

Оценка эффективности вермикулит-лизардитовых материалов для снижения подвижности потенциально токсичных металлов в торфяной почве

Петрова А.Г.^{1,2}, Слуковская М.В.^{1,3}, Мосендз И.А.^{1,3}, Иванова Т.К.^{1,3}, Новиков А.И.³, Широкая А.А.³, Кременецкая И.П.³

¹ Лаборатория природоподобных технологий и техносферной безопасности Арктики КНЦ РАН, Апатиты, m.slukovskaya@ksc.ru; ia.mosendz@ksc.ru; tk.ivanova@ksc.ru

² Петрозаводский государственный университет, Петрозаводск, petrova_anna93@mail.ru

³ Институт химии и технологии редких элементов и минерального сырья им. И.В. Тананаева КНЦ РАН, Апатиты, a.novikov@ksc.ru; a.shirokaia@ksc.ru; i.kremenetskaia@ksc.ru

Аннотация. Проведен эксперимент с дробным внесением вермикулит-лизардитовых материалов, полученных при обогащении отходов добычи флогопита, в торфяную почву из импактной зоны медно-никелевого комбината. Исходный дробленый материал вносили в количестве 25, 50, 75, 100 об. %, а обожженные при 450 и 700 °С материалы – 10, 25, 38, 50, 63, 75 об. %. В течение 21 дня проводили инкубацию при постоянной влажности, после чего выращивали райграс пастбищный в течение 21 дня после появления первых всходов. Изучены фракции Cu, Ni, Ca, Mg в вытяжках после экстракции 0.1н KNO₃, CH₃COONH₄ (pH 4.65), 0.1н и 1н HNO₃. Установлено, что внесение минеральных материалов приводило к снижению на порядок доступных растениям фракций меди и никеля, а также увеличению кальция и магния, что снижало фитотоксичность почвы уже при добавлении 10–25 % материалов. Все материалы были одинаково эффективны для снижения содержания тяжелых металлов в наиболее подвижной фракции, экстрагируемой 0.1н KNO₃. Кальций и магний в вытяжке 0.1н HNO₃ в сериях с термоактивированными материалами были менее подвижны, чем с исходным вермикулит-лизардитом, что связано с высокой щелочностью материалов после обжига. Содержание меди и никеля с увеличением доли всех минеральных материалов постепенно снижалось, при этом термообработанные материалы были более эффективны, особенно в диапазоне 63–75 %. Наиболее благоприятными для развития растений в долгосрочной перспективе является доля материалов от 40 до 60 %, при которой кислотно-щелочные условия обеспечивают, с одной стороны, нивелирование лимитирующего фактора токсичности, а с другой – не снижают подвижность биогенных макроэлементов.

Ключевые слова: вермикулит, серпентин, термоактивация, порог токсичности, медь, никель, ремедиация.

Effectiveness of vermiculite-lizardite materials for reduction of mobility of potentially toxic metals in peat soil

Petrova A.G.^{1,2}, Slukovskaya M.V.^{1,3}, Mosendz I.A.^{1,3}, Ivanova T.K.^{1,3}, Novikov A.I.³, Shirokaya A.A.³, Kremenetskaya I.P.³

¹ Laboratory of Nature-Inspired Technologies and Environmental Safety of the Arctic region, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, m.slukovskaya@ksc.ru; ia.mosendz@ksc.ru; tk.ivanova@ksc.ru

² Petrozavodsk State University, Petrozavodsk, petrova_anna93@mail.ru

³ I.V. Tananaev Institute of Chemistry and Technology of Rare Elements and Mineral Raw Materials, Kola Science Centre, Russian Academy of Sciences, Apatity, a.novikov@ksc.ru; a.shirokaia@ksc.ru; i.kremenetskaia@ksc.ru

