

**ПРИЕМЫ РЕКУЛЬТИВАЦИИ ПОЧВ,
ЗАГРЯЗНЕННЫХ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ (ТМ)**
Methods of recultivation of soils contaminated with heavy metals (HM)

Ю.Г. Байкенова, ст. преподаватель кафедры химии, почвоведения и агроэкологии
Уральского государственного аграрного университета
(Екатеринбург, ул. Карла Либкнехта, 42)

Аннотация: Целью работы являлось изучение эффективности приемов рекультивации почв, загрязненных тяжелыми металлами. Вегетационно-полевой опыт проводился в пленочных сосудах без дна на светло-серой тяжелосуглинистой почве, являющейся типичной для сельскохозяйственного использования в пределах Свердловской области. Тяжелые металлы (Cu, Pb, Cd, Ni, Zn) вносили в почву в форме растворов солей этих элементов. В качестве сорбентов ТМ использованы торф, фосфоритная мука (Рф), известь, диатомит (органическая осадочная порода). Исследуемые приемы рекультивации почв, загрязненных комплексом ТМ, эффективны, они оказали положительное влияние на урожайность ячменя. Наиболее эффективно снижают содержание ТМ в сельскохозяйственной продукции совместное внесение торфа, извести и диатомита.

Ключевые слова: экотоксикология, загрязнение, рекультивация почв, тяжелые металлы.

Summary: The aim of the work was to study the effectiveness of methods for recultivation of soils contaminated with heavy metals. The vegetation and field experiment was conducted in film vessels without a bottom on light gray heavy loamy soil, which is typical for agricultural use within the Sverdlovsk region. Heavy metals (Cu, Pb, Cd, Ni, Zn) were introduced into the soil in the form of solutions of salts of these elements. Peat, phosphorite flour (RF), lime, and diatomite (organic sedimentary rock) were used as TM sorbents. The studied methods of remediation of soils contaminated with the TM complex are effective, they have had a positive impact on the yield of barley. The most effective way to reduce the content of HM in agricultural products is to apply peat, lime and diatomite together.

Keywords: ecotoxicology, pollution, soil recultivation, heavy metals.

В соответствии со схемой экологической ситуации промышленных районов Свердловской области установлены обширные площади интенсивного загрязнения почв тяжелыми металлами. Основными загрязнителями почв являются медь, никель, свинец, цинк, кадмий [1,7]. Накапливаясь в почвах, а затем и в растениях, ТМ снижают плодородие почв, урожайность культур, определяют токсичность сельскохозяйственной продукции для человека и животных. Поэтому, актуальным является рекультивация загрязненных почв и получение на них экологически чистой продукции.

Известное изречение о том, что болезнь легче предупредить, чем лечить имеет прямое отношение к рассматриваемой проблеме. К сожалению, эффективных мер очистки почв от токсических металлов, как и от других видов загрязнителей, нет. И поскольку полностью предотвратить техническое загрязнение почвы невозможно, необходимо разрабатывать комплекс приёмов, которые бы существенно снижали поступление токсических элементов в растения. Среди них важное место должно быть отведено оптимизации плодородия почв и усилений роста растений путем применения системы органических и минеральных удобрений, химической мелиорации почв.

Одним из важнейших факторов, определяющим подвижность тяжелых металлов в почвах, является реакция среды. Несмотря на то, что существуют разногласия в том, какой процесс преимущественно контролирует подвижность ТМ в почвах: адсорбция – поглощение ионов ТМ или образование труднорастворимых соединений, наблюдения разных авторов показывают, что ТМ наименее подвижны при нейтральной и слабощелочной реакции среды. Многие авторы отмечают значительное снижение подвижности ТМ и уменьшение накопления их растениями при внесении в почву извести [11,12,16,19,21].

