

МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ
имени М.В. ЛОМОНОСОВА



На правах рукописи

Трегубова Полина Николаевна

**Применение органических препаратов в ремедиации почв Кольской
Субарктики, загрязненных тяжелыми металлами**

03.02.13 – Почвоведение

АВТОРЕФЕРАТ

диссертации на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Москва – 2021

Работа выполнена на кафедре общего почвоведения факультета почвоведения Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова.

Научный руководитель: *Копчик Галина Николаевна, доктор биологических наук, доцент*

Официальные оппоненты: *Когут Борис Маратович, доктор сельскохозяйственных наук, доцент, ФГБНУ ФИЦ «Почвенный институт им. В.В. Докучаева», главный научный сотрудник отдела биологии и биохимии почв*

Минкина Татьяна Михайловна, доктор биологических наук, профессор, Академия биологии и биотехнологии им. Д.И. Ивановского ФГАОУ ВО Южного федерального университета, заведующая кафедрой почвоведения и оценки земельных ресурсов

Розанова Марина Сергеевна, кандидат биологических наук, без звания, факультет почвоведения ФГБОУ ВО «Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова», старший преподаватель кафедры химии почв

Защита диссертации состоится «30» ноября 2021 г. в 17 часов 30 минут на заседании диссертационного совета МГУ.03.05 Московского государственного университета имени М.В. Ломоносова по адресу: 119991, ГСП–1, Москва, Ленинские горы, д. 1, стр. 12, МГУ имени М.В. Ломоносова, факультет почвоведения, аудитория М-2.

Е-mail: natalia_kovaleva@mail.ru

С диссертацией можно ознакомиться в отделе диссертаций научной библиотеки МГУ имени М.В. Ломоносова (Ломоносовский просп., д. 27) и на сайте ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/367208188/>.

Автореферат разослан “___” октября 2021 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор биологических наук



Ковалева Н.О.

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность исследования. Загрязнение биосферы тяжелыми металлами (ТМ) – одна из наиболее острых проблем антропогенного воздействия на окружающую среду (Титов и др., 2007; Мотузова, Карпова, 2013; Копчик, 2014а; Oldeman, 1992; Soil Contamination..., 2013; Rodrigues-Eugenio et al., 2018). При этом ТМ не поддаются биодеструкции (Kabata-Pendias, 2011; Bolan et al., 2014), а признаки и последствия техногенеза можно наблюдать годами и даже столетиями (Nriagu, 1996; Monge et al., 2015). Почвенный покров является зеркалом всех процессов, протекающих в окружающей среде, и первым фильтром на пути миграции поллютантов, качество почв критически важно для пищевых, а значит, и жизненных циклов (Adriano, 2001; Kabata-Pendias, 2011; Ali et al., 2013; Osman, 2014; Tóth et al., 2016b). Поступление загрязняющих веществ ухудшает способность почвы выполнять свои экосистемные функции, в отдельных случаях разрушая ее полностью.

Существенный вклад в загрязнение почв ТМ вносят действующие промышленные объекты. В отличие от прочих источников поступления ТМ в биосферу, металлургические предприятия характеризуются наибольшей дальностью распространения и воздействия загрязняющих веществ (Экогеохимия ..., 1995; Кашулина, 2002). В России в число мощных загрязнителей входят медно-никелевые комбинаты «Печенганикель» и «Североникель», ныне АО «Кольская горно-металлургическая компания» (КГМК) в Мурманской области – крупнейший источник выбросов диоксида серы, никеля и меди в Северной Европе (Копчик и др., 2007; Лукина, Черненкова, 2008; Лянгузова и др., 2016; Кашулина, 2017; Kozlov, Varcan, 2000). В окрестностях заводских комплексов сформировались техногенные пустоши – глубоко нарушенные экосистемы, нуждающиеся в восстановлении. В связи с этим актуален поиск эффективных, научно-обоснованных методов ремедиации загрязненных почв, особенно для уязвимых экосистем Арктики, что отражено, в том числе, в качестве одной из задач Федеральной целевой программы «Ликвидация накопленного экологического ущерба на 2015–2026 годы».

В мировой практике всё большую популярность набирают «мягкие» методы ремедиации *in-situ* в сочетании с озеленительными мерами, т. н. «устойчивая» ремедиация (Экологическое нормирование..., 2013; Копчик, 2014b; FAO, 2015; Cundy et al., 2016; Keesstra et al., 2016; Nejad et al., 2018). Устойчивая ремедиация должна снижать последствия загрязнения с учетом экологических, социальных, экономических рисков, уменьшая и их. Для ремедиации загрязненных почв перспективны подходы, основанные на регуляции

углеродного пула как основного координатора процессов, протекающих в почвах (Семенов, Когут, 2015). Исследовательским сообществом активно изучаются возможности использования органических добавок в ремедиации загрязненных почв (Степанов, Якименко, 2016; Мирошниченко и др., 2017; Розанова и др., 2018; Bezuglova, Shestopalov, 2005; Burrell et al., 2016; Hernandez-Soriano et al., 2016; Pukalchik et al., 2017; Perminova, 2019; Jatav et al., 2021). Большой интерес представляет исследование эффекта от внесения органических препаратов на компоненты деградированных экосистем с учетом как свойств объекта ремедиации, так и свойств препаратов с позиции неоднородности строения, структурных характеристик.

Цель исследования – оценить эффект от внесения органических препаратов различного происхождения в разных дозах в сравнении и в сочетании с минеральными мелиорантами для ремедиации загрязнённых тяжелыми металлами почв на примере техногенных территорий Кольской Субарктики. Были поставлены следующие **задачи**:

1. Исследование влияния органических добавок на подвижность и биологическую доступность тяжелых металлов.
2. Анализ влияния органических добавок различного происхождения в разных дозах на основные свойства почв, загрязненных тяжелыми металлами.
3. Оценка влияния органических добавок на состояние растений и биологическую активность почв.
4. Оценка эффективности внесения органических веществ как основы технологии ремедиации загрязненных тяжелыми металлами почв.

Научная новизна. Впервые оценен эффект от применения спектра органических препаратов для ремедиации почв техногенных территорий вблизи действующего предприятия цветной металлургии в Кольской Субарктике. Подробно проанализированы структурные характеристики использованных препаратов, оценено их влияние на почвенные свойства в лабораторных и полевом экспериментах.

Теоретическая и практическая значимость работы. Теоретически обоснован потенциал восстановления почв с применением органических препаратов в условиях экстремальной нагрузки с учетом природных особенностей региона и уровня загрязнения. Проведена оценка целесообразности исследованных подходов к ремедиации с учетом экономической составляющей и повышения качества окружающей среды как основы устойчивого функционирования антропогенных экосистем. Всестороннее исследование эффекта от вносимых препаратов включает описание химических, физических и

биологических свойств почв, что является ценным материалом для прогнозирования при проведении полноценных ремедиационных мероприятий.

Методология исследования. Объект исследования – почвы участков техногенной пустоши, находящиеся на разном расстоянии от промышленной площадки Мончегорск, и, следовательно, на разных стадиях деградации. Почвы кислые, с высоким содержанием тяжелых металлов, разрушенной подстилкой и выходом минеральных горизонтов на поверхность вследствие развития водной и ветровой эрозии.

Основой работы является исследование влияния органических добавок различного происхождения – гуматов калия угольного (ГКУ) и торфяного (ГКТ), торфогеля (ТГ) и биоугля (Б) на свойства почв пустошей, состояние растений и микроорганизмов в лабораторных и полевом экспериментах. Предмет исследования – изменение свойств почв под влиянием вносимых добавок с учетом климатических условий. Лабораторные эксперименты включали: i) подбор вариантов, доз внесения и сочетаемости препаратов (эксперименты № 1 и 2), ii) расширенный набор органических добавок (эксперимент № 3). Результаты лабораторных экспериментов апробировали в полевых условиях (полевой эксперимент). При проведении модельных экспериментов выдвигали ряд рабочих гипотез: внесение органических добавок 1) стабилизирует водорастворимые соединения ТМ; 2) способствует росту тестовых растений; 3) проявляет эффект в зависимости от дозировки и состава препарата.

Для всесторонней оценки изменения свойств почв анализировали химические, биологические, физические свойства почв, проводили экотоксикологический анализ. Для понимания связи свойств органических препаратов с эффектом от их внесения проводили оценку структурных характеристик, используя методы инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье и масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса.

Личный вклад соискателя. Автор лично участвовала в планировании и проведении модельных лабораторных экспериментов, проводила подготовительную и аналитическую работу в лаборатории, самостоятельно проанализировала и обработала полученные данные, подготовила иллюстративный материал, обобщила литературные источники, принимала основное участие в подготовке публикаций по теме диссертации.

