнобережья, которые тянутся цепочкой от Чембало до Кутлака (Иванов, 2008), а также на культурном слое некоторых античных памятников: Кучук-Ламбат и крепость Харакс (II–III вв. н. э.). Местоположение этих объектов охватывало прибрежную зону южных склонов до высоты 500 м н. у. м., где представлены коричневые почвы на элювии известняков, и нижний пояс первой гряды гор. Привлечены данные по новообразованным почвам на территории Херсонеса Таврического и его округи (Лисецкий и др., 2017). Возраст почв определяли по датировкам керамики, выполненных специалистами Института археологии Крыма РАН. Отличие разновозрастных почв от их полнопрофильных аналогов характеризуется двумя основными особенностями, во-первых, возможностью отражения специфики педогенеза в актуальных биоклиматических условиях последних 300–2000 лет, а, во-вторых, вероятностью потенциального привноса в вещественный состав материнских пород результатов антропогенной активности. Из общей выборки (n=36) были отобраны почвы, наиболее загрязненные тяжелыми металлами (табл. 2), а по остальным объектам получены усредненные данные.

Отбор образцов из горизонта А почв современных виноградников проводили на 29 объектах (16 на ЮБК и 13 на Гераклеийском п-ове). Номера античных наделов (клеров) на землях Гераклеийского п-ова указаны по новой схеме (Николаенко и др., 2022). Путем дешифрирования космических снимков были определены наиболее перспективные клеры с точки зрения сохранности почвенно-растительного покрова. В итоге, было обследовано 70 клеров с отбором почвенных образцов в рядах с номерами 130–190-е, 220–260-е, 340-е, а также в клерах 49, 301, 402. Как показали исследования заброшенных виноградников (Lieskovský, Kenderessy, 2022), среднее повышение уровня поверхности почвы в режиме ее ренатурации в первое десятилетие составляет 0,56 мм/год. Однако по сравнению с 10-летними залежами через 2–7 десятилетий скорость воспроизводства гумусового горизонта замедляется почти в 20 раз (Мальшев, 2021). Поэтому для оценки агрогенной трансформации почв в условиях залежей следует производить отбор из слаборенатурированных слоев. Отбор почвенных образцов на постагрогенных залежах проводили ниже дернинного горизонта (мощностью 3–6 см) из верхней части гор. А (мощностью 21–25 см).

Методы. Концентрации макро- и микроэлементов в почвах определяли в порошковых пробах по методике измерений массовой доли металлов и оксидов методом рентгеноспектрального флуоресцентного анализа на рентгеновском спектрометре. Оценку загрязнения почв тяжелыми металлами и металлоидами проводили по 11 химическим элементам, дифференцированных по трем классам опасности с присвоением коэффициентов токсичности 1,5, 1,0 и 0,5 соответственно: (As, Pb, Zn, Cr); (Co, Ni, Cu); (V, Sr, Mn, Ba) (Водяницкий, 2008, с. 9), с добавлением железа, учитывая его потенциальную токсичность при избытке в клетках и геохимическую специфику крымских почв в жарких агроклиматических районах. При оценке степени загрязнения почв основными тяжелыми металлами были использованы принятые в экологии (гостированные) значения ПДК, по железу – ОДК в почвах (Гончарук, 1986), а по барии – результаты новых исследований (Semenkov, Koroleva, 2020). Для оценки суммарного загрязнения почв поллютантами использованы четыре варианта расчетных формул: А – показатель Саета (Саега и др., 1990); В – экологический показатель суммарного загрязнения с учетом поправок на токсичность (Водяницкий, 2010); С – индекс загрязнения на основе расчета среднего геометрического значения (Yang et al., 2007) и его модификация с учетом токсичности тяжелых элементов – D (Водяницкий, 2010).

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Определение регионального геохимического фона. Как отмечают авторитетные исследователи (Орлов и др., 2002), ПДК загрязняющих веществ наряду с их химической природой и токсичностью, определяется также генетическими особенностями самих почв, что делает некорректным установление унифицированных уровней ПДК. Определенная дифференциация нормативов в зависимости от физико-химических свойств почв («с учетом фона») предложена Госкомсанэпиднадзором в 1994 году при установлении ОДК (величины которых значительно выше ПДК по Cu, Zn, Pb, Ni). Региональная специфика геохимии почв и, в частности, фоновое содержание тяжелых металлов, часть которых относится к микроэлементам, полезных для растений, во многом зависит от генетических особенностей почв (минералогического и гранулометрического состава, количества и качества органического вещества, pH и окислительно-восстановительного потенциала, климата почв). Анализируя фоновые и допустимые концентрации загрязняющих веществ в экологическом нормировании (Чернова, Бекецкая, 2011), отмечается, что токсичные для растений концентрации тяжелых металлов сильно варьируют в зависимости от свойств конкретных почв, а нередко наблюдается, когда фоновое содержание в несколько раз превышает ПДК.

