

Московский государственный университет имени М.В. Ломоносова

Факультет почвоведения

На правах рукописи

Захаренко Андрей Игоревич

**РЕМЕДИАЦИЯ ПОЧВ В ЗОНЕ ВЛИЯНИЯ ПРЕДПРИЯТИЙ
МЕДНО-НИКЕЛЕВОЙ ПРОМЫШЛЕННОСТИ
В КОЛЬСКОЙ СУБАРКТИКЕ**

(03.02.13 - почвоведение)

ДИССЕРТАЦИЯ

на соискание ученой степени
кандидата биологических наук

Научный руководитель:
доктор биологических наук,
профессор Г.Н. Копцик

Москва, 2016

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ.....	4
Актуальность	4
Научная новизна.....	5
Практическая значимость.....	6
Апробация работы.....	6
Структура и объём диссертации	6
Благодарности.....	7
1. Проблемы загрязнения почв тяжелыми металлами и методы ремедиации (обзор литературы).....	8
1.1. Формы нахождения и виды связывания тяжелых металлов в почве	8
1.1.1. Обменная форма тяжелых металлов в почве.....	9
1.1.2. Осаждение тяжелых металлов в почве.....	12
1.1.3. Диффузия тяжелых металлов в кристаллической решётке и замещение	13
1.1.4. Поглощение никеля и меди органическим веществом.....	13
1.1.5. Поглощение никеля и меди глинистыми минералами	14
1.1.6. Поглощение никеля и меди оксидами и гидроксидами железа.....	15
1.1.7. Поглощение никеля и меди оксидами марганца	15
1.1.8. Взаимодействие тяжёлых металлов с микроорганизмами.....	17
1.1.9. Специфика взаимодействия тяжелых металлов в ризосфере	18
1.2. Понятие биологической доступности тяжелых металлов	19
1.3. Биологическая опасность меди и никеля	20
1.4. Подходы к изучению тяжёлых металлов в почве.....	21
1.4.1. Фракционирование тяжелых металлов системой вытяжек по Тессьеру.....	23
1.4.2. Фракционирование тяжелых металлов системой вытяжек BCR.....	24
1.4.3. Сравнение результатов, полученных различными вытяжками	25
1.5. Методы ремедиации загрязнённых тяжелыми металлами почв in situ	27
1.5.1. Фитостабилизация.....	27
1.5.2. Фитоэкстракция.....	30
1.5.3. Внесение мелиорантов минерального происхождения	32
1.5.4. Известкование.....	33
1.5.5. Мелиоранты органического происхождения	39
1.5.6. Создание поверхностного плодородного слоя.....	42
1.5.7. Биохимическое восстановление металлов	43
1.5.8. Промывка почвы	44
1.5.9. Изоляция загрязнённого участка почвы	44
1.6. Методы ремедиации почв ex situ	45
1.6.1. Механическое разделение	45
1.6.2. Пирометаллургическое разделение	46
1.6.3. Электрокинетическое восстановление.....	46
1.7. Опыт ремедиации в мировой практике	46
1.7.1. Опыт ремедиации почв в Садбери, Канада	46
1.7.2. Опыт ремедиации почв в Харьявалта, Финляндия	48
2. Объекты и методы исследования.....	50
2.1. Природные условия Кольского полуострова.....	50
2.1.1. Климат.....	50
2.1.2. Рельеф.....	51
2.1.3. Почвообразующие породы.....	51

2.1.4.	Растительность	52
2.1.5.	Почвы	53
2.2.	Техногенное воздействие в регионе	54
2.3.	Объекты исследования.....	57
2.3.1.	Диагностика почв пустошей в окрестностях Мончегорска	57
2.3.2.	Ремедиация техногенных пустошей.....	60
2.4.	Методы исследований.....	62
2.4.1.	Полевые и лабораторные методы	62
2.4.2.	Лабораторный модельный эксперимент по изучению поведения никеля и меди под воздействием различных мелиорантов	63
2.5.	Математическое моделирование.....	65
2.5.1.	Описание математической модели SLIM	65
3.	Воздействие различных мелиорантов на поведение металлов в почвах в лабораторном модельном эксперименте.....	73
3.1.	Влияние мелиорантов на почвенные свойства, определяющие подвижность и токсичность тяжелых металлов	73
3.1.1.	Реакция почвенного раствора	73
3.1.2.	Углерод водорастворимых соединений	73
3.1.3.	Содержание растворимых соединений тяжёлых металлов в почве	74
3.2.	Влияние мелиорантов на тест культуру	76
3.2.1.	Длина побегов и корней овсяницы красной	76
3.2.2.	Фитомасса побегов и корней овсяницы красной	78
3.2.3.	Сравнительный анализ эффективности мелиорантов	79
4.	Эффективность ремедиации почв техногенных пустошей вблизи комбината «Североникель»	80
4.1.	Кислотность почв пустошей и участков ремедиации	80
4.2.	Обеспеченность элементами минерального питания	84
4.3.	Содержание и распределение кальция и магния в почвах	88
4.3.1.	Экспериментальные данные	88
4.3.2.	Проверка математической модели SLIM.....	89
4.3.3.	Расчетные данные	90
4.4.	Распределение оксалоторастворимых соединений алюминия, железа и марганца в почвах	96
4.5.	Содержание тяжелых металлов в почвах	97
	Выводы.....	103
	СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....	106

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность

Цветная металлургия занимает одно из ведущих мест в структуре промышленности России, одновременно поставляя в окружающую среду большой спектр загрязняющих веществ. Проблема загрязнения окружающей среды газопылевыми выбросами предприятий цветной металлургии, а именно медно-никелевой промышленности, весьма актуальна для Кольского полуострова. Горно-металлургические комбинаты (ГМК) «Североникель» и «Печенганикель» являются крупнейшими источниками выбросов диоксида серы (SO₂) и тяжёлых металлов (ТМ) в северной Европе и ответственны за загрязнение 45% территории Кольского полуострова (Кашулина, 2002). Длительное воздействие атмосферного промышленного загрязнения совместно с суровым климатом привело к дигрессии лесных экосистем и формированию вблизи источников загрязнения обширных техногенных пустошей (Крючков, Макарова, 1989; Лесные экосистемы..., 1990; Капелькина, 1993; Евдокимова, 1995; Лукина, Никонов, 1996; Копчик и др., 1998, 2013; Кашулина и др., 2010; Черненкова, 2002). С 1990 по 2011 год выбросы ГМК «Североникель» заметно сократились: SO₂ с 233 до 31 тыс. т/год, никеля с 2012 до 346 т/год, меди – с 1813 до 461 т/год (данные Кольской ГМК). Причина этого как в сокращении производства в 1990-е годы, так и в установке очистных фильтров. Однако выпадения ТМ в непосредственной близости от комбинатов остаются значительными, причём заметный вклад вносит поступление техногенной пыли из низко расположенных источников (Kashulina et al., 2014). С 2003 года ведутся работы по ремедиации техногенных пустошей с использованием двух различных подходов – хемофитостабилизации и перекрытия загрязнённых почв вновь созданным органоминеральным слоем.

Цель работы: анализ эффективности и развитие основных методов ремедиации загрязненных почв вблизи медно-никелевых комбинатов в Кольской Субарктике.

Задачи:

- Анализ и обобщение сведений об основных подходах к ремедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами.
- Оценка деградации почв под воздействием техногенного загрязнения вблизи комбината «Североникель» в Кольской Субарктике.
- Сравнительный анализ воздействия различных мелиорантов на подвижность и биодоступность никеля и меди в почвах по данным модельных экспериментов.
- Характеристика состояния почв после ремедиации техногенных пустошей.
- Оценка эффективности различных методов ремедиации загрязненных тяжелыми металлами почв.

