

ПРИМЕНЕНИЕ ЦЕОЛИТСОДЕРЖАЩЕГО МИНЕРАЛЬНОГО СЫРЬЯ ДЛЯ РЕМЕДИАЦИИ ТЕХНОГЕННО-ЗАГРЯЗНЕННЫХ ПОЧВ

М.С. Бодня

*ГОУ ВПО «Астраханский государственный университет»,
г. Астрахань*

Рецензент Н.С. Попов

Ключевые слова и фразы: адсорбция; бентониты; ремедиация; техногенно-загрязненные почвы; тяжелые токсичные металлы; цеолиты.

Аннотация: Приведены данные о перспективах применения природного и синтетического цеолитсодержащего минерального сырья для ремедиации техногенно-загрязненных почв. Рассмотрены преимущества и недостатки методов, основанных на использовании цеолитсодержащих материалов в сфере обеспечения экологической безопасности.

Одним из серьезных методов природоохранных технологий является метод ремедиации – очистки загрязненных земель от поллютантов. Длительное техногенное загрязнение почв сельскохозяйственного назначения в настоящее время имеет серьезные последствия и проявляется в виде низких урожаев, низкого качества продукции и вывода почв из сельскохозяйственного оборота. Поиск эффективных методов рекультивации техногенно-загрязненных почв является главной задачей для решения сложившейся проблемы. Для этих целей используют биотехнологические, фиторемедиационные, технические и адсорбционные методы. Среди этого перечня особо выделяются методы, основанные на использовании природных материалов, обладающих сорбционными свойствами, прежде всего цеолитсодержащего минерального сырья. В данной статье делается попытка обобщить и проанализировать доступные источники информации по этой проблеме и выделить стратегические направления использования цеолитсодержащего сырья для ремедиации техногенно-загрязненных почв.

Так, в работе [1], был исследован ирлит 1 и цеолитоподобная глина (Северная Осетия). В частности, было доказано, что использование цеолита снижает содержание нитратов в промысловых водах в 3 раза, ионов

Бодня М.С. – сотрудник кафедры экологии и безопасности жизнедеятельности Астраханского государственного университета, г. Астрахань.

аммония в 1,4 раза. Применение цеолита в дозе 5 т/га значительно повышает ассимиляционную поверхность листьев африканского проса – 72,9 тыс. м², тогда как в контроле – 49 тыс. м². Изученный коллективом авторов [2], клиноптиллолит из месторождения Н. Грабовец в Восточной Словакии зарекомендовал себя прекрасно, как мелиорант и пролонгатор удобрений, существенно улучшая физические свойства почв. В этом направлении интересно исследование влияние цеолита на водоудерживающую способность почвы [3]. Было показано, что она увеличивается на 73 % для участков, расположенных в низине, и на 50 % на склонах. При засухе цеолит увеличивает увлажненность почвы на 0,4–1,8 %, а в более мягких условиях на 5–15 %.

Актуальны исследования группы китайских ученых, по изучению механизма адсорбции изотопов радиоактивного цезия в диапазоне от 10⁻⁹ до 10⁻⁴ моль/л на бентонитах. Было в частности доказано, что сорбция цезия необратима и существенно уменьшается при совместном использовании бентонита с гуминовыми кислотами [4]. Другая работа, направленная на исследование поведения радиоактивных изотопов цезия на торфяных почвах Швеции, показала, что внесение цеолита уменьшает накопление цезия в тканях озимой пшеницы до 8 раз. Этот эффект связывают с двумя причинами: с адсорбцией цезия на цеолите и с добавлением калия, который препятствует проникновению цезия в растения [5]. Результаты исследования показывают сходную картину адсорбции радиоактивных изотопов цезия и стронция на природном и синтетическом мордените и клиноптиллолите [6].

Так, клиноптиллолит был удачно использован в смеси с гуминовыми кислотами в составе органо-минерального комплекса для сорбции из почвы пентохлорфенола. В этом случае совместное применение оказалось более эффективным, нежели адсорбция на отдельных компонентах этого комплекса [7]. Совместное применение клиноптиллолита и компоста благоприятно отразилось на ризосферной биоте, ограничило проникновение тяжелых токсичных металлов в растения и увеличило влагоемкость почвы [8].

Весьма интересные результаты получены в работе [9]. Было показано, что природные цеолиты лучше адсорбируют одновалентные катионы, чем двухвалентные. Это свидетельствует о преимущественно ионном механизме адсорбции. Более эффективно адсорбировался ион аммония, чем сходные по заряду ионы тяжелых металлов и фосфат-ионы.

