Оригинальная статья / Original article
УДК 502.36:676.08
DOI: http://dx.doi.org/10.21285/2541-9455-2018-41-1-144-152

ОЦЕНКА ЭФФЕКТИВНОСТИ ДЕЙСТВИЯ ГУМИНОМИНЕРАЛЬНОГО КОМПЛЕКСА ПРИ РЕМЕДИАЦИИ СЕЛЬСКОХОЗЯЙСТВЕННЫХ И СЕЛИТЕБНЫХ ЗЕМЕЛЬ, ЗАГРЯЗНЕННЫХ МЫШЬЯКОМ И ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ

© А.В. Богданов[a], В.И. Дударев[b], О.Л. Качор[c], Н.В. Чайка[d], М.А. Панина[e]

[a–d]Иркутский национальный исследовательский технический университет,
664074, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Лермонтова, 83.
[e]Иркутский государственный университет,
664003, Российская Федерация, г. Иркутск, ул. Карла Маркса, 1.

РЕЗЮМЕ. Цель. Исследования по оценке эффективности действия разработанного гуминоминерального комплекса в отношении мышьяка и тяжелых металлов при ремедиации сельскохозяйственных и селитебных почв, подверженных длительному антропогенному воздействию. **Методы.** Приведены исследования по определению оптимальной концентрации гуминового препарата, по оценке влияния исследуемых препаратов-детоксикантов на уменьшение токсичности почв. **Результаты.** С помощью инфракрасных спектров доказаны существенные изменения в структуре гуминоминерального комплекса в сравнении с эталоном гуминовой кислоты. **Выводы.** Рассчитанные коэффициенты синергетического эффекта совместного действия гуминовых кислот и извести разработанного гуминоминерального комплекса при детоксикации загрязненной мышьяком почвы больше в два и три раза по сравнению с индивидуальным действием гуминовой кислоты и извести соответственно.
Ключевые слова: *ремедиация, мышьяк, тяжелые металлы, гуминовые кислоты.*

Информация о статье. Дата поступления 23 ноября 2017 г.; дата принятия к печати 12 марта 2018 г.; дата онлайн-размещения 30 марта 2018 г.

Формат цитирования. Богданов А.В., Дударев В.И., Качор О.Л., Чайка Н.В., Панина М.А. Оценка эффективности действия гуминоминерального комплекса при ремедиации сельскохозяйственных и селитебных земель, загрязненных мышьяком и тяжелыми металлами // Известия Сибирского отделения Секции наук о Земле Российской академии естественных наук. Геология, разведка и разработка месторождений полезных ископаемых. 2018. Т. 41. № 1. С. 144–152. DOI: 10.21285/2541-9455-2018-41-1-144-152

[a]Богданов Андрей Викторович, доктор технических наук, профессор кафедры обогащения полезных ископаемых и охраны окружающей среды им. С.Б. Леонова, e-mail: bogdanov@istu.edu
Andrey V. Bogdanov, Doctor of technical sciences, Professor of the Department of Mineral Processing and Environmental Protection, e-mail: bogdanov@istu.edu
[b]Дударев Владимир Иванович, доктор технических наук, профессор кафедры общеобразовательных дисциплин, e-mail: vdudarev@mail.ru
Vladimir I. Dudarev, Doctor of technical sciences, Professor of the Department of Disciplines of General Education, e-mail: vdudarev@mail.ru
[c]Качор Ольга Леонидовна, кандидат технических наук, доцент кафедры обогащения полезных ископаемых и охраны окружающей среды им. С.Б. Леонова, e-mail: olgakachor@gmail.com
Olga L. Kachor, Candidate of technical sciences, Associate Professor of the Department of Mineral Processing and Environmental Protection, e-mail: olgakachor@gmail.com
[d]Чайка Наталия Витальевна, аспирант кафедры обогащения полезных ископаемых и охраны окружающей среды им. С.Б. Леонова, e-mail: odu38@mail.ru
Natalia V. Chaika, Postgraduate of the Department of Mineral Processing and Environmental Protection, e-mail: odu38@mail.ru
[e]Панина Мария Алексеевна, магистрант, e-mail: next-mail2008@rambler.ru
Maria A. Panina, Master's Degree Student, e-mail: next-mail2008@rambler.ru

