

УДК 631.41

ЭФФЕКТИВНОСТЬ ИСПОЛЬЗОВАНИЯ УГЛЕРОДИСТЫХ И МИНЕРАЛЬНЫХ СОРБЕНТОВ В ТЕХНОГЕННО ЗАГРЯЗНЕННОМ ЦИНКОМ ЧЕРНОЗЕМЕ**Т.М. Минкина, А.В. Барахов, Т.В. Бауэр, И.П. Лобзенко, Е.С. Лацынник***ЮФУ «Южный федеральный университет», Ростов-на-Дону, Ростовская область, Россия***Введение**

Растущее техногенное загрязнение природных экосистем требует объективной оценки уровня загрязнения почв токсикантами, в частности тяжелыми металлами (ТМ). Известно, что загрязнение почвы ТМ оказывает негативное влияние на возделываемые культуры, снижая количество и качество получаемой продукции, последнее является основным критерием ее использования. Экзогенные формы ТМ попадают в почву в результате антропогенной деятельности человека, такой как добыча полезных ископаемых, выплавка металлов, нанесение гальванических покрытий. Металлы, поступающие в почву, накапливаются в ее верхних горизонтах и вступают в различные взаимодействия с компонентами почвы [1]. Подвижность, способность к миграции, доступность для живых организмов и токсическое действие ТМ зависят от формы его присутствия в почвах, которые, в свою очередь, тесно связаны с составом химических соединений, поступающих в почву из антропогенных источников [2].

Среди широкого спектра загрязняющих веществ Zn заслуживает особого внимания, поскольку он является одним из самых токсичных тяжелых металлов для живых организмов [3]. Высокие концентрации Zn в окружающей среде отрицательно влияют на экосистемы; при низких концентрациях Zn играет важную роль в обменных процессах и является важным микроэлементом для живых организмов [4]. Цинк является третьим наиболее потребляемым цветным металлом после Al и Cu, с мировым годовым производством около 12 миллионов тонн, но только 2 % от мирового производства, согласно Международному исследованию свинца и цинка для Pb и Zn Group (ILZSG). В 2018 году мировое производство цинка составило 13,4 млн тонн, в то время как производство цинка в России составило 265 тыс. тонн. В структуре потребления цинка в Российской Федерации на долю химической промышленности приходится 8 %. В связи с этим в качестве загрязняющего вещества, используемого в модельном эксперименте, был выбран Zn [5].

Для ведения сельскохозяйственного производства на загрязненных почвах используются различные методы детоксикации. Одним из наиболее эффективных способов восстановления загрязненных почв в условиях техногенного загрязнения является метод сорбционной биоремедиации, который приводит к устойчивой фиксации ТМ и позволяет проводить очистку почвы *in situ*. Наиболее важными требованиями, предъявляемыми к современным сорбентам, являются: экологическая безопасность, высокая емкость и высокие константы связывания токсикантов. В настоящее время, в аспекте разработки и внедрения "зеленых" технологий, вопрос использования экологически чистых природных соединений для детоксикации загрязненных почв становится все более актуальным [6]. Среди углеродных сорбентов набирает большую популярность биочар [7], который обладает сорбционными свойствами, сходными с активированным углем, но значительно дешевле в производстве. Биочар – это мелкозернистый, высокопористый материал с большой площадью поверхности. Высокая удельная поверхность и катионообменная способность, определяемые в значительной степени исходным материалом и температурой пиролиза, позволяют увеличить сорбцию как органических, так и неорганических загрязняющих веществ на поверхности вещества и снизить их подвижность в загрязненных почвах.

Минеральные сорбенты также очень популярны во всем мире для рекультивации загрязненных почв благодаря их доступности и хорошим сорбционным свойствам [2]. Одним из наиболее распространенных представителей минеральных сорбентов является диатомит – рыхлая, землистая или слабо сцементированная кремнистая порода белого, желтоватого или светло-серого цвета, состоящая из чешуек диатомовых водорослей, иногда небольшого количества радиолярий и губок, а также глинистого материала, кварца и глауконита. Границы размера породы находятся в диапазоне от 3 мк до 1 мм. Химически диатомит состоит более чем на 80 % из водного диоксида кремния. Диатомит, обладая высокой пористостью, способен сорбировать ионы тяжелых металлов, предотвращая их попадание в растения. Преимущество диатомита перед известными аналогами заключается в том, что он имеет в своем составе аморфный кремнезем, который является источником дополнительного кремния для растений, а его высокая гигроскопичность позволяет ему служить аккумулятором влаги [8].

Цель работы – изучить изменение группового состава соединений цинка в черноземе обыкновенном при различных уровнях антропогенной нагрузки и, исходя из представлений о прочности фиксации металлов компонентами почвы, оценить эффективность использования биоугля и диатомита в качестве сорбентов.