Среди новообразованных почв (табл. 1) особые геохимические свойства имеют те из них, которые подстилаются плотными коренными породами и весь педогенез сконцентрирован в слое выветривания, где формируется кальциевый барьер. Они характеризуются высоким содержанием CaCO_3 – в среднем 9,8 % (при максимальном содержании 17–26 %). Среди коричневых почв сухих лесов и кустарников на элювии и делювии коренных пород наряду с некарбонатными видами встречаются в два раза чаще карбонатные виды, у которых среднесодержание CaCO_3 составляет в верхнем горизонте 5,8 %. Как показал анализ геохимического состава по всему перечню макро- и микроэлементов, эти два вида почв ЮБК не могут рассматриваться в составе одной совокупности. Поэтому величины РГФ были дифференцированы для карбонатных и малокарбонатных видов почв.

Таблица 1

Содержание тяжелых металлов и металлоидов в верхних горизонтах залежных почв Гераклейского п-ова и в разновозрастных ($n \cdot 10 \div n \cdot 1000$) почвах Южного берега Крыма

Химические элементы	Район, тип почв, выборка (n) и концентрация тяжелых металлов и металлоидов, мг/кг			
	Гераклейский п-ов		ЮБК	
	карбонатные	выщелоченные	карбонатные	выщелоченные
	n=60	n=11	n=9	n=10
Fe	32022±763	38210±1823	33183±1973	39867±613
Mn	806±27	1388±185	1430±105	1032±54
V	90±2,4	126±8	93±10	113±2,2
Cr	79±1,5	95±4,1	91±5,1	92±0,6
Co	5±0,7	25±2,4	21±1,9	7±1,2
Ni	52±1,2	55±3,8	52±5,2	63±0,9
Cu	33±1,1	50±4,4	48±6,7	22±2,3
Zn	93±1,4	130±10	207±15	103±1,6
As	10±0,5	11±0,9	15±2,4	16±0,6
Sr	128±5,2	123±9,6	153±21	79±1,5
Ba	399±8	360±18	344±18	441±10
Pb	28±0,9	39±4,8	66±10	34±1,4

Результаты дешифрирования космоснимков на территорию Гераклейского п-ова с его восточным окружением (площадью 20,3 тыс. га) (Лисецкий и др., 2017, карта на с. 376) показали, что суммарно доля площади лесов, редколесья и кустарников составляет 12,5 %. До периода активного аграрного освоения земель на площади порядка 10 тыс. га доля лесной растительности в античную эпоху, по-видимому, были больше. Использование наряду с карбонатностью почв второго критерия для обоснования РГФ – разнотипности исходного растительного покрова – обусловлена тем, что первичные, накопленные многовековой эволюцией результаты педогенеза, отличающиеся при формировании почв под лесом и степной растительностью, хотя и были значительно сnivelированы античными земледельцами плантажной обработкой, потенциально могли приводить к мозаичной дифференциации биогеохимических свойств агропочв и, соответственно, возникших на их месте постантичных залежей.

При оценке загрязнения почв под виноградниками в качестве РГФ, учитывающего возможные различия почв по карбонатности, использованы данные по новообразованным выщелоченным почвам для ЮБК и данные по залежным карбонатным почвам для Гераклейского п-ова. При оценке загрязнения почв под виноградниками в качестве РГФ, учитывающего возможные различия почв по типу растительности (лес и степь), использованы для виноградников ЮБК и антропогенно-преобразованных почв данные по лесному эталону (м. Мартьян), а для виноградников и залежей на Гераклейском п-ове данные по степному эталону (почва к западу от м. Айя).