Abstract. An experiment was carried out with the fractional introduction of vermiculite-lizardite materials obtained during the enrichment of phlogopite mining waste into peat soil from the impact zone of a copper-nickel plant. The initial crushed material was added in the amount of 25, 50, 75, 100 vol. %, and the materials fired at 450 and 700 °C were added in the amount of 10, 25, 38, 50, 63, 75 vol. %. Incubation was carried out for 21 days at constant humidity, after which perennial ryegrass was grown for 21 days. The fractions of Cu, Ni, Ca, and Mg in extracts after extraction with 0.1N KNO₃, CH₃COONH₄ (pH 4.65), 0.1N HNO₃ and 1N HNO₃ were studied. It was found that the addition of mineral materials led to a decrease in the fractions of plant available copper and nickel to by an order of magnitude, as well as an increase in calcium and magnesium, which reduced the phytotoxicity of the soil already when the first 10–25 % of the materials were added. All materials were equally effective in reducing the content of heavy

metals in the most mobile fraction extracted with 0.1N KNO₃. Calcium and magnesium in the extract of 0.1N HNO₃ in series with thermally activated materials were less mobile than with the original vermiculite-lizardite, which is associated with the high alkalinity of the materials after firing. The content of copper and nickel with an increase in the proportion of all mineral materials gradually decreased, while heat-treated materials were more effective, especially in the range of 63–75 %. The most favorable for the development of plants in the long term is the proportion of materials from 40 to 60 %, in which acid-base conditions ensure, on the one hand, the leveling of the limiting factor of toxicity, and on the other hand, do not reduce the nutrients mobility.

Keywords: vermiculite, serpentine, thermal activation, toxicity threshold, copper, nickel, remediation.

Введение

Модернизация предприятий по переработке медно-никелевой руды, расположенных в Мурманской области, привела к существенному сокращению негативного воздействия данных производств на окружающую среду. В то же время недавнее исследование, проведенное на аналогичной территории в Канаде (Садбери), показало, что на наиболее деградированной территории импактной зоны естественное восстановление растительности даже через 30 лет после закрытия производства практически отсутствовало (Watkinson et al., 2022). При этом искусственное создание даже простых злаковых сообществ существенно ослабляет эрозионные процессы и обеспечивает запуск процессов восстановления почвенного и растительного покрова.

Экспериментально обоснованный подбор материалов, их концентраций и способа внесения в загрязненную почву может обеспечить максимальный эффект от проведенных работ при минимальных затратах. Известно, что для различных групп растений существуют определенные пороговые концентрации потенциально токсичных металлов, причем крайне важным являются не валовые концентрации, а содержание этих химических элементов в подвижных геохимических фракциях, доступных для поглощения корневыми системами растений, а также содержание в субстрате других химических элементов, препятствующих поглощению тяжелых металлов (например, кальций и магний) либо способствующих активизации защитных систем организма (кремний).

Материалы и методы

Для Мурманской области актуальным является использование горнопромышленных отходов для проведения работ по ремедиации загрязненных территорий. В вегетационном эксперименте был изучен токсический эффект торфяной почвы техногенной пустоши на злаковые растения при внесении в нее в различных соотношениях серпентиновых материалов, полученных из вермикулит-лизардитовых отходов добычи флогопита. Торфяная почва была отобрана на расстоянии 700 м от предприятия Кольской ГМК (площадка Мончегорск). Торфяная почва является наиболее загрязненной почвой на данной территории вследствие высокого содержания органического вещества и, как следствие, высокой емкости депонирования тяжелых металлов. В качестве минеральных материалов были использованы зернистый вермикулит-лизардитовый продукт, полученный по гравитационной схеме обогащения отходов в Горном институте КНЦ РАН (варианты почвосмесей 0, 25, 50, 75, 100 % минерального материала), а также эти же продукты, обожженные в электрической модульно-спусковой печи конструкции А.И. Нижегородова при температуре 450 и 700 °С (варианты почвосмесей - 10, 25, 38, 50, 63, 75%). Взаимодействие почвы и материалов при периодическом увлажнении составляло 21 день до высадки растений, и также 21 день после высадки растений. В качестве тест-объекта использовался райграс пастбищный (*Lolium perenne* L.).