Научная новизна

Впервые на основании детального сопряженного анализа морфологических и химических свойств охарактеризовано состояние почв техногенных пустошей, изменение классификационной принадлежности почв в результате деградации и их трансформация после ремедиации в условиях действующего производства в северотаежной зоне Кольского полуострова. Выявлены снижение кислотности, улучшение обеспеченности элементами питания и изменения содержания тяжелых металлов в почвах, степень которых зависит от способа ремедиации. Впервые доказана эффективность применения словакита в качестве мелиоранта кислых загрязненных тяжелыми металлами почв Кольской Субарктики. При помощи математического моделирования показана целесообразность использования извести грубого фракционного состава для пролонгации ее действия.

Практическая значимость

Результаты работы могут быть использованы для коррекции применяемых методов ремедиации почв в части доз, фракционного состава и сроков внесения извести. Опыт ремедиации почв техногенных пустошей Кольской Субарктики может быть распространен на кислые почвы легкого гранулометрического состава других промышленных регионов, загрязненные тяжелыми металлами. Показана необходимость мониторинга свойств почв в процессе ремедиации для контроля обеспеченности элементами питания и подвижности тяжелых металлов.

Апробация работы:

Материалы диссертации доложены и обсуждены на российских и международных научных конференциях: XVII Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов-2010 (Москва, 2010); XIV Докучаевских молодёжных чтениях «Почвы в условиях природных и антропогенных стрессов» (Санкт-Петербург, 2011); XIX Международной конференции студентов, аспирантов и молодых учёных Ломоносов-2012 (Москва, 2012); XV Докучаевских молодёжных чтениях «Почва как природная геомембрана» (Санкт-Петербург, 2012); Third International Conference of CIS IHSS on Humic Innovative Technologies и Tenth International Conference daRostim «Humic Substances and Other Biologically Active Compounds in Agriculture», (Москва, 2014); на заседаниях кафедры общего почвоведения факультета почвоведения МГУ (Москва, 2015, 2016).

По теме диссертации опубликовано 9 работ, в том числе 2 статьи в рекомендованных ВАК изданиях, 1 статья и 6 тезисов докладов в материалах международных и всероссийских конференций.

Структура и объём диссертации

Диссертация состоит из введения, 4 глав, выводов, списка литературы. Она изложена на 130 страницах, включает 13 таблиц, 13 рисунков. Список литературы содержит 255 источника, среди которых 172 на иностранном языке.

Благодарности

Автором работы выражается благодарность своему научному руководителю Копчик Галине Николаевне. Отдельно выражаю признательность всей научной группе, в составе которой проходили данные исследования, в лице В.В. Турбаевской, К.А. Турбабиной, А.Д. Кудрявцевой, С.Ю. Ливанцовой, М.С. Кадулина, А.И. Захаровой, И.Е. Смирновой. Благодарю А.Ф. Сабрекова за помощь в программировании и расчетах растворения извести по модели SLIM. Исследования были поддержаны РФФИ (проект № 11-04-01794-а) и ОАО «Кольская ГМК».

1. ПРОБЛЕМЫ ЗАГРЯЗНЕНИЯ ПОЧВ ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И МЕТОДЫ РЕМЕДИАЦИИ (ОБЗОР ЛИТЕРАТУРЫ)

1.1. Формы нахождения и виды связывания тяжелых металлов в почве

ТМ в почве находятся в составе различных соединений. Общее содержание во всех формах соединений также называют валовым. Помимо валового содержания рассматривают также отдельно взятые фракции ТМ (Химия тяжелых металлов..., 1985; Мотузова, 1999; Водяницкий, 2008).

Вообще говоря, валовое содержание металлов, исходя из которого рассчитываются кларки элементов, интересно в первую очередь геологам и геохимикам. Понятие кларков же, в свою очередь, позволяет оценивать мощность природной аномалии, величину и ёмкость геохимических барьеров (Водяницкий, 2008). Неоднократно отмечалась практическая неэффективность валового содержания металлов для нормирования загрязнения: металлы могут быть представлены нерастворимыми соединениями и фактически не представлять угрозу живым организмам. Хотя, следует понимать, что любое загрязнение, даже неопасное в данный период времени, несёт в себе потенциальную угрозу из-за возможной смены почвенных условий (Водяницкий, 2008). Таким образом, любые загрязнённые почвы нуждаются в регулярном мониторинге, что закреплено законом (ГОСТ 17.4.3.04-85).

Тяжёлые металлы в почвах являются микроэлементами и в естественных условиях содержатся в малых концентрациях (Перельман, Касимов, 1999). Основной источник тяжёлых металлов в ненарушенных экосистемах – это почвообразующая порода. В случае техногенного загрязнения основным путём поступления металлов в почвы являются аэральные выпадения. Металлы, попадая

в почву, могут связываться самыми различными путями, однако, основную роль в закреплении играют три фракции: органическое вещество, глинистые минералы и оксиды и гидроксиды железа и марганца (Химия тяжелых металлов..., 1985; Вологодина и др., 2006). Возможны следующие взаимодействия металлов с почвенными компонентами: закрепление в кристаллических решётках новообразованных минералов (окклюзия, замещение ионов в узлах решётки) или диффузия в решётки ранее образованных минералов, образование комплексов с разнообразными лигандами, закрепление вследствие взаимодействия с живыми организмами, осаждение (Водяницкий, 2008).

1.1.1. Обменная форма тяжелых металлов в почве

Адсорбция – механизм, определяющий распределение тяжёлых металлов между твёрдой и жидкой фазами почв. Адсорбцию определяют как накопление вещества (сорбата) на границе раздела фаз между жидкой и твёрдой фазой (Sposito, 1984). По характеру связи металлов с поглощающими центрами выделяют специфическую и неспецифическую адсорбцию. Неспецифическая адсорбция осуществляется за счёт электростатического взаимодействия, а специфическая – за счёт образования химической связи между сорбатом и функциональной группой сорбента (Sposito, 1984; Bolan et al., 2003, a). Много тяжёлых металлов связывается по механизму специфической адсорбции, с образованием относительно прочных связей с поглощающим центром. Из-за этого ТМ способны поглощаться почвами в количестве, превышающем ёмкость катионного обмена (ЕКО), даже в случае связывания обменных позиций щелочными и щелочноземельными катионами (Карпухин, Касатиков, 2007; Водяницкий, 2010). В первую очередь адсорбция ТМ зависит от реакции среды: увеличение рН, помимо воздействия на сорбент, увеличивает отрицательный заряд, что ведёт к связыванию ионов металлов с гидроксил-ионом, что в свою очередь ведёт к более прочной адсорбции (Martinez-Villegas et al., 2004) и образованию многоядерных металл-гидроксильных комплексов на поверхности сорбата, что является началом гомогенного осаждения (Stumm, Morgan, 1996).

Естественно, адсорбция зависит от количества и состава потенциального сорбента: органического вещества, глинистых минералов, и (гидр-)оксидов железа и марганца (Merdy et al., 2009). Адсорбция - первый защитный барьер, который может предоставить почва в ответ на поступление тяжёлых металлов. При этом большая часть металлов может связываться с разной степенью прочности только в почвенном поглощающем комплексе (ППК). В результате, концентрация поллютантов в растворе может быть снижена до уровня, не опасного для биоты (Пинский, 1997).

