

РЕМЕДИАЦИЯ АГРОДЕРНОВО-ПОДЗОЛИСТОЙ ПОЧВЫ, ЗАГРЯЗНЕННОЙ НИКЕЛЕМ

А.В. Леднев¹, доктор сельскохозяйственных наук,
А.В. Ложкин¹, кандидат сельскохозяйственных наук, **Г.А. Поздеев²**, аспирант

¹Удмуртский федеральный исследовательский центр Уральского отделения РАН,
426067, Ижевск, ул. Т. Барамзиной, 34
E-mail: ugniish@yandex.ru

²Ижевская государственная сельскохозяйственная академия,
426069, Ижевск, ул. Студенческая, 11
E-mail: agrohim@izhgsha.ru

Проанализированы результаты многолетнего полевого опыта по ремедиации агродерново-подзолистой суглинистой почвы (albeluvisoils), загрязненной никелем. В качестве мелиоративных добавок изучали различные дозы мелиорантов и удобрений: известняковую и фосфоритную муку, суперфосфат, сульфид натрия, торф и цеолит. Показано, что внесение в загрязненную почву всех изучаемых мелиорирующих добавок значительно снижает в ней содержание подвижных форм никеля. Самая высокая эффективность в течение всего периода наблюдений отмечена у известняковой муки: в дозе 12 т/га она уменьшила степень подвижности этого элемента на 48-69%. Загрязнение никелем оказало сильное токсическое действие на растения, что привело к резкому снижению их урожайности (на 76-87%) и повышенному накоплению никеля в зерне. Применение изучаемых мелиорантов и удобрений значительно улучшило эти показатели, но они так и не достигли контрольных (без загрязнения), что свидетельствует об очень серьезной проблеме производства растениеводческой продукции на земельных участках, загрязненных никелем.

REMEDIATION OF AGRO-SOD-PODZOLIC SOIL CONTAMINATED WITH NICKEL

Lednev A.V.¹, Lozhkin A.V.¹, Pozdeev G.A.²

¹Udmurt Federal research center of the Ural branch of the Russian Academy of Sciences,
426067, Izhevsk, ul. T. Baramzinoj, 34
E-mail: ugniish@yandex.ru

²Izhevsk state agricultural Academy,
426069, Izhevsk, ul. Studencheskaya, 11
E-mail: agrohim@izhgsha.ru

The results of many years field experiment on the remediation of agro-sod-podzolic loamy soil (albeluvisoils) contaminated with nickel are analyzed. Various doses of ameliorants and fertilizers were studied as ameliorative additives: limestone and phosphorite flour, superphosphate, sodium sulfide, peat and zeolite. Studies have shown that the introduction of all studied reclamation additives into contaminated soil significantly reduced the content of mobile forms of nickel in it. The highest efficiency during the entire observation period was shown by limestone flour at a dose of 12 t/ha; it reduced the degree of its mobility by 48-69%. Nickel pollution had a strong toxic effect on plants, which led to a sharp decrease in their productivity (by 76-87%) and increased accumulation of nickel in the grain. The introduction of the studied ameliorants and fertilizers significantly improved these indicators, but they still did not reach the control (without pollution), which indicates the presence of a very serious problem of crop production on land contaminated with nickel.

Ключевые слова: ремедиация, тяжелые металлы, никель, мелиоранты, удобрения, урожайность

Key words: remediation, heavy metals, nickel, ameliorants, fertilizers, productivity

Глобальной тенденцией развития мировой экономики является рост антропогенной нагрузки на все окружающие человека природные среды и в первую очередь на почвенный покров. Одним из результатов человеческой деятельности, к сожалению, становится повсеместное увеличение площади техногенно загрязненных земель, возникают зоны повышенного экологического риска – одна из основных причин резкого увеличения заболеваний проживающего там населения.

К наиболее распространенным и опасным загрязнителям почвенного покрова относятся тяжелые металлы. Общее количество загрязненных ими участков в Европе составляет, по разным оценкам, от 0,3 до 1,5 млн, до 52 млн га или 16% суши [1]. Это определяет практическую значимость поиска путей по улучшению экологического состояния таких территорий и получению на них экологически безопасной растениеводческой продукции. Несмотря на большое количество

исследований по данной проблеме, в настоящее время еще не выявлены эффективные технологии ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами, которые позволяют экономически обоснованно внедрить их на больших площадях.