Защищаемые положения:

1. Для ремедиации загрязненных тяжелыми металлами, деградированных почв техногенных территорий перспективны экологически благоприятные методы «мягкого» восстановления *in-situ*, основанные на регуляции почвенного углеродного пула. Внесение

органических препаратов снижает кислотность почв, подвижность и биологическую доступность тяжелых металлов, повышает обеспеченность элементами питания и способствует росту и развитию растительности.

2. Для стабилизации тяжелых металлов в почвах потенциально применимы все исследованные органические добавки, однако их эффект зависит от состава и доз внесения, уровня загрязнения, специфики металла и свойств почв. В зависимости от состава и структурных характеристик действие препаратов в условиях поликомпонентного загрязнения снижается в ряду: угольный гумат >> биоуголь $\approx$ торфогель для абразема и в ряду: угольный гумат > биоуголь > торфогель для подзола.

Степень достоверности и апробация работы. В результате проведенных экспериментов и аналитических исследований собран и статистически обработан большой фактический материал. Основные положения и результаты работы доложены и обсуждены на 4 российских и 6 международных конференциях: Third International Conference of CIS IHSS on Humic Innovative Technologies, Tenth International Conference da Rostim «Humic Substances and Other Biologically Active Compounds in Agriculture», HIT-daRostim-2014 (Москва, 2014); 18th EGU General Assembly (Вена, 2016); 19th EGU General Assembly (Вена, 2017); Вторая, Третья и Четвертая открытая конференция молодых ученых Почвенного института имени В.В. Докучаева «Почвоведение: горизонты будущего» (Москва, 2018, 2019, 2020); Всероссийская научная конференция «Химическое и биологическое загрязнение почв» (Пушино, 2018); Международная конференция «Фундаментальные концепции физики почв: развитие, современные приложения и перспективы» (Москва, 2019); «Food Security and Climate Change: 4 per 1000 Initiative New Tangible Global Challenges For the Soil» (Пуатье, 2019); «Conference on bioremediation of the Arctic coastline» (Москва, 2021).

По теме диссертации опубликовано 10 печатных работ, в том числе 3 работы, опубликованные в журналах из списков Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 03.02.13 – Почвоведение.

Объем и структура работы. Диссертационная работа, общим объемом 209 страниц, состоит из введения, 3 глав (обзора литературы, объектов и методов исследования, результатов и их обсуждения), заключения, списка литературы из 336 источников, в том числе 233 иностранных, списка сокращений, 31 таблицы и 56 рисунков.

Благодарности.

Автор глубоко признателен научному руководителю, Г.Н. Копчик, за возможность заниматься интересной темой, наставления и поддержку, коллективу лаборатории – И.Е. Смирновой, М.С. Кадулину, В.В. Турбаевской, Ю.В. Куприяновой, А.И. Захаренко, М.Ю. Корнеечевой за помощь в полевых и лабораторных работах, М.И. Макарову и кафедре общего почвоведения за содействие в проведении работ. Автор благодарит С.А. Шобу, А.А. Степанова, А.Л. Степанова за предоставление органических и микробных препаратов и ценные советы, А.Я. Жеребкера, М.М. Карпухина, К.А. Колчанову, А.В. Юдину, М.А. Пукальчик за содействие в проведении аналитических работ, советы и дискуссии. Автор благодарен своей семье и друзьям за терпение и поддержку, оказанные при подготовке диссертации. Работа выполнена при поддержке РНФ (№ 15-14-20021) и РФФИ (№ 18-04-01028).

СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Глава 1. Литературный обзор

Рассмотрено понятие загрязнения почв, его влияния на сопредельные среды, понятие экосистемных функций почв и закономерности их ухудшения в результате загрязнения ТМ (Таргульян, Горячкин, 2008; Почвы в биосфере ..., 2012; Кудеяров, 2013; Blum, 2005; Lal, 2016; Wu et al., 2017; Rodrigues-Eugenio et al., 2018; Vezzani et al., 2018). Определено использование термина «тяжелые металлы» в работе как элементов металлов и металлоидов – с атомной массой больше 50 а.е.м. включительно, кроме тех, у которых нет стабильных изотопов, рядов галогенов и благородных газов (Водяницкий и др., 2012; Мотузова, Карпова, 2013).

Корректное нормирование уровня загрязнения является основанием для оценки степени выраженности процесса, используется для классификационных задач, принятия решений о перспективах эксплуатации территории и разработки ремедиационных мер. Поэтому рассмотрены особенности систематики почв, загрязненных ТМ, в рамках отечественных и зарубежных классификаций (Прокофьева и др., 2014; Яковлев и др., 2015; Герасимова, 2019; Горячкин и др., 2019; WRB, 2014), подходы к исследованию и оценке степени проявленности загрязнения почв ТМ как в системе действующих отечественных нормативных документов (ГОСТ 17.4.3.06-86; ГОСТ 17.4.1.02-83; МР 2609-82; Методические..., 1992; МУ 2.1.7.730-99; СанПиН 1.2.3685-21), так и на примере наиболее часто использующихся международных шкал и индексов (Gondek et al., 2018; Karak et al., 2017; Mazurek et al., 2017; Shirani et al., 2020; Varol, 2011).

Рассмотрены особенности нахождения ТМ в почвах, формы соединений ТМ и свойства компонентов почвенной матрицы, определяющие закономерности подвижности ТМ (Пинский, 1997; Ильин, 2007; Карпухин, Ладонин, 2008; Минкина и др., 2009; Соколова, Трофимов, 2009; Kabata-Pendias, 2011; Alloway, 2013; Kabata-Pendias, 2011; Caporale, Violante, 2016). Рассмотрены подходы к определению форм ТМ в почвах – подвижных или биологически доступных (Минеев и др., 2001; Oustriere et al., 2017; Gondek et al., 2018) и связанных с различными почвенными компонентами (McLaren, Crawford, 1973; Tessier et al., 1979; Ладонин, 2002, 2018).

Обсуждены принципы и подходы к ремедиации почв (Копчик, 2014a; Копчик, 2014b; Bradl, 2005; Osman, 2014; Singh, Prasad, 2015; Liu et al., 2018). Обосновано применение органических препаратов в ремедиации почв, загрязненных ТМ, в связи с большой ролью почвенного органического вещества в биосферных процессах (Семенов, Когут, 2015; Степанов, Якименко, 2016; Bezuglova, Shestopalov, 2005; Schmidt et al., 2011; Pukalchik et al., 2017; Kögel-Knabner, Rumpel, 2018a). Рассмотрены аспекты проблемы загрязнения и ремедиации почв с позиции устойчивого управления окружающей средой (Государственный доклад ..., 2018; Söderqvist et al., 2015; Ridsdale, Noble, 2016; Wan et al., 2016).

Глава 2. Объекты и методы исследования

Исследования проводили на территории техногенной пустоши, сформировавшейся в результате длительного воздействия выбросов металлургического комбината «Североникель», ныне промышленная площадка Мончегорск КГМК, г. Мончегорск, Мурманская область. Специфика территории определяется ее положением за Полярным кругом и характеризуется замедленностью биохимических процессов и коротким вегетационным периодом, определяющими низкую устойчивость северотаежных природных сообществ к антропогенной нагрузке. Деятельность КГМК сопровождается поступлением в атмосферу SO_2 и мелкодисперсной полиметаллической пыли, содержащей смесь сульфидов и оксидов основных металлов-загрязнителей, Ni и Cu, их металлических форм, а также сульфидов Fe, силикатов Ca, Mg, Al. К тонким фракциям приурочены оксиды Pb, Zn, As (Barcan, 2002).

Серия экспериментов была проведена на почвах участков техногенной пустоши, находящихся на разном расстоянии от ГМК на север, в направлении преобладающего переноса воздушных масс, и, следовательно, на разных стадиях деградации (Рисунок 1, Копчик и др., 2016, 2021). Участок МП2003/6 находится в 2.6 км от источника загрязнения.

Подрост отсутствует или представлен единичными угнетенными экземплярами березы пушистой или ивы козьей (Коротков и др., 2019). Почва – **абразем** альфегумусовый иллювиально-железистый супесчаный на моренных отложениях (eroded Entic Podzol (Phytotoxic) по WRB 2015 (IUSS Working Group WRB, 2014)). Профиль представлен выходящим на поверхность в результате развития эрозии иллювиальным горизонтом BF, переходным BC и почвообразующей породой C. Участок МП2007/8 расположен в 5.3 км от источника загрязнения. На участке еще сохраняется подрост мелколиственных видов деревьев (преимущественно ивы козьей и березы пушистой) с единичным участием сосны и ели (Коротков и др., 2019). Почва — эродированный **подзол** иллювиально-железистый химически загрязненный (eroded Albic Podzol (Phytotoxic)). Профиль представлен остатками фрагментарной подстилки Oe и маломощного подзолистого горизонта E, периодически выходящим на поверхность горизонтом BF, переходным BC и почвообразующей породой C.



Рисунок 1. Участки и профили исследованных почв: слева – МП2003/6, абразем, справа – МП2007/8, подзол.