В настоящее время накопленные данные по применению теории двойного электрического слоя показывают, что эта модель не соответствует экспериментальным данным. В этой связи в последнее время происходит усложнение моделей, описывающих ионный обмен в почвах. В частности, были предложены модели, в которых предполагалось существование нескольких адсорбционных плоскостей (слоёв). Однослойная модель предполагает наличие одного слоя, в котором адсорбируются все ионы, как положительные, так и отрицательные. Потенциал такой поверхности прямо пропорционален заряду, так что такую модель называют моделью с постоянной ёмкостью обмена (Goldberg, Sposito, 1985). Трёхслойная модель предполагает наличие трёх адсорбционных слоёв, заряд на которых является следствием взаимодействия адсорбирующихся ионов с поверхностными группами. На первой плоскости идёт образование внутрисферных поверхностных комплексов с обменными центрами ППК, на второй – внешнесферных комплексов путём взаимодействия поглощенных ионов с уже образованным внутрисферным комплексом или обменными центрами ППК. Третья – диффузный слой (Пинский, 1997).

Практически доказано, что металлы (Ni и Cu) могут вытеснять недиссоциирующие протоны из ППК, сами занимая обменные позиции. Также было установлено, что металлы способны замещать в ППК Na, Ca и другие катионы (Пинский, 1997). Это было доказано эквивалентностью обмена Na^+ на Cu^{2+} на бентонитовых глинах (Sposito et al., 1981) и H^+ на Ni^{2+} на гётите (Goldber, Sposito, 1985).

При рассмотрении поглощения металлов в ППК встаёт вопрос: сорбируются ли почвой уже гидратированные катионы, и, если сорбируются, то по какому механизму протекает этот процесс? Было выдвинуто предположение о том, что адсорбция уже гидратированных ионов протекает с потерей части протонов. Аналогичным же образом протекает адсорбция ассоциированных форм ТМ с образованием поверхностных соединений различного типа: взаимодействие с сорбатом может протекать, как через атом металла, так и через лиганд. Это, несомненно, увеличивает ёмкость поглощения, с одной стороны, уменьшая заряд комплексного иона по сравнению со свободным металлом, но за счёт сорбции на положительно заряженных частях ППК через лиганд. Однако возникают трудности с определением стехиометрии данных процессов, что делает невозможным описание их при помощи уравнения изотермы (Ладонин, 2002).

Еще один путь связывания металлов - образование внешне- и внутрисферных комплексов. Образование внешнесферных изолированных комплексов - это закрепление металла на поверхности частицы электростатическими силами. Обычно сорбат разделён от сорбента несколькими слоями кислорода кристаллической решетки и частью гидратной оболочки сорбированного иона, и расстояние между центрами зарядов может достигать нескольких ангстрем. Наибольшее значение для обмена имеют трёхслойные алюмосиликаты. Так как межпакетные связи в таких минералах ослаблены, то расстояние между пакетами может заметно варьировать, от чего заметно изменяется ёмкость обмена и доступность межпакетного пространства различным катионам. Катионы, закреплённые таким образом, находятся в обменном состоянии и могут легко переходить в ионную форму, например, при понижении рН, когда протоны могут вытеснять ион металла. Обычно количество связанных таким образом металлов не превышает 10% в загрязнённых кислых почвах (Водяницкий, 2005). Катионы, закрепляющиеся по механизму внешнесферного комплекса, взаимодействуют с поверхностью аналогично образованию ионных пар (Пинский, 1997).

В случае многоядерных поверхностных комплексов поверхность сорбента выступает основой полиядерной кристаллизации для осадков тяжёлых металлов, ориентирующихся параллельно, то есть сорбент фактически являет собой структурную подложку для нового осадка. Гетерогенный синтез ядер – наиболее важный механизм кристаллообразования в почвах. Поверхность сорбента заметно снижает энергетический барьер и размер пересыщения для создания нового зародыша. Так как твёрдые частицы контактируют из-за электростатического взаимодействия, то анионная структура осадка ориентируется аналогично структуре подложки (Водяницкий, 2005).

Суть внутрисферных комплексов заключается в том, что ион металла связывается с сорбентом через один или несколько лигандов и в ходе роста кристалла сорбата проникает внутрь кристаллической решётки (Watson, 1996). Такого рода явления возникают из-за дефектов кристаллических решеток: некомпенсированные связи на рёбрах кристаллов дают начало рН-зависимому заряду. В результате этого количество сорбированного металла может значительно превышать предполагаемые ёмкости катионного обмена. Такая форма закрепления характерна для начальных стадий загрязнения. Металлы, связанные во внутрисферный комплекс фактически неподвижны, и могут стать биологически доступными только в ходе разрушения решётки минерала (Водяницкий, 2005).

1.1.2. Осаждение тяжелых металлов в почве

Осаждение – важный процесс для иммобилизации ТМ. Осаждение протекает в присутствии сульфат-, карбонат-, гидроксил- или фосфат- ионов, при высоких концентрациях металлов в растворе, при превышении произведения растворимости (ПР) (Adriano, 2001). В бедных северных почвах очень маловероятно выпадение металлов в осадки, однако возможно соосаждение при образовании железо-марганцевых или железо-алюминиевых гидр(оксидов), что более вероятно в богатых железом почвах (Contin et al., 2008). Осаждение в

присутствии гранулированной извести используется для удаления ТМ из загрязнённой воды (Lee et al., 2007).

В ходе осаждения катионы полимеризуются без создания структурной связи с сорбентом. Это происходит потому, что растворимость смешанных фаз при понижении концентрации сорбата выше, нежели растворимость чистых фаз. Это явление также носит название «гомогенное осаждение, индуцируемое растворением». Таким образом, осадок может полностью покрыть подложку (Водяницкий, 2005).

1.1.3. Диффузия тяжелых металлов в кристаллической решётке и замещение

С течением времени единичные ионы диффундируют в решётку минерала и там могут заполнять вакантные места или замещать атомы кристалла. Как и гомогенное осаждение, это явление постепенно закрепляет ТМ и способствует постепенной стабилизации металлов в почве. Прямое доказательство наличия диффузии металлов в решётки почвенных минералов установлено для гётита и кальцита (Водяницкий, 2005).

1.1.4. Поглощение никеля и меди органическим веществом

Комплексы ионов ТМ с органическим веществом и, в частности, с гуминовыми веществами играют значительную роль в развитии почвообразования, аккумуляции и миграции металлов и их доступности для растений, что определяет возможный негативный эффект на организмы (Мотузова, 2000). Органическое вещество в почвах, как нативное, так и привнесённое человеком, имеет большую поглотительную способность из-за обилия функциональных групп, создающих отрицательный заряд (Clark et al., 2007). При повышении pH диссоциируют функциональные группы органического вещества, например карбоксильные, фенольные, гидроксильные и карбонильные группы (Bolan et al., 2003, a), что делает возможным образование сильных специфических связей с ионами ТМ (Young, 2013). Важнейший аспект металл-органических взаимодействий – это возможность связывания металлов в хелаты с гуминовыми, фульво- и низкомолекулярными неспецифическими кислотами

(Mucha et al., 2005) или антропогенно привнесёнными веществами, например ЭДТА (этилендиаминтетрауксусная кислота), ДТПА (диэтилентриаминпентауксусная кислота), ЭДДЯ (этилендиаминдиантарная кислота) (Bradl, 2004; Mleczek et al., 2012). ТМ, закреплённые в хелатные и мультидентатные комплексы, остаются в растворённом, подвижном состоянии. Таким образом, хелатообразующие ионы способны значительно увеличивать подвижность ТМ (Park et al., 2011). На этом принципе основаны методы фитоэкстракции и промывки почв (Luo et al., 2005).