Особенности почв Гераклейского полуострова. В верхнем слое почв, расположенных к востоку от Балаклавы, и которые можно принять в качестве объектов с фоновыми региональными геохимическими параметрами, отмечено превышение (ранжированным убывающим списком) содержания ряда тяжелых металлов над принятым уровнем ПДК: $Ni > Cu > Pb > Cr$ (под лесом) и $Cu > Ni > Fe > Mn$ (в степных условиях). Таким образом, можно предположить, что почвы, первоначально вовлеченные в аграрное освоение на Гераклейском п-ове уже изначально (без возможных впоследствии агротехногенных воздействий), отличались повышенным, если сравнивать с нормой, содержанием половины списочного состава тяжелых металлов (кроме: $Zn > V > Co > Ba > As > Sr$) в силу геохимических особенностей этого региона. Помимо прямых воздействий на геохимию почв человеческой активности (сельскохозяйственная деятельность) антропогенный фактор мог также ослаблять роль педогенного фактора в пользу литогенного. Так, почвы в земельных наделах античного размежевания были подвергнуты плантажной обработке, что усилило в геохимическом составе почвенного профиля роль материнской породы, которой выступают известняки миоцена. Это также способствовало тому, что на постагрогенном этапе функционирования экосистем, когда формировались восстановительные сукцессии, участие степной растительности в педогенезе превалировало. Средние значения по почвам постантичных залежей ($n=70$) показали, что у них сохранилась более высокая по отношению к почвам регионального фона (целинной степи) концентрация серии элементов: $Ba > As > Pb > Sr$, что во многом связано с их более высокой карбонатностью. Однако, сопоставление почв постантичных залежей с почвами регионального фона в лесной обстановке показывает, что значительное обогащение отмечается только по содержанию марганца и бария, а значительное обеднение – по меди и стронцию.

Чтобы оценить современные и прежние возможности агрогенного загрязнения почв Гераклейского п-ова тяжелыми металлами из всего массива данных были отобраны наиболее характерные объекты, характеризующие современные виноградники и постантичные залежи (табл. 2). При потенциальной возможности кумулятивного (в античности и средневековье) загрязнения почв в наделе № F-262 не установлена высокая степень загрязнения (кроме небольшого превышения по отношению к РГФ содержания Cr и As), тогда как в наделе № F-146, где визуально отмечены артефакты от следов военных действий 1941–1942, 1944 годов, выявлен наибольший среди залежей уровень загрязнения за счет более высокого содержания ансамбля элементов: $Pb > Cu > Zn > Co > Cr$. Крымское виноделие на местном сырье развивалось в Юго-Западном Крыму и в эпоху средневековья, о чем свидетельствуют находки

около 200 винодельческих комплексов (Ганцев, 2021). Можно предположить, что вблизи открытых виноделен эпохи средневековья были и виноградники, с которыми территориально соотносятся изученные нами почвы в наделах F-268 и F-360. Если эти почвы и испытывали более длительный, чем в античных наделах, период агрогенеза, то это не оставило свидетельств более значимой степени загрязнения тяжелыми металлами. В частности, почву из клера F-268 отличает более низкое содержание меди и свинца по сравнению с почвами постантичных залежей.

Таблица 2

Содержание тяжелых металлов и металлоидов в верхних горизонтах почв ключевых объектов Гераклейского полуострова (*) и ЮБК

Объекты	Концентрация металлов и металлоидов, мг/кг											
	V	Cr	Mn	Fe	Co	Ni	Cu	Zn	As	Sr	Ba	Pb
Эталонные почвы												
S-1	133,2	107,9	750	29270	24	72	76,6	111,9	10,5	75,2	464,7	22,3
S-35*	113,7	96,9	476	37738	12,8	62,9	19	101,1	15,2	222,3	338,1	30,4
S-43*	48,9	32,8	339	24952	27,2	28,3	39,3	52,4	11,7	45,1	180,5	66,4
Современные виноградники												
V-1	152	126,5	790	44351	17,6	77,1	75	135,3	20,1	126,3	457,2	30
V-2	166,1	128,2	830	46496	17	77,8	77,1	124,6	20,3	118,1	461,3	32,7
V-3	150,9	108,6	828	41825	16,9	67,4	57,4	147,2	15,8	106	459,7	33,4
V-4	146	114,4	971	31876	22,4	67,1	63,2	169	13	84,8	548,4	42,1
V-5	155,7	119,2	834	31548	21,6	72,3	68,8	219	14,2	114,6	574,9	69,7
V-378*	94,9	85,3	788	33081	15	50,4	100,2	146,3	10,2	76,7	326,1	34,5
V-366*	104,9	81,9	1146	37716	15,3	62,4	139	93,9	10,6	78,5	460,7	26,9
V-380*	90,5	81	810	33709	7,1	50,7	178,7	92,3	10,4	68,8	386,6	22
Постантичные залежи												
F-262*	89,3	86,7	759	32380	0,9	50,2	16,7	89,5	11,8	112,8	402,6	30,8
F-227*	114,2	83,4	1073	38387	3,3	60,1	14,4	100,6	20,5	76,6	417,1	33,9
F-240*	105,1	88,7	1248	35530	10,3	59,8	41,2	95,7	9,4	100,7	522,9	39,4
F-151*	98,5	94,8	851	37313	10,8	61,8	55,7	101,6	9,9	121,8	441,6	34,9
F-146*	84,9	96,9	834	33273	9,1	54,4	67,9	174,3	8,9	125,6	356,3	80,7
Антропогенно-преобразованные почвы												
A-1	206,2	77,5	1297	41122	35,6	35,3	32,5	152,1	6,7	99,3	339,7	39,7
A-2	135,2	108,2	1217	32844	32,8	60,7	53,7	190,3	22,2	118,3	456,4	91,6
A-3	88,5	91,3	708	19516	25,9	53,7	45,5	728,9	26,4	358,3	619,1	151,1