В работе исследовали влияние органических добавок на свойства почв пустоши в лабораторных и полевом экспериментах. Эффект от внесения органических препаратов

(Таблица 1) сравнивали с контрольными вариантами (чистый контроль или контроль с NPK) и друг с другом. Лабораторные эксперименты проводили в контролируемых условиях в климатической камере Binder с режимом освещения, имитирующим полярный день, при температуре и влажности, характерных для летнего сезона в районе исследования (Мончегорский район, Мурманская область). Варианты экспериментов были заложены в 4-кратной повторности.

Краткосрочные лабораторные эксперименты проводили на образцах абразема альфегумусового в течение 45 дней с предварительной инкубацией 14 дней. Эксперимент № 1 был направлен на подбор вариантов и доз внесения гуминовых препаратов различного происхождения (торфяного гумата – ГКТ и угольного гумата – ГКУ) в сравнении с минеральным мелиорантом (CaCO_3 – И) на фоне NPK-удобрений. Целью эксперимента № 2 было сравнить влияние препаратов в подобранных концентрациях (ГКТ – 3000 л/га или 0.03% С и ГКУ 0.5% С) эффектом от их внесения совместно с микробными препаратами и известью. Гуминовые препараты были инокулированы микроорганизмами-микоризообразователями и азотфиксаторами. В качестве тест-культуры использовали *Deschampsia cespitosa* (L.) Beauv., нативную для Кольского полуострова.

Целью длительного лабораторного эксперимента № 3 было сравнить влияние расширенного набора органических добавок – угольного гумата, торфогеля (ТГ), биоугля (Б), наряду с CaCO_3 , азофоской, микоризной инфекцией (М) на свойства двух типов почв разной степени деградации – абразема и подзола. Добавки вносили в количестве 0.5% С к массе почвы. Эксперимент проводили в течение 90 дней, период предварительной инкубации – 30 дней. Тест-культура – *Festuca rubra* L., как основной компонент универсальных травосмесей или монокультур, высеваемых при ремедиации и подходящих для условий Крайнего Севера (Биологическая рекультивация ..., 1994).

Таблица 1. Краткая характеристика вносимых добавок: торфяного гумата, угольного гумата, торфогеля и биоугля. Химические свойства: общее содержание углерода – ТС, азота – TN, pH раствора при концентрации 1 г/л

Добавка	ТС, %	TN, %	pH	NPK, % к массе препарата
ГКТ	2.7-3.0	0.28	8.9	0.28, 0.01, 0.93
ГКУ	43	1.2	9.9	1.2, 0.18, 12.1
ТГ	10	0.25	7-7.5	0.25, 0.06, 0.19
Б	80	1.7	6-6.5	1.7, 0.34, 0.21

Полевой эксперимент проводили на абраземе техногенной пустоши вблизи промплощадки Мончегорск. Варианты включали контроль, внесение NPK (16:16:16, 0.05

кг/м²), ГКТ (0.03% С), ГКТ с известью (**ГКТИ**, 0.03% С + 0.4 кг/м²), 0.5% ГКУ (**1ГКУ**) и 1% ГКУ (**2ГКУ**). Участки закладывали в двух модификациях – без биоматов и с биоматами (**Б**, полотно из растительных волокон). Травосмесь, состояла из *Lolium perenne* L. – 20%, *F. ovina* L. – 30%, *F. rubra* – 50%. Длительность эксперимента – 6 недель.

Все использованные в экспериментах органические препараты были проанализированы методом инфракрасной спектроскопии с преобразованием Фурье (ИК-Фурье); угольный, торфяной гумат и торфогель были проанализированы с помощью масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье (МС-ИЦР-ПФ) на базе лаборатории масс-спектрометрии Центра Сколтеха по научным и инженерным вычислительным технологиям для задач с большими массивами данных.

По прошествии всех экспериментов определяли свойства почв: **pH** водной вытяжки потенциометрически на pH-метре Mettler Toledo Seven Multi; общее содержание углерода (**ТС**) методом сухого сжигания на CHNS-анализаторе ThermoFisher Flash-2000, содержание органических соединений углерода (**DOC**) и общее содержание азота (**DN**) в водных вытяжках с соотношением почва:раствор 1:10 на анализаторе Shimadzu TOC(N); содержание углерода микробной биомассы (**C_{micr}**) методом фумигации-экстракции; содержание водорастворимых форм ТМ в почвах методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP-OES 5100, Agilent), и фитомассу тест-культур. В экспериментах № 1, 2 определяли эмиссию диоксида углерода (**CO₂**) методом закрытых камер с помощью ИК газоанализатора AZ 7752. В экспериментах № 3, 4 определяли содержание элементов питания и ТМ в корнях и побегах растений методом атомно-эмиссионной спектроскопии с индуктивно-связанной плазмой (ICP OES 5100, Agilent) после озоления концентрированной HNO₃ с добавлением H₂O₂. После эксперимента № 3 проводили экотоксикологическое тестирование на примере *Daphnia magna* (на базе ЛЭТАП факультета почвоведения МГУ им. М.В. Ломоносова). Образцы абразема использовали для оценки изменения фракционного состава ТМ под влиянием добавок согласно схеме Тессьера методом ICP OES (на базе испытательного центра ООО "МГУЛАБ") и физических свойств почвы – кинетики сушки (на базе лаборатории физики и механики почв Почвенного института им. В. В. Докучаева).

Обработку, статистический анализ данных (описательные статистики, корреляционный анализ, метод главных компонент) и формирование иллюстративного материала проводили в open-source программном обеспечении RStudio.

Глава 3. Результаты и обсуждение

Свойства почв техногенных пустошей. Абразем и подзол техногенных пустошей, представленные выходящим на поверхность горизонтом BF, кислые ($\text{pH } 4.9 \pm 0.8$) и слабокислые (5.6 ± 0.4), с низкой гидролитической кислотностью (3.7 ± 0.3 и 3.1 ± 0.3 смоль(+)/кг соответственно). Содержание углерода ($1.4 \pm 0.1\%$ и $1.0 \pm 0.1\%$) снижено в 2-3 раза по сравнению с горизонтом BF подзолов на ненарушенных территориях (Кашулина, 2002). Валовое содержание ТМ существенно превышает фоновые (Кашулина, 2018) и медианные значения для территории Баренцева региона (Reimann et al., 1998). Особенно велико в абраземе и подзоле содержание Ni (270 ± 16 и 86 ± 6 мг/кг) и Cu (350 ± 19 и 140 ± 10 мг/кг), коэффициенты загрязнения (CF) которыми в 6-8 и 2-3 раза, соответственно, выше верхнего значения, определяющего высокую степень загрязнения (CF=6). Содержание водорастворимых форм Ni (8.1 ± 1.5 и 5.0 ± 0.4 мг/кг) и Cu (29 ± 4.9 и 6.2 ± 0.8 мг/кг) существенно превышает их ПДК, установленные при извлечении даже ацетатно-аммонийным буфером. Содержание водорастворимых форм других ТМ гораздо ниже пределов, отмеченных как токсические.

Состав органических препаратов. В результате исследования были получены ИК-Фурье спектры использованных препаратов: ГКУ, ГКТ, ТГ и Б (Рисунок 2). Наличие широкого пика расположенного в диапазоне $1570\text{--}1550\text{ см}^{-1}$ характерно для всех использованных органических добавок, он отвечает колебаниям NH- и COO- групп первичных амидов, C=N группам, ароматическим C=C связям (Орлов, 1993; Parolo et al., 2017; Pedersen et al., 2011).

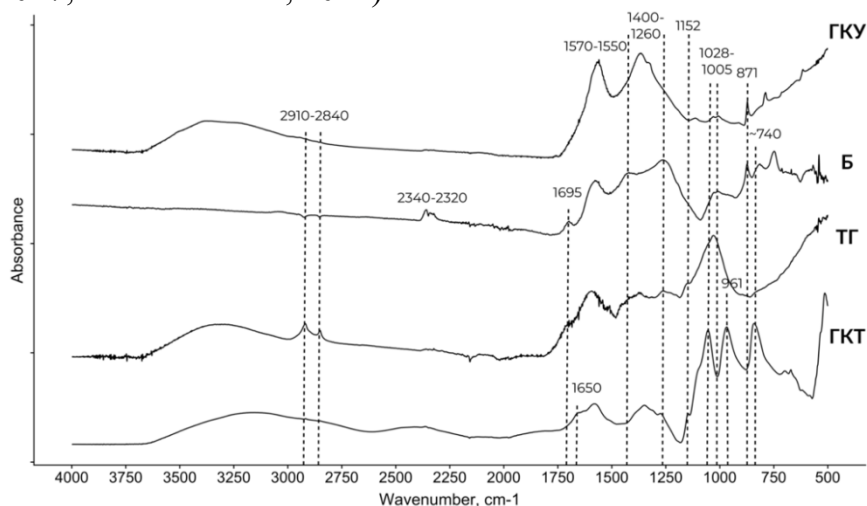


Рисунок 2. ИК-спектры органических добавок: ГКУ – угольный гумат, Б – биоуголь, ТГ – торфогель, ГКТ – торфяной гумат.