EVALUATION OF HUMIC MINERAL COMPLEX EFFICIENCY AT REMEDIATION OF ARSENIC AND HEAVY METALS CONTAMINATED AGRICULTURAL AND RESIDENTIAL LANDS

© A.V. Bogdanov, V.I. Dudarev, O.L. Kachor, N.V. Chaika, M.A. Panina

Irkutsk National Research Technical University,
83, Lermontov St., Irkutsk, 664074, Russian Federation
Irkutsk State University,
1, Karl Marx St., Irkutsk, 664003, Russian Federation

ABSTRACT. The **purpose** of the paper is to conduct a study evaluating the efficiency of the developed humic mineral complex against arsenic and heavy metals under the remediation of agricultural and residential soils subjected to prolonged anthropogenic impact. **Methods.** The studies have been conducted in order to determine the optimal concentration of the humic preparation, to estimate the effect of the detoxicating preparations under the investigation on the reduction of soil toxicity. **Results.** Using infrared spectra it has been proved that there are significant changes in the structure of the humic mineral complex as compared with the standard of humic acid. **Conclusions.** It is shown that the calculated coefficients of the synergistic effect of the combined action of humic acids and lime of the developed humic mineral complex are two or three times higher than those under the individual effect of humic acid and lime when conducting the detoxification of arsenic contaminated soils.
Keywords: *remediation, arsenic, heavy metals, humic acids*

Article info. Received 23 November 2017; accepted for publication 12 March 2018; available online 30 March 2018.

For citation. Bogdanov A.V., Dudarev V.I., Kachor O.L., Chaika N.V., Panina M.A. Evaluation of humic mineral complex efficiency at remediation of arsenic and heavy metals contaminated agricultural and residential lands. *Izvestiya Sibirskogo otdeleniya Sektsii nauk o Zemle Rossiiskoi akademii estestvennykh nauk. Geologiya, razvedka i razrabotka mestorozhdenii poleznykh iskopaemykh* [Proceedings of the Siberian Department of the Section of Earth Sciences of the Russian Academy of Natural Sciences. Geology, Exploration and Development of Mineral Deposits], 2018, vol. 41, no. 1, pp. 144–152. (In Russian). DOI: 10.21285/2541-9455-2018-41-1-144-152

Введение

В рамках Федеральной целевой программы «Национальная система химической и биологической безопасности Российской Федерации (2009–2014)», а также областной программы «Защита окружающей среды в Иркутской области» на 2006–2015 гг., Иркутским национальным исследовательским техническим университетом были проведены работы по ликвидации отходов промплощадки бывшего Ангарского металлургического завода по переработке арсенопиритных руд муниципального образования «г. Свирск» Иркутской области общей площадью 13 га, включающих в себя загрязненный почвогрунт (40 тыс. т), строительные отходы (6,6 тыс. т) и огарки (140 тыс. т) с общим содержанием мышьяка 1600 т. Отходы были обезврежены и захоронены на специальном полигоне Северный-5 Черемховского района [1].

Однако несмотря на ликвидацию источника мышьяковистого загрязнения вся территория муниципального образования «г. Свирск» и прилегающих дачных садоводств общей площадью 25 км^2 до настоящего времени остается загрязненной с превышением нормативов концентраций мышьяка и тяжелых металлов в почве в десятки и сотни раз. Загрязнению также подвержены и другие объекты окружающей среды: концентрация мышьяка в выращиваемой местной сельскохозяйственной продукции выше фоновой в среднем в 4 раза, в молоке крупного рогатого скота – в 2 раза. У учащихся школ города выявлено среднее превышение референтных значений уровня мышьяка в волосах в 4,5 раза, в ногтях – в 11,5 раза. Таким образом, влияние последствий очага загрязнения промплощадки

