

*На правах рукописи*

**МОСКОВКИНА ЛЮДМИЛА ИГОРЕВНА**

**ДЕТОКСИКАЦИЯ ЗАГРЯЗНЕННЫХ МЫШЬЯКОМ ПОЧВ  
ПРИРОДНЫМИ СОРБЕНТАМИ, ИХ СМЕСЯМИ И  
МОДИФИКАЦИЯМИ**

Специальность 06.01.02 – Мелиорация, рекультивация и охрана земель

**Автореферат**

диссертация на соискание ученой степени  
кандидата сельскохозяйственных наук

2 ФЕВ 2012



005008946

Москва-2012

Работа выполнена в отделе природоохранных технологий  
Всероссийского научно-исследовательского института гидротехники и  
мелиорации им. А.Н. Костякова (ГНУ ВНИИГиМ) Россельхозакадемии

Научный руководитель: доктор технических наук, профессор

**Кирейчева Людмила Владимировна**

Официальные оппоненты: доктор с.-х. наук, профессор

**Пуховский Анатолий Владимирович**

канд. г.-м. наук

**Коломийцев Николай Владимирович**

Ведущее предприятие: ГОУ ВПО «Рязанский государственный

агротехнологический университет» им.П.А.Костычева

Защита состоится «22» февраля 2012 г. в ~~11~~ часов на заседании  
диссертационного совета Д 006.038.01 во Всероссийском научно-  
исследовательском институте им. А.Н. Костякова по адресу: 127550, Москва,  
ул. Большая Академическая, д. 44.

Автореферат разослан и размещен на сайте ~~19~~ января 2012 г.

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ГНУ ВНИИГиМ.

Ученый секретарь диссертационного совета,

доктор технических наук



Исаева С.Д.

**Актуальность исследований.** Мышьяк является высокоопасным химическим элементом и способен оказывать токсическое действие на растения, животных и человека. В настоящее время пахотные земли ряда областей РФ подвержены загрязнению данным поллютантом, поэтому особую актуальность приобретает проблема снижения последствий техногенного воздействия на природные объекты и обеспечение получения экологически чистой растениеводческой продукции, в том числе на слабо- и среднезагрязненных территориях. При попадании в почвенный слой часть мышьяка трансформируется в малоподвижные соединения при взаимодействии с веществами и минералами, входящими в состав почвы. Реальную угрозу для экосистем представляет не валовое содержание загрязнителя, а его содержание в подвижной форме. Мышьяк в данной форме из загрязненной им почвы проникает в растения и оказывает на них негативное воздействие. Поступающие из почвенных растворов токсичные элементы накапливаются в корневой системе и в других органах растений. Через почву по цепям питания поллютант может поступать в организм животных и человека. Природные сорбенты способны в значительной мере трансформировать мышьяк в малоподвижные формы, ограничивая его доступность растениям. Разработка экологических методов детоксикации загрязненных почв с использованием сорбентов природного происхождения и смесей на их основе для перевода мышьяка в малоподвижные формы является перспективным направлением научных исследований.

Цель данной работы заключается в разработке эффективного состава для мелиорации загрязненных мышьяком почв на основе природных сорбентов, их смесей и модификаций.

Для реализации цели поставлены и решены следующие задачи:

- выполнен обзор и анализ литературных источников по миграции мышьяка в системе «почва-растение-грунтовые воды»;
- обоснована возможность применения природных материалов для создания новых сорбентов, обеспечивающих эффективную сорбцию данного загрязнителя в почве;
- разработаны новые составы для мелиорации загрязненных почв;
- изучен механизм взаимодействия подвижных форм мышьяка в почве с сорбционными материалами, внесенными в почву;
- проведены экспериментальные исследования по токсическому действию поллютанта на сельскохозяйственные культуры;
- в вегетационных, лизиметрическом и полевом опытах изучена эффективность сорбции данного загрязнителя предложенным составом сорбента и обоснован наилучший состав для мелиорации загрязненных почв;
- выполнена оценка эколого-экономической эффективности разработанного сорбента для иммобилизации мышьяка в почве.

**Методика исследований:** При проведении исследований руководствовались общепринятыми методиками проведения полевых, лизиметрических и вегетационных опытов (Доспехов, 1973, Юдин, 1971). Анализы почвенных образцов и растительной продукции проводились на

спектрометре серии «Спектроскан» методом рентгено-флуоресцентного анализа, отбор почвы для анализов осуществлялся по соответствующим ГОСТам (ГОСТ 17.4.3.01-83, ГОСТ 17.4.4.02-84, ГОСТ 28168-89). При обработке полученных результатов использовались методы математической статистики.

**Научная новизна** диссертационной работы:

- изучен механизм взаимодействия подвижных форм мышьяка с природными сорбентами и теоретически обоснованы характеристики сорбентов, обеспечивающие его иммобилизацию в почве;

- выявлены закономерности токсического действия подвижных форм загрязнителя и его накопление в сельскохозяйственных культурах;

- разработаны требования к подбору новых эффективных составов для мелиорации загрязненных почв;

- предложен состав нового комплексного сорбента для мелиорации загрязненных почв;

В процессе исследований получены следующие результаты, которые **выносятся на защиту**:

- теоретическое обоснование механизма сорбции подвижных форм мышьяка природными сорбентами;

- эмпирические закономерности сорбции данного поллютанта в почве природными сорбентами и смесями на их основе;

- закономерности накопления мышьяка в сельскохозяйственных растениях при использовании природных сорбентов и смесей на их основе;

- требования к подбору новых сорбционных материалов и состав нового комплексного сорбента для иммобилизации подвижных форм загрязнителя в почве.

**Практическая ценность.** Разработанный в результате исследований сорбент, селективный по отношению к мышьяку, может быть использован для детоксикации почв как сельскохозяйственного, так и иного назначения.

**Достоверность результатов исследований** подтверждается статистической обработкой экспериментальных данных, полученных в процессе проведения исследований, применены общепринятые методы исследования, использовалось современное приборное обеспечение.