Другим значимым фактором, влияющим на состояние ТМ в почве, является количество и качество органического вещества. Поэтому важное место в детоксикации загрязненных почв отводится органическим удобрениям. Органическое вещество почвы обладает высокой реакционной способностью за счет большой удельной поверхности (300-600 г/м²) и высокой емкости обмена (200-400 мг-экв/100г). Гуминовые вещества в силу неоднородности своей структуры и поливалентности могут взаимодействовать с ионами тяжелых металлов путем ионного обмена, поверхностной адсорбции, комплексообразования и коагуляции. Все реакции между органическим веществом и катионами ведут к образованию водорастворимых или нерастворимых в воде комплексов, преимущественное протекание одного из этих процессов зависит от состава органического вещества и химической природы катиона [18,20].

Третий способ существенного снижения фитотоксичности большинства тяжелых металлов связан с образованием в почве труднорастворимых солей. Так, обогащение почв растворимыми соединениями ортофосфорной кислоты, с одной стороны, повышает содержание фосфора в почве, улучшая тем самым ее плодородие, с другой - способствует образованию нерастворимых соединений тяжелых металлов. Этот эффект особенно проявляется в почвах с низким содержанием органического вещества. В почвах с более высоким содержанием органического вещества воздействие фосфатов менее очевидно из-за высокой буферной способности этих почв [5].

Одним из приёмов очищения почвы является биоремедиация: комплекс методов очистки почвы, воды и воздуха с использованием метаболического потенциала биологических объектов — растений, грибов, червей и других организмов. Так, растения воздействуют на окружающую среду разными способами. Основные из них: фитостабилизация, фитоэкстракция и фитостимуляция.

Фитостабилизация основана на использовании растений, которые способны трансформировать ТМ из подвижных форм в безопасные продукты метаболизма. Так, растения по способности к накоплению ТМ можно разделить на три группы: исключатели, аккумуляторы и индикаторы. В растениях - исключателях (excluders) поддерживается низкая концентрация металлов в побегах, несмотря на высокую концентрацию в окружающей среде. В этом случае барьерную функцию выполняет корень. Такие растения целесообразно использовать для стабилизации почвенного покрова, предотвращения дальнейшей миграции металлов. В другом случае, когда корни растений не препятствуют поступлению металлов в ткани, что приводит к накоплению высоких концентраций металлов без видимых проявлений токсичных эффектов, такие растения имеют название аккумуляторы (accumulators). Третья группа, растения индикаторы (indicators), накапливают металлы в тканях пропорционально их содержанию в почве [5,17].

Фитоэкстракция – это метод ремедиации почв с использованием растений гипераккумуляторов для извлечения ТМ из почвы и закрепления их биомассе, с последующей уборкой. Скорость процесса фитоэкстракции определяется доступностью металлов в почве, толерант-

ностью растений к ТМ и способностью к их накоплению, а также высокой продуктивностью растений [8,14].

Фитостимуляция - использование растений для стимуляции развития ризосферных микроорганизмов. Так, растения, в процессе поглощения питательных веществ выделяют различные органические вещества, которые, в свою очередь, способствуют росту микроорганизмов, способных закреплять ТМ в ризосфере [15]. Очевидно, что растения-аккумуляторы нельзя использовать в пищу человеку или на корм животным, однако возможна их переработка на биотопливо [13].

Специальные приемы рекультивации основаны на применении природных сорбентов ТМ. Под ними понимают породы и минералы, обладающие высокими ионообменными и адсорбционными свойствами [2,3,4,6,9]. В Свердловской области к ним в первую очередь можно отнести диатомиты. Наиболее известное месторождение – Камышловское. Здесь диатомит доступен для добычи и транспортировки, не требует измельчения. К тому же почвы Среднего Урала отличаются тяжелым гранулометрическим составом, и поэтому особенно важна легкость этого природного сорбента.

Для сельскохозяйственного производства большое практическое значение имеет использование в качестве приемов рекультивации извести, торфа, компостов, фосфоритной муки.

Цель работы – изучение эффективности приемов рекультивации почв, загрязненных тяжелыми металлами.