Целью исследования была разработка технологических приемов по ремедиации почв сельскохозяйственных угодий, загрязненных одним из наиболее распространенных и опасных тяжелых металлов – никелем. Только в Удмуртии, типичной республики Европейской части России, доля почв с повышенным уровнем его валового содержания составляет 3,0%, высоким и очень высоким – 0,6% [2]. Эффективность изучаемых мелиоративных добавок определяли по совокупности следующих факторов: подвижности никеля в почве; продолжительности действия; изменению агрохимических показателей почвы; урожайности и качества сельскохозяйственных культур; стоимости проведения мелиоративных работ.

Методика. Объектом исследований были дерново-подзолистые почвы, загрязненные никелем в высокой степени. Исследования проведены на базе полевого мелкоделяночного опыта, заложенного в 2016 г. в хозяйстве «Июльское» Воткинского района на опытном поле Ижевской государственной сельскохозяйственной академии. Опытный участок расположен на средней части слабопокатого (1-2°) северо-восточного склона увала. Угодье – пашня. Почва – агродерново-подзолистая среднесуглинистая на покровных глинах и тяжелых суглинках. Агрохимическая характеристика пахотного слоя почвы: pH_{KCl} (обменная кислотность) – 4,50; гидролитическая кислотность – 3,00 ммоль/100 г; сумма поглощенных оснований – 11,8 ммоль/100 г; содержание подвижного фосфора – 125 мг/кг, обменного калия – 110 мг/кг, гумуса – 1,7 %. Загрязнение почвы в опыте осуществляли водорастворимой солью – ацетатом никеля в дозе 300 мг д.в. (Ni)/кг (высокий уровень загрязнения). Опыт заложен в 4-кратной повторности согласно общепринятым методикам. Размер опытной делянки – 1×2 м. Использовали следующие мелиоративные добавки: низинный торф с сильной степенью разложения (60-70%), близкой к нейтральной реакции (pH_{KCl} 5,9) и влажностью 70%; известняковую муку I класса с нейтрализующей способностью 89%; фосфоритную муку класса А с содержанием P_2O_5 30%; гранулированный простой суперфосфат с содержанием P_2O_5 19%; цеолит из Хотынецкого месторождения Орловской области (состоящий на 50-60% из клиноптилолита и ряда других минеральных сорбентов: монтмориллонита, опал-тридимита и др.); сульфид натрия (применяли химически чистую соль). Из них только сульфид натрия и цеолит относятся к менее изученным нетрадиционным мелиорантам. Выбор данных мелиоративных добавок обусловлен рядом причин: они положительно влияют на химические и физико-химические свойства почв; эффективно снижают в ней степень подвижности тяжелых металлов [3]; их широко используют в народном хозяйстве и они имеют относительно низкую стоимость. Все агротехнические работы в опыте проводили вручную. Эффективность действия мелиоративных добавок на агроэкологические показатели загрязненной почвы изучали в звене севооборота: чистый пар (2016 г.) – ячмень (2017 г.) – овес посевной (2018 г.).

В качестве экстрагента никеля использовали аммонийно-ацетатный буфер (pH_{KCl} 4,8) – ААБ. Выбор этого буфера обусловлен его широким распространением для определения экологического состояния загрязненных почв. По данным Ю.Н. Водяницкого [4], ААБ – экстрагирующий раствор комбинированного действия, способный к вытеснению из загрязненных почв следующих групп соединений тяжелых металлов: водорастворимых; обменных катионов; катионов, специфически сорбированных различными почвенными компонентами. Условно их можно считать специфически адсорбированной фракцией. Массовую долю содержания никеля в пробах почв определяли атомно-абсорбционным методом согласно общепринятой методике [5].