Наибольшее количество работ посвящено исследованиям по использованию природных и синтетических цеолитов для ремедиации почв загрязненных тяжелыми металлами.

Так, на почвах юго-запада Италии (область Сардиния) был изучен эффект использования различных мелиорантов: цеолита, компоста, гашеной извести на содержание Pb, Cd, Zn в концентрациях 19663, 196, 14667 мг/кг соответственно. Также оценивали влияние тяжелых токсичных металлов (ТТМ) на рост и их накопления в проростках *Lupinus albus* L. в условиях вегетационного опыта. Цеолит был наиболее эффективен в отношении ионов кадмия, кроме того, он способствовал увеличению наземной биомассы, корней белого люпина. Для остальных ТТМ лучше

себя зарекомендовала гашеная известь [10]. В другом опыте изучали воздействие синтетического цеолита, полученного из угольной золы, на техногенно-загрязненные почвы долины Quadiamar (Северо-Восточная Испания). Эти почвы были подвергнуты загрязнению пиритом и следами ТТМ. В опыте использовали различные дозы цеолита (100...250 ц/га), обрабатывали пахотный слой почвы (до 25 см). Результаты оценивали через 2 года после внесения цеолита. Доказано, что цеолит уменьшает выщелачивание Cd, Co, Cu, Ni, Zn. Это может быть связано с повышением рН-фактора в почве от 3,3 до 7,6 вследствие того, что в состав цеолита входят оксид кальция и гидроксид натрия [11]. Внесение в почвы цеолита, полученного из золы бурого угля, уменьшает концентрацию Cd на 99 %. Эффективность адсорбции возрастает по мере возрастания рН среды, однако авторы рекомендуют использовать синтетический цеолит и на кислых почвах [12]. Была изучена сравнительная адсорбция свинца на клиноптиллолите и альфисоли в диапазоне рН 3–5. Доказано, что цеолит адсорбирует в 20–30 раз больше свинца, чем минералы почвы, которая практически не зависит от рН среды, но сопровождается увеличением ионов кальция, натрия и калия в почвенном растворе. Итогом исследования стала рекомендация к использованию клиноптиллолита для ремедиации почв, загрязненных свинцом в широком диапазоне рН-фактора [13]. Эксперимент по использованию иранского клиноптиллолита на загрязненных почвах провинции Гилян (Северный Иран) показал, что внесение цеолита стабилизирует содержание Cd на уровне предельно-допустимой концентрации. Этот эффект связывают также с увеличением рН почвенного раствора. Причем адсорбция возрастает с увеличением дозы цеолита. Объем пор цеолита также имеет значение. Так внесение цеолита с 15 и 75 % объема пор снижало содержание Cd на 12 и 35 % соответственно [14]. Использование цеолитовых туфов области Метаксадес (Фракия, Греция) по отношению к почвам, загрязненным ртутью, сказалось на уменьшение ее накопления в проростках и корнях люцерны. Так, внесение цеолита в дозе 5 % от массы почвы способствовало снижению концентрации ртути на 86 % в ростках и на 58,2 % в корнях, по сравнению с контролем [15]. Перспективные результаты по иммобилизации ионов цинка получены с применением двух естественных цеолитов (области Gordes и Bigadic, Зап. Турция). Сорбция зависела от рН-фактора. Доказано, что при рН < 4 цеолиты неэффективны, так как распадается их кристаллическая структура. В диапазоне рН 4–6, основной механизм – ионный обмен. В целом, из двух цеолитов предпочтительней использовать цеолит Gordes, так как он адсорбирует ионы цинка в два раза более эффективно [16]. В вегетационных опытах на искусственно-загрязненных тяжелыми металлами почвах были сравнительно изучены три материала: клиноптиллолит, гидроксиапатит и смешанный оксид железа. Каждый из этих материалов ограничивает поглощение ионов металлов зерновыми культурами (*Zea mays*, *Hordeum Vulgare*). Было показано, что доза цеолита 42 кг/га в большинстве случаев уменьшает поглощение Cd и Pb кукурузой и ячменем эффективнее, чем гидроксиапатит и оксид железа [17].