Пик с максимумом на 870 см^{-1} можно отнести к внеплоскостным колебаниям C-H связей в ароматических

кольцах (Meng et al., 2017), – он наблюдается только у угольного гумата и биоугля. Если принять наличие пиков в диапазоне за 1000 см^{-1} как проявления ароматичности, можно предположить выраженную конденсированность биоугля и угольного гумата и более

алифатический характер торфяного гумата и торфогеля. Для ГКУ, ГКТ, ТГ эти данные подтверждаются данными МС-ИЦР-ПФ (Рисунок 3).

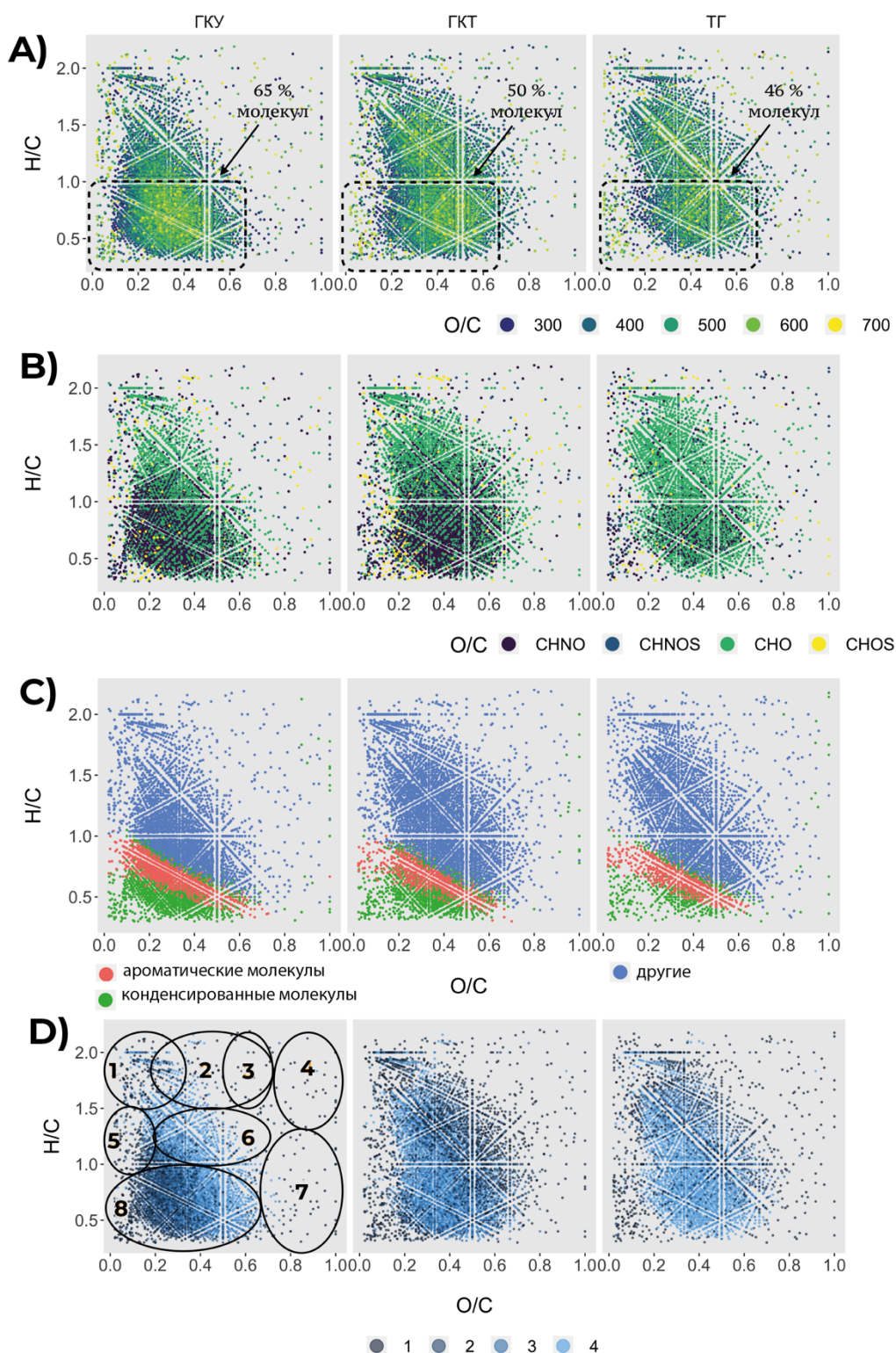


Рисунок 3. Диаграммы Ван Кревелена: А) распределение молекулярных масс единичных соединений (Da); В) Состав препарата в соответствии с принципиальной формулой; С) индекс ароматичности AI, где красному цвету соответствуют ароматические структуры со значением >0.5, зеленому – конденсированные со значением >0.67, синему – ненасыщенные и насыщенные молекулы с AI < 0.5; D) Зоны основных биологических прекурсоров. Здесь и далее: 1 – липиды, 2 – протеины, 3 – аминоксахара, 4 – углеводы, 5 – ненасыщенные

углеводороды, 6 – лигнины, 7 – танины, 8 – ароматические и конденсированные углеводороды.

Для визуального представления данных использовали диаграмму Ван Кревелена: детектированные в ходе анализа молекулы размещены в пространстве Н/С по оси ординат и О/С по оси абсцисс. 65% всех молекул ГКУ приходится на область $\text{Н/С} < 1$ и $\text{О/С} < 0.7$. При этом в ГТК на эту область приходится 50%, в ТГ – 46% молекул. Видно, что в случае ГКУ на диаграмме формируется своеобразное ядро молекул схожих характеристик, которое размывается от ГТК к ТГ.

Исходя из встречаемости молекул и насыщенности пространства диаграммы Ван Кревелена, препараты также различаются. ТГ в целом более однородный по составу препарат. Для оценки состава препаратов дополнительно использовали диаграмму вклада веществ-предшественников (Рисунок 3-D) из обобщенных значений, подобранных по литературным данным (Hockaday et al., 2009; Xu et al., 2013; Jiménez-Morillo et al., 2018). ГКУ характеризуется преимущественным вкладом молекул, относящихся к классам ароматических и конденсированных соединений, а в торфяных ГКТ и ТГ возрастает вклад липидо- и лигниноподобных структур, более 70% молекул ТГ относится к окисленным СНО-структурам. Предполагается, что амины, фенольные и тиольные группы вносят наибольший вклад в формирование прочных связей с ионами металлов, и мы можем ожидать, что внесение ГКУ и, в меньшей степени, ГКТ должно способствовать более выраженному иммобилизационному эффекту по сравнению с ТГ.

Действие органических препаратов в лабораторных экспериментах. Результаты краткосрочных экспериментов № 1 и 2 показали, что для тест-культуры наиболее благоприятным было воздействие ГКУ в выбранной концентрации и CaCO_3 без внесения дополнительного органического вещества, так как в этих вариантах развивались и побеги, и корни на фоне стабилизации водорастворимых соединений ТМ. Внесение ГКТ, в целом, способствовало росту тест-культуры, однако рабочие дозировки нестабильно показывали себя в отношении иммобилизации ТМ: эффект либо был мало выражен, либо количество водорастворимых ТМ увеличивалось по прошествии эксперимента.

Действие наиболее перспективных добавок изучали в длительном лабораторном эксперименте № 3 на почвах разной степени деградации – абраземе и подзоле. Внесение ГКУ, ТГ и Б в обе почвы сопровождалось увеличением общего содержания углерода согласно расчетам при постановке эксперимента (Таблица 2). Контрольные варианты обеих почв характеризуются высоким содержанием водорастворимых Ni, Cu, Co, Cd, Fe и Al: в

среднем 8, 29, 0.5, 0.02, 5.6, 14 мг/кг в абраземе и 5, 6, 1.1, 0.02, 3.6, 7.5 мг/кг в подзоле соответственно (Рисунок 4).