**Апробация работы.** Исследования по теме диссертации проводились с 2008 по 2011 гг. Основные положения и результаты исследований диссертационной работы были доложены на Международной научно-практической конференции «Современные проблемы мелиорации и водного хозяйства» (Москва, 2009), на Международном Российско-Вьетнамском научном семинаре «Методы детоксикации и очистки почв, загрязненных тяжелыми металлами» (Москва, 2010), на Международной научно-практической конференции «Инновационные технологии в мелиорации и сельскохозяйственном использовании мелиорированных земель» (Минск, 2010), на научно-практической конференции «Инновационные технологии повышения эффективности мелиоративных систем и безопасности гидротехнических сооружений» (Волгоград, 2010), на Международной

конференции «Антропогенная трансформация природной среды» (Пермь, 2010), на Международной научно-практической конференции молодых ученых и студентов «Эколого-сбалансированное управление мелнированными ландшафтами» (Херсон, 2010), на Международной научной конференции "Земельные ресурсы, их использование и охрана" (Нови Сад, Сербия, 2011).

**Публикации.** Основные положения диссертационной работы опубликованы в 9 печатных работах, в том числе 3 работы из списка изданий, рекомендованных ВАК, заявка на патент «Сорбент для детоксикации почв, загрязненных мышьяком» № 201128804.

**Объем и структура диссертации.** Диссертация состоит из введения, 5 глав, выводов и предложений, изложена на 146 страницах машинописного текста, иллюстрирована 21 рисунком, содержит 36 таблиц и 10 приложений. Библиографический список включает 170 наименований, из них 23 иностранных.

**Благодарность:** автор выражает искреннюю благодарность научному руководителю Л.В. Кирейчевой., д.с.-х.н. О.Б.Хохловой, сотрудникам лаборатории экологии природообустройства и аналитической лаборатории Мещерского филиала ВНИИГиМ и лично к.с.-х. н. С.В.Перегудову, а также к.с.-х.н. Т.Ю. Пуховской за помощь в проведении анализов.

### Содержание работы

Во **введении** обоснована актуальность темы, сформулированы цели, задачи исследований, основные положения, выносимые на защиту, научная новизна работы, ее практическая значимость и достоверность полученных выводов.

В **первой главе** дан анализ научно-исследовательской литературы по изучаемому вопросу. Обозначены источники загрязнения почвенного покрова мышьяком. Указаны масштабы проблемы загрязнения почвенного покрова мышьяком в мире и в Российской Федерации по регионам.

Мышьяк является одним из наиболее токсичных химических элементов, который, накапливаясь в почве, переходит по трофической цепи «почва – растение – животные – человек». Однако реальную угрозу представляет не валовое содержание мышьяка в почве, а количество его подвижных форм, которые доступны для растений. Процессы закрепления мышьяка в почве были изучены рядом авторов: Ильин В.Б., Кабата-Пендиас А., Пендиас Х., Водяницкий Ю.Н., Зырин Н.Г., Шаркова С.Ю., Садовникова Л.К., Карпова Е.А., Потатуева Ю.А., Мальгин М.А., Пузанов А.В., Меленцова С.В., Grafe, Elkhatib E.A, Manful G.A., Goldberg S. Компоненты почвы способны переводить соединения мышьяка в связанное состояние, но после достижения определенных концентраций загрязнителя самоочищающая способность почв исчерпывается и для ее использования в сельском хозяйстве необходимо проведение очистки или детоксикации.

Ряд исследователей (Хохлова О.Б., Карпова Е.А., Мотузова Г.В., Зырин Н.Г., Цетько З., Гришин Г.Е., Andersson A., Siman G., Tlustos P., Balik J.) считают достаточно действенным мероприятием по борьбе с загрязнением почв

сельскохозяйственного назначения внесение в почву различных веществ, способствующих переходу загрязнителя в соединения, недоступные или труднодоступные для растений. Все эти исследователи применяли различные природные материалы в чистом необработанном виде, что давало определенный результат, однако эффективность действия природных веществ в ряде случаев была недостаточна, что предопределило необходимость разработки и исследования новых сорбентов.

Выполненный в работе обзор и анализ исследований по детоксикации почвы, загрязненной мышьяком, позволил автору сформулировать рабочую гипотезу: использование композиционных смесей на основе природных сорбентов, наилучшим способом обеспечивающих процессы сорбции и закрепление мышьяка в почве, позволит восстановить и усилить геохимические барьеры в почве для его иммобилизации. Для реализации гипотезы предложена концептуальная модель сорбционного материала на базе природных веществ, которая предполагает создание гипотетического состава для мелиорации почв, загрязненных мышьяком (рис.1).

Показано, что при воздействии природных сорбентов происходят процессы аналогичные процессам закрепления мышьяка в почве, тем самым восстанавливается и усиливается способность почвы закреплять соединения мышьяка.

В зависимости от состава и строения сорбента действуют те или иные процессы сорбции. Адсорбция природными сорбентами происходит в порах, которые делятся на 3 типа: макропоры, переходные поры, микропоры. Кроме непосредственно процесса адсорбции, имеют место процессы хемосорбции на уровне переходных и микропор. Поэтому создание эффективного сорбента на основе природных материалов необходимо, чтобы работали все процессы, включая адсорбцию, хемосорбцию.

Во второй главе на основании анализа литературных источников, патентного поиска и фондовых материалов автором для дальнейшего исследования выбраны природные вещества, обладающие селективными сорбционными свойствами по отношению к растворимым формам мышьяка, доступные для использования и достаточно дешевые. Были рассмотрены свойства и строение природных сорбентов, а также предполагаемые механизмы их действия.

Для оценки возможного поглощения мышьяка выбранными природными сорбентами был проведен модельный опыт. В искусственно загрязненную мышьяком (раствором  $\text{Na}_2\text{AsO}_3$ ) почву вносились сорбенты из расчета 10 т/га и после стабилизации процессов взаимодействия сорбента с почвой определялось содержание мышьяка в подвижной форме рентгено-флуоресцентным методом. По результатам опыта был составлен ряд влияния исследуемых материалов на закрепление подвижных форм мышьяка (рис. 2).

На следующем этапе исследований составляли новые композиционные смеси из сорбентов, показавших наилучшие результаты. Для усиления процессов сорбции мышьяка отдельные природные материалы обрабатывали трехвалентным железом, которое по литературным данным (Добровольский В.