Обнадеживающие результаты получены автором работы [18] по изучению влияния глауконита на урожайность и качество ячменя в условиях высокого загрязнения почв свинцом. Оптимальным составом химического мелиоранта является 2 кг/м² глауконита в смеси с 5 кг/м² навоза. Проблеме восстановления загрязненных почв свинцом посвящена также статья Панина и Баирова [19]. Авторы обнаружили четкую зависимость между дозой цеолитов Хонгуурского месторождения и количеством адсорбированного свинца, максимальная доза цеолита способствовала увеличению количества поглощенного свинца. Тем не менее, адсорбция свинца возросла с 3 до 11 %, что, в общем-то, свидетельствует о незначительном эффекте использования цеолита.

Вегетационный эксперимент, описанный в работе [20], показал, что почвенное применение цеолитсодержащих пород (ЦСП) Краснодарского края способно в существенной степени предотвратить вынос тяжелых металлов культурными растениями. Наибольшая эффективность инактивации достигалась при дозах внесения 10...20 т/га. Внесение ЦСП позволило снизить содержание меди и цинка в 5–14 раз, свинца и кадмия в 2–4 раза.

При решении проблемы рекультивации нефтезагрязненных торфяных почв более целесообразным представляется разработка способов стимулирования активности аборигенной нефтеусваивающей микрофлоры загрязненного грунта, не требующих трудоемких, дорогостоящих операций, связанных с выделением, культивированием и внесением углекислотной культуры микроорганизмов.

Один из таких способов был разработан НТО «Приборсервис». В основу способа положено применение природных алюмосиликатных минералов, обогащенных необходимым для почвенных микроорганизмов комплексом микроэлементов и обладающих благодаря своей высокопористой структуре большой площадью активной поверхности, обеспечивающей одновременно сорбцию углеводородов нефти и адгезию клеток нефтеусваивающих микроорганизмов из почвы. Такое совмещение в одном объеме углеводородного субстрата и агентов его трансформации при наличии достаточного количества азота, фосфора и необходимых микроэлементов способствует формированию в загрязненном грунте центров активной деградации веществ загрязнителей. Было показано, что наибольшая степень деградации нефти была получена при использовании минерала-мелиоранта (47–53 %), а наименьшая – при контрольном варианте (32,3 %) [21].

Расширяется спектр коммерческих проектов, связанных с внедрением цеолитов в систему экологической безопасности агропромышленного производства.

Так, препарат «Чистозем», созданный на основе алюмосиликатных минералов, эффективно сорбирует все ТМ в совместном присутствии, в том числе один из наиболее опасных и подвижных загрязнителей – кадмий. Это свойство делает его незаменимым в тех случаях, когда нет достоверной информации о составе загрязняющих веществ. Остается также широкое поле для использования его компонентов отдельно друг от друга, например, для очистки сильно загрязненных почв в зоне влияния предпри-

ятий цветной и черной металлургии, предприятий автотранспорта; для сорбции Cd в отсутствие других ТМ; для увеличения влагоемкости, на засоленных грунтах, эрозионно-опасных склонах, истощенных почвах и др. Расчеты по результатам лабораторных данных показали, что внесение 2–3 тонн препарата «Чистозем» на 1 га пашни снижает содержание ТМ 1-го класса опасности со среднего уровня до низкого. Анализ суммарного урожая четырех вегетационных опытов и грунта на содержание Cd показал, что доза 3 т/га оказывается вполне достаточной для того, чтобы в 2 раза снизить возможность попадания ТМ в растения [22].

В работе [23] изучалась возможность восстановления плодородия загрязненных, а также страдающих последствиями естественного почвоупотребления почв путем углесорбционной очистки. Созданы агроадсорбенты – специфические поглотители агрохимикатов на основе активированного угля (АУ) и природных цеолитов, модифицированных неорганическими солями. Препараты «Агросорб» и «Жизнедар» при норме применения 100...400 кг/га эффективно защищают многие культуры от токсических остатков ряда пестицидов. Аналогичные результаты получены при использовании комбинированных сорбентов, состоящих из модифицированных АУ, природных и (или) искусственных цеолитов. Их можно применять не только для защиты урожая от остатков фитотоксикантов, но и радионуклидов и тяжелых металлов. Так, комбинированный сорбент УМД-2, состоящий из модифицированного АУ и искусственного цеолита с введением хлората натрия, при норме расхода 100 кг/га, примерно на 50 % снижает токсический эффект от хлорсульфурина (в дозах 0,1 и 0,2 г/га) для свеклы. При его внесении в количестве 200 и 400 кг/га плодородие почвы восстанавливается полностью.