Таблица 2. Биохимические свойства почв по окончании эксперимента. Значения, выделенные жирным шрифтом и помеченные знаком «*» соответствуют значимым отличиям от контрольных согласно результатам ANOVA

Добавка	ТС	DOC	DN	Cmicr	БД	
	%		мг/кг		мгСО ₂ /м ² *час	
Абразем	К	1.4±0.1	62.9±3.7	253.6±41.2	178.4±26.6	10.7±5.3
	И	1.8±0.2*	64.5±5.8	232.8±6.8	147.1±53.3	18.1±7.0
	ГКУ	2.1±0.1*	108.5±16.2*	236.3±18.2	168.1±66.9	26.6±2.0*
	ТГ	1.9±0.4*	74.9±45.1	308.8±247.5	174.5±99.0	25.2±15.4
	ГКУМ	1.8±0.3*	87.6±20.1*	246.0±20	197.8±24.5	27.7±11.7*
	ТГМ	1.9±0.2*	64.5±10.4	239.4±87.1	173.8±40.6	28.8±18.0*
	Б	2.0±0.6*	55.0±5.4	113.9±13.6*	170.5±21.3	19.0±10.7
Подзол	К	0.97±0.07	65.1±11.0	227.8±10	171.5±50.7	9.5±8.8
	И	1.01±0.08	69.3±1.7	198.5±20.3*	133.2±51.7	17.0±7.6
	ГКУ	1.28±0.03*	83.7±9.1*	212.8±10.3	228.5±26.7	20.1±11.7*
	ТГ	1.49±0.08*	57.2±9.0	210.3±13.6	184.9±34.9	26.1±8.7*
	ГКУМ	1.31±0.11*	86.7±20.8*	229.3±20.5	201.5±53.6	10.5±3.9
	ТГМ	1.32±0.15*	61.1±3.1	204.6±20.9*	189.0±82.2	34.8±11.0*
	Б	1.77±0.20*	61.6±5.5	133.1±29.1*	164.8±102.6	27.4±4.3*

**p*-значение добавка vs контроль < 0.05.

Максимальный стабилизационный эффект в обеих почвах оказывает внесение ГКУ и И. В абраземе эффект усиливается в ряду Б < ТГ < И $\cong$ ГКУ, различие между вариантами с внесением извести и угольного гумата несущественно, при этом в вариантах с добавлением торфогеля и биоугля эффект в 2-2.5 раза ниже (Рисунок 5). В подзоле с менее выраженными токсическими свойствами стабилизационный эффект возрастает в ряду ТГ < Б < ГКУ $\cong$ И. Не наблюдается значимых отличий в уровне стабилизации Ni, Cu, Co и Al при внесении ГКУ между абраземом и подзолом. Стабилизационный эффект биоугля менее выражен в более загрязненном абраземе.

На примере абразема показано, что ГКУ и Б могут улучшать физические свойства почв согласно изменению влагоудерживающей способности по результатам кинетики сушки почв.

Для проверки гипотез о возможных механизмах снижения подвижности ТМ при внесении добавок проводили фракционирование металлов по методике Тессьера на примере абразема. Приведено распределение металлов по фракциям: I – обменная, II – осажденные формы, III – формы, оклюдированные в оксидах Fe и Mn, IV – связанные с органическим веществом формы, V – остаточная фракция.

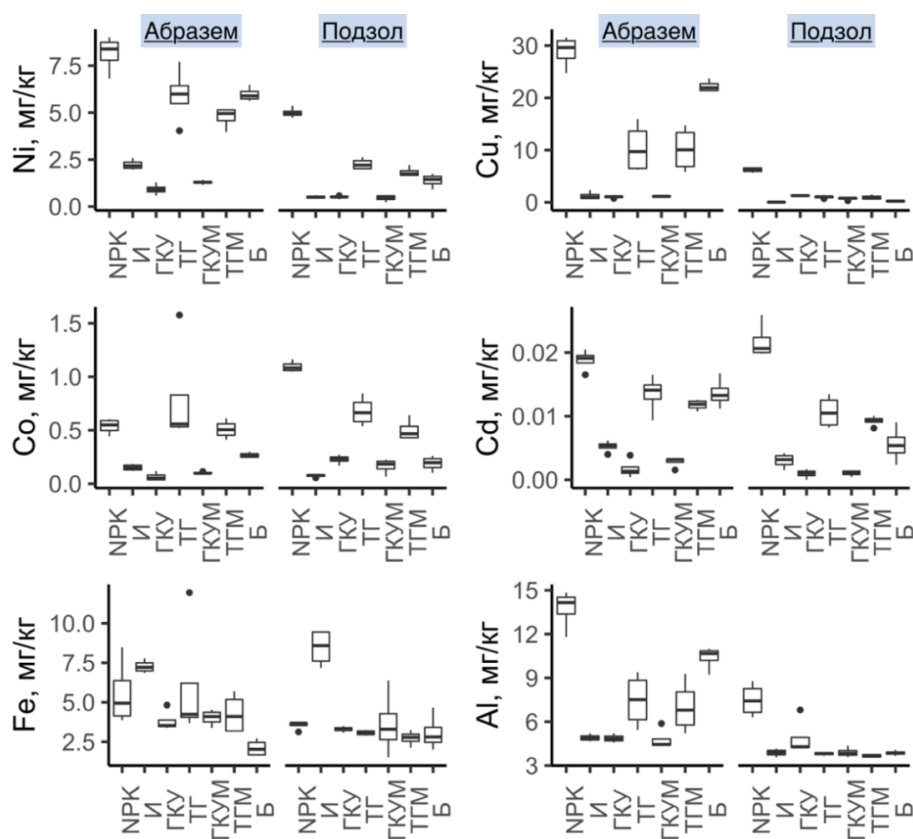


Рисунок 4. Содержание водорастворимых соединений ТМ в абраземе (слева) и подзоле (справа) в конце эксперимента.

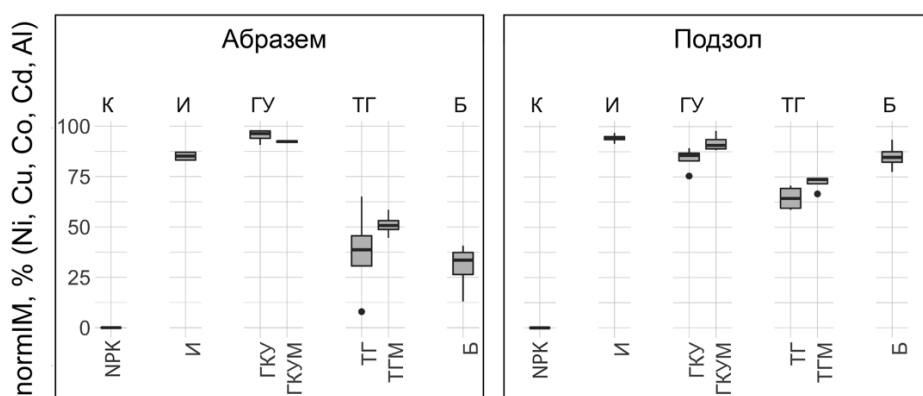


Рисунок 5. Нормализованный индекс иммобилизации (**normIM, %**), показывающий суммарную стабилизацию Ni, Cu, Co, Cd, Al по окончании эксперимента в результате внесения мелиорирующих добавок в абразем и подзол.

Значительная часть металлов (Ni, Co, Cd, Al, Fe) удерживается в остаточной фракции и связана с оксидами и гидроксидами железа (Рисунок 6). Следующая по представительности фракция, особо заметная для Cu, Cd, Al – это соединения, связанные с органическим веществом почв. Относительно контроля обменная фракция Ni, Co повышена в вариантах ТГ и Б; она заметно ниже в варианте с внесением CaCO₃. Во фракцию осажденных форм перераспределяются Ni, Cu, Co варианте с ТГ; Co – в варианте CaCO₃; Ni и Co – в варианте ГКУ; Al, Fe – во всех вариантах.