Результаты и обсуждение. Анализ степени подвижности никеля в загрязненной почве выявил следующие закономерности (табл. 1). Как и предполагалось, максимальное содержание тяжелого металла, извлекаемого ААБ (pH_{KCl} 4,8), было в контрольном варианте (без мелиорантов), причем в выгужку перешло 94 % его количества, внесенного в почву в качестве загрязнителя, что свидетельствует о слабой закрепляющей способности никеля в почве. Несмотря на то, что по

годам содержание подвижного никеля значительно изменялось, тем не менее прослеживалась тенденция постепенного его уменьшения в пахотном слое, что связано с вымыванием под действием атмосферных осадков и выносом этого элемента биомассой сельскохозяйственных культур. К концу третьего вегетационного периода содержание подвижного никеля составило только 93% от исходного количества (2016 г.).

Внесение в загрязненную почву всех изучаемых мелиорирующих добавок значительно снизило в ней содержание подвижных форм никеля. Характер их действия на этот показатель очень сильно колебался по срокам определения и зависел от вида добавки, ее дозы и периода, прошедшего после внесения. Во все годы исследований самая высокая статистически достоверная эффективность отмечена у известняковой муки: в дозе 8 т/га она снизила подвижность никеля на 110-171 мг/кг или на 39-65%, в дозе 12 т/га – на 134-193 мг/кг или на 48-69%. Это объясняется в первую очередь процессом осаждения иона никеля карбонатами (произведение растворимости $NiCO_3$ равно 0,0093²⁵ г/100 мл [6]). Известно, что известкование – наиболее распространенный на практике способ снижения подвижности, биологической доступности тяжелых металлов и токсичности загрязненных почв [3, 7-9].

Кроме известняковой муки достаточно эффективно осаждали ионы никеля фосфорсодержащие мелиоративные добавки (фосфоритная мука и особенно суперфосфат). Это связано с тем, что ортофосфат никеля нерастворим в воде (произведение растворимости $Ni_3(PO_4)_2$ равно 0,068 г/100 мл [6]). Необходимо отметить, что использование фосфорных удобрений в качестве мелиорантов для снижения подвижности тяжелых металлов в почве довольно перспективно, поскольку одновременно можно улучшить фосфатное питание растений [3, 10].

В течение всего срока наблюдений хорошие результаты по снижению степени подвижности никеля в загрязненной почве (на 24-43%) показал цеолит в дозе 100 т/га. Его действие в отличие от других мелиорантов основано на физико-химическом механизме поглощения Ni^{2+} минералами, обладающими повышенной сорбционной активностью (клиноптилолитом, монтмориллонитом, опал-тридимитом и др.). Цеолиты обладают высокой селективностью по отношению ко многим тяжелым металлам и радионуклидам, что подтверждается данными и других авторов [11]. Внесение цеолитов также способствует повышению запаса элементов питания в почвах, предотвращает их вымывание.

К мелиорантам с физико-химическим механизмом связывания никеля относится торф. В хорошо разложившемся темноокрашенном низинном торфе содержится много гумусовых кислот, которые обеспечивают физико-химическое закрепление тяжелых металлов в составе почвенно-поглощительного комплекса. Эффективность действия торфа по снижению степени подвижности никеля зависела от периода, прошедшего после его внесения. Если в первые два года она была на одном уровне с цеолитом, то на третий год действие торфа стало менее значительным, особенно в дозе 50 т/га. Это объясняется постепенной минерализацией торфа и высвобождением поглощенного им никеля.

Известно, что урожайность – самый важный показатель, характеризующий комплекс всех свойств почв и служащий индикатором уровня ее сельскохозяйственного использования. Этот показатель приобретает актуальность на почвах, подверженных техногенному