Подводя итог краткому обзору применения цеолитов для ремедиации техногенно-загрязненных почв, можно отметить следующие преимущества:

- устойчивы к экстремальным воздействиям окружающей среды;
- сохраняют свою активность в течение долгого времени;
- пролонгируют действие традиционных удобрений, предохраняя растворимые компоненты от вымывания из почвы;
- снижают негативное действие средств химизации (мелиорантов, пестицидов) на растения и почвенную биоту;
- за счет высокой ионообменной способности уменьшают содержание в почве тяжелых токсичных металлов, органических токсикантов;
- оказывают благоприятное воздействие на экологическую безопасность продукции, снижают содержание в ней тяжелых токсичных металлов, нитратов, пестицидов.

Однако, несмотря на все описанные выше преимущества, применение цеолитов связано и с рядом недостатков, в числе которых:

- потенциальная токсичность (в состав многих цеолитов могут входить примеси токсичных компонентов, тяжелые металлы, радионуклиды);
- ограничения по использованию на высокопродуктивных почвах (цеолиты способны адсорбировать не только токсичные металлы, но и ионы, необходимые растениям, удаляя их из почвенного раствора);

– в ряде случаев, цеолиты очень чувствительны к изменениям кислотности почвенного раствора и при низких рН, многие теряют способность эффективно адсорбировать поллютанты.

Однако вышеизложенные недостатки могут быть легко устранимы при правильной селекции предлагаемых на рынке цеолитов, с учетом поставленных конкретных задач. Из представленного обзора можно сделать вывод о том, что спектр цеолитсодержащего сырья, применяемого для ремедиации техногенно-загрязненных почв, с каждым годом растет.

В настоящее время основным потребителем цеолитов является строительная индустрия, которая использует их, например, в качестве добавки в цемент. Мировое производство цеолитов для этих целей существенно отстает от возможностей, что позволяет надеяться на расширение сферы применения цеолитсодержащего минерального сырья для решения проблем экологической безопасности.

Список литературы

1. Хадикова, Т.Б. Применение цеолитоподобной глины и урожайность африканского проса / Т.Б. Хадикова, Б.Г. Цучкиев, С.Х. Дзаганов // Земледелие. – 2006. – № 4. – С. 15–16.

2. Agricultural and agrochemical uses of natural zeolite of the clinoptilolite type / M. Rehakova, S. Cuvanova, M. Dzivakb, J. Rimarb // Current Opinion in Soil state and Materials Science. – 2004. – Vol. 8, Is. 6. – Pp. 387–404.

3. He Xiubin. Zeolite application for enhancing water infiltration and retention in loess soil / He Xiubin, Huang Zhanbin // Resources, conservation and recycling. – 2001. – Vol. 34, Is. 1. – Pp. 45–52.

4. Chun-Nan Hsu. Sorption and desorption behavior of cesium on soil components / Chun-Nan Hsu, Kwo-Ping Chang // Applied Radiation and Isotopes. – 1994. – Vol. 45, Is. 4. – Pp. 433–437.

5. Shenber, M.A. Influence of zeolite on the availability of radiocesium in soil to plants / M.A. Shenber, K.J. Johanson // The Science of the Total Environment. – 1992. – Vol. 113, Is. 3. – Pp. 287–295.

6. Valcke, E. The use of zeolites as amendments in Cs (134), Sr (90) – contaminated soils: A soil-chemical approach. Part I: Cs –K exchange in clinoptilolite and mordenite / E. Valcke, B. Engels, A. Cremers // Zeolite. – 1997. – Vol. 18, Is. 2–3. – Pp. 205–211.

7. Dercovaa, K. Potential use of organomineral complex (OMC) for bioremediation of pentachlorophenol in soil / K. Dercovaa, Z. Sejakovaa, M. Skokanova // International Biodeterioration and Biodegradation. – 2006. – Vol. 58, Is. 3–4. – Pp. 248–253.

8. Leggoa, P.J. The role of clinoptilolite in organo-zeolite systems used for phytoremediation / P.J. Leggoa, B. Ledesertb, G. Christies // Science of the of Total Environment. – 2006. – Vol. 363, Is. 1–3. – Pp. 1–10.

9. Phillipsa, R. Use of soil amendments to reduce nitrogen, phosphorus and heavy metal availability / R. Phillipsa // Journal of Soil Contamination. – 1998. – Vol. 7, Is. 2. – Pp. 191–212.