Снижение подвижности тяжелых металлов при внесении сорбционно активного материала изучалось с помощью наиболее общепризнанных групповых экстрагентов с различной химической активностью и концентрацией (Бурачевская, 2014; Slukovskaya et al., 2020). Одной из задач эксперимента был выбор оптимального способа экстракции химических элементов, позволяющего охарактеризовать почву с точки зрения токсического эффекта субстрата на растения при оптимальных экономических и трудозатратах.

Таблица 1. Условия определения различных форм нахождения элементов в почвосмесях.
 Table 1. Conditions for determining various geochemical fractions of elements in soil mixtures.

Экстрагент	Условия	Фракция
KNO_3	0.1н	Слабо связанная
CH_3COONH_4 , pH 4.65	1н, 1-кратная обработка	Доступная растениям (стандартная экстракция)
	1н, 3-кратная обработка	Доступная растениям (модификация для сильно загрязненных почв)
HNO_3	0.1н	Потенциально подвижная
	1н	Условно валовая

Полученные растворы анализировались на атомно-эмиссионном спектрометре с индуктивно-связанной плазмой Shimadzu ICPE 9000.

Результаты и обсуждение

Потенциально токсичные металлы различаются по механизмам закрепления и миграционной способности в органических и минеральных почвах. В исследованной торфяной почве содержалось практически в 5 раз больше доступной растениям меди, по сравнению с никелем. Что касается содержания металлов в наиболее слабо связанной фракции, то медь из исходной почвы практически не экстрагировалась 0.1н KNO_3 , тогда как концентрация никеля в этой вытяжке составляла 260 мг/кг (рис. 1). Вермикулит-лизардитовые материалы эффективно снижали подвижность обоих токсичных металлов. Содержание приоритетных потенциально токсичных металлов, таких как медь и никель, закономерно снижалось с увеличением доли минерального материала, однако оно не было прямо пропорционально его процентному содержанию, что свидетельствует о протекании процессов нейтрализации и связывания этих металлов в нерастворимых соединениях. Так, добавление лишь 25 % необоженного материала снижало концентрацию меди в вытяжке 0.1н HNO_3 в 3 раза, а никеля – в 4 раза, добавление материала в количестве 50 % – в 6-7 раз, а добавление 75 % материала снижало содержание никеля в 11 раз, и при этом практически не влияло на концентрацию меди. Дополни-