Ангарского металлургического завода до настоящего времени прослеживается по всей трофической цепочке до ее верхнего звена – человека, итогом чего уже на протяжении многих лет стали самые высокие удельные показатели смертности по Иркутской области до 20 %[1]. Использование общепринятых технологий рекультивации, таких как механическая, химическая или традиционная биологическая с применением растений-фиторемедиантов на исследуемых селитебных и сельскохозяйственных землях недопустимо ввиду их возможного вовлечения в трофическую цепь или вторичного загрязнения объектов окружающей среды. В связи с этим при ремедиации сельскохозяйственных и селитебных земель акцент сделан на использование различных нейтрализующих добавок-детоксикантов в почве без использования растений-фиторемедиантов. В частности, известно использование гуминовых кислот и гуминоминеральных комплексов в технологии ремедиации, основанной главным образом на инактивации поллютантов путем связывания миграционных форм тяжелых металлов, перевода их в неподвижные (водонерастворимые) формы [2]. Однако мышьяк не в полной мере связывается гуминовыми соединениями, поскольку он по своей природе относится к металлоидам, и поэтому необходимое снижение токсичности земель не достигается. Так, по оценкам индекса сродства микроэлементов к гуминовым соединениям исследуемые тяжелые металлы медь, цинк, свинец обладают умеренным сродством, а мышьяк – малым [3]. В большинстве случаев в имеющихся известных опубликованных литературных источниках приведены исследования по ремедиации выведенных из оборота сельскохозяйственных земель, которые не были подвержены столь длительному антропогенному воздействию, как анализируемый в работе объект. Поэтому задачей исследований авторов данной статьи являлось обоснование технологии рекультивации сельскохозяйственных и селитебных земель с использованием гуминоминерального комплекса, позволяющего наиболее эффективно нейтрализовать соединения мышьяка и тяжелых металлов без дополнительного использования растений-фиторемедиантов.

Методы исследований

Для определения потенциальной возможности использования исследуемого гуминового препарата Гумат-80, полученного из высокоокисленных бурых углей Восточно-Сибирского угольного бассейна, расположенного на территории Красноярского края и частично в Кемеровской и Иркутской областях, были проведены исследования по определению его токсичности согласно «Руководству по определению…»[2] (рис. 1). В чашки Петри вносили по 20 см^3 приготовленного препарата с концентрацией 0,01–5 г/дм^3, покрывали фильтровальной бумагой и выкладывали на фильтр по 20 суточных проростков семян кресс-салата.

Как видно из рис. 1, оптимальная концентрация исследуемого гуминового препарата составила 0,32 г/дм^3, далее наблюдается снижение степени прорастания семян из-за его токсичного действия. В то же время известно, что

[1]Государственный доклад о состоянии и об охране окружающей природной среды Иркутской области за 2010 год. Иркутск: Изд-во ООО «Форвард», 2011. 379 с. / Public report on the state and protection of environment in the Irkutsk region for 2010. Irkutsk: OOO “Forvard” Publ., 2011. 379 p.

[2]Руководство по определению методом биотестирования токсичности вод, донных отложений, загрязняющих веществ и буровых растворов. М.: РЭФИА, НИА-Природа, 2002. 118 с. / Guidelines for the determination of toxicity of waters, sediments, contaminants and drilling fluids by a biotesting method. Moscow: REFIA, Scientific Research Association – Nature, 2002. 118 p.