Задачи исследования:

1. Изучить влияние приемов рекультивации загрязненных почв на урожайность ячменя;
2. Выявить влияние приемов рекультивации загрязненных почв на содержание тяжелых металлов в соломе и зерне ячменя.

Вегетационно-полевой опыт проводился на светло-серой тяжелосуглинистой почве, являющейся типичной для сельскохозяйственного использования в пределах Свердловской области. Почва имеет следующие агрохимические показатели: гумус – 2,2 %, ЕКО – 24,6 ммоль/100г почвы, рН_{сол.} – 4,7, гидролитическая кислотность – 4,6 ммоль/100г, легкогидролизуемый азот (по Корнфилду) – 62 мг/кг, содержание подвижного фосфора и калия (по Кирсанову) 80 и 100 мг/кг соответственно. Содержание валовых количеств в почве Cu – 20,0, Pb – 13,8, Cd – 0,2, Ni – 36,3, Zn – 37,5 мг/кг. Содержание подвижных количеств Cu – 4,9, Pb – 1,9, Cd – 0,1, Ni – 17,5, Zn – 7,3 мг/кг.

Опыт проводился в пленочных сосудах без дна (15см × 15см × 25см). Вес почвы в сосудах составил 7 кг. Сосуды устанавливались в траншею глубиной 25 см. Почва отбиралась с пахотного горизонта, тщательно перемешивалась и просеивалась через сито 0,5 см. Тяжелые металлы вносили в почву в форме растворов солей из расчета, мг/кг: Cu – 100, Pb – 100, Cd – 7, Ni – 50, Zn – 100 мг/кг. Расчет велся на 7 кг почвы.

Схема опыта:

1. Контроль – чистая почва;
2. N₆₀P₆₀K₆₀;
3. ФОН - N₆₀P₆₀K₆₀ + ТМ (Cu, Pb, Cd, Ni, Zn);
4. ФОН + торф (60 т/га) + Рф (3 т/га) + диатомит (60 т/га);
5. ФОН + торф (30 т/га) + известь (10 т/га) + диатомит (30 т/га);
6. ФОН + торф (90 т/га) + известь (10 т/га) + диатомит (90 т/га).

В соответствии с принятой схемой опыта в почву вносили минеральные удобрения: аммиачную селитру, двойной суперфосфат и калий хлористый в дозе 60 кг/га действующего вещества. В качестве сорбентов ТМ использованы торф из расчета 30, 60, 90 т/га, фосфо-

ритная мука (Рф) из расчета 3 т/га, известь из расчета 10 т/га, диатомит (органическая осадочная порода) как легкий местный материал Камышловского месторождения из расчета 30, 60, 90 т/га.

Посев проводился семенами ячменя. На сосуд высевалось 25 зерен. Учет урожая проведен в фазу восковой спелости ячменя. Повторность опыта 4-х кратная. Полученные данные урожайности ячменя обработаны методом дисперсионного анализа.

Результаты работы.

Указанная схема опыта имитирует ситуацию возделывания сельскохозяйственных культур в условиях значительного загрязнения почвы тяжелыми металлами. Исходное валовое содержание ТМ в пахотном слое светло-серой почвы в естественном и загрязненном состояниях показано в таблице 1.

Наиболее существенно (в 26 раз) контрольный и фоновый вариант отличаются по содержанию кадмия.

Количество подвижных форм ТМ, как более важного показателя, так же представлено в таблице 1.