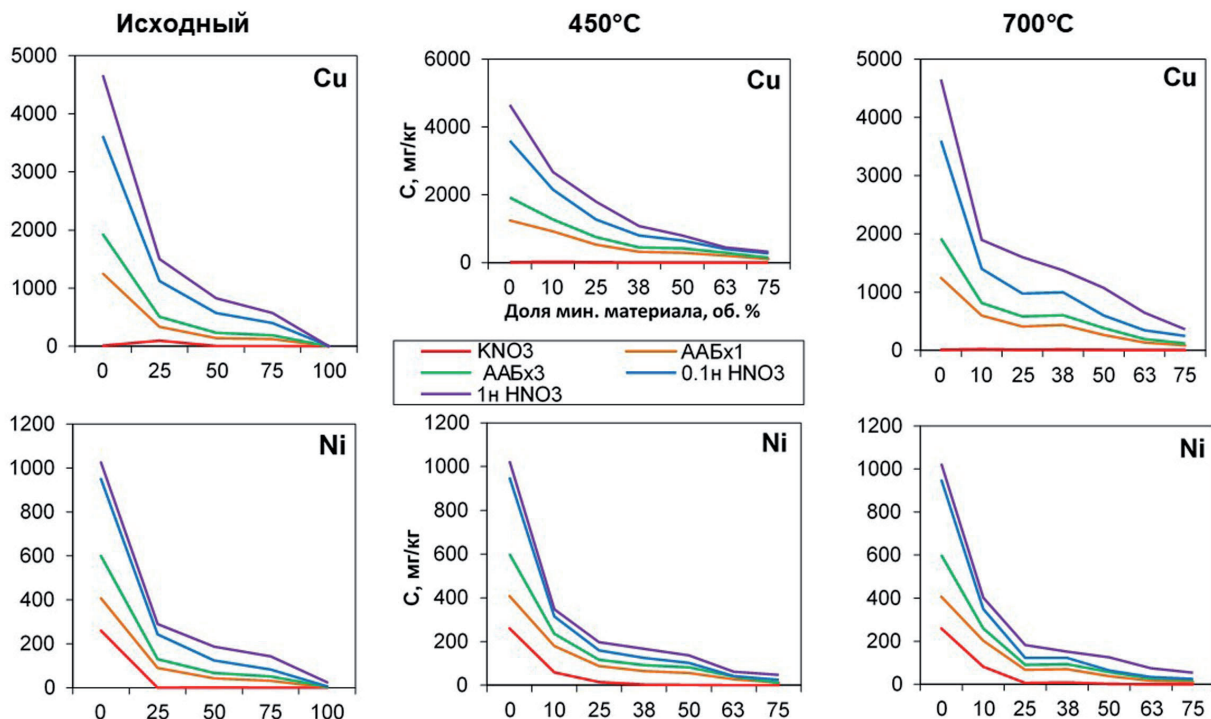


Рис. 1. Содержание меди и никеля в вытяжках при использовании различных экстрагентов.

Fig. 1. The content of Cu and Ni in extracts using various extractants.

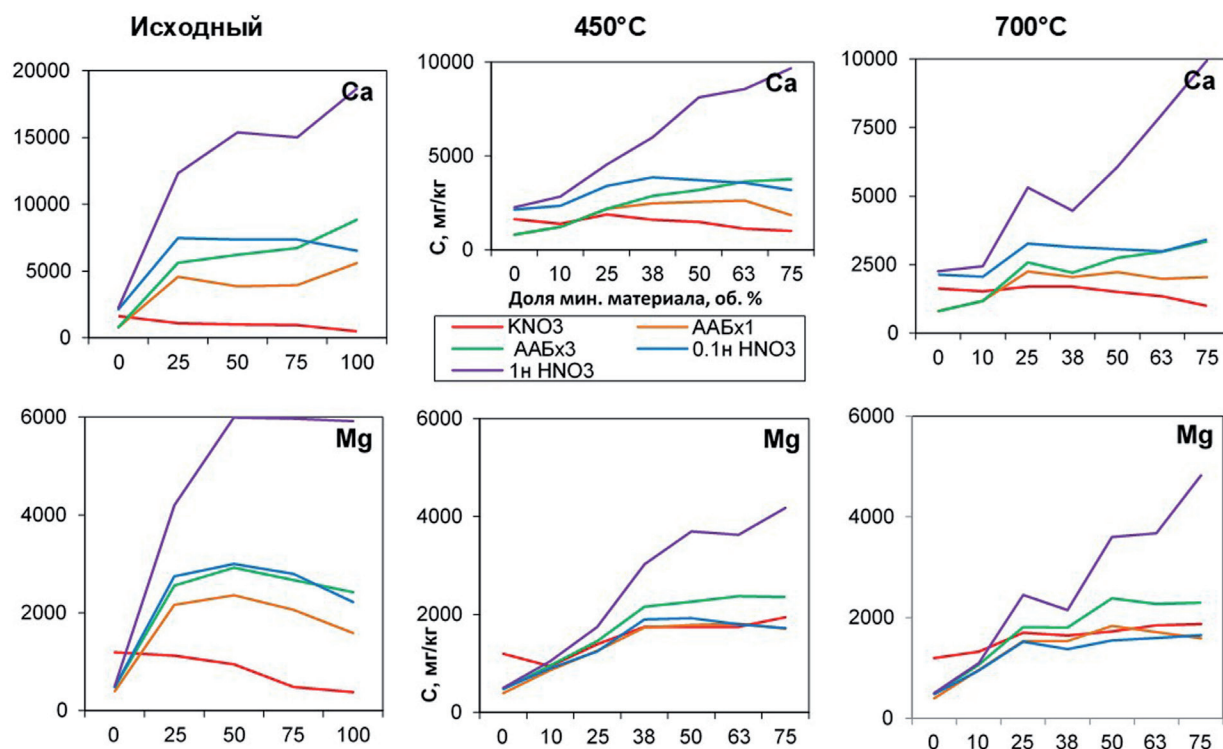


Рис. 2. Содержание кальция и магния в вытяжках при использовании различных экстрагентов.