Количество и состав органического вещества – доминирующий фактор, определяющий подвижность ТМ и особенно меди в почвах. Наибольшую способность к комплексобразованию с металлами проявляет фракция фульвокислот (Карпухин, Касатиков, 2007). Медь способна взаимодействовать с ионами тяжёлых металлов по совершенно разным механизмам, от образования координационных до ковалентных связей, что и выделяет медь среди прочих двухвалентных катионов. Именно этим и объясняется высокое сродство меди к органическому веществу (Ладонин и др., 1994).

1.1.5. Поглощение никеля и меди глинистыми минералами

Глинистые минералы обладают высокой поглотительной способностью. Это обусловлено наличием на их поверхности отрицательного заряда, который образовался из-за изоморфного замещения атомов Si и Al в узлах кристаллической решётки (центрах тетраэдров и октаэдров) на атомы с более низкой валентностью. Поверхностный заряд может быть, как постоянным, так и pH-зависимым. Постоянный заряд обусловлен гетеровалентным изоморфным замещением атомов Al и Si в узлах кристаллической решётки (дефекты Шотке) и попаданием ионов в междоузлие (дефекты Френкеля) (Белов, 1982), а pH-зависимый заряд является следствием диссоциации поверхностных групп (Пинский, 1997).

1.1.6. Поглощение никеля и меди оксидами и гидроксидами железа

Значительные количества металлов могут удерживаться железистыми минералами (Manseau et al., 2002). Благодаря высокому кларку железа в педосфере его оксиды и гидроксиды являются распространенным компонентом почв, а термодинамическая нестабильность усиливает геохимическую мобильность железа, чувствительно реагирующего на изменение кислотно-основных и окислительно-восстановительных условий. Отмеченные особенности отражаются в формировании сегрегаций, а также полимолекулярных пленок оксидов железа на поверхности высокодисперсных частиц минеральных горизонтов почв и рыхлых покровных отложений (Плеханова, Бамбушева, 2010).

Процесс сорбции на гидр(оксидах) довольно длительный и может протекать несколько недель и больше. Максимум адсорбции приходится на значения pH от четырёх до пяти. Следует отметить, что гидр(оксиды) железа обладают значительной селективностью поглощения, которая может наблюдаться даже у минералов с мало различающимися поверхностями – α -гематит и α -гётит, однако, разными авторами приводятся разные ряды предпочтительной сорбции (Водяницкий, 2010).

Особый интерес представляет адсорбция металлов на ферригидрите и его дальнейшая трансформация. Ферригидрит сам по себе способен закреплять ионы многих тяжёлых металлов посредством механизмов соосаждения. Ферригидрит довольно неустойчивый минерал, в ходе эволюции которого часть его кристаллов трансформируются в кислых условиях в гётит. Этому процессу способствуют три фактора: кислая среда (pH 4-6), гумидные условия климата и низкие температуры (Водяницкий, 2010), и все эти три условия характерны для Кольского полуострова.

1.1.7. Поглощение никеля и меди оксидами марганца

Известно, что помимо (гидр)оксидов железа ТМ закрепляются ещё и (гидр)оксидами марганца. Такое разделение логично потому, что закрепление ТМ в разных оксидах неравноценно по степени прочности. При попадании в почву

влаги сперва следует ожидать растворение оксидов марганца и высвобождение связанных с ними ТМ и лишь потом (гидр)оксидов железа со связанными на них металлами. Определение доли влияния оксидов марганца в сорбции ТМ по отношению к оксидам железа непростая задача – не существует специфичного растворителя отдельно для оксидов марганца, отдельно – для железа. Отсюда следует, что задача исследователя состоит не в увеличении селективности экстрагента, а в разработке способов учёта для разных вытяжек. Для этого существует методика расчёта, основанная на составлении системы из уравнений вида (Водяницкий, 2005):

$$TM_{t1} = \alpha_{TM-Fe} * Fe_{t1} + \alpha_{TM-Mn} * Mn_{t1}$$

$$TM_{t2} = \alpha_{TM-Fe} * Fe_{t2} + \alpha_{TM-Mn} * Mn_{t2},$$

где α -коэффициент, характеризующий число молей тяжёлого металла на 1 моль растворённого Fe или Mn; t – момент времени с начала экстракции. Решая эти уравнения можно найти искомые коэффициенты α , характеризующие долю участия (гидр)оксидов железа и марганца в закреплении никеля и меди. Однако следует учитывать, что в данной методике присутствует ряд допущений: предполагается, что кинетика растворения подчиняется линейному закону, а также эта методика верна только для небольших концентраций ТМ. Это объясняется тем, что при высоких концентрациях ТМ они способны к образованию собственных минералов. Следует понимать, что высокие концентрации ТМ увеличивают разнообразие форм нахождения металла, что делает применение вытяжек ещё более неопределённым, а использование данного расчёта проблематичным. То есть для использования данной методики на загрязнённых почвах требуется усложнение уравнений (Водяницкий, 2005).

Основная форма концентрации соединений марганца в почвах – это железомарганцевые ортштейны. Изучение этих новообразований при помощи микрорентген-флуоресценции, EXAFS-спектроскопии, просвечивающей микроскопии дают довольно полное представление о видах оксидов, типах связи ТМ с оксидами, а также о количестве как ТМ, так и Fe и Mn (Водяницкий, 2005). На основе данных, полученных при анализе ортштейнов Франции, можно сделать

вывод о преимущественном закреплении Ni гётитом (αFeOOH) и литиофоритом ($\text{MnO}_2\text{-Al(OH)}_3$). При этом Ni замещает Mn^{3+} в марганцевом слое литофорита. Вероятно, по такому же механизму Ni закрепляется и в других почвах (Manseau et al., 2002). Помимо этого, EXAFS-спектроскопия позволяет сделать вывод о том, что Ni и Cu в большей массе закрепляются оксидами марганца, нежели (гидр)оксидами железа (Водяницкий, 2005).

1.1.8. Взаимодействие тяжёлых металлов с микроорганизмами

Определённые микробные процессы могут увеличивать растворимость металлов, в то время как другие процессы могут снижать их подвижность и биодоступность. С одной стороны, растворимость металлов может повышаться из-за выделения органических и минеральных кислот, сидерофоров и других хелатообразующих агентов автотрофными и гетеротрофными микроорганизмами (Krebs et al., 1997). С другой стороны, микроб-индуцированная иммобилизация может осуществляться путём биосорбции, осаждения, накопления в биомассе, внутриклеточного осаждения (Gadd, 2010). Некоторые виды эукариотов (водоросли, грибы) и прокариотов (бактерии и археи) могут выделять внеклеточные полимерные вещества (extracellular polymeric substances - EPS), такие как полисахариды, гликопротеины, липополисахариды, белки. Такие полимеры из-за большого количества функциональных групп могут связывать ТМ (Satpute et al., 2011; Flemming, Wingender, 2001). Кроме того, металлы сорбируются непосредственно на клеточной стенке микроорганизмов, образуя связи с фосфатными, карбоксильными, амино- и фосфодиэфирными группами (Park et al., 2011).

Отдельно следует сказать о биосорбции – сорбции металлов в биомассе живых организмов, например, водорослей или бактерий, не важно, живых или мёртвых. Это явление может стать одним из методов ремедиации, в случае разработки недорогих методов производства и внесения в почву большого количества биомассы микроорганизмов (Consultant, 1996).