Таблица 1

Содержание ТМ в почве, мг/кг

Варианты опыта	рН	Валовые формы ТМ, мг/кг					Подвижные формы ТМ, мг/кг				
		Cu	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Cd	Pb	Zn	Ni
1	4,3	20,0	0,2	13,8	37,5	36,3	4,9	0,1	1,9	7,3	17,3
2	4,3						4,6	0,1	1,3	7,5	15,0
3	4,2	83,8	5,3	73,8	145,0	81,3	62,5	5,8	62,5	115,0	57,5
4	4,4						57,5	6,8	85,0	117,0	57,5
5	5,5						57,5	4,7	47,5	68,0	50,0
6	5,1						60,0	5,5	52,5	83,0	57,5
ПДК вал.		125,0	1,00	100,0	150,0	100,0					
ПДК подв.							3,0	0,1	6,0	23,0	4,0

Из данных её следует, что внесение минеральных удобрений (аммиачной селитры, двойного суперфосфата, хлористого калия) в дозе N₆₀P₆₀K₆₀ не загрязняют почву ТМ. Вследствие этого содержание подвижных форм элементов в чистой почве и на удобренном варианте близки.

Полученные результаты показали, что внесение ТМ в почву приводило к резкому повышению содержания в ней подвижных форм этих элементов. Сравнение полученных данных со значениями ПДК показывает, что почва сильно загрязнена.

При рекультивации загрязненной почвы наилучшие результаты по минимальному содержанию подвижных форм ТМ в почве показало совместное применение торфа и диатомита в дозе 30 т/га и извести 10 т/га. Это обстоятельство можно объяснить снижением кислотности почв под влиянием извести (рН_{сол.} – 5,5). Известкование, снижая кислотность почв, уменьшает растворимость ТМ и поступление их в растения.

В четвертом варианте (фон + торф (60 т/га) + Рф (3 т/га) + диатомит (60 т/га)) отмечалось увеличение содержания подвижных форм Cd и Pb. Этому способствовало внесение фосфоритной муки. Так, по данным Ягодина Б.А. в фосфоритной муке содержится Cd около 2 мг/кг, Pb около 20 мг/кг удобрения [10]. В этом варианте увеличилось также содержание подвижной формы Zn. Это можно объяснить возрастанием кислотности почвы (рН_{сол.} – 4,4) под влиянием минеральных удобрений N₆₀P₆₀K₆₀ и торфа 60 т/га.

Результаты, близкие к лучшему варианту (фон +торф (30 т/га) + известь (10 т/га) + диатомит (30 т/га)), были получены при внесении комплекса: торф (90 т/га) + известь (10 т/га) + диатомит (90 т/га).

Проведенные исследования также показали, что наибольшая урожайность ячменя (117% к контролю) получена на естественной почве с внесением минеральных удобрений (табл.2).

Таблица 2

Влияние загрязненности почвы ТМ на урожайность и качество ячменя

Варианты опыта	Урожайность зерна		Содержание ТМ, мг/кг									
			Зерно					Солома				
	г/сосуд	%	Cu	Cd	Pb	Zn	Ni	Cu	Cd	Pb	Zn	Ni
1	5,00	100	3,2	0,18	0,06	20,0	2,2	7,7	0,20	0,34	20,0	4,0
2	5,86	117	3,6	0,08	0,09	20,0	2,2	8,5	0,23	0,53	16,0	6,1
3	3,40	68	15,2	15,2	0,72	50,0	13,0	11,2	2,40	0,95	220,0	18,0
4	5,20	104	7,9	0,81	0,60	50,0	11,2	11,8	7,40	0,46	240,0	10,2
5	5,08	102	7,4	1,03	0,09	45,0	5,5	9,7	2,60	0,55	190,0	9,0
6	5,09	102	7,7	0,66	0,09	50,0	6,0	4,2	4,00	0,55	165,0	6,0
ПДК			15	1	25	-	100					
НСР ₀₅	0,8											

Наиболее сильное токсическое действие тяжелых металлов проявляется в фоновом варианте. Внесенные, вместе с комплексом ТМ, минеральные удобрения не снижают угнетающего действия ТМ на растения. Продуктивность ячменя в этом варианте резко снижается и составляет 68% от контроля.

При рекультивации загрязненной почвы с использованием торфа, извести, диатомита, фосфоритной муки в разных дозах и сочетаниях получена урожайность ячменя близкая к показателям контрольного варианта.