Fig. 2. The content of Ca and Mg in extracts using various extractants.

ние лишь 25 % материала, обожженного при 700 °С, снижало концентрацию никеля еще больше – в 8 раз, 50 % – в 15 раз, а 75 % – в 18 раз.

Добавление вермикулит-лизардитовых материалов увеличивало содержание доступных растениям кальция и магния, однако хотя прямая зависимость и наблюдалась для условно-валовой фракции этих элементов, содержание подвижных фракций существенно увеличивалось при добавлении первых 25 % материала, тогда как дальнейшее добавление материалов практически не влияло на содержание доступных растениям кальция и магния. В первую очередь, данный факт связан с высокой щелочностью материалов, поскольку оптимальным для растений является рН в диапазоне от 6.5 до 8.5. Также следует отметить разницу между соотношением кальция и магния в различных вытяжках в термоактивированных материалах. Для кальция это соотношение в целом такое же, как у меди и никеля. В то же время магний, который в большом количестве содержится в лизардите, по-видимому, после обжига легко переходит в раствор вследствие разрушения кристаллических решеток, что приводит к тому, что его содержание во всех подвижных фракциях становится примерно равным, тогда как в опытах с исходным неактивированным материалом такого эффекта не наблюдается (рис. 2).

Содержание ТМ в вытяжке 0.1н KNO₃ при добавлении лишь 25 % минеральных материалов снижается практически до нуля. Содержание кальция, по-видимому, зависело от кислотно-щелочных условий и было выше в сериях с термоактивированными материалами с максимумом при 38 %. Содержание магния в вариантах с термоактивированным вермикулит-лизардитом увеличивалось с увеличением доли материала. Таким образом, с точки зрения снижения наиболее подвижной фракции тяжелых металлов, эффективность всех трех материалов была практически одинаковой. В то же время, содержание кальция и магния в вариантах с обоими термоактивированными материалами было выше и в случае кальция было максимальным при доле минеральных материалов порядка 40–50 %.

В вытяжке 0.1н HNO₃ по кальцию и магнию наблюдалась обратная ситуация: эти элементы в сериях с термоактивированными материалами были менее подвижны, чем с исходным вермикулит-

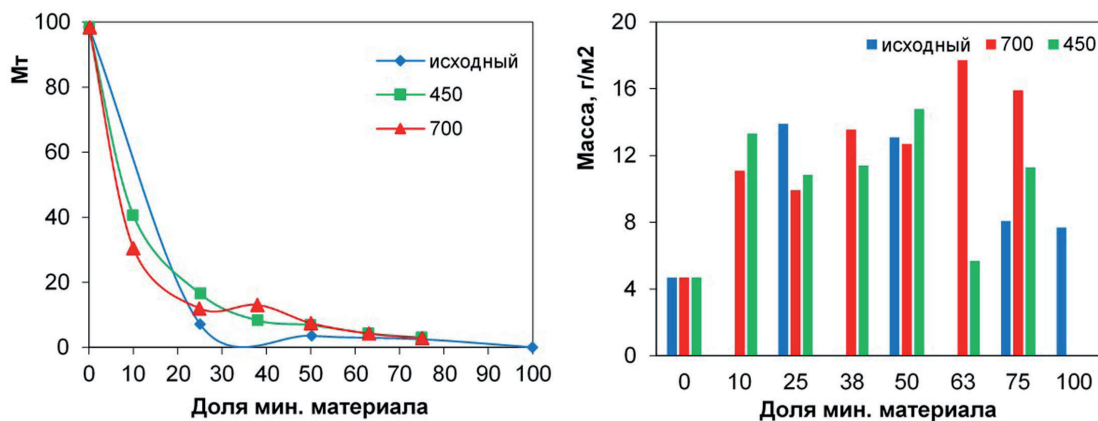


Рис. 3. Модуль токсичности почвы (слева) и биомасса побегов райграса пастбищного (справа) через 21 день.
Fig. 3. Soil toxicity module (left) and shoot biomass of perennial ryegrass (right) after 21 days of the experiment.