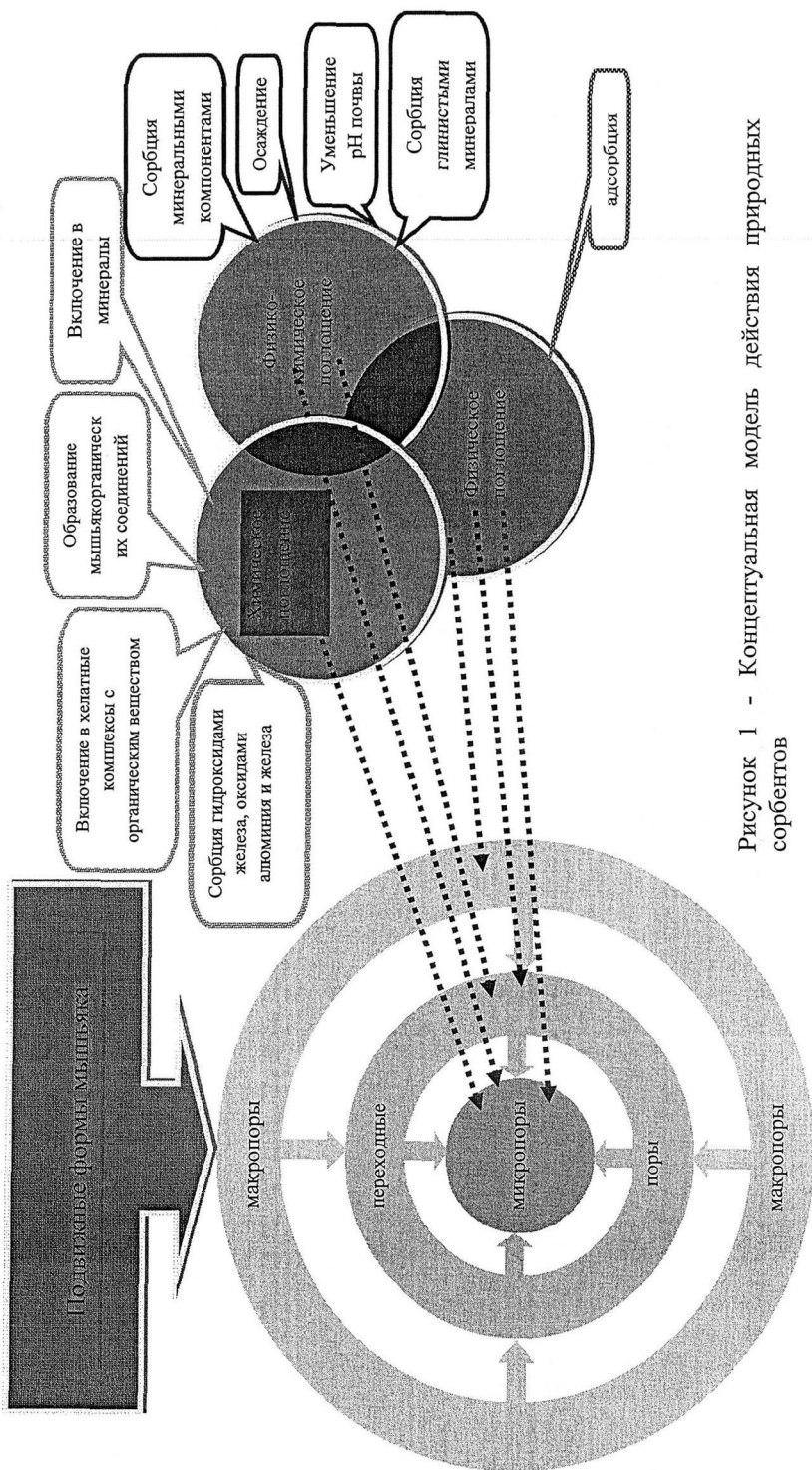


Рисунок 1 - Концептуальная модель действия природных сорбентов

В., 1997; Черных Н. А., Милащенко Н. З., Ладонин В. Ф., 1999; Arai Y., Sparks D.L., 2002) способно хорошо связывать мышьяк.

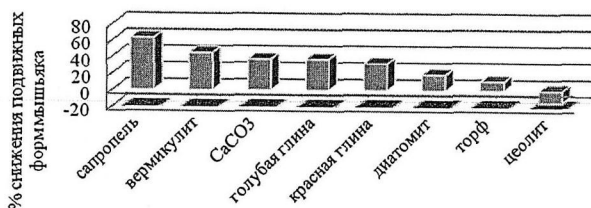


Рисунок 2 - Ряд поглощения подвижных форм мышьяка природными сорбентами

Диатомит и вермикулит были выбраны для обработки трехвалентным железом благодаря тому, что имеют развитую пористую структуру, что делает их хорошим каркасом для осаждения слоя железа, они не связывают его химически и тем самым не снижают его активность после внесения в почву. Сапропель и торф также обрабатывались трехвалентным железом. Ряд поглощения подвижных форм мышьяка для смесей и модификаций природных сорбентов показан на рис. 3.

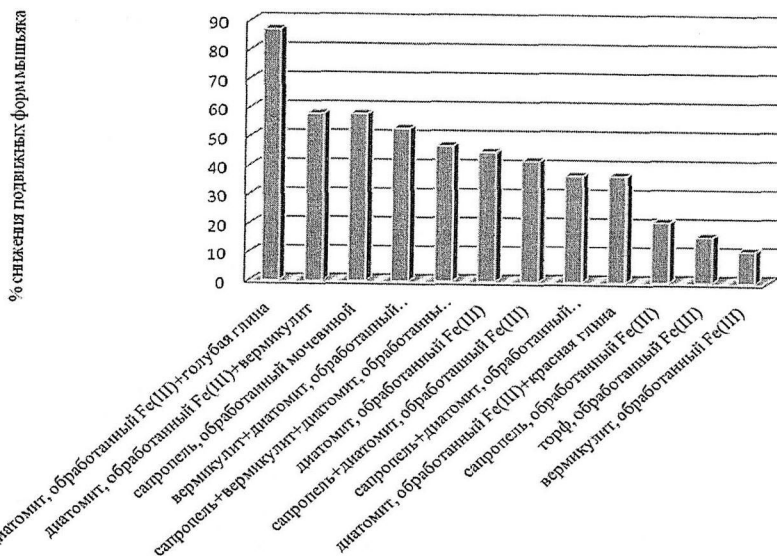


Рисунок 3 - Ряд поглощения подвижных форм мышьяка смесями и модификациями природных сорбентов

Наибольшее количество подвижных форм мышьяка было поглощено смесью диатомита, обработанного Fe<sup>3+</sup>, и голубой (каолининовой) глины (87%).