1.1.9. Специфика взаимодействия тяжелых металлов в ризосфере

Ризосфера – пространство вокруг корня растений, отличается от обычного почвенного пространства рядом специфических черт: пониженным рН, богатством низкомолекулярными органическими кислотами, особыми микробными сообществами (Mucha et al., 2005; Park et al., 2011). При поглощении корнем положительно заряженных элементов питания, например, NH_4^+ или Ca^{2+} в окружающую среду выделяется H^+ для поддержания катионно-анионного баланса; происходит выделение органических кислот: лимонной, малеиновой, молочной, щавелевой, пропионовой, аминomásляной и других кислот (Park et al., 2011), к тому же выделение кислот является физиологическим ответом на окислительный стресс, например, из-за воздействия высоких концентраций железа, или, наоборот, низких концентраций кальция или фосфора (Evangelou et al., 2007). Таким образом, в пространстве вокруг корня уменьшается рН. В дополнение к этому, трансформация соединений азота и выщелачивание нитратов могут быть дополнительными причинами подкисления в ризосфере (Park et al., 2011). Выделение органических кислот, или корневых экссудатов, стимулирует микробные комплексы, а те, в свою очередь, посредством биохимических превращений закрепляют поллютанты в ризосфере (Adriano et al., 2004).

Низкомолекулярные кислоты, связываясь с металлами в комплексные соединения (Mucha et al., 2005), снижают их биодоступность и токсичность для растения – источника экссудатов (Mleczek et al., 2012), однако такие комплексы являются подвижными (Mucha et al., 2005).

Значительную роль в связывании ТМ оказывают грибы-микоризообразователи, которые способны связывать ТМ. Механизмы, увеличивающие устойчивость гриба и растения-симбионта к ТМ: связывание поллютантов на свободном мицелии или грибном чехле с помощью выделяемых лигандов, изоляция на поверхности путем связывания с клеточной стенкой мицелия или гифами чехла, усиление оттока из грибной клетки, хелатирование с глутатионом, внутриклеточная компартментализация в цитозоле или вакуоле (Smith, Read, 1996).

Было показано, что при дефиците цинка растения значительно увеличивают количество выделяемых эксудатов, которые увеличивают подвижность не только дефицитного элемента, но и других металлов, например, меди (Zhao et al., 2001). Таким образом дефицит одного элемента может вызвать мобилизацию с последующим накоплением в тканях растения других металлов.

1.2. Понятие биологической доступности тяжелых металлов

Токсичность и биологическая доступность ТМ в почвах зависят от реакционной способности и химической формы элемента (Brown et al., 1999). Понятие «химическая форма» важнейшее, оно охватывает широкий набор свойств соединений элемента. Среди них: 1) степень окисления элемента в составе соединения; 2) физический статус, который включает такие свойства соединений, как фазовый состав, аморфное или кристаллическое строение твердофазных частиц, разделение на коллоиды, животные и растительные клетки, нахождение на поверхности твердой частицы в виде тонкой пленки; вид сорбционного комплекса (моно- или полимерного) на минеральной или органической частице; 3) эмпирическая химическая формула соединения; 4) детальная молекулярная структура соединения (Водяницкий, 2008).

Термин «биодоступный» определяется как часть от валового содержания металла, находящуюся в почвенном растворе или частицах почвы и доступную для организмов (Khan, Jones, 2009; Nkongolo et al., 2013). Ясно, что определение довольно туманно, поскольку существует как широкий спектр почвенных условий, с одной стороны, так и различные организмы в разной степени восприимчивы к металлам, с другой. Так, микробиологами под биодоступной подразумевается такое содержание в субстрате, которое может изменить морфологию или физиологию организмов, в то время как ботаниками подразумевается пул в почве, доступный для растений (Naidu et al., 2008). Смоделировать различные состояния помогают различные почвенные вытяжки, как единичные, так и последовательные (Khan, Jones, 2009). Иногда биодоступные

металлы отождествляют с обменными металлами и определяют соответственно (Ettler, 2005).

Однако иногда биодоступной фракцией металлов считается количество, переходящее из желудочно-кишечного тракта в кровь копытных животных (Ruby et al., 2006; Schroder et al., 2004; Morrison, Gulson, 2007; Ettler et al., 2012). Другой подход состоит в определении количества биодоступных металлов в моче человека (Nkongolo et al., 2013). Такие исследования подчёркивают опасность техногенного воздействия рудников и заводов для здоровья человека (Banza et al., 2009; Ettler et al., 2012).

В настоящей работе под биодоступной фракцией ТМ подразумеваются металлы, доступные для растений, а именно извлекаемые ацетатно-аммонийной вытяжкой с рН 4,8 (ГОСТ 17.4.3.04-85).

1.3. Биологическая опасность меди и никеля

Медь и никель относятся ко второму классу опасности, то есть умеренно опасным металлам (ГОСТ 17.4.1.02-83).

Медь является незаменимым микроэлементом для растений (Минеев, 2004). Медь входит в различные окислительно-восстановительные ферменты в качестве активного центра, тем самым активно участвуя в метаболизме. На сегодняшний день довольно хорошо изучено место меди в электрон-транспортной цепи при фотосинтезе, митохондриальном дыхании, синтезе белков, а также во всём азотном обмене организма (Marschner, 2012; Raven et al., 1999). На клеточном уровне Cu играет ключевую роль в передаче сигналов транскрипции белка, окислительном фосфорилировании, ответе на окислительный стресс (*англ.* Oxidation stress) и мобилизации железа. Таким образом, медь необходима для нормального роста и развития растений, в обратном же случае растение приобретает ряд симптомов дефицита, большинство из которых проявляются на молодых листьях и репродуктивных органах (Yruea, 2005). Опасность больших концентраций меди кроется в способности окислительно-восстановительной реакции в паре $\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}^{+}$ катализировать образование высокотоксичных

гидроксил-радикалов с последующим повреждением биомолекул (Halliwell, Gutteridge, 1984). Активно участвуя в метаболизме организма, медь может проникать и замещать активные центры в различных ферментах, тем самым коренным образом изменяя их функции. Участвуя в белковом обмене, медь в повышенных концентрациях, а особенно когда Cu больше, чем элементов, таких как Fe , Ni , Mn , оказывает мутагенное воздействие на ДНК, вызывая различные хромосомные аномалии (van Assche, Clijsters, 1990). Также медь, обладая высоким сродством к клеточной стенке, может влиять как на избирательность транспортной функции клетки в целом, так и корня в частности (Калиев, 2009). Таким образом, высокие концентрации меди в растениях выражаются в обесцвечивании, хлорозе и некрозе листьев, замедлении роста растения и корня, в частности (van Assche, Clijsters, 1990; Marschner, 2012).

Никель, в отличие от меди, не является биофильным элементом, о чём свидетельствует средний коэффициент биологического поглощения равный 0,9 (Перельман, Касимов, 1999). Биологическая роль никеля в клетке изучена меньше, чем меди, неясны механизмы взаимодействия. Однако известны общие морфологические признаки токсического действия никеля: хлороз и чрезвычайное сокращение массы и длины корней, уменьшение количества придаточных корней. Общее влияние на клетку таково: потеря тургора клетками, деградация клеточных стенок, которая может привести к плазмолизу, уменьшение скорости митоза, что, в свою очередь, ведёт к увеличению межклеточных пространств и морфологическим деформациям растительных органов (Molas, Baran, 2004).

1.4. Подходы к изучению тяжёлых металлов в почве

При мониторинге химического загрязнения почв ТМ используются различные системы последовательного фракционирования. Экстрагирование начинают с наиболее “слабого” экстрагирующего раствора и заканчивают наиболее “сильным”, чтобы выявить фракцию соединений, связанных с определенным почвенным компонентом, или фракцию с определенным типом связи с почвенными компонентами. В результате обработки почвы такими

растворами в них переходят ионы и соединения металлов, которые можно объединить в одну совокупность, называемую фракцией или группой соединений (Плеханова, Бамбушева, 2010).