Табл. 1. Содержание (мг/кг) подвижного никеля в загрязненной почве

Вариант	Срок взятия образцов									
	5.06.2016		3.06.2017		26.08.2017		15.06.2018		2.09.2018	
	содержание	± к контролю	содержание	± к контролю	содержание	± к контролю	содержание	± к контролю	содержание	± к контролю
1. Почва без загрязнения	0,23	-	0,40	-	0,35	-	0,40	-	0,50	-
2. Почва без мелиорантов + никель (контроль)	281		255	-	290	-	275	-	261	-
3. Фосфоритная мука 1,0 т/га	253	-28	225	-30	272	-18	250	-25	231	-30
4. Фосфоритная мука 1,5 т/га	214	-67	235	-20	251	-39	253	-22	222	-39
5. Суперфосфат 90 кг д.в./га	236	-45	245	-11	231	-60	253	-22	246	-15
6. Суперфосфат 120 кг д.в./га	211	-70	218	-37	225	-65	252	-23	206	-55
7. Сульфид натрия 90 кг д.в. (S ²⁻)/га	228	-53	236	-19	278	-13	265	-10	228	-33
8. Сульфид натрия 120 кг д.в. (S ²⁻)/га	217	-64	226	-29	259	-31	257	-18	211	-50
9. Известь 8 т/га	171	-110	117	-138	141	-150	149	-126	90	-171
10. Известь 12 т/га	147	-134	93	-163	97	-193	100	-175	78	-183
11. Торф 50 т/га	220	-61	211	-44	257	-33	256	-19	247	-14
12. Торф 100 т/га	175	-106	180	-75	226	-65	245	-30	223	-38
13. Цеолит 50 т/га	213	-68	238	-18	276	-15	217	-58	198	-63
14. Цеолит 100 т/га	160	-121	181	-74	221	-70	205	-70	186	-75
НСР ₀₅	67		64		65		55		62	

воздействию, в том числе химическому загрязнению, так как у них резко снижается продуктивность и ухудшается качество получаемой продукции. В наших исследованиях викоовсяная смесь, посеянная в 2016 г. на загрязненной никелем в дозе 300 мг д.в./кг дерново-подзолистой суглинистой почве, смогла образовать только очень слабые всходы, которые практически полностью погибли через месяц вегетации. Это связано с тем, что при повышенном содержании никеля в почве происходит резкое угнетение роста растения, снижается содержание хлорофилла в листьях [12]. В 2017 г. в опыте был посеян ячмень, который так же был очень сильно угнетен никелевым загрязнением, что привело к значительному снижению его урожайности по сравнению с незагрязненной почвой – на 0,098 кг/м² или на 76 % (табл. 2). Внесением всех мелиоративных добавок удалось повысить урожайность этой культуры, но даже в лучшем варианте она не достигла показателя в абсолютном контроле (без загрязнения). Максимальная прибавка урожайности ячменя получена при внесении известняковой муки в дозе 12 т/га – прибавка составила 0,052 кг/га (173%), в дозе 8 т/га – 0,033 кг/га (110%). Следующий по эффективности – цеолит: в дозе 100 т/га прибавка урожайности ячменя составила 0,074 кг/м² (247%), в дозе 50 т/га – 0,070 кг/м² (233%). Также значительно увеличил его урожайность низинный торф в дозе 100 т/га: прибавка – 0,051 т/га (170%). Наименьшая прибавка отмечена в варианте с суперфосфатом в дозе 90 кг/га, она прослеживалась только на уровне положительной тенденции.

В 2018 г. возделывали овес посевной, еще более

чувствительную культуру к никелевому загрязнению. Его урожайность на загрязненной почве снизилась по сравнению с абсолютным контролем на 0,134 кг/м² или на 87%. Все мелиоративные добавки обеспечили резкое повышение урожайности этой культуры, но даже в лучшем варианте она, как и в случае с ячменем, не достигла показателя в абсолютном контроле (без загрязнения). Максимальные прибавки урожайности зерна овса посевного также были получены при внесении известняковой муки в дозе 12 т/га (прибавка – 0,086 кг/га или 430%) и в дозе 8 т/га (прибавка – 0,056 кг/га или 280%) и цеолита в дозе 100 т/га (прибавка – 0,045 кг/га или 225%).

Прибавка зерна от внесения известняковой муки объясняется значительным улучшением физико-химических и физических свойств загрязненной почвы [9, 13]. Высокая эффективность цеолита обусловлена специфическим строением его кристаллической решетки, которая придает ему уникальные сорбционные свойства (120-140 ммоль/100 г минерала). Кроме того, в составе цеолита содержится повышенное количество калия (320 мг/кг минерала), фосфора (250 мг/кг минерала) и ряда микроэлементов. Положительное влияние целого ряда минералов на свойства почвы и урожайность сельскохозяйственных культур проявляется в первую очередь на низко гумусированных дерново-подзолистых почвах, где они выполняют некоторые функции гумуса [14, 15]. Необходимо отметить, что повышение урожайности культур под действием мелиоративных добавок объясняется не только их положительным действием на свойства почвы, но и тем,