По результатам данного опыта для дальнейшего исследования были выбраны следующие перспективные композиции: диатомит, обработанный  $Fe^{3+}$ , и голубая глина; сапропель +  $CaCO_3$ .

В третьей главе приведена характеристика почвенных условий района проведения исследований. Вегетационные и лизиметрический опыты были проведены на пойменной дерново-луговой суглинистой почве, полевой опыт проводился на оподзоленном черноземе в г. Скопине Рязанской области. Эти типы почв достаточно плодородны и используются в сельском хозяйстве для выращивания зерновых и овощных культур, для выпаса скота. Выбор объектов обоснован тем, что пойменные почвы часто подвергаются загрязнению в результате разлива рек, а черноземы относятся к почвам, склонным к накоплению мышьяка.

Исследования проводились в 2009-2011 годы. 2009, 2011 годы характерны для Рязанской области по климатическим условиям. 2010г. характеризовался превышением средней температуры за вегетационный период над среднесезонной, что стало причиной низкой урожайности во всех вариантах опыта, в том числе и на контроле.

Для выбора участка при проведении полевого опыта автором проведены рекогносцировочные исследования по оценке загрязнения почвы мышьяком на территории Рязанской области. Было выявлено, что часть плодородных почв сельскохозяйственного назначения в Скопинском районе загрязнены мышьяком (содержание загрязнителя в 2,8 – 6 раз превышает ПДК) и требуют принятия мер по их детоксикации, где и был выбран участок для проведения микрополевого опыта.

При проведении опытов на проростках использовалась стандартная методика. Проращивались семена овса, салата и редиса при 3-х уровнях загрязнения мышьяком: 20, 40 и 80 мг/кг и контроль – чистый песок. Вегетационные опыты проводились на пойменной почве, искусственно загрязненной мышьяком до тех же уровней с культурами редис, яровой овес, салат, яровая пшеница. Лизиметрический опыт проводился в ОПХ Полково в лизиметрах глубиной 1 м и площадью 1,256 м<sup>2</sup>, культура - яровая пшеница. Микрополевой опыт проводился на черноземе на делянках площадью 2 м<sup>2</sup> в 3-х кратной повторности по стандартной методике. Отбор материалов для анализа и непосредственно анализы проводились по соответствующим ГОСТам.

В главе 4 проведена оценка влияния различных доз мышьяка на процесс прорастания семян сельскохозяйственных культур - овса, редиса, салата. В ходе проведения опыта на проростках обнаружено, что при дозе мышьяка до 40 мг/кг происходит стимуляция прорастания семян и развития фитомассы растений, при дальнейшем увеличении дозы до 80 мг/кг мышьяк оказывает заметное токсическое действие на развитие проростков (рис. 4). Однако, несмотря на отсутствие токсического эффекта при небольших дозах мышьяка, в фитомассе происходит его накопление, что делает продукцию, выращенную на слабо- и среднезагрязненных почвах практически непригодной для

употреблению в пищу (в соответствии с ПДК в пищевых продуктах, установленной СанПиН 42-123-4089-86).

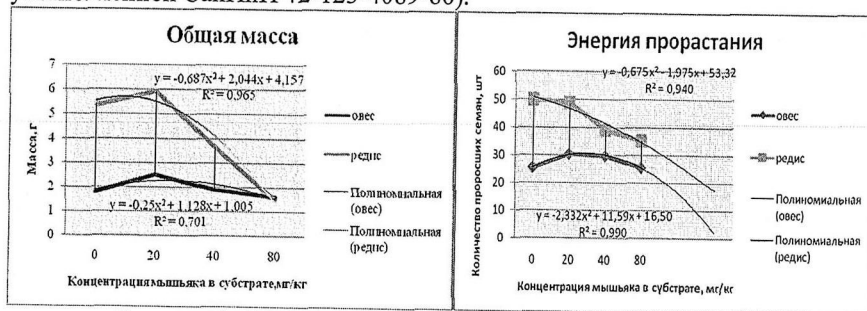


Рисунок 4 – Энергия прорастания и общая масса проростков

Целью вегетационных опытов было исследование влияния природных сорбентов на поглощение мышьяка сельскохозяйственными культурами.

В первом вегетационном опыте было исследовано действие природных сорбентов (диатомита и сапропеля, доза внесения 10 т/га) на процесс поглощения мышьяка редисом на 3 уровнях загрязнения почвы – 20, 40 и 80 мг/кг и контроль – без загрязнения. Сапропель в чистом виде снижает в 1,3-1,4 раза поглощение мышьяка благодаря образованию органоминеральных комплексов с мышьяком, что недостаточно для получения продукции нормативного качества. Диатомит в чистом виде стимулирует процесс поглощения мышьяка растениями, благотворно влияя на ризосферные процессы, механизм физической сорбции, характерный для него, в данном случае работает слабо.

В следующем вегетационном опыте действие сапропеля усиливали путем обработки его трехвалентным железом, для сравнения результатов в этом опыте также присутствовал вариант с применением чистого сапропеля и контрольный вариант – без использования сорбентов. Доза внесения сорбентов - 10 т/га. Уровни загрязнения мышьяком те же, в качестве тест-культуры использовали овес. Сапропель, обработанный  $Fe^{3+}$ , снизил интенсивность поглощения мышьяка растениями в 1,2 раза больше, чем сапропель в чистом виде, что является недостаточным и требует дальнейших разработок. Несущественное усиление действия сапропеля после его обработки трехвалентным железом происходит из-за того, что сапропель связывает железо достаточно прочно и не дает ему реагировать с другими веществами. Из полученных результатов можно сделать вывод, что наиболее целесообразно выбрать такой природный материал, который будет служить каркасом для нанесения слоя железа, не образуя с ним прочных химических связей.