В России наряду с местными национальными системами исследователи часто используют систему Тессьера (Ладонин, 2002; Tessier et al., 1979). В Европе, помимо неё, используют более новую, разработанную в 1994 г. систему Бюро эталонов Европейского Союза (BCR) (Водяницкий, 2005).

В настоящее время принцип селективности экстрагентов к конкретным фазам-носителям металлов заменён более общим принципом действия: «окисляющий» для перекиси водорода, «редуцирующий» - для гидроксиламина, «ионного обмена» и «кислотного растворения» для уксусной кислоты (Goldber, Sposito, 1985; Shan, Chen, 1993). Современные исследования направлены преимущественно не на поиск наиболее селективных экстрагентов, а на установление специфики действия общепринятых экстрагентов на разные «индивидуальные геохимические фазы», такие как карбонаты, различные фракции органического вещества почв и гумусовых кислот в частности, (гидр)оксиды железа и другие вышеописанные фазы (Карпухин, Касатиков, 2007).

Помимо традиционных химических методов изучения тяжёлых металлов в последнее время широкое распространение получили различные синхротронные методы изучения металлов. Синхротронная рентгеновская техника используется для определения количества металлов в макроколичестве в неразрушенных образцах и для установления характера связи с фазой-носителем. Существует несколько синхротронных методов изучения металлов: основанные на микрофлуоресценции (μ XRF) и микродифракции (μ XRI), анализ тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (XANES) и расширенный анализ тонкой структуры рентгеновских спектров поглощения (EXAFS). Эти неразрушающие методы, по мнению Hettiarachchi et al. (2006), могут быть использованы как контроль экстракционных, «мокрых», методов изучения металлов.

1.4.1. Фракционирование тяжелых металлов системой вытяжек по Тессьеру

Система представляет собой ряд последовательных вытяжек с относительным «усилением» последующего экстрагента по сравнению с предыдущим. Вот её краткое изложение (Плеханова, Бамбушева, 2010):

1. 1 М MgCl_2 , pH 7, взбалтывать 1 ч (извлекаются “обменные” соединения металлов)
2. 1 М $\text{CH}_3\text{COOH}/\text{CH}_3\text{COONa}$, pH 5, взбалтывать 5 ч (извлекаются металлы, связанные с карбонатами)
3. 0,04 М солянокислый гидроксилламин в 25% уксусной кислоте, pH 2, взбалтывать 6 ч (восстановительный этап: извлекаются металлы, закрепленные оксидами Fe и Mn)
4. 27% пероксид водорода, 3.2 М ацетат аммония в 20% азотной кислоте (окислительный этап: извлекаются металлы, закрепленные органическим веществом и др.)
5. Царская водка (остаточный этап).

Довольно большое число работ посвящено разнообразным артефактам, возникающих в результатах, полученных при помощи системы Тессьера. Были проведены исследования экстрагирования металлов с различных индивидуальных фаз: гематита, пиролюзита, иллита, монтмориллонита и гумусовых кислот. Оказалось, что реактивы системы Тессьера достаточно селективно извлекают металлы из каждой фракции по отдельности, но в смеси фаз ни один из экстрагентов не проявил своей специализации. Металлы, растворяющиеся в ходе первых обработок, реадсорбируются на более устойчивых фазах (Shan, Chen, 1993). В таблице представлены отношения фактических и расчётных концентраций никеля и меди в приготовленной смеси из перечисленных выше компонентов (Таблица 1.1).

Таблица 1.1- Отношения фактических концентраций металла к расчётным в модели почвы, в долях

Металл	1 стадия	2 стадия	3 стадия	4 стадия	5 стадия
Ni	Не опр	0,5	0,5	38	1,5
Cu	Не опр	Не опр	0,5	1	2

Следует также отметить, что в методе Тессьера для определения обменных соединений используется 1 М хлорид магния, который является термически устойчивой солью. При определении содержания металлов методом пламенной атомно-адсорбционной спектрофотометрии на горелке прибора образуется корка хлорида, которая изменяет форму факела и приводит к возникновению ошибки. Кроме того, при такой концентрации солевого раствора возникает неселективное поглощение, которое не всегда можно учесть с помощью корректора фона (Кабата-Пендиас, Пендиас, 1989).

1.4.2. Фракционирование тяжелых металлов системой вытяжек BCR

Система вытяжек BCR (*European Community Bureau of Reference*) была предложена в качестве модификации системы Тессьера. Суть методики такова (наиболее сокращённый вариант) (Плеханова, Бамбушева, 2010):

1. 0,11 М CH_3COOH , pH 3, взбалтывать 16 ч (извлекаются обменно-закреплённые и связанные с кальцием металлы).
2. 0,1 М солянокислый гидроксилламин, pH 2, взбалтывать 16 ч (восстановительный этап: металлы, закрепленные оксидами Fe и Mn)
3. 27% H_2O_2 , 1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, pH 2 (окислительный этап: металлы, закрепленные органическим веществом)
4. Царская водка (остаточный этап).

Модельные эксперименты с разнообразными фазами-носителями показали, что и для системы BCR характерен ряд артефактов, связанных с перераспределением и реадсорбцией металлов на более устойчивых компонентах и с различиями теоретических знаний о механизмах закрепления металлов на различных сорбентах от реальных. Одно из самых существенных несоответствий

с теоретической моделью обнаружено при изучении поглощения никеля и меди органическим веществом: оказалось, что только медь экстрагируется, как и предполагалось, после третьего этапа обработки (H_2O_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$), в то время как никель, связанный с органикой, извлекается после первых двух более мягких обработок. Это говорит о непрочной адсорбции никеля и о возможности его высвобождения без разрушения связующего органического вещества (Водяницкий, 2006). Помимо этого, была обнаружена неожиданная особенность уксуснокислой вытяжки по отношению к (гидр)оксидам железа (ферригидриту и α -гётиту) – большая часть металлов, закреплённых в этой фракции, переходит именно в вытяжку H_2O_2 , $\text{CH}_3\text{COONH}_4$, а не в вытяжку солянокислого гидроксиламина, который показывает слабую селективность по отношению к этой фазе (Harter, 1979; Goldber, Sposito, 1985). Был обнаружен артефакт, суть которого состоит в том, что никель, закреплённый на монтмориллоните, извлекается только на одну-две трети от должного (Whalley, Grant, 1994). Из вышеперечисленного следует, что реагенты действуют не селективно. Переход металлов в раствор обусловлен, скорее, ионным обменом, нежели перестройкой поверхности сорбента из-за химической обработки. Но, несмотря на это, имеющиеся данные позволяют выяснить специфику европейской системы фракционирования форм тяжёлых металлов (Водяницкий, 2006).

1.4.3. Сравнение результатов, полученных различными вытяжками

При проведении мониторинга загрязнения и ремедиации почв и других прикладных исследований последовательное экстрагирование ТМ с помощью серии различных вытяжек не всегда целесообразно и оправданно. Гораздо большим распространением пользуются однократные вытяжки, направленные на извлечение тех или иных групп соединений металлов (Houba et al., 1985; Siebielec et al., 2007; Abedin et al., 2012).