ISSN print 2541-9455
ISSN online 2541-9463

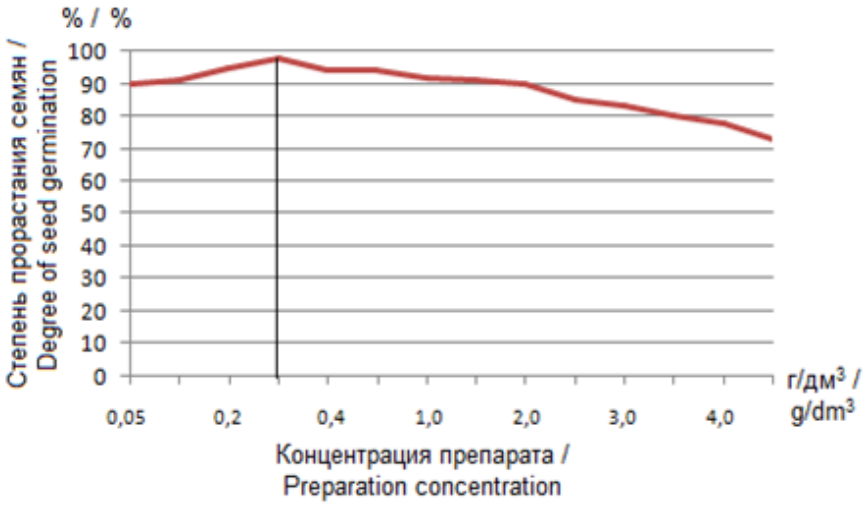


Рис. 1. Опредеделение оптимальной концентрации гуминового препарата Гумат-80
Fig. 1. Determination of the optimal concentration of humic preparation Humate-80

наиболее эффективное взаимодействие поверхностно-активных веществ, к которым относятся гуминовые препараты с тяжелыми металлами, проявляется в их растворимой молекулярной форме в концентрациях до начала образования критической концентрации мецелообразования, которую определяли методом Ребиндера (рис. 2)[3].

Из рис. 2 видно, что увеличение концентрации исследуемого гумата до 0,25 г/дм^3 сопровождается снижением поверхностного натяжения на границе раздела фаз «пузырек воздуха – раствор» и достигает минимума в точке критической концентрации мецелообразования. Найденная концентрация 0,25 г/дм^3 соизмерима с оптимальной концентрацией 0,3 г/дм^3 (см. рис. 1), установленной при определении степени прорастания семян, и была взята в качестве оптимальной для проведения дальнейших исследований по детоксикации почв.

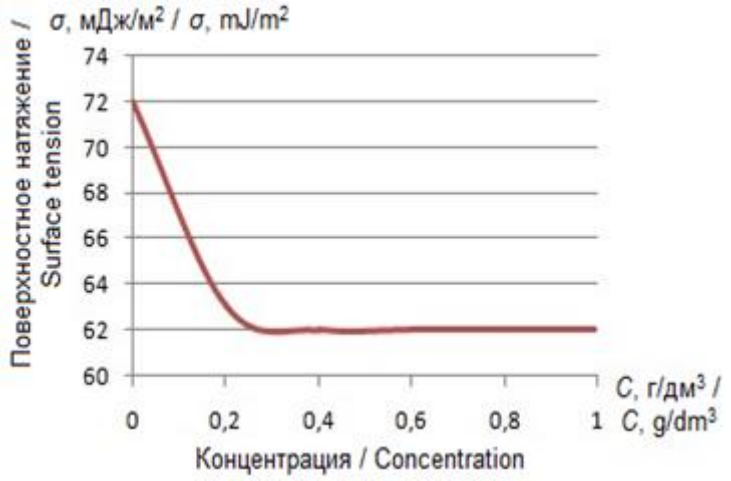


Рис. 2. Критическая концентрация мицеллообразования гуминового препарата Гумат-80
Fig. 2. Critical concentration of Humate-80 preparation micelle formation

[3]Кольцов Л.В. Лосева М.А. Мицеллобразование в растворах ПАВ: метод. указ. к лаб. работе № 4. Самара: Изд-во СамГТУ, 2012. 9 с. / Koltsov L.V., Loseva M.A. Micelle formation in surfactant solutions: methodical recommendations to the Laboratory work no. 4. Samara: Samara State Technical University Publ., 2012. 9 p.

На рис. 3 представлены результаты, полученные при оценке влияния исследуемых препаратов-детоксикантов на уменьшение токсичности почв методом прорастания семян в вытяжках почв с исходной концентрацией мышьяка 164 мг/кг.

Как видно из рис. 3, при использовании полученного гуминоминерального комплекса в соотношении извести и Гумата-80 3:1 прорастание семян достигло максимального значения и составило 98 %. Методом биотестирования по рачкам дафниям и хлореллам была определена токсичность образцов почв, представленных на рис. 3. Обработка разработанным гуминоминеральным комплексом [4] снизила токсичность зараженных почв с исходного III до IV (ближе к V) классу опасности, то есть сделала их практически не опасными и пригодными для сельскохозяйственного использования.