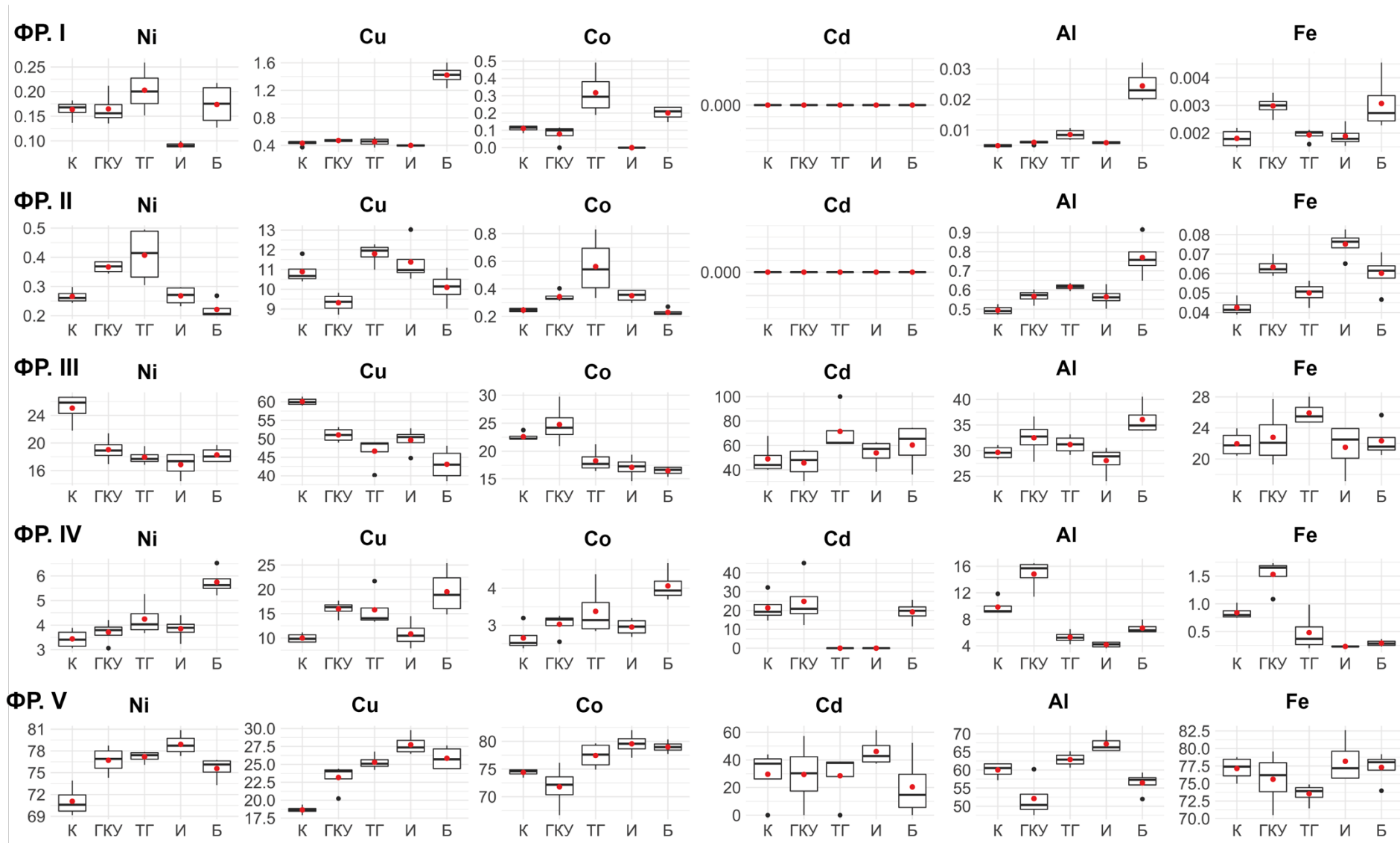


Рисунок 6. Распределение Ni, Cu, Co, Cd, Al, Fe между фракциями (ФР. I-V, % от суммы фракций) в образцах абразема в результате эксперимента с внесением различных добавок: К (NPK), ГУ, ТГ, И, Б. Красные точки соответствуют средним.

С внесением всех органических добавок заметно накопление Ni, Cu, Co в IV фракции, особенно проявленное для меди. Распределение Ni и Co между вариантами в IV фракции сходно, накопление этих металлов и Cu заметнее всего при внесении с биоугля. В варианте с ТГ IV фракция для основных поллютантов также выражена, но менее устойчива в повторностях и снижена для Cd, Al и Fe. В случае внесения ГКУ эффект стабилизации органическим веществом непротиворечиво выражен для Cu, Co, Al; Fe накапливается как в IV фракции, так и, относительно контроля в I, обменной.

На обеих почвах угольный гумат и биоуголь способствовали росту тест-культуры, потреблению элементов питания, подкрепляли протекторную функцию корневой системы (Рисунок 7).

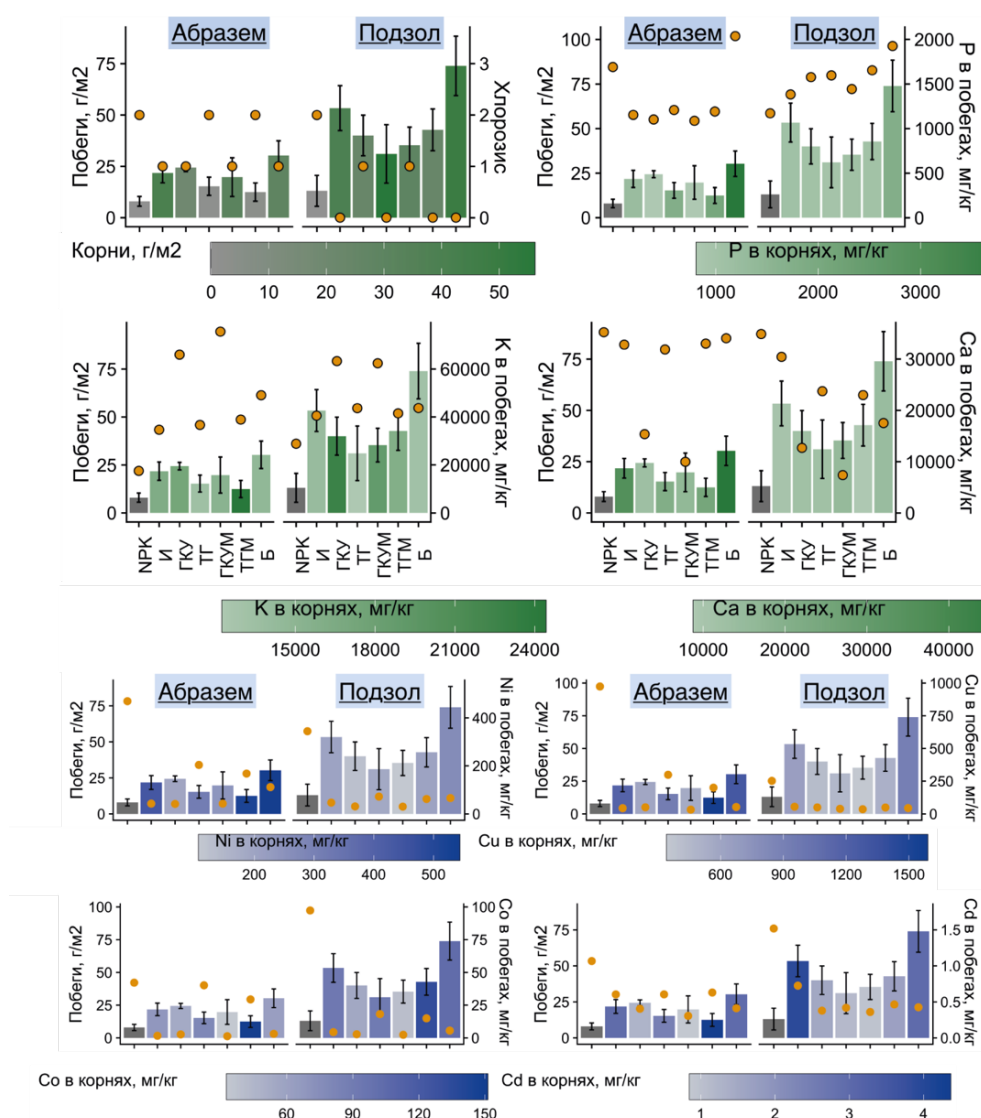


Рисунок 7. Состояние тест-культуры, овсяницы красной, по окончании эксперимента: а) фитомасса побегов и корней (г/м²), желтыми точками показана стадия, на которой проявился хлороз – соответствует дополнительной оси ординат;

б)-е) фитомасса побегов относительно содержания элементов питания: Р, К, Са, и металлов – Ni, Cu, Co, Cd – в побегах (желтые точки) и корнях (цветовая насыщенность столбцов). Левая часть на графиках соответствует серии на абраземе, правая – на подзоле.

В серии абразема коэффициенты транслокации **TF** (соотношение содержания металла в побегах и корнях) Ni, Cu и Co снижались от 0.65, 0.32 и 0.50 под действием торфогеля до 0.10-0.21, 0.04-0.09 и 0.02-0.05, соответственно, под действием СаСО₃, биоугля и угольного гумата. Близкие, но чуть меньшие значения были получены для серии подзола. Заметного эффекта от внесения грибов-микоризообразователей не наблюдалось. Исследованные почвы в разной степени деградированы, потенциал восстановления подзола гораздо выше, поскольку для растений тест-культур он менее токсичен, а для некоторых видов живых организмов, нетолератных к присутствию поллютантов, он нетоксичен (результаты тестирования на планктонных ракообразных *Dahnia magna*).

По объединенным данным наблюдений по двум почвам, первые две компоненты описывают порядка 50% дисперсии (Рисунок 8).