Третий вегетационный опыт был заложен после проведения модельного опыта со смесями и модификациями природных сорбентов, в ходе его проведения исследовалось действие композиций, показавших наилучший

результат – смесь №1 (диатомит, обработанный  $Fe^{3+}$ , в смеси с голубой глиной) и смесь №2 (сапропель с  $CaCO_3$ ), доза внесения смесей сорбентов 10 т/га. Уровни загрязнения мышьяком – 20, 40 и 80 мг/кг и контроль – без загрязнения, в качестве исследуемой культуры – салат (рис. 5). При загрязнении почвы до 80 мг/кг смесь №1 снизила содержание мышьяка в корнях салата на 43 % относительно варианта с тем же уровнем загрязнения без внесения сорбентов, смесь №2 – на 21 %; в листьях салата соответственно на 70 и 52 %, что свидетельствует о достаточно высокой эффективности диатомита, обработанного  $Fe^{3+}$ , в сочетании с голубой глиной.

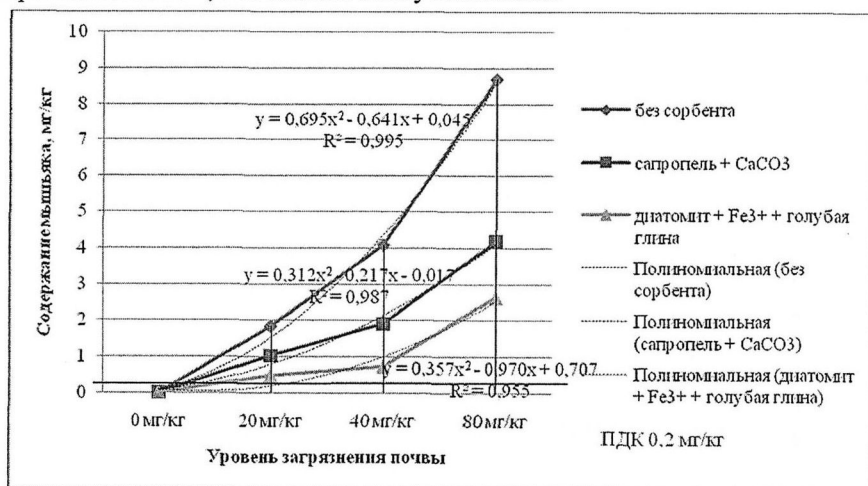


Рисунок 5 - Содержание мышьяка в листьях салата

В четвертом вегетационном опыте исследовалось действие только смеси диатомита, обработанного  $Fe^{3+}$ , и голубой глины (доза внесения 10 т/га) при загрязнении 80 мг/кг на поглощение мышьяка редисом, овсом и пшеницей. Смесь №1 снизила фитотоксический эффект от загрязнения мышьяком при выращивании ярового овса, яровой пшеницы, редиса. Таким образом, данная смесь не только снижает количество поглощаемого из почвы мышьяка, но также в ряде случаев позволяет несколько увеличить фитомассу растений, выращиваемых на загрязненных почвах. Разработанный сорбент (смесь №1) существенно снижает содержание мышьяка в исследуемых культурах (редис, овес, пшеница), что при соответствии дозы вносимого сорбента уровню загрязнения дает возможность получить экологически чистую продукцию. Результаты исследования показали, что при уровне загрязнения мышьяком 80 мг/кг целесообразно вносить диатомит, обработанный  $Fe^{3+}$ , в смеси с голубой глиной в увеличенных дозах при выращивании зерновых культур и отказаться от выращивания овощных культур при данном уровне загрязнения почв.

В главе 5 приведены результаты исследования сорбционных свойств

смесей на основе природных сорбентов лизиметрическим и полевым методом.

Действие составов сорбентов, показавших наилучший результат в модельном опыте (диатомит, обработанный  $Fe^{3+}$ , + голубая глина, сапропель +  $CaCO_3$ ), было проверено в лизиметрическом опыте. Варианты опыта следующие:

- контроль (чистая почва, незагрязненная мышьяком),
- почва с содержанием мышьяка 40 мг/кг без внесения сорбента,
- почва с содержанием мышьяка 40 мг/кг + смесь №1 (10 т/га),
- почва с содержанием мышьяка 40 мг/кг + смесь №2 (10 т/га).

Токсическое действие мышьяка снижает урожайность пшеницы на 24 % относительно контроля в первый год проведения лизиметрического опыта, во второй год испытаний урожайность пшеницы в варианте с загрязненной почвой без сорбентов была выше, чем в варианте с чистой почвой без сорбентов на 24% (рис. 6). Это свидетельствует о том, что самоочищающая способность почвы снизила количество подвижных форм мышьяка до уровня, при котором токсическое действие загрязнителя стало слабее, и мышьяк, напротив, стал действовать как полезный микроэлемент – аналог фосфора. Однако, при этом количество накопленного в зерне мышьяка превышает установленные ПДК. Избыток железа в варианте с применением диатомита, обработанного  $Fe^{3+}$ , в сочетании с голубой глиной снижает урожайность пшеницы на 28% относительно контроля в первый год, на второй год в лизиметрах с данным вариантом, напротив, отмечается превышение урожайности на 43 % над контрольным вариантом. В варианте с использованием в качестве сорбента сапропеля +  $CaCO_3$  урожайность в оба года проведения исследований больше, чем в контрольном варианте, что объясняется действием сапропеля как удобрения.

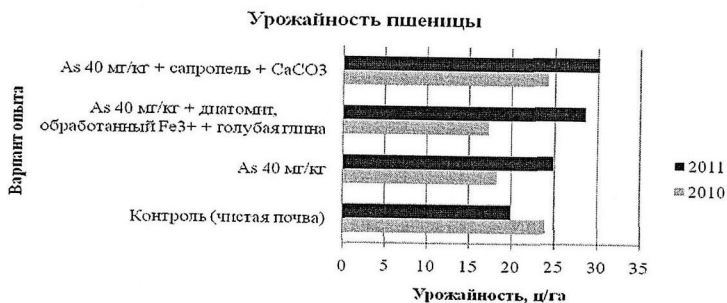


Рисунок 6 – Урожайность пшеницы

Диатомит, обработанный  $Fe^{3+}$ , в смеси с голубой глиной снизил содержание мышьяка в зерне до 0-0,01 мг/кг (табл. 1). Содержание мышьяка в корнях данный сорбент снизил на 61 % (относительно варианта с уровнем загрязнения 40 мг/кг без внесения сорбентов), в стеблях – на 50 %, в среднем по всем частям растения (2011 г.) произошло снижение в 7 раз. Сапропель+ $CaCO_3$

снизил содержание мышьяка в зерне на 67-75 %, в стеблях – на 73 %, в корнях – 46 %. Содержание мышьяка в зерновой продукции в результате применения обоих сорбентов достигло принятых нормативов.