Табл. 2. Урожайность (кг/м²) зерновых культур на загрязненных никелем почвах

Вариант	Урожайность ячменя, кг/м ² (2017 г.)	Отклонение от контроля, +/-		Урожайность овса посевного, кг/м ² (2018 г.)	Отклонение от контроля, +/-	
		кг/м ²	%		кг/м ²	%
1	0,128	-	-	0,154	-	-
2	0,030	-	-	0,020	-	-
3	0,057	0,027	90	0,032	0,012	60
4	0,061	0,031	103	0,035	0,015	75
5	0,051	0,020	70	0,052	0,032	160
6	0,068	0,037	127	0,055	0,035	175
7	0,063	0,033	110	0,028	0,008	40
8	0,063	0,033	110	0,036	0,016	80
9	0,082	0,052	173	0,076	0,056	280
10	0,112	0,082	273	0,106	0,086	430
11	0,066	0,036	120	0,045	0,025	125
12	0,081	0,051	170	0,054	0,034	170
13	0,100	0,070	233	0,050	0,03	150
14	0,104	0,074	247	0,065	0,045	225
НСР ₀₅	-	0,025	83	-	0,012	60

что они значительно снижают степень токсичности никеля (количество его подвижных форм).

Одна из основных задач исследований – выявление мелиоративных добавок, которые наиболее эффективно ограничивали бы поступление никеля в растениеводческую продукцию. По данным табл. 3, загрязнение почвы этим элементом обусловило резкое повышение его содержания в зерне ячменя и овса посевного. Наибольшее количество никеля содержалось в растениях, произраставших в контрольном варианте – 9,23-40,08 мг/кг. Внесение всех мелиоративных добавок снизило его поступление в растения. В 2017 г. самыми эффективными были цеолит и низинный торф в дозе по 100 т/га, внесенные в почву в 2016 г.: содержание никеля в зерне ячменя уменьшилось соответственно на 42,5 и 39,7%. В 2018 г. существенно снизили количество никеля в зерне овса посевного следующие мелиоративные добавки: известняковая мука в дозе 12 т/га – на 46,7%, суперфосфат в дозе 120 кг/га – на 43,0% и фосфоритная мука в дозе 1,5 т/га – на 41,9%.

За период наблюдений ни один мелиорант или удобрение не позволил получить экологически безопасную продукцию, произрастающую на загрязненной почве. Содержание никеля ниже максимально допустимого уровня в зерне (< 3 мг/кг) отмечено только в абсолютном контроле (без загрязнения). Это свидетельствует об очень серьезной проблеме производства растениеводческой продукции на земельных участках,

Табл. 3. Содержание никеля (мг/кг воздушно-сухой массы) в зерне ячменя и овса посевного

Вариант	Урожайность ячменя, кг/м ² (2017 г.)	Отклонение от контроля, +/-		Урожайность овса посевного, кг/м ² (2018 г.)	Отклонение от контроля, +/-	
		кг/м ²	%		кг/м ²	%
1	2,28	-	-	1,92	-	-
2	40,08	-	-	9,23	-	-
3	29,25	-10,83	-27,0	6,29	-2,94	-31,9
4	29,16	-10,92	-27,2	5,36	-3,87	-41,9
5	35,4	-4,68	-11,7	5,84	-3,39	-36,7
6	32,69	-7,39	-18,4	5,26	-3,97	-43,0
7	30,58	-9,5	-23,7	7,06	-2,17	-23,5
8	28,68	-11,4	-28,4	5,58	-3,65	-39,5
9	30,27	-9,81	-24,5	5,69	-3,54	-38,4
10	28,01	-12,07	-30,1	4,92	-4,31	-46,7
11	31,04	-9,04	-22,6	8,54	-0,69	-7,5
12	25,61	-14,47	-36,1	7,06	-2,17	-23,5
13	26,58	-13,5	-33,7	6,05	-3,18	-34,5
14	23,04	-17,04	-42,5	5,57	-3,66	-39,7
НСР ₀₅	-	9,7	24,2	-	2,39	25,9
Максимально допустимый уровень никеля в зерне.					3,0	

загрязненных этим тяжелым металлом.