Материалы и методы

Для исследований был выбран верхний 0–20-сантиметровый слой почвы целинного участка, представленный обычным тяжелосуглинистым черноземом на лессовидных суглинках, широко распространенных для Ростовской области (табл. 1) [9].

Таблица 1. Свойства чернозема обыкновенного карбонатного, используемого для модельного эксперимента

pH (H ₂ O)	Физическая глина	Ил	Сорг	CaCO ₃	Обменный Ca ²⁺	Обменный Mg ²⁺	ЕКО
		%			сМ(+)-кг-1		
7,3	48,1	28,6	3,7	0,1	30,0	4,1	36,0

Для проведения модельного эксперимента 2 кг воздушно-сухой почвы, просеянной через сито диаметром 3 мм, помещали в сосуды с дренажной системой. Водные растворы ацетата Zn вносили в почву по экспериментальной схеме в дозе 2 ОДК [1], что соответствует 440 мг/кг Zn. После 1 месяца инкубации в почву вносили биочар и диатомит в дозах 2,5 %.

Схема эксперимента включала контроль (почва без внесения загрязняющего вещества и сорбента), варианты с внесением различных доз загрязняющих веществ, а также с внесением сорбентов в загрязненные образцы почвы: 1) Контроль; 2) Zn 2 ПДК; 3) Zn 2 ПДК + 2,5 % биочара; 4) Zn 2 ПДК + 2,5 % диатомита. Опыт заложен в трехкратной повторности. Влажность почвы поддерживалась на уровне 60 %. Загрязненную почву инкубировали при комнатной температуре и естественном освещении в течение 1 года. Общее содержание Zn в почвах определяли рентгенофлуоресцентным методом [10]. Соединения ТМ, классифицированные как непрочно связанные, переводили в раствор путем параллельной экстракции с использованием реагентов [11]: 1) 1 н. ацетатно-аммониевый буфер (NH₄Ac) с pH 4,8 (соотношение почвы: раствор 1:10, время экстракции 18 ч), способный превращать в раствор обменные формы металлов характеризующая их "фактическую" мобильность; 2) 1 % раствор ЭДТА в NH₄Ac с pH 4,8 (соотношение почвы: раствор 1:10, время экстракции 18 ч), который предположительно, наряду с обменными формами металлов, превращает их комплексные соединения в раствор. Разницу между содержанием металлов в экстрактах ЭДТА в NH₄Ac и NH₄Ac с рассчитывали для содержания металлов, содержащихся в комплексных соединениях; 3) кислоторастворимые соединения металлов, экстрагированные раствором 1 н. HCl (соотношение почвы: раствор 1:10, время экстракции 18 ч), характеризуют потенциальный запас подвижных соединений металлов в почве. На основе разницы между содержанием металлов в экстрактах HCl и NH₄Ac было рассчитано количество специфически сорбированных соединений металлов [12]. Содержание металлов в почвенных экстрактах определяли методом атомно-абсорбционной спектрофотометрии, а прочносвязанные соединения ТМ определяли по разнице между общим содержанием металлов в почве и содержанием их непрочно связанных соединений.

Результаты и обсуждение

В контрольных образцах почвы валовое содержание Zn составляет 68 мг/кг, а сумма непрочно связанных форм (обменных, комплексных и специфически сорбированных) составляет 8 мг/кг, что сопоставимо с фоновым содержанием данного металла для черноземов обыкновенных Ростовской области [1], в процентном соотношении сумма непрочно связанных соединений Zn в данных образцах составляет 11 % от валового содержания (рис. 1).

При искусственном загрязнении почвы Zn в дозе 2 ПДК наблюдается заметное увеличение валовых форм ТМ до 512 мг/кг, а суммы непрочно связанных форм до 262 мг/кг, что в процентном соотношении от суммы непрочно связанных форм Zn от валового содержания металла повышается до 51 %. Увеличение антропогенной нагрузки загрязнением почвы Zn приводит к увеличению содержания непрочно связанных соединений металлов (рис. 1). Внутри группы происходит перераспределение доли металлов Zn, увеличение обменных до 13 %, комплексных до 15 % и специфически сорбируемых соединений до 22 % от валового содержания (рис. 1).

Применение углеродсодержащего сорбента – биочара в дозе 2,5 % в варианте с загрязненной Zn почве на дозе 2 ПДК привело к снижению суммы содержания непрочно связанных соединений до 98 мг/кг, а процент соотношения суммы непрочно связанных соединений от вала снизился до 20 %. В данном варианте так же изменяется соотношение подвижных форм от % валового содержания: уменьшение обменных форм до 4 %, комплексных форм до 7 % и специфически сорбированных форм до 20 % (рис. 1).