Не существует универсального метода, определяющего биодоступность ТМ (Siebielec et al., 2007, Abedin et al., 2012), однако, было установлено, что концентрации металлов, извлекаемых нейтральными солями, могут значимо

коррелировать с концентрациями металлов в побегах растений (Sauerbeck, Hein, 1991). Поскольку нейтральные соли минимально изменяют pH почвы, который играет ключевую роль в потенциальной доступности никеля, то вытяжки на основе таких солей должны быть оптимальным выбором. Использование солей, содержащих анион, активно вступающий в комплексные соединения, например, Cl^- , может приводить к излишней растворимости связанных металлов. А, например, использование $\text{Sr}(\text{NO}_3)_2$ (Siebielec et al., 2007) или LiNO_3 (Hargreaves et al., 2012) даёт возможность в одной вытяжке определять доступные Ca и Mg, и при этом содержание металлов в такой вытяжке неплохо коррелирует с концентрацией металлов в тканях растений, как при анализе органогенных ($R^2=0,98$, $p<0,05$), так и минеральных ($R^2=0,85$, $p<0,05$) горизонтов (Siebielec et al., 2007).

Большое число исследований посвящено проблеме использования сильных хелатирующих агентов, например, ЭДТА, в качестве экстрагента. Принято считать, что ЭДТА извлекает доступные для растений тяжёлые металлы из почвы, однако модельные эксперименты в широком спектре значений pH показали, что вытяжки на основе ЭДТА имеют менее значимую корреляцию с содержанием ТМ в растениях, чем вышеописанные вытяжки на основе нейтральных солей (Siebielec et al., 2007). Помимо этого, вытяжка ЭДТА не может дать ответ, с какой геохимической фазой связаны те или иные тяжёлые металлы, а даёт лишь общий вывод о металлах, гипотетически доступных растениям (Kedziorek, Bourg, 2008).

В отличие от ЭДТА кислотная вытяжка (например, 0,43 М HNO_3) даёт более конкретный ответ на вопрос о связи металлов с геохимической фазой. Все металлы, экстрагируемые этой вытяжкой, можно умозрительно разделить на 2 части: подвижные и обменно-закреплённые формы металлов и специфически сорбированные, например, на (гидр)оксидах железа, в том числе и окклюдированные (Houba et al., 1985).

В России общепринятым стандартом считается ацетатно-аммонийная вытяжка (1 М $\text{CH}_3\text{COONH}_4$ с pH 4,8). Принято считать, что эта вытяжка извлекает металлы, доступные растениям, а именно водорастворимые, обменные и часть

специфически сорбированных металлов (Гигиенический норматив ГН 2.1.7.2041-06). Данные, полученные при анализе ацетатно-аммонийной вытяжки значимо коррелируют с содержанием металлов в тканях растений ($R^2=0,75$, $P<0,001$) (Abedin et al., 2012). Кроме того, использование ацетатно-аммонийной вытяжки позволяет сравнить полученные данные с ПДК и с данными, полученными на исследуемых участках ранее (Опекунова и др., 2006; Reimann et al., 1994).

1.5. Методы ремедиации загрязнённых тяжёлыми металлами почв *in situ*

Главной целью ремедиации является исключение поллютантов из пищевых цепочек, и исключение миграции металлов в сопредельные среды (Копчик и др., 2010; Abedin, Spiers., 2005; Park et al., 2011). Существенным преимуществом методов ремедиации *in situ* является их относительная простота и дешевизна (Копчик и др., 2013; Tica et al., 2011). Обычно методы ремедиации *in situ* направлены на иммобилизацию и снижение биодоступности потенциально опасных ТМ (Scullion, 2006; Lee et al., 2009), однако существуют методы, направленные на обратное - мобилизацию с последующим удалением металлов (Копчик и др., 2010; Park et al., 2011). Ниже описываются различные методы ремедиации почв *in situ*, используемые в мире. Каждый из них имеет свою специфику и область применения. Следует особо отметить, что отдельные методики редко применяются обособленно друг от друга, а чаще применяются совместно (Park et al., 2011).

1.5.1. Фитостабилизация

Фитостабилизация основана на использовании растений, способных трансформировать ТМ из подвижных форм в безопасные метаболиты (Копчик, 2014; Adriano, 2001; Padmavathiamma, 2012). Исследования рудных территорий выявило различную способность растений к накоплению металлов, и дало возможность разделить их на 3 группы: исключатели, аккумуляторы и индикаторы (Baker, 1981). Растения, в побегах которых, концентрация металлов

поддерживается в пределах критических значений в широких пределах концентраций металлов в почве, называются исключениями (excluders). Такие растения целесообразно использовать для стабилизации почвенного покрова, предотвращения дальнейшей миграции металлов и предотвращения эрозии. В обратном случае, когда корни растений не препятствуют поступлению металлов в ткани, что приводит к накоплению высоких концентраций металлов без видимых проявлений токсичных эффектов, такие растения имеют название аккумуляторы (accumulators). Третья группа, растения индикаторы (indicators), накапливают металлы в тканях пропорционально их содержанию в почве (Baker, 1981).

На первый взгляд, наиболее простая стратегия – естественное восстановление почв, или самозаростание. В рамках этой стратегии восстановления традиционно не предполагается воздействие на почву, однако, принцип подразумевает долгосрочный мониторинг естественного восстановления почв (Капелькина, 1993; Капелькина, 2012). Так, было установлено, что биодоступность металлов уменьшается со временем, просто из-за медленного протекания почвенных процессов (Brennan et al., 1984). Одни только растения с ассоциированным микробным сообществом можно использовать для иммобилизации ТМ, т.н. фитостабилизации (Berti, Cunningham, 2000). Было показано, что развитие растений, даже травянистых, способно снижать концентрацию Ni и Cu в растворе, аналогично внесению извести (Driscoll, 2013). Но процесс восстановления сильно нарушенных почв напрямую зависит от скорости роста растений, который, в свою очередь, лимитирован токсичностью, отсутствием элементов питания и слабой водоудерживающей способностью нарушенных почв, поэтому восстановление без какого-то бы ни было воздействия может занимать многие годы (Vangronsveld et al., 1996). Кроме того, при использовании данного метода поллютанты могут активно передаваться по трофическим цепям и мигрировать в сопредельные среды, а также последующее сельскохозяйственное использование почвы может негативно сказаться на мобильности поллютантов. В виду этих причин естественное восстановление

почв наиболее рационально использовать на сравнительно слабозагрязнённых почвах (Копчик, 2014).

В большинстве случаев целесообразно применять хотя бы минимальные меры для скорейшего восстановления, например, высев трав и высадку деревьев. Так, овсяница (*Festuca sp.*) и полевица (*Agrostis sp.*) показали высокую эффективность из-за склонности к накапливанию металлов в корнях на опыте применения в Европе, США и Китае (Smith, Bradshaw, 1970; Mendez, Maier, 2008). При высоких уровнях загрязнения и истощении почвы разумно использовать местные виды растений, адаптированных к локальным условиям произрастания, что особенно актуально для арктических и субарктических регионов. Также в качестве травосмеси для создания фитоценоза среднего долголетия (5-7 лет) были рекомендованы следующие травы: лисохвост тростниковый (*Alopecurus arundinaceus*), овсяница луговая (*Festuca pratensis*) и овсяница красная (Вихман, 2011). Для закрепления песчаных склонов перспективен волоснец песчаный (*Leymus arenarius*). Этот злак устойчив к засыпанию, устойчив к загрязнению воздуха и почвы ТМ, склонен к накоплению металлов в репродуктивных органах, причём с сохранением жизнеспособности семян (Евдокимова, 1995). Районированный для Кольского полуострова волоснец широко применяется для рекультивации хвостохранилищ ОАО «Апатит» (Крючков, 1985) и восстановления сосновых лесов Терского побережья Белого моря (Глухова, 2009). Опыт Садбери, Канада, показывает целесообразность введения в травосмесь бобовых (Winterhalder, 1995). Эффективность фитостабилизации увеличивается при добавлении к высеву трав посадки деревьев. Поглощение воды деревьями уменьшает внутрипочвенный сток и вынос металлов, даже более эффективно, чем травами (Pulford, Watson, 2003). Большой потенциал для фитостабилизации представляют различные виды ив (*Salix sp.*) из-за высокой толерантности к металлам и большой продуктивности (Копчик, 2014).