лизардитом, и при этом в серии с материалом, обожженным при 700°C , они были наименее подвижны в диапазоне от 38 до 63 %. Содержание меди и никеля постепенно снижалось с увеличением доли всех минеральных материалов, в отличие от вытяжки с применением раствора KNO_3 , при этом термообработанные материалы были более эффективны, особенно при их содержании в почвосмеси в диапазоне 63–75 %.

Модуль токсичности, рассчитанный как отношение суммы молярных концентраций Cu и Ni к сумме Ca и Mg в подвижной форме, умноженное на 100, снижался при увеличении доли минеральных материалов, однако при их доле выше 40–50 % он снижался незначительно и имел значения от 3 до 4, что соответствует слабому токсическому эффекту на растения или даже его отсутствию. В то же время корреляция биомассы с модулем токсичности составляла -0.6 , поскольку на развитие растений оказывает влияние совокупность факторов, включающая кислотно-щелочные условия, а также содержание и доступность биогенных элементов корневым системам растений (рис. 3).

В загрязненной торфяной почве содержится достаточно большое количество подвижных соединений азота, доступность которых растениям снижается при увеличении pH выше 8.5. Также при pH больше 8 резко падает доступность фосфора. В связи с этим необходим такой подбор доли щелочных материалов, при котором, с одной стороны, происходило бы нивелирование основного лимитирующего фактора развития экосистем – токсического действия меди и никеля, а с другой стороны pH не становился бы критичным для поглощения растениями питательных элементов. По результатам наших исследований, такие условия соответствуют вариантам 25 % с исходным вермикулит-лизардитовым материалом и 25–38 % с термоактивированными материалами.

Заключение

В эксперименте с дробным добавлением вермикулит-лизардитовых материалов из отходов добычи флогопита в высокозагрязненную торфяную почву из импактной зоны медно-никелевого комбината была выявлена эффективность как исходного, так и обожженных при 450°C и 700°C серпентиновых материалов. Внесение минерального материала приводило к снижению на порядок содержания доступных растениям фракций меди и никеля, а также увеличению кальция и магния, которые, согласно модели биотических лигандов, препятствуют поглощению меди и никеля растениями. Это приводило к увеличению биомассы райграса пастбищного при добавлении материалов даже в минимальном количестве 10 %. В то же время, наиболее благоприятным для развития растений в долгосрочной перспективе является использование доли материалов от 40 до 60 %, при которой кислотно-щелочные условия обеспечивают, с одной стороны, нивелирование лимитирующего фактора токсичности, а с другой – не снижают подвижность биогенных макроэлементов.

Работа выполнена в рамках гранта РФФ 21-07-10111 и частично поддержана из средств темы НИР № FMEZ-2022-0022.

Литература

1. Бурачевская М.В. Фракционный состав соединений тяжелых металлов в черноземах обыкновенных Нижнего Дона: дисс. на соиск... кбн. Ростов-на-Дону. 2015.
2. Slukovskaya M.V., Kremenetskaya I.P., Drogobuzhskaya S.V., Novikov A.I. Sequential Extraction of Potentially Toxic Metals: Alteration of Method for Cu-Ni Polluted Peat Soil of Industrial Barren. *Toxics*. 2020. V. 8(2). P. 39. <https://doi.org/10.3390/toxics8020039>.
3. Watkinson A. et al. Ecosystem Recovery of the Sudbury Technogenic Barrens 30 Years Post-Restoration // *Eurasian Soil Science*. 2022. P. 1–10. <https://doi.org/10.1134/S106422932205012X>.