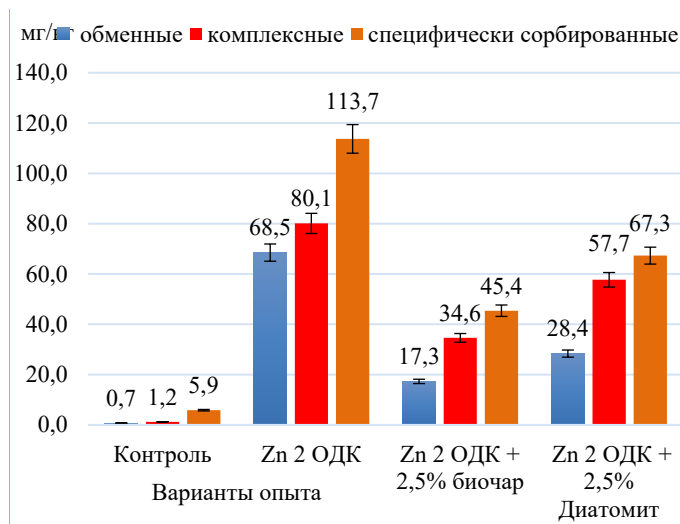


Рисунок 1. Непрочно связанные соединения Zn в черноземе обыкновенном карбонатном тяжелосуглинистом на лессовидных суглинках, мг/кг

Применение минерального сорбента – диатомита в дозе 2,5 % в загрязненном варианте снижает содержание непрочно связанных форм: обменные формы снижаются до 6 %, комплексные формы до 12 %, специфически сорбированные до 14 %, но в меньшей степени, по сравнению с вариантом с применением биоугля, а сумма непрочно связанных форм снижается до 154 мг/кг (рис. 1).

Выводы

При загрязнении почвы Zn происходит перераспределение группового состава непрочно связанных соединений в сторону увеличения доли наиболее подвижных форм (обменных). Распределение Zn по формам соединений в незагрязненной и загрязненной почве одинаково: специфически сорбированные >

комплексные > обменные. Внесение в почву минерального (диатомита) и углеродистого (биочара) сорбента снизило подвижность металлов до значений, близких к контрольным, что свидетельствует об эффективности используемых сорбентов. Анализируемые сорбенты могут быть распределены в соответствии с их эффективностью следующим образом: биочар > диатомит.

Исследование выполнено при финансовой поддержке РФФИ в рамках научного проекта № 19-29-05265

Литература

- [1] Kibblewhite M.G. Contamination of agricultural soil by urban and peri-urban highways: An overlooked priority? // Environmental Pollution. – 2018. – Vol. 242. – P. 1331–1336.
- [2] Sophia C.A., Lima E.C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption // Ecotoxicology and Environmental Safety. – 2018. – Vol. 150. – P. 1–17.
- [3] Huang D., Xu Q., Cheng J., Lu X., Zhang H. Electrokinetic remediation and its combined technologies for removal of organic pollutants from contaminated soils // International journal of electrochemical science. – 2012. – Vol. 7. – P. 4528–4544.
- [4] Mackay D., Shiu W.Y., Ma K.C., Lee S.C. Handbook of physical-chemical properties and environmental fate for organic chemicals. 2nd ed.: in 4 vol. – Boca Raton: CRC Press Taylor and Francis Group: Introduction and Hydrocarbons. – 2006. – 919 p.
- [5] Soltani N. et al. Ecological and human health hazards of heavy metals and polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) in road dust of Isfahan metropolis, Iran // Science of the Total Environment. – 2015. – Vol. 505. – P. 712–723.
- [6] Guixiang Z. et al. Effect of biochar on the availability of heavy metals to ryegrass in an alkaline contaminated soil // Environmental Pollution. – 2016. – Vol. 218. – P. 513–522.
- [7] Honghua Z., Kunde L., Hailong W., Jay G. Effect of Pinus radiata derived biochars on soil sorption and desorption of phenanthrene // Environmental Pollution. – 2010. – Vol. 158. – P. 2821–2825.
- [8] Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: an evaluation // Engineering Geology. – 2001. – Vol. 60. – P. 193–207.
- [9] Bauer T., Minkina T., Mandzhieva S., Burachevskaya M., Zharkova M. Biochar application to detoxification of the heavy metal-contaminated fluvisol // E3S Web of Conferences. – 2020. – Vol. 175. – 09009 p.
- [10] Minkina T., Mandzhieva S., Burachevskaya M., Bauer T., Sushkova S. Method of determining loosely bound compounds of heavy metals in the soil // Methods X. – 2018. – Vol. 5. – P. 217–226.
- [11] Burachevskaya M., Minkina T., Zamulina I., Fedorenko A., Kalinichenko V., Lobzenko I., Sushkova S. Effect of biochar on the lead mobility in Haplic Chernozem // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2020. – Vol. 578(1). – 012012 p.
- [12] Minkina T., et al. Possibilities of chemical fractionation and X-ray spectral analysis in estimating the speciation of Cu²⁺ with soil solid-phase components. – 2019. – Vol. 102. – P. 55–63.