Примечание к таблице. * – объекты территории Гераклейского п-ова (V-366, 378, 380 и постантичные залежи (F)) после буквенного шифра имеют номер, который соответствует принятой нумерации земельных наделов (Николаенко и др., 2022). Современные виноградники ЮБК: ФГУП «ПАО «Массандра», филиал «Алушта» (V-1, 2) и филиал «Гурзуф» (V-3), у Ялты (V-4, 5).

В почвах современных ампелоценозов интенсивного типа в пределах Гераклейского п-ова наибольшее загрязнение по сравнению с РГФ (степные условия) отмечается по Cu (в 3,2–5,7 раз), а также по Co, Zn, Mn. По остальным тяжелым металлам в почвах виноградников отклонение содержания ($\pm 10\%$) приближено к уровню РГФ (кроме стронция, содержание которого существенно ниже). Особенности геохимической трансформации почв, обусловленные агрогенезом, существенно отличаются от спектра поллютантов при иных видах хозяйственной деятельности. Так, на территории Севастополя исследования почв на культурных слоях исторических и археологических памятников с датировками 100, 158, 535, 1000 и 2280 лет, показало, что вне зависимости от зрелости почв ансамбль элементов-загрязнителей по отношению к РГФ (степные условия) стабилен (в скобках – коэффициенты превышения): Pb (3,8) > Sr (3,0) > As (1,7) > Zn (1,2), а также Ba (2,6) (при t=2280 лет).

Отличительным признаком генезиса коричневых почв в зональных условиях является то, что их формирование проходит под разреженной растительностью сухих лесов и кустарников при сочетании густого травянистого покрова преимущественно из степных злаков. Создание греками-колонистами на Гераклейском п-ове ко второй половине IV в. до н. э. системы землеустройства из чуть более 400 земельных наделов (клеров) привело к трансформации почвенно-растительного покрова (замене природной растительности на агроценозы, турбированию почвенного профиля на глубину 60–80 см в результате плантажа). О первичном различии плодородия почв под лесом и степной растительностью можно судить путем сравнения почв-эталонов, используя результаты интегральной оценки качества почв (SQ), определяемой как среднее геометрическое содержания необходимых для растений макроэлементов (P, K, Ca, Mg) и микроэлементов (Zn, Mn, Fe, Ni, Cu) (Битюцкий, 2011). Расчеты показали, что потенциальное плодородие природных почв, сформированных под степной растительностью (SQ=4,8), выше на 16 % по сравнению с почвами под лесом (SQ=4,0) за счет более высокого содержания большинства элементов, необходимых растениям: $Mn > P > Cu > Ni > Zn > Fe$.

Загрязнение почв виноградников. В почвах современных виноградников интенсивного типа не встречаются случаи сверхнормативного содержания по Mn, Co и Sr, а наиболее часто превышение уровня ПДК отмечено по Cu, Ni, Cr, Pb, несколько реже – по V, Fe, Zn, As, Ba. Однако, если учитывать концентрации тяжелых металлов в почве, считающиеся предельными по фитотоксичности, которые обобщены по данным разных авторов, то наибольшие угрозы загрязнения почв под крымскими виноградниками связаны с накоплением V (> 100–150 мг/кг), Cu и Cr (> 100 мг/кг). Эти три загрязнителя при таких концентрациях можно считать приоритетными при организации агроэкологического мониторинга почв. По современным экотоксикологическим данным эти металлы по степени опасности формируют ряд: $V > Cu > Cr$ (Водяницкий, 2008). Так как нередко крымские виноградники непосредственно контактируют с транспортными магистралями, то в таких ситуациях перечень доминирующих поллютантов становится более широким, как, например, в почве виноградника вблизи Алушты (ФГУП «ПАО «Массандра»), где превышение ПДК наблюдается по шести элементам (Зеленская, Маринина, 2021).