Таблица 1 - Содержание мышьяка в фитомассе пшеницы

А) 2010 г.

Вариант	Содержание мышьяка в корнях, мг/кг	Содержание мышьяка в стеблях, мг/кг	Содержание мышьяка в колосьях, мг/кг
40 мг/кг	19,6	2,6	0,4
40 мг/кг + диатомит, обработанный $Fe^{3+}$ , +голубая глина	7,7	1,3	-*
40 мг/кг + сапропель+ $CaCO_3$	10,5	0,7	0,1
НСП <sub>05</sub>	2,43	0,35	0,05

Примечание - \*методом рентгено-флуоресцентного анализа мышьяк не обнаружен

Б) 2011 г.

Вариант опыта	40 мг/кг	40 мг/кг + диатомит, обработанный $Fe^{3+}$ , + голубая глина	40 мг/кг + сапропель + $CaCO_3$	НСП <sub>05</sub>
Содержание мышьяка во всех частях растения (среднее), мг/кг	12,0	1,7	7,4	4,22
Содержание мышьяка в зерне, мг/кг	0,3	0,01	0,1	0,06

Перед началом вегетационного периода 2011 г. и в конце был проведен анализ почвы на содержание подвижных форм мышьяка. Были получены данные, представленные на рисунке 7. За вегетационный период количество подвижных форм возросло, видимо из-за неблагоприятных погодных условий и воздействия корневой системы растений. Смесь №1 прочно закрепляет подвижные формы мышьяка в почве, в варианте с его использованием отмечено наименьшее возрастание подвижных форм за вегетационный период. Смесь №2 также обладает некоторой сдерживающей способностью, количество подвижных форм мышьяка при ее использовании возрастает с 3,5 до 9,2 мг/кг. Резкое возрастание подвижных форм мышьяка происходит в варианте без

применения сорбентов с уровнем загрязнения 40 мг/кг, 4,2 до 15,8 мг/кг – в 3,7 раза.

Содержание азота и белка в зерне пшеницы в варианте с диатомитом, обработанным  $Fe^{3+}$ , и голубой глиной выше, чем в контрольном варианте, что свидетельствует о некотором удобрительном эффекте. Важно, что выполняется одно из требований, предъявляемых к разрабатываемому сорбенту - качество получаемой продукции не ухудшается, в ряде случаев отмечается положительное влияние диатомита, обработанного  $Fe^{3+}$ , в смеси с голубой глиной на качество сельскохозяйственной продукции.

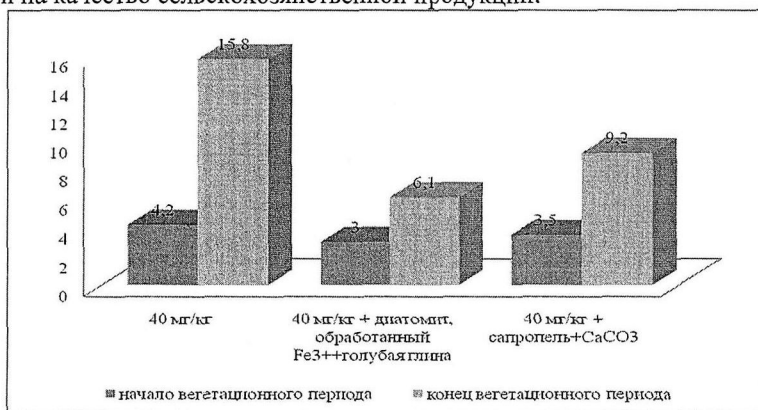


Рисунок 7 - Содержание подвижных форм мышьяка в почве, мг/кг

С целью оценки эффективности разработанной смеси №1 (диатомит, обработанный  $Fe^{3+}$ , и голубая глина) на естественно загрязненных землях был проведен микрополевой опыт в г. Скопине Рязанской области на почвах с валовой концентрацией мышьяка 54,5 мг/кг. Для опыта использовалась тест-культура - яровой овес. Сорбент вносился из расчета 10 т/га. Площадь делянок – 2 м<sup>2</sup>, ширина защитных полос – 1м, повторность 3-х кратная.

Варианты полевого опыта: с применением сорбента, контроль (без сорбента).

Разработанный сорбент позволил снизить содержание мышьяка во всем растении в среднем в 5,3 раза, в зерне овса - в 6,5 раз, выращенное зерно соответствовало СанПиН 42-123-4089-86 (табл. 2). На тех делянках, где был внесен разработанный состав сорбента, количество подвижных форм мышьяка в 2,3 раза было меньше по сравнению с делянками, на которые сорбент не вносился.

Таким образом, диатомит, обработанный  $Fe^{3+}$ , + голубая глина позволяет вырастить на почвах с чрезвычайно опасным уровнем техногенного загрязнения зерновую продукцию качества, соответствующего принятым нормативам.

Дополнительно проведенные анализы почвы показали, что предложенный сорбент не оказывает негативного влияния на агрохимические показатели почвы (содержание фосфатов, железа, рН), что является важным фактором при детоксикации почв сельскохозяйственного назначения, так как качественные характеристики остаются на прежнем уровне.

Таблица 2 - Содержание мышьяка в овсе, коэффициент биологического поглощения, количество подвижных форм мышьяка в почве

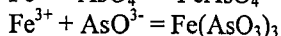
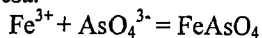
Вариант опыта	Контроль As 54,5 мг/кг	As 54,5 мг/кг + диатомит, обработанный Fe <sup>3+</sup> , + голубая глина	HCP <sub>05</sub>
Содержание мышьяка в овсе, мг/кг			
Все растение	6,9	1,3	3,35
Зерно	3,1	0,18	0,27
Коэффициент биологического поглощения			
Все растение	0,6	0,22	
Зерно	0,47	0,2	
Подвижные формы мышьяка в почве в конце вегетационного периода, мг/кг			
Количество подвижных форм	0,3	0,1	0,08

На основе теоретических предпосылок и выполненных автором исследований обоснован механизм действия разработанного состава для мелиорации почв, загрязненных мышьяком.