Результаты исследований

Увеличение эффективности гуминоминерального комплекса, полученного из гуминовой кислоты Гумат-80 и раствора известкового молока, по сравнению с их индивидуальными действиями можно объяснить как проявлением синергетического эффекта, так и действием частично образующихся различных молекулярных структурных фрагментов гуминовых солей кальция. Образование солей кальция гуминовых кислот за счет частичного замещения водорода на кальций может увеличивать степень диссоциации структурного комплекса за счет увеличения количества активных центров в его молекулярной структуре, что также приводит к повышению эффективности его действия.

В ИК-спектрах гуминовых кислот, выделенных из бурых углей, обнаружены интенсивные полосы поглощения при 3500–3400 $см^{-1}$, отнесенные к гидроксильным группам (фенильной и карбоксильной природы)[4]. Аналогичные полосы поглощения наблюдаются и в ИК-спектрах исследуемых образцов (рис. 4), полученных в аккредитованной лаборатории экологического мониторинга

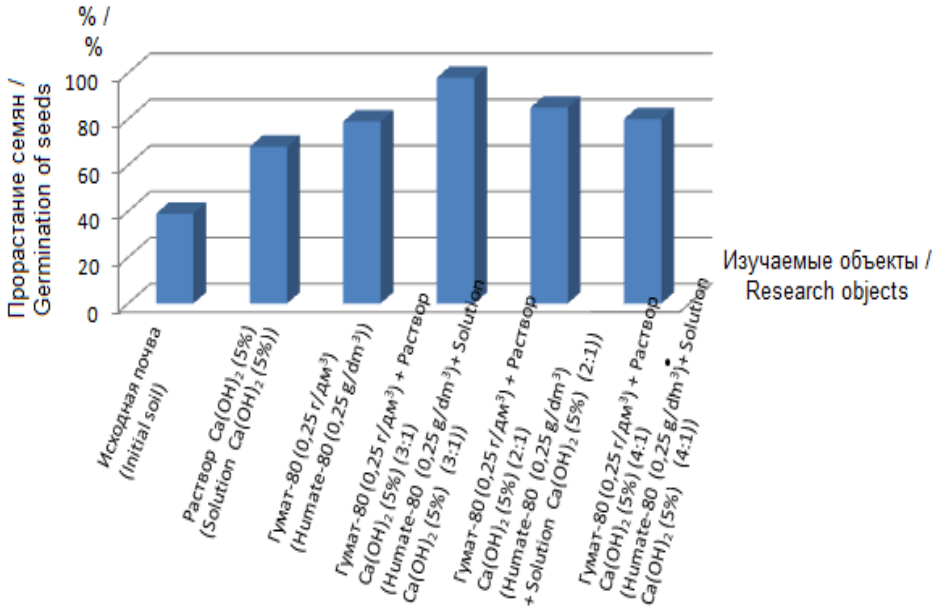
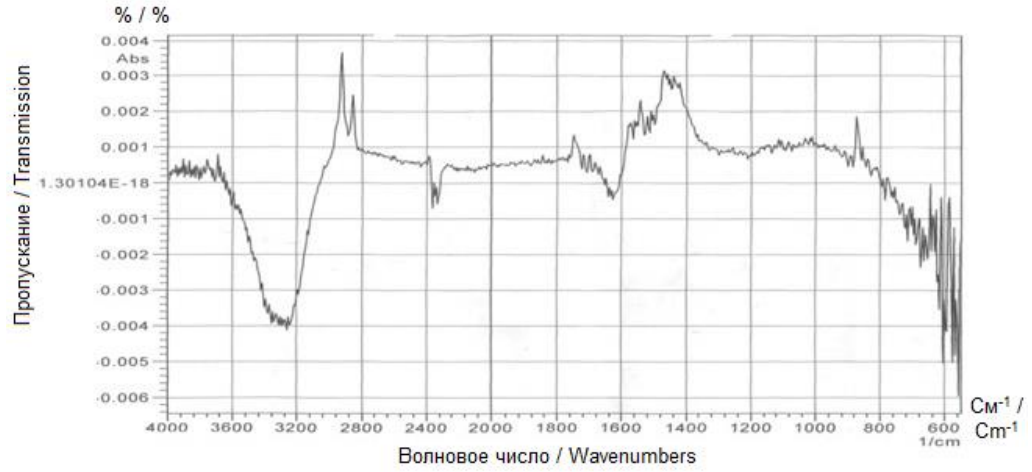