В современном виноградарстве загрязнение почв медью в результате кумулятивного использования бордоской смеси (сульфата меди и гидроксида кальция) и других медьсодержащих фунгицидов становится все более серьезной проблемой и, в частности, приводит к изменению состава почвенных микробных сообществ (Vaudour et al., 2015). Ранее было установлено, что такие элементы, как Cu, V и As, слабо концентрируются в ягодах (<0,1%), а больше задерживаются в других частях виноградного растения (Лопина, Зеленская, 2021). Так как наибольшее количество меди накапливается в листьях, то основным агрохимическим источником поступления меди в почвы под виноградниками выступает листовая опад, который минерализуется на поверхности в рядах, а в междурядьях вовлекается в верхний слой при регулярных культивациях. Исследования Института почвоведения, агрохимии и мелиорации почв им. Н. А. Димо для такого развитого региона виноградарства, как Республика Молдова, показали, что из-за применения медьсодержащих препаратов концентрация меди на винограднике может достигать в верхнем горизонте почвы 135 мг/кг, а это в пять раз превышает содержание в пахотных почвах; при этом содержание подвижной меди составляет 22 мг/кг (Лях, 1990).

Важно отметить, что при нормировании загрязнения почв помимо учета содержания основных носителей (органического вещества и илистых частиц) следует принимать во внимание наличие таких специфических сорбентов, как (гидр)оксидов железа и марганца, выступающих активными фазами-носителями тяжелых металлов и металлоидов (Водяницкий, 2008). Это замечание принципиально важно при оценке загрязнения крымских почв. Генетическим признаком коричневых почв является ясно коричневая окраска всего профиля (особенно безкарбонатной его части). Так, в пределах Гераклейского п-ова маркирующим признаком, отличающим коричневые горные карбонатные легкоглинистые щебеночные почв от дерново-карбонатных почв, можно признать окраску почвы по шкале

Манселла 7,5 YR 4/4 (пограничный цвет между коричневым и темно-коричневым). Коричневые почвы, формируемые на протяжении длительного периода летней ксеропаузы, способны трансформировать унаследованные от материнской породы соединения железа в сторону образования красного гематитового пигмента, что определяет более высокое (в 1,4–1,7 раз) содержание общего железа у этих почв, чем у дерново-карбонатных почв на элювии плотных карбонатных пород. Если опираться на кларки химических элементов, то обычно фоновым значением (по кларку) считается для марганца 800–850 мг/кг, для железа – 38000–47000 мг/кг. Для исследованных нами крымских почв среднее содержание железа составляет около 35000 мг/кг, хотя на виноградниках в районе Алушты отмечены концентрации 44000–46000 мг/кг. С точки зрения эффективности виноградарства важным геохимическим индикатором выступает соотношение Cu/Fe, так как их антагонизм проявляется как Cu-индуцированный хлороз. В щелочных почвах железо находится в труднорастворимой форме и функциональный хлороз проявляется в нарушении процесса формирования хлорофилла в листьях. В условиях Молдовы на виноградниках, страдающих хлорозом, величина соотношения Cu/Fe составляет 0,011–0,019 (Лях, 1990). У почв южной части Крымского п-ова из-за более высокого содержания железа эти величины даже в максимальном своем выражении, как на Гераклеюском п-ове (0,004–0,005), ниже.

Оценкой влияния длительности педогенеза на аккумуляцию тяжелых металлов в условиях ЮБК, выполненная путем сравнения с эталоном (почва на мысе Мартыян) девяти разновозрастных карбонатных почв на объектах, датированных в диапазоне от 25 до 1900 лет, установлено, что наибольшие темпы биогенной аккумуляции металлов при достижении квазиклиматского состояния характеризует следующий ранжированный ряд: $Cu > Ni > Ba > (Cr, Fe) > V$. Этот ансамбль элементов показывает, какие особенности фонового содержания тяжелых металлов в условиях крымского субсредиземноморья характеризовали местные почвы до начала их аграрного освоения. Не случайно такой перечень тяжелых металлов (за исключением свинца) отражает сверхнормативные концентрации в почвах современных виноградников ЮБК. Более медленными темпами в условиях природного почвообразования проходили процессы внутрипочвенного выветривания и накопления в верхних горизонтах почв таких элементов, как Pb, Sr, Mn, Zn, As, Co.