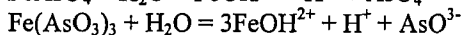
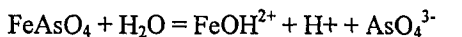
Разработанный сорбент имеет следующий состав: диатомит со слоем трехвалентного железа - 50-60% по массе, голубая каолинистая глина - 40 - 50%.

Гипотетически механизм сорбции подвижных форм мышьяка разработанным сорбентом можно представить следующим образом:

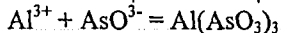
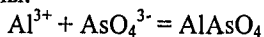
При внесении в почву сорбента образуются нерастворимые арсенаты железа.



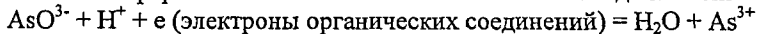
В результате гидролиза в водном растворе мышьяк вновь переходит в растворимое состояние.



Аналогичным действием обладает  $\text{Al}^{3+}$  в составе алюмосиликатов голубой глины.

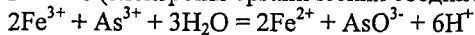
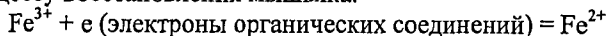


Анионные формы мышьяка легко восстанавливаются до катионных форм.



В условиях, в которых проводились экспериментальные исследования (кислотность почвы нейтральная или близкая к нейтральной), мышьяк существует в основном в анионных формах. Анионные формы мышьяка при взаимодействии с органическими соединениями, содержащими тиольные группы (SH) восстанавливаются и образуют соединения, где мышьяк проявляет положительную степень окисления от +1, +2 до +3, так как он обладает меньшей электроотрицательностью, чем сера, на этом основано токсическое действие мышьяка. В почве существуют такие органические соединения, и при контакте с почвенной микрофлорой мышьяк может восстанавливаться при взаимодействии с белками, дигидролипоевой кислотой и другими органическими соединениями, содержащими тиольные группы, именно эти формы мышьяка наиболее токсичны.

Катионные формы мышьяка могут быть сорбированы только анионными сорбентами (например, органическое вещество сапропеля), поэтому для предотвращения процесса восстановления мышьяка в сорбенте должен присутствовать сильный окислитель, переводящий мышьяк в окисленную анионную форму. Трехвалентное железо отвечает этим требованиям, так как легко восстанавливается до двухвалентного и тем самым препятствует процессу восстановления мышьяка.



Таким образом, сорбент на основе голубой глины и диатомита содержит как собственно сорбенты анионных форм мышьяка, так и окислители, препятствующие процессам восстановления мышьяка.

Способ приготовления разработанного сорбента в лабораторных условиях: природный диатомит необходимо измельчить до размера частиц не более 2 мм с целью увеличения удельной поверхности сорбента. Хлорид трехвалентного железа следует растворить в дистиллированной воде до получения насыщенного раствора. Измельченный диатомит помещают в раствор хлорного железа на 24 часа, затем надосадочный раствор сливают, а обработанные железом частицы диатомита высушивают до воздушно-сухого состояния. При обработке диатомита расход хлорного железа составляет 0,3 кг на 1 кг диатомита. После обработки масса сорбента увеличивается на 20 %. Голубую глину измельчают до размера частиц не более 2 мм, высушивают до 10-15 % влажности и компоненты смешивают 1:1 по массе.

Изготовление сорбента возможно проводить на заводах по производству удобрений. В ходе изготовления будут задействованы следующие процессы: дробление (диатомита и голубой глины), приготовление раствора хлорного железа, заливка и слив раствора после отстаивания, сушка диатомита после обработки, смешивание компонентов комплексного сорбента.

Технологический процесс внесения сорбента в почву приведен в таблице 3. Подготовленный сорбент лучше вносить весной перед посевом. Его равномерно разбрасывают по поверхности почвы, затем производят дискование или фрезерование для того, чтобы его распределить в почвенном слое.

Таблица 3 - Технологический процесс по внесению в загрязненную почву диатомита, обработанного  $Fe^{3+}$ , и голубой глины

№ операции	Операции	Технологические параметры	Технические средства
1.	Внесение сорбента	Равномерное разбрасывание сорбента	Машина для внесения удобрений МВУ-8Б
2.	Обработка почвы после внесения сорбента	Дискование в два следа, глубокое фрезерование	Борона БДТ-3,0; фреза ФБ-2,0; бульдозер ДЗ-42Г;

При расчете экономической эффективности сравнивались затраты на реализацию проекта по изготовлению в промышленных условиях и применению на сельскохозяйственных угодьях сорбента для детоксикации соединений мышьяка с традиционным на высоких уровнях загрязнения методом очистки почв – промывкой водой. Детоксикация 1 га почвы при помощи разработанного сорбента позволяет снизить затраты на 1181597,4 руб./га по сравнению с промывкой.

Кроме экономической эффективности применения сорбента, данный способ в ряде случаев более целесообразен с экологической точки зрения. Промывные воды частично удаляют соединения мышьяка из пахотного горизонта, переносят их в нижние горизонты почвы, откуда они могут попадать в грунтовые воды, тогда как при применении разработанного сорбента возможна защита грунтовых вод от поступления мышьяка.

### Основные выводы и результаты работы

1. Приведенный анализ литературных данных показал, что в настоящее время во многих странах мира и в России стоит проблема загрязнения почв мышьяком. По данным на 01.01.2000 г. в России площадь пахотных земель с содержанием мышьяка выше ПДК составляет 225,7 тыс. га. Среди методов детоксикации загрязненных мышьяком почв наиболее доступный - использование природных сорбентов. Перспективным направлением научных

исследований является разработка комплексных сорбентов, обеспечивающих селективное поглощение подвижных форм мышьяка и усиление действия геохимических барьеров.

2. На основе теоретического изучения механизмов действия природных сорбентов, учитывающих химические и физические процессы, протекающие на уровне макропор, переходных пор и микропор, и зависящие от структуры и состава сорбента предложена концептуальная модель гипотетического состава для мелиорации загрязненных почв, которая учитывает степени окисления мышьяка и позволяет максимально задействовать различные виды сорбции.