Таким образом, внесение в загрязненную почву всех изучаемых мелиорирующих добавок значительно снизило в ней содержание подвижных форм никеля. Самая высокая эффективность в течение всего периода наблюдений отмечена у известняковой муки: в дозе 8 т/га она уменьшила подвижность никеля на 110-171 мг/кг или на 39-65%, в дозе 12 т/га – на 134-193 мг/кг или на 48-69%.

Загрязнение почвы никелем оказало сильное токсическое действие на растения, что привело к резкому снижению урожайности зерновых культур (на 76-87%). Внесение мелиорантов и удобрений значительно повысило уровень этого показателя, который, однако, не достиг величины в абсолютном контроле (без загрязнения). Максимальные прибавки зерна получены при внесении известняковой муки в дозе 12 т/га (273-430%) и 8 т/га (173-280%), а также цеолита в дозе 100 т/га (225-247%).

Все изучаемые мелиоративные добавки снизили поступление никеля в растения. При этом самыми эффективными оказались высокие дозы известняковой муки (снижение содержания никеля составило 30,1-46,7%), но даже они не позволили достигнуть максимально допустимого уровня никеля в зерне (< 3 мг/кг).

Литература

1. Montanarella L., Eds. R.J.A. Jones *The EU Thematic Strategy on Soil Protection // 1st European Summer School on Soil Survery*, S.-K. Selvaradjou. Ispra: ESB, IES, JRC-EU, 2003. – P. 275-288.
2. Леднев А.В., Ложкин А.В., Безносков А.И. Тяжелые металлы в почвах Удмуртской Республики и приемы, снижающие их миграцию в системе почва-растение. – Ижевск: Ижевская ГСХА, 2016. – 175 с.
3. Копцик Г.Н. Современные подходы к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами // *Почвоведение*. – 2014. – № 7. – С. 851–868.
4. Водяницкий Ю.Н. Природные и техногенные соединения тяжелых металлов в почвах // *Почвоведение*. – 2014. – № 4. – С. 420–422.
5. Методические указания по определению тяжелых металлов в почвах сельхозугодий и продукции растениеводства. – М.: ЦИНАО, 1992. – 31 с.
6. Лурье Ю.Ю. *Справочник по аналитической химии*. – М.: Наука, 1979. С. 92-101.
7. Adriano D.C., Wenzel W.W., Vangronsveld J., Bolan N.S. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup // *Geoderma*. – 2004. – V. 122. – P. 121-142.
8. Bolan N.S., Duraisamy V.P. Role of inorganic and organic soil amend-ments on immobilization and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies // *Aust. J. Soil Res.* – 2003. – V. 41. – P. 533-555.
9. Огороков В. В. Поглощающий комплекс и механизм известкования кислых почв: монография. – Владимир: Изд-во ВООО ВОИ, 2004. – 181 с.
10. Yuebing S., Guohong S., Yingming X., Weitao L., Xuefeng L., Lin W. Evaluation of the effectiveness of sepiolite, bentonite, and phosphate amendments on the stabilization remediation of cadmium- contaminated soils // *Journal of Environmental Management*. – 2015. – V. 166. – P. 204-210.
11. Понизовский А. А., Димоянис Д. Д., Тсадилас К. Д. Использование цеолита для детоксикации загрязненных свинцом почв // *Почвоведение*. – 2003. – № 4. – С. 487–492.
12. Добровольский В. В. *Основы биогеохимии*. – М.: Изд-во Академия, 2003. – 342 с.
13. Небольсин А.Н., Небольсина З.П. *Теоретические основы известкования почв*. – СПб.: ЛНИИСХ, 2005. – 252 с.
14. Романов Г.А. *Цеолиты: эффективность и применение в сельском хозяйстве*. – М., 2000. – 144 с.
15. Lednev A.V. *Non-traditional ameliorants // Fertilizers. Components, Uses in Agriculture Environmental Impacts*. – New York © Nova Science Publishers, Inc., 2014. – P. 199-211.

Поступила в редакцию 07.07.19

После доработки 20.07.19

Принята к публикации 02.09.19