Разновозрастные карбонатные почвы отличаются от менее окисленных вариантов более высоким содержанием стронция, который, как известно ассоциирован с кальцием, и цинка, а также обеднением ряда элементов, представленных в порядке уменьшения: $Mn > Co > V > Fe > Pb > As$. При этом сравнении были исключены из анализа наиболее загрязненные почвы, которые представлены как антропогенно-преобразованные почвы в таблице 1. Отметим их геохимические особенности: А1 – пограничная застава XIX в. (Казарма Раевского), где почва имеет высокое содержание V, Pb, Fe, Co, Zn, Mn); А2 – развалины незаконченного строительства монастыря на м. Плака с высокой степенью загрязнения из-за Cr, Pb, Cu, Ni, As; А3 – основание часовни на месте усыпальницы князей Бороздиных и Гагариных XIX века, где у почвы установлены экстремально высокие концентрации цинка и свинца, концентрации мышьяка и бария выше ПДК, а также наибольшее содержание, чем у других объектов, стронция). Для двух из этих объектов получены максимальные суммарные оценки загрязнения среди всех изученных почв. Для А2 и А3 интегральные оценки загрязнения по модифицированной формуле Саета (тип В) – Zc составили 11 и 23 соответственно. Вне ампелоценозов разнообразные источники загрязнения почв в антропогенно измененных ландшафтах определяют формирование сходного спектра приоритетных поллютантов (с содержанием выше ПДК): $Pb > Zn > Cr > Ni > Cu > Co$. Отличие этого перечня заключается лишь в том, что в почвах под виноградниками меньшая опасность определяется содержанием цинка и кобальта.

Интегральные оценки загрязнения почв. Сравнивая результаты интегральных оценок загрязнения почв не только на основе часто применяемых величин ПДК, но и величин РФФ (по условиям карбонатности (As, Pb, Cr, Zn, Co, Cu) и типу растительности (As, Pb, Cr, Zn, Cu)) (табл. 3), установлено, что наиболее контрастные различия между группами изученных объектов обеспечивало использование РФФ, особенно при выборе в качестве эталонов почв,

сформированных под лесом, и при вычислении по формуле В. При учете всех использованных оснований для интегральных оценок загрязнения почв наибольшую «чувствительность» (большую дифференцированность между группами объектов) показала формула В, которой несколько уступает формула А. Таким образом, более объективно интегральные оценки загрязнения почв тяжелыми металлами и металлоидами можно получить, если взамен уровней ПДК использовать обоснованные по местным эталонам величины РГФ и применять для расчета экологический показатель суммарного загрязнения, учитывающий соотношение элемента с классом опасности.

Таблица 3

Результаты интегральных оценок загрязнения почв тяжелыми металлами с применением предложенных формул расчета по величинам ПДК и регионального геохимического фона

Группы почв	Величины оценок			
	Формулы расчета			
	А	В	С	Д
с учетом ПДК				
V	3,5±0,3	4,7±0,3	3,1±0,2	4,2±0,3
F	2,0±0,5	3,2±0,7	1,9±0,4	3,1±0,6
A	5,3±2,3	8,5±3,6	3,9±1,4	6,5±2,2
на основе РГФ, учитывающего карбонатность почв				
V	4,7±0,6	5,2±0,9	3,9±0,3	4,7±0,7
F	3,7±0,7	5,7±0,9	3,4±0,6	5,3±0,8
A	4,7±1,7	6,2±2,2	4,2±1,4	5,3±1,5
на основе РГФ, учитывающего педогенез под лесной растительностью				
V	4,0±0,3	5,2±0,5	3,7±0,2	4,8±0,5
F	2,6±0,4	3,3±0,6	2,5±0,3	3,0±0,4
A	10,1±4,0	12,8±5,6	8,0±2,6	9,0±3,1
на основе РГФ, учитывающего педогенез под степной растительностью				
V(CH)	4,1±0,2	5,3±0,2	3,7±0,2	4,8±0,2
F	5,0±0,4	6,4±0,8	4,3±0,3	5,4±0,6

Примечание к таблице. Формулы: А – показатель Саета (по группе элементов (Cr, Cu, Zn, Pb) с коэффициентами концентрации $K_k > 1$); В – экологический показатель с учетом поправок на токсичность; С – индекс загрязнения путем расчета среднего геометрического значения; Д – модификация формулы С, учитывающая токсичность тяжелых металлов. V – современные виноградники, в том числе V(CH) на Гераклеийском п-ове; F – постантичные залежи; А – антропогенно-преобразованные почвы.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты исследования почв под современными виноградниками вдоль южной периферии Крымского п-ова показали, что из 29 обследованных верхних горизонтов коричневых щебнистых почв 8 наиболее загрязненных из них (по нескольким вариантам оценки степени опасности с учетом ПДК) имеют близкие величины суммарного загрязнения по объектам из районов ЮБК и Гераклеийского п-ова. Однако из 12 тяжелых металлов и металлоидов можно выделить элементы-маркеры, различающие эти два района: почвы ЮБК отличаются превышением уровней ПДК по содержанию V, Pb, Fe и имеют более значительные величины превышений по Cr и Ni, а для почв Гераклеийского п-ова отмечается более высокая величина превышения ПДК по Cu. Замена принятых ПДК на более точные оценки с использованием регионального геохимического фона, учитывающего различия по карбонатности почв, показала, что на виноградниках интенсивного типа величины