3. При проведении модельного лабораторного опыта были выявлены эмпирические закономерности сорбции мышьяка в почве природными сорбентами, их смесями и модификациями и составлен ряд убывания подвижных форм мышьяка под действием природных сорбентов. Наилучшим сорбентом среди отобранных нами природных материалов оказался сапропель, который снизил содержание мышьяка на 63 % относительно контроля без использования сорбентов. При использовании смесей из природных сорбентов наилучший результат показала смесь сапропеля с  $\text{CaCO}_3$ .

4. Для усиления действия природных сорбентов была проведена их обработка хлористым железом, сущность которой заключается в нанесении на природный материал слоя трехвалентного железа. В качестве каркаса были использованы сапропель, диатомит, торф и вермикулит. Наилучший результат показал диатомит, обработанный трехвалентным железом, в смеси с голубой глиной. Этот состав позволил снизить содержание подвижных форм мышьяка в почве на 87%.

5. Изучено фитотоксическое действие мышьяка на 3-х уровнях загрязнения (20, 40 и 80 мг/кг) и получены зависимости энергии прорастания, всхожести, массы и длины проростков овса, редиса и салата от уровня загрязнения. Дозы мышьяка до 40 мг/кг оказывали стимулирующее действие на развитие растений, дальнейшее увеличение степени загрязнения вызывало угнетение процессов прорастания и развития фитомассы.

6. Природные сорбенты в чистом виде, их смеси и модификации в определенной степени снижали накопление мышьяка в различных органах сельскохозяйственных растений. Наилучший результат получен при использовании смеси диатомита, обработанного  $\text{Fe}^{3+}$ , и голубой глины, которая показала высокую эффективность детоксикации почвы при выращивании как овощной, так и зерновой продукции.

7. Предложен и подана заявка на новый состав комплексного сорбента подвижных форм мышьяка, состоящий из смеси диатомита, обработанного  $\text{Fe}^{3+}$  (50-60 %, вес), и голубой глины (40-50 %, вес.). В вегетационных, лизиметрических и полевом опытах изучена и подтверждена эффективность его действия. Применение разработанного сорбента обеспечивает получение экологически чистой продукции на землях с чрезвычайно опасным уровнем

загрязнения мышьяком. Внесение сорбента не вызывает негативных изменений в почве и положительно влияет на рост и развитие растений.

8. Приведены требования к подбору сорбционных составов, которые включают наличие достаточных запасов природных составляющих сорбента, доступность сырья в территориальном отношении, приемлемую стоимость компонентов сорбента, обеспечение нейтральной кислотности почвы после внесения сорбента, недопущение загрязнения почвы другими поллютантами (содержание элементов и химических соединений, входящих в состав сорбента, должны оставаться в пределах допустимых норм), нейтральное или положительное влияние на агрохимические свойства почвы, рост и развитие растений. Растения не должны угнетаться в результате действия сорбента, качественные характеристики получаемой продукции не должны ухудшаться.

9. Предложена технология изготовления и внесения в почву разработанного сорбента. Оценена экономическая и экологическая эффективность применения разработанного сорбента на почвах с опасным уровнем загрязнения по сравнению со способом промывки. Экологическая эффективность обеспечивается созданием геохимических барьеров, предотвращающих поступление мышьяка в смежные компоненты природной среды. Детоксикация почвы при использовании разработанного сорбента позволяет снизить затраты на 1181597,4 руб./га загрязненной территории по сравнению с существующими способами.

### **Список работ, опубликованных по теме диссертации**

*Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК РФ:*

1. Московкина Л.И. Использование природных сорбентов для снижения поглощения мышьяка растениями/ Л.И. Московкина // Агрохимический вестник. – 2010. - № 4. - С. 30-32.

2. Московкина Л.И. Использование природных сорбентов и их смесей для иммобилизации мышьяка в загрязненных почвах / Л.И. Московкина // Агрохимический вестник. -2011. - №4.- С. 29-31.

3. Московкина Л.И. Мелиорация почв, загрязненных мышьяком/ Л.В. Кирейчева, Л.И. Московкина // Плодородие. - 2011. - № 4. – С. 51-52.

*Статьи, опубликованные в других научных изданиях:*

4. Московкина Л.И. Использование природных сорбентов, их смесей и модификаций для детоксикации почв, загрязненных мышьяком/ Л.В. Кирейчева, Л.И. Московкина // Инновационные технологии в мелиорации и сельскохозяйственном использовании мелиорированных земель. – Минск. - 2010. - С. 114-115.

5. Московкина Л.И. Улучшение качества сельскохозяйственной продукции, выращенной на землях, загрязненных мышьяком / Л.В. Кирейчева, Л.И. Московкина // Инновационные технологии повышения эффективности мелиоративных систем и безопасности гидротехнических сооружений. –

Волгоград. - 2010. - С. 259-262.

6. Московкина Л.И. Исследование сорбентов для детоксикации почв загрязненных мышьяком / Л.И. Московкина // Эколого-сбалансированное управление мелиорированными ландшафтами. – Херсон. - 2010. - С. 9-11.

7. Московкина Л.И. Влияние смесей природных сорбентов на содержание мышьяка в пшенице, выращенной на загрязненных почвах / Л.В. Кирейчева, Л.И. Московкина // Сб. Экологическое состояние природной среды и научно-практические аспекты современных мелиоративных технологий. – Рязань: Мещерский филиал ГНУ ВНИИГиМ Россельхозакадемии. - 2010. – С. 542-547.

8. Московкина Л.И. Детоксикация загрязненных мышьяком почв с использованием природных сорбентов / Л.В. Кирейчева, Л.И. Московкина // Современные проблемы мелиорации и водного хозяйства. Том 1. – М. - 2009. - С. 81-88.

9. Московкина Л.И. Применение природных материалов в качестве сорбентов мышьяка в загрязненных им почвах/ Л.В. Кирейчева, Л.И. Московкина // Антропогенная трансформация природной среды. Том 3. – Пермь. - 2010. - С. 317-321.

10. Заявка на патент № 201128804 Кирейчева Л.В., Московкина Л.И., Хохлова О.Б. «Сорбент для детоксикации почв, загрязненных мышьяком».

Подписано к печати 18.01.12 г.. Заказ 4. Тираж 100  
ГНУ Всероссийский научно-исследовательский институт  
Гидротехники и мелиорации им. А.Н. Костякова Россельхозакадемии  
127550, Москва, ул. Б. Академическая, 44