10. Castaldi, P. Heavy metal immobilization by chemical amendments in a polluted soil and influence on white lupin growth / P. Castaldi, L. Santona, P. Melis // Chemosphere. – 2005. – Vol. 60, Is. 3. – Pp. 365–371.

11. Immobilization of heavy metals in polluted soils by the addition of zeolite materials synthesized from coal fly ash / Xavier Querola, Andres Alastueya, Natalia Morena et cet. // *Chemosphere*. – 2006. – Vol. 62, Is. 2. – Pp. 171–180.
12. Cheng-Fang Lin. Stabilization of cadmium contaminated soils using synthesized zeolite / Cheng-Fang Lin, Shun-Shin Lo, Heng-Yuh Lin, Yichin Lee // *Journal of Hazardous Materials*. – 1998. – Vol. 60, Is. 3. – Pp. 217–226.
13. Alexander, A. Tsadilasb. Lead (II) retention by Alfisol and clinoptilolite: cation balance and pH effect / A. Alexander, S. Ponizovskaya, Christos D. Tsadilasb // *Geoderma*. – 2003. – Vol. 115, Is. 3–4. – Pp. 303–312.
14. Mahabadia A. Ansari. Soil cadmium stabilization using an Iranian natural zeolite / Mahabadia A. Ansari, M.A. Hajabbasid, H. Khademib // *Geoderma*. – 2007. – Vol. 137, Is. 3–4. – Pp. 388–393.
15. Haidouti, C. Inactivation of mercury in contaminated soils using natural zeolites / C. Haidouti // *Science of Total Environment*. – 1997. – Vol. 208, Is. 1–2. – Pp. 105–109.
16. Orena Hakan A. Factors affecting adsorption on characteristics of Zn^{+2} on two natural zeolites / Orena Hakan A., Kayab Abidin // *Journal of Hazardous Materials*. – 2006. – Vol. 131, Is. 1–3. – Pp. 59–65.
17. Clopecka, A. Influence of zeolite, apatite and Fe-oxide on Cd and Pb uptake by crops / A. Clopecka, D.S. Adriano // *Science of Total Environment*. – 1997. – Vol. 207, Is. 2–3. – Pp. 195–206.
18. Федосеенко, С.В. Технологическая оценка пивоваренного ячменя при внесении свинца в чернозем обыкновенный [Электронный ресурс] / С.В. Федосеенко // *Материалы VI Междунар. науч.-практ. конф. «Биология – наука XXI века»*. – Пушино-на-Оке. – Режим доступа : www.psn.ru.
19. Панин, М.С. Поглощение свинца каштановыми почвами Семипалатинского Прииртышья в зависимости от величины помола внесенного цеолита / М.С. Панин, А.М. Баирова // *Агрохимия*. – 2005. – №10. – С. 92–96.
20. Белоусов, В.С. Цеолитсодержащие породы Краснодарского края в качестве инактиваторов тяжелых металлов в почве / В.С. Белоусов // *Агрохимия*. – 2006. – № 4. – С. 78–83.
21. Терещенко, Н.Н. Рекультивация нефтезагрязненных почв / Н.Н. Терещенко, С.В. Лушников, Е.В. Пышьева // *Экология и промышленность России*. – 2002. – № 10. – С. 14–17.
22. Черняховский, Д.А. "CLAY farming" – будущее глинистых сорбентов в земледелии / Д.А. Черняховский // *Агроэкологический вестник*. – 2003. – № 4. – С. 34–40.
23. Спиридонов, Ю.Я. Восстановление плодородия почв, загрязненных техногенными и природными веществами [Применение агроадсорбентов на основе активных углей и цеолитов] / Ю.Я. Спиридонов, В.Г. Шестаков, В.М. Мухин // *Агро XXI*. – 1999. – № 12. – С. 22–23.

Application of Zeolite-Containing Minerals for Remediation of Polluted Soils

M.S. Bodnya

Astrakhan State University, Astrakhan

Key words and phrases: adsorption; bentonites; remediation; technogenic-polluted soils; heavy toxic metals; zeolites.

Abstract: Data on the prospects of application natural and synthetic zeolite-containing mineral raw materials for remediation of polluted soil are given. The advantages and disadvantages of the methods based on the use of zeolite-containing materials in the area of ecological safety maintenance are discussed.

© М.С. Бодня, 2008