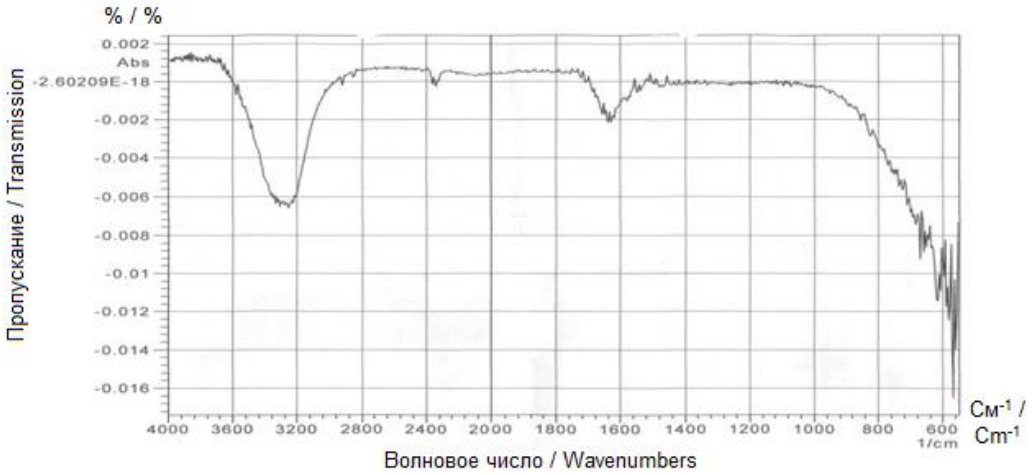
Рис. 3. Степень прорастания семян при использовании препаратов-детоксикантов
Fig. 3. Degree of seed germination when using detoxicants

[4]Перминова И.В. Анализ, классификация и прогноз свойств гумусовых кислот: дис. … д-ра химич. наук. М., 2000. 117 с. / Perminova I.V. Analysis, classification and prediction of the properties of humic acids: Doctor's Dissertation in Chemistry. Moscow, 2000. 117 p.

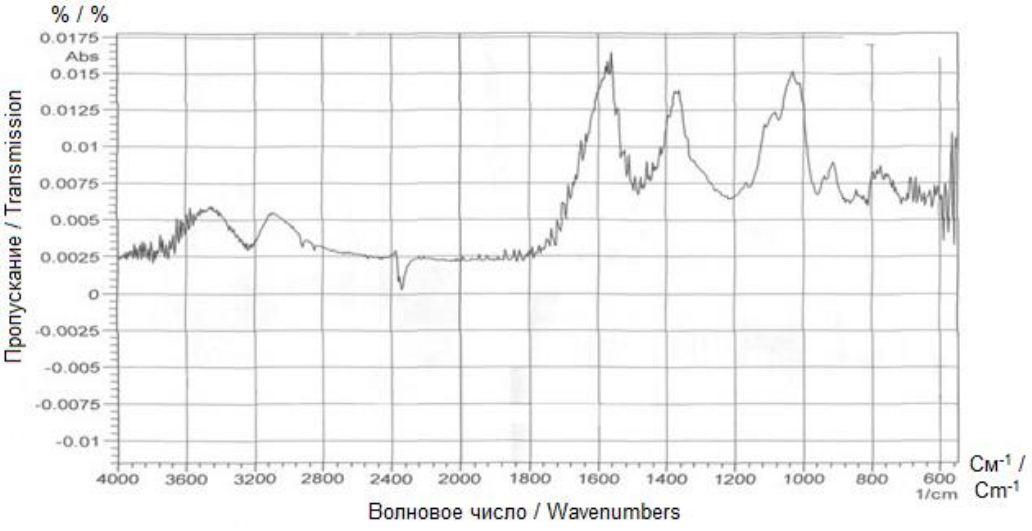
ISSN print 2541-9455
ISSN online 2541-9463



a



b



c

Рис. 4. ИК-спектрограммы:
a – разработанный гуминоминеральный комплекс, b – гуминовая кислота, очищенная путем электродиализа (эталон), c – Гумат-80