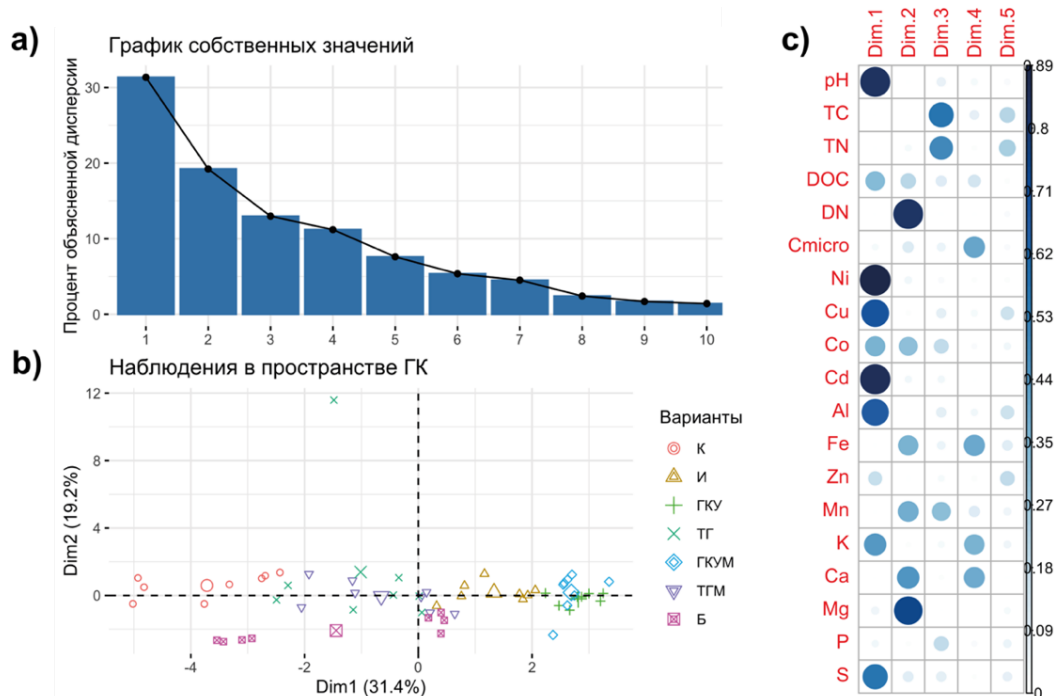


Рисунок 8. Результаты анализа МГК данных по свойствам почв, абразема и подзола, в конце эксперимента: а) гистограмма распределения объясненной дисперсии (%) главными компонентами, б) трансформированные экспериментальные данные в пространстве первых двух ГК, с) вклад трансформированных параметров в ГК.

Для обеих почв характерно значительное варьирование рН, содержания водорастворимых соединений углерода и азота и элементов питания, S, К, Mg.

Вклады этих свойств высоки в обе компоненты (0.8, 0.59, 0.45, 0.74 соответственно). Из металлов в первые две компоненты наиболее высок вклад Cu, Ni, Cd, Co, Al (от 0.89 до 0.67). Экспериментальные группы располагаются вдоль первой компоненты, наиболее отдалены от контроля варианты ГКУ и ГКУМ.

В полевых условиях при сходных общих закономерностях трансформации свойств почв под влиянием внесенных добавок изменения свойств абразема отличаются от лабораторных испытаний. Органические препараты в целом показывают высокую результативность в ремедиации почв в условиях поликомпонентного загрязнения, однако диапазон эффективных концентраций при этом невысок, по-видимому, из-за соотношения стабилизирующих компонентов препаратов с водорастворимыми формами металлов (Рисунок 9, Рисунок 10).

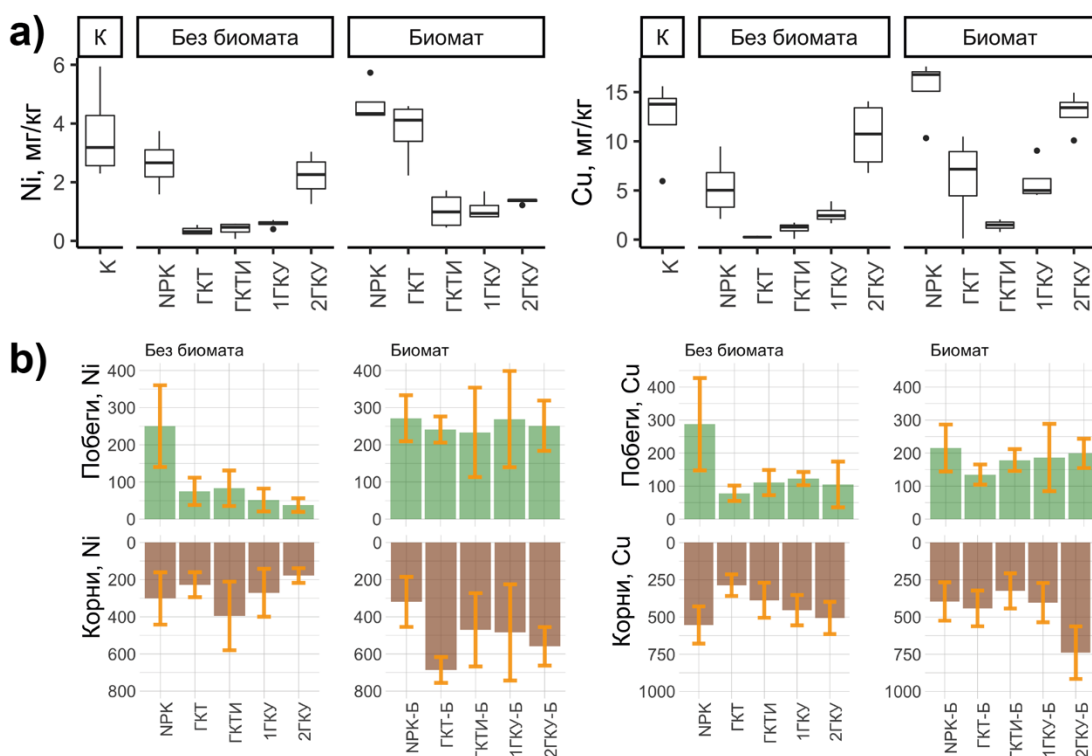
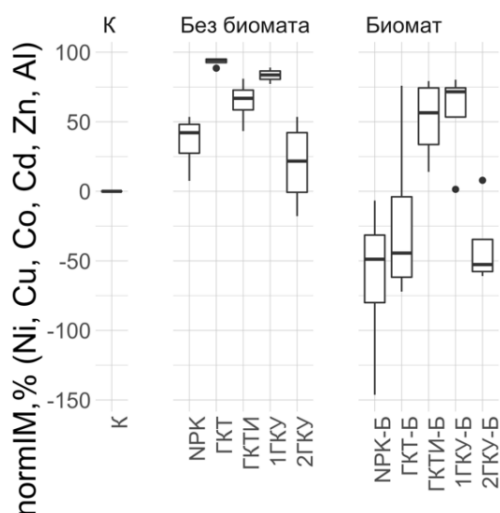


Рисунок 9. Содержание **а)** водорастворимых Ni и Cu в почвах по окончании эксперимента; **б)** содержание Ni и Cu в побегах и корнях травосмеси, мг/кг.

Эффективный рост травосмеси не всегда согласуется со стабилизацией водорастворимых металлов: создание благоприятных условий по сохранению тепла и влаги в слое почвы также важно в условиях субарктического климата региона исследования и способствует развитию корневой системы даже при повышенной подвижности металлов. Эффект от использования биомата для качества почв неоднозначен в условиях загрязнения. В серии, где он выстилался, подвижность

металлов усилилась либо не изменилась по сравнению с контролем и аналогичными вариантами в серии без биомата. В частности, в серии без биомата высокий стабилизационный эффект проявил ГКТ. 1ГКУ и ГКТИ показали схожую результативность в стабилизации водорастворимых соединений металлов в обеих



сериях, и с биоматом, и без биомата. При этом продуктивность травосмеси в варианте ГКТИ-Б была существенно выше.

Рисунок 10. Нормализованный индекс иммобилизации, показывающий суммарную стабилизацию Ni, Cu, Co, Cd, Zn, Al по окончании эксперимента в результате внесения добавок в абразем.

Тестирование в специфических условиях объекта позволяет выявить потенциальные негативные эффекты – возрастающую подвижность металлов, конкурирующую доступность элементов питания, подавляющие развитие растительности. Совместный анализ информации о структуре препаратов и наблюдаемых изменениях свойств почв может послужить основой для разработки целенаправленно действующих агентов ремедиации.

Оценка эффективности исследованных подходов к ремедиации почв с использованием критериев «устойчивости». В работе проведен анализ эффективности методов ремедиации с учетом затрат на внесение добавок и семян, выбранных критериев качества окружающей среды и наблюдаемого в экспериментах эффекта от действия добавок. Основной целью проведения ремедиации на территории пустоши, сформировавшейся в окрестностях промплощадки Мончегорск КГМК, является такое улучшение свойств почв, при котором снижается подвижность ТМ в почвах с учетом возможных механизмов переноса, и становится возможным возобновление растительного покрова. Ожидается снижение нагрузки на сопредельные среды, в том числе, на близко расположенные пресноводные источники. Для анализа были выбраны наиболее удачные добавки и их варианты – т.е. те, коэффициент иммобилизации которых был больше 0, – против варианта, когда никаких действий не предпринимается (НП). Рассмотрены варианты хемофитостабилизации с внесением: 1) известкующего агента (И); 2) угольного гумата (ГКУ); 3) торфогеля (ТГ); 4) биоугля (Б); 5)

торфяного гумата совместно с известью при покрытии участков биоматом (ГКТИ-Б). Оценивались подкритерии в блоках: 1) экономический – расчет основных потенциальных затрат, связанных с проведением ремедиации; 2) блок окружающей среды – снижение пыления и концентрации PM_{10} и $PM_{2.5}$ (частицы диаметром ≤ 10 мкм и ≤ 2.5 мкм, соответственно) в воздухе, секвестрацию CO_2 , вовлечение разработки источников полезных ископаемых при получении добавки; 3) блок непосредственного эффекта от ремедиации (качество почв) – на примере абразема оценивали изменение кислотности почв, суммарной подвижности ТМ, токсикологических свойств почв, физических свойств почв; обогащение почв углеродом. Для учета подкритериев оценивали эффект от добавки относительно контроля в экспериментальной группе, нормализовали полученные результаты, получали их обратные значения, вычитая из единицы, складывали полученные баллы. Подкритериям в варианте без ремедиации присваивалось максимальное значение. Наиболее успешный вариант ремедиации – с минимальным суммарным баллом (Таблица 3).