Для объективной оценки опасности вышеприведенного количества ТМ в почве определялось содержание их в соломе и зерне ячменя. Эти данные приведены также в таблице 2. Они свидетельствуют, что количество ТМ в продукции коррелирует с содержанием подвижных форм их в почве. Cu, Cd, Pb, Zn, Ni в основном больше всего аккумулируется в соломе ячменя. При использовании рекультивантов отмечалось снижение количества ТМ как в соломе, так и в зерне по сравнению с фоновым вариантом. По влиянию на качество сельскохозяйственной продукции изучаемые приемы рекультивации также были эффективными. В соответствии с существующими ПДК для кормов, выявленные количества ТМ в соломе и зерне ячменя не вызывают опасений, за исключением кадмия в соломе.

Выводы

1. На почвах, загрязненных комплексом ТМ (Cu, Cd, Pb, Zn, Ni), урожайность ячменя резко снижается.
2. Минеральные удобрения в этих условиях не снижают угнетающего действия ТМ на растения и не влияют на урожайность ячменя.
3. На загрязненных почвах, ТМ аккумулируются в больших количествах в соломе ячменя, в меньшей степени – в зерне.
4. Совместное внесение в почву рекультивантов: торфа, извести, фосфоритной муки, диатомита ослабляет токсическое действие комплекса ТМ на урожайность ячменя.
5. Наиболее эффективно снижают содержание ТМ в сельскохозяйственной продукции совместное внесение торфа, извести и диатомита.

Библиографический список

1. Байкин Ю.Л. Оценка буферности и эффективность приемов рекультивации загрязненных тяжелыми металлами почв. В сборнике: Роль почв в сохранении устойчивости ландшафтов и ресурсосберегающее земледелие. Материалы Международной конференции. 2005. С. 155-159.
2. Байкин Ю.Л., Беличев А.А., Гусев А.С. Пути получения экологически безопасной продукции, на почвах загрязненных тяжелыми металлами. В сборнике: I Никитинские чтения «Актуальные проблемы почвоведения, агрохимии и экологии в природных и антропогенных ландшафтах». Материалы Международной научной конференции. Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Пермский государственный аграрно-технологический университет имени академика Д.Н. Прянишникова». 2020. С. 233-237.
3. Байкин Ю.Л., Гусев А.С. Сравнительная оценка приемов рекультивации почв, загрязненных тяжелыми металлами. В книге: Почвы - национальное достояние России. Материалы IV съезда Докучаевского общества почвоведов. 2004. С. 541-542.
4. Байкин Ю.Л., Котомцев В.В., Бураев М.Э. Сравнительная оценка воздействия белого шлама (БШ) и некоторых сорбентов на загрязненные тяжелыми металлами почвы. В сборнике: Совершенствование элементов системы земледелия Среднего Урала. Сборник научных трудов. Екатеринбург, 2001. С. 24-30.
5. Захаренко А. И. Ремедиация почв в зоне влияния предприятий медно-никелевой промышленности в Кольской субарктике (дис. на соискание ученой степени к. б. н.), Москва, 2016. 130 с.
6. Кизиллов О.А., Байкин Ю.Л., Овчинников П.Ю. Применение минеральных сорбентов при загрязнении почв тяжелыми металлами. Вестник Биотехнологии и физико-химической биологии им. Ю.А. Овчинникова. 2017. №1. С.16.
7. Кизиллов О.А., Шуманов В.Б., Тощев В.В., Байкин Ю.Л., Вашукевич Н.В. Исследование содержания тяжелых металлов в почвах земель сельскохозяйственного назначения Свердловской области. Молодежь и наука. 2016. № 8. С. 36.
8. Копчик Г.Н. Проблемы и перспективы фиторемедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. № 9. С. 1113– 1130.
9. Котомцев В.В., Байкин Ю.Л. Применение БШ в качестве сорбент-мелиоранта на почвах, загрязненных тяжелыми металлами. В сборнике: Инновационные агроэкологические технологии возделывания сельскохозяйственных культур. Материалы международной научно-практической конференции "Экологические проблемы использования природных и биологических ресурсов в сельском хозяйстве". 2012. С. 22-23.
10. Ягодин Б.А. Агрохимия. – М.: ВО «Агропромиздат», 1989г., 647с.
11. Afia Zia, Leonvan den Berg, Muhammad Riaz, Muhammad Arif, Dania Zia, Shawana J. Khan, Muhammad Nauman Ahmad, Attaullah, Mike Ahsmore. Nitrogen induced DOC and heavy metals leaching: Effects of nitrogen forms, deposition loads and liming // Environmental Pollution, V. 265, Part B, October 2020, 114981.
12. Belinda Kaninga, Benson H. Chishala, Kakoma K. Maseka, Godfrey M. Sakala, Scott D. Young, R. Murray Lark, Andrew Tye, Elliott M. Hamilton, Amanda Gardner, Michael J. Watts. Do soil amendments used to improve agricultural productivity have consequences for soils contaminated with heavy metals? // Heliyon, V. 6, Issue 11, November 2020, e05502.