Fig. 4. IR spectral patterns:
a – developed humic mineral complex, b – humic acid purified by electrodialysis (standard), c – Humate-80

природных и техногенных сред Иркутского национального исследовательского технического университета на инфракрасном Фурье-спектрофотометре IR-Prestige-21. Существенные изменения в ИК-спектре гуминоминерального комплекса в сравнении с эталоном гуминовой кислоты наблюдаются в области полос поглощения валентных колебаний карбоксильных групп (1640–1680 $см^{-1}$) и метоксильных группировок (1450, 1520, 1540 $см^{-1}$) [5]. Также присутствуют изменения в области 830 $см^{-1}$, 880 $см^{-1}$, характерные для деформационных колебаний связи Me-O-R. Все это свидетельствует об образовании атомами кальция прочных соединений с фрагментами гумусовых веществ. В ИК-спектрах Гумата-80 наблюдаются эффекты, показывающие радикальные изменения структуры гумусового вещества. Можно видеть расщепление каркасной части гуминовых кислот на различные молекулярные фрагменты, обладающие меньшей молекулярной массой, но большим количеством различных активных молекулярных групп, способных взаимодействовать с токсикантами, находящимися в почве.

Рассчитанные коэффициенты синергетического эффекта совместного действия гуминовых кислот и извести разработанного гуминоминерального комплекса при детоксикации загрязненной мышьяком почвы больше в два и три раза по сравнению с индивидуальным действием гуминовой кислоты и извести соответственно. Синергизм органоминерального комплекса также может проявляться и в избирательном действии не полностью вступивших в реакцию гуминовых кислот и гидроксида кальция к различным миграционным формам мышьяка.

Заключение

Общая величина предотвращенного экологического ущерба почвам по всем направлениям природоохранной деятельности в рассматриваемом регионе муниципального образования «г. Свирск» в течение отчетного периода времени определяется суммированием всех видов предотвращенных экологических ущербов, который составил 255 млн 69 тыс. руб. Расчетное снижение риска здоровью населения муниципального образования «г. Свирск», выполненное по методике информационно-методического письма департамента Госсанэпиднадзора МЗРФ №1100/731-01-111 от 26.03.2001 г. «Оценка риска многосредового воздействия химических веществ», составило 591 дополнительный случай заболеваний раком на миллион человек [6].

Таким образом, разработанный гуминоминеральный комплекс на основе Гумата-80 и извести может быть с успехом применен при рекультивации загрязненных мышьяком сельскохозяйственных и селитебных земель без использования растений-фиторемедиантов.

Библиографический список

1. Качор О.Л., Богданов А.В., Федотов К.В. Оценка правовой и технической возможности ликвидации накопленного вреда окружающей среде мышьяковистыми отходами горно-перерабатывающей промышленности // Экология и промышленность России. 2017. Т. 21. № 11. С. 42–46. https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-11-42-46

2. Пат. № 2233293 РФ. Гумино-минеральный реагент и способ его получения, способ санации загрязненных почв, способ детоксикации отходов добычи и переработки полезных ископаемых и рекультивации отвалов горных пород и хвостхранилищ, способ очистки сточных вод и способ утилизации осадков / А.И. Шульгин, А.А. Шульгин. Опубл. 27.07.2004.

ISSN print 2541-9455
ISSN online 2541-9463

3. Уразова Т.С., Бычков А.Л., Ломовский О.И. Механохимическая модификация структуры гуминовых кислот бурого угля для получения сорбентов тяжелых металлов // Журнал прикладной химии. 2014. Т. 87. № 5. С. 664.