Таблица 3. Суммарные значения (минимальное, максимальное, среднее) по рассмотренным критериям эффективности ремедиации: стоимость, нормализованная суммарная оценка воздействия на окружающую среду, нормализованная оценка наблюдаемого в ходе экспериментов эффекта (качество почв). Общий балл рассчитывали из суммы нормализованной суммарной оценки воздействия на окружающую среду и наблюдаемого эффекта

Вариант		И	ГКУ	ТГ	Б	ГКТИ-Б	НП
Максимальные затраты тыс. руб./га	Разброс	1368	1778	7513	6653	1848	0
Среда	среднее	1.8	2.8	2.8	1.0	1.4	3
	мин	1.7	2.8	2.8	0.8	1.0	
	макс	2.0	2.8	2.9	1.1	1.7	
Свойства почв пустошей	среднее	2.2	1.2	3.6	1.9	2.4	5
	мин	2.0	1.1	3.2	1.7	1.7	
	макс	2.4	1.4	4.3	2.0	3.1	
Общий балл	среднее	4.0	4.0	6.5	2.8	3.9	8
	мин	3.7	3.9	6.1	2.5	3.0	
	макс	4.4	4.2	7.1	3.1	4.6	

Согласно максимальному общему баллу эффективность мер по сумме критериев улучшения качества среды и качества почв снижается в ряду Б>ГКУ>И>ГКТИ-Б>ТГ>НП. Если ставить в приоритет только улучшение свойств

почв, добавки располагаются в ряду ГКУ>Б>И>ГКТИ-Б>ТГ>НП. Реализация варианта хемофитостабилизации с помощью известкования в краткосрочной перспективе экономически более выгодна. Однако согласно долговременным исследованиям в условиях действующего производства в районе Мончегорска мелиорированные почвы на участках хемофитостабилизации с внесением извести слабо отличаются от необработанных почв техногенных пустошей (Копчик и др., 2016, 2021), посадки находятся в угнетенном состоянии (Коротков и др., 2019). Ограниченность действия угольного гумата связана, по-видимому, с нарушением регуляции минерального питания по причине избытка калия. Более сбалансированный препарат должен показать лучший стимулирующий эффект и повысить зарастаемость. Средняя ориентировочная стоимость добавок для обработки 1 га составит порядка 1290 тыс. руб. (угольный гумат) и 1770 тыс. руб. (биоуголь). При полной оценке эффективности методов ремедиации необходимо учитывать степень деградации почв, затраты на реализацию, проведение мониторинга, поддерживающих мероприятий.

Выводы

1) Органические препараты, опробованные в полевом и лабораторных экспериментах – угольный гумат, торфяной гумат, торфогель и биоуголь – изменяют подвижность металлов в загрязненных почвах. Внесение угольного гумата в дозировке 0.25-0.5% углерода к массе почвы в абразе сокращает подвижность Ni, Cu, Co, Cd, Al, иммобилизационный эффект достигает 80-90%. Эффект от внесения торфогеля и биоугля в дозировке 0.5% углерода снижается вдвое-втрое. Низкие дозировки торфяного гумата, обусловленные формой препарата, определяют разнонаправленное действие.

2) Внесение органических препаратов способствует улучшению качества сильно деградированных почв техногенных пустошей – снижению кислотности, обогащению элементами питания и органическим веществом в доступной для биоты форме. Баланс элементов питания играет существенную роль на фоне стабилизации токсичных уровней поллютантов в почвах.

3) Основной вклад в стабилизацию водорастворимых форм металлов вносит связывание с органическими структурами, особенно для меди, на фоне специфической сорбции. Различия в стабилизации металлов могут быть объяснены

отличающейся структурой препаратов согласно результатам масс-спектрометрии ионно-циклотронного резонанса с преобразованием Фурье. Насыщенность угольного гумата ароматическими и конденсированными структурами определяет его потенциальную способность к формированию более стабильных соединений с металлами. Препараты на основе торфа характеризуется меньшим участием ароматических структур и большим – липидоподобных и лигниноподобных соединений, в торфогеле преобладают окисленные СНО структуры.

4) Преимуществом органических добавок – угольного гумата и биоугля – перед неорганическими является потенциальное улучшение влагоудерживающей способности почв, что критически важно для восстановления их экосистемных функций в условиях водной и ветровой эрозии и жесткого микроклимата.

5) Органические препараты снижают токсичность почв техногенных пустошей. Добавки стимулируют рост и развитие тест-культур, увеличение надземной и подземной фитомассы, усиленное потребление элементов питания, укрепление защитной функции корней, уменьшение биологической доступности тяжелых металлов, биологическую активность почв.

6) Органические препараты могут быть рекомендованы для ремедиации загрязненных тяжелыми металлами почв. Угольный гумат может использоваться как самостоятельный препарат. Торфогель в выбранной концентрации менее результативен. Торфяной гумат не эффективен без дополнительных мелиорантов-стабилизаторов, например, извести. В сравнении с угольным гуматом стабилизирующие способности биоугля выражены хуже, однако, он способствует развитию максимальной фитомассы.

7) Действие препаратов зависит от уровня загрязнения и деградации почв. В умеренно загрязненных (менее 5-6 мг/кг водорастворимых Ni и Cu) подзолах действенны все органические добавки. Торфогель и биоуголь теряют, а угольный гумат сохраняет свое действие с ростом загрязнения и деградации в абраземах.

8) Необходимым условием успешного применения органических препаратов является их апробация в полевых экспериментах. Подобранные в лабораторных опытах дозы могут оказаться неэффективными или приводить к мобилизации и увеличению биологической доступности тяжелых металлов в условиях их продолжающегося поступления из атмосферы. Перспективным направлением

может быть апробация препаратов с известной структурной аннотацией для разработки веществ с целевым действием для ремедиации почв.

9) Согласно сравнительной оценке эффективности исследованных «мягких» методов ремедиации, использование угольного гумата и биоугля наиболее целесообразно как с точки зрения непосредственного эффекта (улучшение качества почв, прирост фитомассы), так потенциальных преимуществ для окружающей среды в целом (уменьшение нагрузки на прилегающие территории, снижение миграции металлов в сопредельные среды, потенциал к секвестрации углерода, возможность получения препаратов в рамках переработки отходов).

Список публикаций по теме диссертации

Научные статьи, опубликованные в журналах из списков Scopus, WoS, RSCI, а также в изданиях, рекомендованных для защиты в диссертационном совете МГУ по специальности 03.02.13 – Почвоведение

1. Tregubova P., Koptsik G., Stepanov A., Koptsik S., Spiers G. Organic amendments potentially stabilize metals in smelter contaminated Arctic soils: An incubation study. Heliyon. – 2021 – 7(1) – e06022. IF=1.85.

2. Tregubova P., Koptsik G., Stepanov A. Remediation of degraded soils: effect of organic additives on soil properties and heavy metals' bioavailability // IOP Conference Series: Earth and Environmental Science. – 2019. – Vol. 368, no. 012054. – P. 1–7. IF=0.45.

3. Трегубова П.Н., Копцик Г.Н., Степанов А.Л., Степанов А.А., Корнеечева М.Ю., Куприянова Ю.В. Влияние гуминовых препаратов на свойства деградированных почв техногенных пустошей // Бюллетень Почвенного института имени В.В. Докучаева. – 2019. – Т. 97. – С. 129–14. Импакт-фактор РИНЦ 0.81.

Иные публикации

4. Tregubova P. N., Koptsik G. N., Stepanov A. A., Smirnova I. E., Kadulin M. S., Turbaevskaya V. V., Zakharenko A. I. Application of humic substances in the remediation of heavy-metal-polluted soils of the Subarctic zone of the Kola peninsula // Moscow University Soil Science Bulletin. — 2017. — V. 72, no. 5. — P. 207–214.

Тезисы

Опубликовано 6 тезисов, полный список которых имеется на странице соискателя в ИАС «ИСТИНА»: <https://istina.msu.ru/dissertations/367208188/>