13. Hargreaves J., Alan L., Beckett P., Spiers G., Tisch B., Lanteigne L., Posadowski T., Soenens M. Suitability of an organic residual cover on tailings for bioenergy crop production: A preliminary assessment // *Canadian Journal of Soil Science*. 2012. V. 92. №. 1. P. 203-211.
14. Kovacs H., Szemmelveisz K. Disposal options for polluted plants grown on heavy metal contaminated brownfield lands // *Chemosphere*, V.166, January 2017, Pages 8-20.
15. Lebeau T., Braund A., Jezequel K. Performance of bioaugmentation-assisted phytoextraction applied to metal contaminated soils: A review // *Environ. Pollut.* 2008. V. 153. № 3. P. 497-522.
16. Lu-Lu He, Dao-You Huang, Quan Zhang, Han-Hua Zhu, Chao Xu, Bo Li, Qi-Hong Zhu. Meta-analysis of the effects of liming on soil pH and cadmium accumulation in crops // *Ecotoxicology and Environmental Safety*, V. 223, 15 October 2021, 112621.
17. Mańkowski J., Kołodziej J., Pudełko K., Kozłowski R. M. 11 - Bast fibres: the role of hemp (*Cannabis sativa* L.) in remediation of degraded lands // *Handbook of Natural Fibres, Volume 2: Processing and Applications The Textile Institute Book Series 2020*, Pages 393-417.
18. Sugeng Winarso, Martinus H. Pandutama, Lutfi Dwi Purwanto. Effectivity of Humic Substance Extracted from Palm Oil Compost as Liquid Fertilizer and Heavy Metal Bioremediation // *Agriculture and Agricultural Science Procedia*, V. 9, 2016, Pages 146-157.
19. Xinqi Wang, Xia Lu, Zhuoqing Li, Qi Cheng, Yimin Zhou, Ming Lei. Liming alters microbial community composition and its co-occurrence patterns in Cd- and Pb-contaminated agricultural soil // *Applied Soil Ecology*, V. 166, October 2021, 104064.
20. Xiongfei Hu, Xunrong Huang, Hanghang Zhao, Fuhao Liu, Lu Wang, Xin Zhao, Pengcheng Gao, Xiuying Li, Puhui Ji. Possibility of using modified fly ash and organic fertilizers for remediation of heavy-metal-contaminated soils // *Journal of Cleaner Production*, Volume 284, 15 February 2021, 124713.
21. Yun Wang, Hai Liang, Shun Li, Zihan Zhang, Yulin Liao, Yanhong Lu, Guopeng Zhou, Songjuan Gao, Jun Nie, Weidong Cao. Co-utilizing milk vetch, rice straw, and lime reduces the Cd accumulation of rice grain in two paddy soils in south China // *Science of The Total Environment*, V. 806, Part 2, 1 February 2022, 150622.