4. Пат. № 2546903 РФ, МПК C05G1/00 (2006.01). Препарат для рекультивации земель, загрязненных мышьяком, и состав препарата для рекультивации земель, загрязненных мышьяком (варианты) / А.В. Богданов, О.Л. Качор, Н.В. Чайка. Опубл. 10.04.2015.

5. Зарубин Ю.П., Пурыгин П.П., Соколова-Попова Т.А. [и др.]. Актуальные проблемы биологии, химии и медицины: монография. Одесса: Изд-во Куприенко СВ, 2014. 235 с.

6. Богданов А.В., Федотов К.В., Качор О.Л. Разработка научных и практических основ рекуперативной технологии экобетонирования мышьяксодержащих отходов горно-перерабатывающей промышленности: монография. Иркутск: Изд-во ИрГТУ, 2014. 180 с.

References

1. Kachor O.L., Bogdanov A.V., Fedotov K.V. Legal and Technical Possibility Assessment of Eliminating Accumulated Damage to Environment by Arsenic Waste from Mining and Processing Industry. *Ekologiya i promyshlennost' Rossii* [Ecology and Industry of Russia], 2017, vol. 21, no. 11, pp. 42–46. (In Russian). https://doi.org/10.18412/1816-0395-2017-11-42-46

2. Shul'gin A.I., Shul'gin A.A. *Gumino-mineral'nyi reagent i sposob ego polucheniya, sposob sanatsii zagryaznennykh pochv, sposob detoksikatsii otkhodov dobychi i pererabotki poleznykh iskopaemykh i rekul'tivatsii otvalov gornykh porod i khvostkhranilishch, sposob ochistki stochnykh vod i sposob utilizatsii osadkov* [Humic mineral reagent and the method of its production, method of contaminated soil rehabilitation, method of mineral mining and processing waste detoxification and reclamation of rock and tailings dumps, sewage purification method and sludge utilization method]. Patent RF, no. 2233293, 2004. (In Russian).

3. Urazova T.S., Bychkov A.L., Lomovskii O.I. Mechanochemical modification of brown coal humic acid structure for obtaining heavy metal sorbents. *Zhurnal prikladnoi khimii* [Russian Journal of Applied Chemistry], 2014, vol. 87, no. 5, pp. 664. (In Russian).

4. Bogdanov A.V., Kachor O.L., Chaika N.V. *Preparat dlya rekul'tivatsii zemel', zagryaznennykh mysh'yakom, i sostav preparata dlya rekul'tivatsii zemel', zagryaznennykh mysh'yakom (varianty)* [A preparation for arsenic-contaminated soil reclamation and the composition of the preparation for arsenic-contaminated soil reclamation (options)]. Patent RF, no. 2546903, 2015. (In Russian).

5. Zarubin Yu.P., Purygin P.P., Sokolova-Popova T.A. *Aktual'nye problemy biologii, khimii i meditsiny* [Relevant problems of biology, chemistry and medicine]. Odessa: Kuprienko SV Publ., 2014, 235 p. (In Russian).

6. Bogdanov A.V., Fedotov K.V., Kachor O.L. *Razrabotka nauchnykh i prakticheskikh osnov rekuperativnoi tekhnologii ekobetonirovaniya mysh'yaksoderzhashchikh otkhodov gorno-pererabatyvayushchei promyshlennosti* [Development of scientific and practical bases of the recuperative technology for ecological concrete fixation of mining and processing industry arsenic-containing waste]. Irkutsk: Irkutsk State Technical University Publ., 2014, 180 p. (In Russian).

Критерии авторства

Богданов А.В., Дударев В.И., Качор О.Л., Чайка Н.В., Панина М.А. написали статью, имеют равные авторские права и несут одинаковую ответственность за плагиат.

Authorship criteria

Bogdanov A.V., Dudarev V.I., Kachor O.L., Chaika N.V., Panina M.A. have written the article, have equal author's rights and bear equal responsibility for plagiarism.

Конфликт интересов

Авторы заявляют об отсутствии конфликта интересов.

Conflict of interests

The authors declare that there is no conflict of interests regarding the publication of this article.

ISSN print 2541-9455
ISSN online 2541-9463