суммарного загрязнения у почв Гераклеийского п-ова больше, чем у почв ЮБК, в 1,3–2,4 раза (в зависимости от формул расчета). Установлено, что наибольшие угрозы загрязнения почв под крымскими виноградниками определяются аккумуляцией ванадия, меди и хрома, которые можно считать приоритетными в системе агроэкологического мониторинга почв.

При обосновании регионального геохимического фона учет различий и по карбонатности почв, и по типу растительности, их сформировавшей, показывает перспективность такого подхода, так как результаты исследований вблизи мыса Айя показали, что потенциальное плодородие природных коричневых почв, сформированных под степной растительностью, выше, чем у почв под лесом, за счет более высокого содержания элементов, необходимых растениям: $Mn > P > Cu > Ni > Zn > Fe$.

Благодарности. Авторы выражают признательность к.г.н. Э. А. Терехину и А. О. Полетаеву за содействие при организации и проведении полевых исследований и к.и.н. С. Г. Колтухову за помощь в археологических датировках.

Список литературы

- Агаджанова Н. В., Изосимова Ю. Г., Костенко И. В., Красильников П. В. Индикаторы почвообразовательных процессов в красноцветных глинистых почвах заповедника мыс Мартыан, южный Крым // Почвоведение. – 2021. – № 1. – С. 3–16.
- Битюцкий Н. П. Микроэлементы высших растений. – СПб.: Изд-во Санкт-Петербургского государственного университета, 2011. – 368 с.
- Бондарева Л. В. Научное обоснование создания ботанического заказника «Караньский» (Гераклеийский полуостров) // Заповедники Крыма: заповедное дело, биоразнообразие, экообразование: Материалы III научной конференции (Симферополь, 22 апреля 2005 г.). – Симферополь: Крымская Республиканская Ассоциация «Экология и мир», 2005. – С. 145–150.
- Водяницкий Ю. Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. – М.: ГНУ Почвенный институт им. В.В. Докучаева РАСХН, 2008. – 85 с.
- Водяницкий Ю. Н. Формулы оценки суммарного загрязнения почв тяжелыми металлами и металлоидами // Почвоведение. – 2010. – № 10. – С. 1276–1280.
- Ганцев В. К. Производственные мощности средневековых скальных виноградодавилен юго-западного Крыма // Ученые записки Крымского федерального ун-та им. В.И. Вернадского. Исторические науки. – 2021. – Т. 7 (73), № 2. – С. 53–65.
- Гончарук Е. И. Гигиеническое нормирование химических веществ в почве. – М.: Изд-во «Медицина», 1986. – 320 с.
- Заниздра М. Ю. Методы и практика применения экологического форсайта: аналитический обзор // Экономика промышленности. – 2020. – №2 (90). – С. 93–115.
- Зеленская Е. Я., Маринина О. А. Геоэкологическая оценка почв в основных районах виноградарства Крымского полуострова // Региональные геосистемы. – 2021. – Т. 45, № 2. – С. 258–268.
- Иванов А. В. Крепости и замки Южного берега Крыма. Мир крымского средневековья. – Симферополь: БиблексТМ, 2008. – 288 с.
- Кирилюк В. П. Микроэлементы в компонентах биосферы Молдовы. – Ch: Pontos, 2006. – 156 p.
- Климатический атлас Крыма / Приложение к научно-практическому дискуссионно-аналитическому сборнику «Вопросы развития Крыма». – Симферополь: Таврия-Плюс, 2000. – 120 с.
- Красная книга города Севастополя / В. В. Александров, С. В. Алемов, С. В. Арефьев [и др.]. Главное управление природных ресурсов и экологии города Севастополя. – Калининград: Общество с ограниченной ответственностью «Издательский Дом «РОСТ-ДООАФК», 2018. – 432 с.
- Лисецкий Ф.Н., Зеленская Е.Я. Амбелопедологические особенности географических районов виноградарства Крыма // Почвоведение. – 2022. – № 12. – С. 1540–1556. DOI: 10.31857/S0032180X22600688.
- Лисецкий Ф. Н., Маринина О. А., Бурак Ж. А. Геоархеологические исследования исторических ландшафтов Крыма. – Воронеж : Воронежский государственный университет, 2017. – 432 с.
- Лопина Е. М., Зеленская Е. Я. Геохимические особенности транслокации элементов в системе «почва-растение» по результатам изучения географических районов виноградарства Крыма // Региональные геосистемы. – 2021. – Т. 45, № 3. – С. 431–440.
- Лях Т. Г. Необходим контроль за динамикой загрязненности почв // Земледелие. – 1990. – № 2. – С. 25–26.
- Мальшев А. В. Особенности воспроизводства почв на залежах в различных физико-географических условиях Белгородской области // Региональные геосистемы. – 2021. – Т. 45, № 1. – С. 40–50.
- Николаенко Г. М., Смекалова Т. Н., Терехин Э. А., Воскресенская Е. Н., Лебединский В. В., Пасуманский А. Е. Атлас ближней хоры Херсонеса Таврического. Т. II. – Санкт-Петербург: Издательство «Алетейя», 2022. – 312 с., 668 ил.

Орлов Д. С., Садовникова Л. К. Лозановская И. Н. Экология и охрана биосферы при химическом загрязнении. – М.: Высшая школа, 2002. – 334 с.

Плугатарь Ю. В., Багрикова Н. А., Белич Т. В. и др. Природный заповедник «Мыс Мартыян». – Симферополь: Общество с ограниченной ответственностью «Издательство Типография «Ариал», 2018. – 104 с.

Сает Ю. Е., Ревич Б. А., Янин Е. П. Геохимия окружающей среды. – М.: Мир, 1990. – 319 с.

Чернова О. В., Бекецкая О. В. Допустимые и фоновые концентрации загрязняющих веществ в экологическом нормировании (тяжелые металлы и другие химические элементы) // Почвоведение. – 2011. – № 9. – С. 1102–1113.

Cordova C. Crimea and the Black Sea: An environmental history. London; New York: I. B. Tauris, 2016. – 235 p.

Lieskovský J., Kenderessy P. Degradation of traditional vineyards in Slovakia by abandonment and soil erosion: A case study of Vráble // Land Degradation & Development. First published: 28 August 2022. – URL: <https://doi.org/10.1002/ldr.4446>.

Semenkov I., Koroleva T. Heavy metals content in soils of Western Siberia in relation to international soil quality standards // Geoderma Regional. – 2020. – Vol. 21. – e00283.

Vaudour E., Costantini E., Jones G. V., Mocali S. An overview of the recent approaches to terroir functional modelling, footprinting and zoning // Soil. – 2015. Vol. 1, N 1. – P. 287–312.

Yang T., Liu Q., Chan L., Cao G. Magnetic investigation of heavy metals contamination in urban topsoils around the East Lake, Wuhan, China // Geophys. J. Int. – 2007. – Vol. 171. – P. 603–612.

Lisetskii F. N., Zelenskaya E. Ya. Differences in the content of heavy metals in the soils of the Southern coast of Crimea (spatio-temporal analysis) // Ekosistemy. 2023. Iss. 34. P. 81–91.

High agrochemical loads and, in particular, specific sources of heavy metals in soils under vineyards determine the relevance of assessing the degree of danger using various approaches to the basis of comparison (MPC, APC, regional geochemical background (RGB)). The purpose of the study was to perform a spatiotemporal analysis of agrosequences and chronosequences of soils according to the content of 12 heavy metals and metalloids (As, Pb, Zn, Cr, Co, Ni, Cu, V, Sr, Mn, Ba and Fe) in the zone distribution of cinnamon mountain gravelly soils along the southern periphery of the Crimean Peninsula. The objects of the study were modern vineyards on the lands of the South Coast and in the historical region of viticulture (the chora of Tauric Chersonesos), where 70 soil samples of post-antique deposits were also selected in well-preserved land plots. Soils of different ages, which were dated according to historical and archaeological data (n·10, n·100, n·1000 years), were compared with reference soils under forest and steppe vegetation (Cape Martyan, west of Cape Aya), which made it possible to substantiate RGB on the content of heavy metals and metalloids. The results of the natural and anthropogenic evolution of soils can reflect more adapted to local conditions such approaches to integral assessments of soil pollution with heavy metals, if instead of MPC values of the RHF are used, which will be justified according to local standards, and when calculating the environmental indicator of total pollution, hazard classes will be taken into account (correction coefficients for the toxicity of elements). Without ecologization of the established practice of viticulture, a larger excess content of such heavy metals and metalloids as Pb, Cr, Zn, Cu and As is predicted in the Crimean soils.

Key words: heavy metals, ecological regulation, cinnamon soils, Crimean Peninsula.

Поступила в редакцию 03.12.22

Принята к печати 18.12.22