Зачастую развитие растений на загрязнённых почвах лимитировано токсичностью поллютантов, недостатком элементов минерального питания, плохими водно-физическими свойствами (Копчик и др., 2013; Копчик, 2014). Был

предложен новый принцип, получивший название хемофитостабилизация, утверждающий, что процессы природного восстановления могут быть ускорены внесением недорогих добавок, которые могут быть минимально инвазивными и экономически эффективными. Биодоступность можно снизить путём внесения целого ряда неорганических соединений, таких как фосфаты, известь, а также органические остатки (Adriano et al., 2004).

1.5.2. Фитоэкстракция

Фитоэкстракция – это метод ремедиации почв с использованием растений (гипер-)аккумуляторов для извлечения ТМ из почвы и закрепления их биомассе, с последующей уборкой (Хабарова, 2003; Копчик, 2014). Скорость процесса фитоэкстракции определяется доступностью металлов в почве, толерантностью растений к ТМ и способностью к их накоплению, а также высокой продуктивностью растений. Растения, способные накапливать металлы в чрезвычайно больших концентрациях, например, >1000 мг Ni или Cu/кг сухой массы, называют гипераккумуляторами (Копчик, 2014; Baker, Brooks, 1989). На сегодняшний день известно более 400 видов гипераккумуляторов, из них для меди – 34, для никеля – более 320 (Baker, 1981; Ghosh, Singh, 2005;). При выборе вида растения для фитоэкстракции ключевые роли играют приспособленность растений к локальным условиям среды, а также толерантность к высоким концентрациям ТМ, особенно в случае полиметаллического загрязнения, высокая продуктивность, пригодность к агротехническим мероприятиям, в том числе уборке (Alkorta et al., 2004). На данный момент не известен вид растений, полностью удовлетворяющий данным требованиям (Bhargava et al., 2012). Однако, большие надежды подают успехи генной инженерии: первые успехи в экстракции Cd и Cu были показаны при помощи тополей (*Populous sp.*) (Merkle, 2006). Помимо генной инженерии способность растений к гипераккумуляции металлов увеличивает симбиоз с микоризообразующими грибами. Это происходит из-за увеличения продуктивности и толерантности к металлам

растения, а также вследствие увеличения содержания металлов в растениях (Kuffner et al., 2008).

В том случае, когда ТМ связаны в малоподвижные формы, подвижность можно повысить при помощи подкисляющих (органические и неорганические кислоты, элементарная сера) или хелатирующих агентов (ЭДТА, ЭДДЯ) (Prasad, Freitas, 2003; Evangelou et al., 2007). При использовании таких добавок возможна активация накопления металлов видами, в обычных условиях не склонных к накоплению (Huang et al., 1997). Однако этот метод имеет ряд значительных недостатков: для обеспечения значительных концентраций металлов в побегах растений, концентрация хелатирующих агентов должна быть по меньшей мере несколько ммоль/л, при этом растения усвоят лишь небольшую часть мобилизованных ТМ, что приведёт к вымыванию поллютантов в сопредельные среды. Помимо этого, с такой же эффективностью будет происходить вымывание и других металлов, например, Fe, Ca, Mg, Mn, K, что влечёт необходимость дополнительного внесения удобрений (Копчик, 2014; Nowack et al., 2006). Также синтетические хелатообразующие агенты угнетают микробные сообщества и довольно долго разлагаются в почве (Wenzel et al., 2003). Следует учитывать, что этот метод относительно долгосрочный – единицы и даже десятки лет (Копчик, 2014).

Важную роль в фитоэкстракции играет тандем растения/микроорганизмы: растения, в ходе поглощения питательных веществ выделяют различные органические вещества, а те, в свою очередь, способствуют росту микробов, способных и закреплять поллютанты в ризосфере (Adriano et al., 2004). Особенно эффективно комбинирование использования растений-аккумуляторов и ризосферных бактерий рода *Pseudomonas*, обладающих способностью стимулировать рост растений (Mulligan et al., 2001).

Очевидно, что растения-аккумуляторы нельзя использовать в пищу человеку или на корм животным, однако возможна их переработка на биотопливо (Hargreaves et al., 2012). Также зелёную массу можно сжигать, а получаемую золу использовать как руду, т.н. фиторуду (phytoore) (Brooks et al., 1998).

На Кольском полуострове овсяница красная (*Festuca rubra*) показывает высокие коэффициенты биологического поглощения – в зелёной массе содержится до 40% меди и 20% никеля от количества в почве, что говорит об эффективном закреплении металлов (Евдокимова, 1995)

1.5.3. Внесение мелиорантов минерального происхождения

На сегодняшний день известно весьма большое число мелиорирующих добавок (Капелькина, 2006), здесь представлен обзор результатов применения наиболее распространённых или представляющих особых интерес.

Исследования показали, что внесение различных **фосфатов** уменьшает доступность металлов в почве (Окороков, 2004). Ключевое свойство фосфатов, определяющее их долгосрочную или перманентную эффективность и в качестве удобрения, и в качестве мелиоранта — это растворимость в воде (Bolan et al. 1993). Важнейшие растворимые фосфорные удобрения – это широко используемые в сельском хозяйстве суперфосфат, двойной суперфосфат, моно- и диаммонийфосфат. Нерастворимые – это фосфориты, апатиты и металлургический томас-шлак. Иногда используются смеси из растворимых и нерастворимых удобрений для получения комбинированного эффекта (Bolan et al., 2003, a).

При внесении растворимых форм фосфорных удобрений может наблюдаться следующий эффект: фосфаты диссоциируют с высвобождением протона, что приводит к понижению pH вокруг гранул удобрения до 2 и ниже, что в свою очередь способствует мобилизации металлов (Bolan et al., 2003, b). Такой эффект наблюдается, например, при внесении диаммонийфосфата в почвы хвостохранилищ, загрязнённые большими количествами Cu, Pb, Zn: количество подвижных форм меди значительно (до 80% от контроля) возрастает, однако нельзя не отметить, что содержание металлов в тканях тест-растений значительно снижается (Khan, Jones, 2009). Внесение же малорастворимых удобрений с последующей постепенной диссоциацией без освобождения протона обеспечивает не только доступный растениям фосфор, но и иммобилизацию

металлов за счёт адсорбции и даже выпадения в осадок метал-фосфатов (Laperche, Traina 1998; Bolan et al., 2003, b). Процессы, обеспечивающие иммобилизацию фосфатами ТМ, включают прямую адсорбцию иона металла мелиорантом. Адсорбция металла обеспечивается вытеснением иона Ca^{2+} ионами ТМ из раствора. Также исследования с применением X-FAS показали, что на поверхности матрицы могут образовываться осадки, даже если не превышены произведения растворимости. В малозагрязнённых почвах осаждение маловероятно, однако, в почвах, где концентрация ТМ достаточно высока, процесс осаждения может играть значительную роль в иммобилизации поллютантов (Adriano et al., 2004). Наиболее быстрых результатов позволяет добиться внесение фосфатов в виде муки и на кислые почвы ($\text{pH} < 5,8$), что ускоряет процесс растворения (Огороков, 2004).

Несмотря на это, следует понимать, что фосфаты могут содержать значительно количество ТМ в качестве примесей, и внесение таких удобрений может не только компенсировать дефицит редкоземельных элементов, таких как Мо, но и оказывать токсичный эффект за счёт, например, Cd (McLaughlin et al., 1996; Bolan et al., 2003, a).

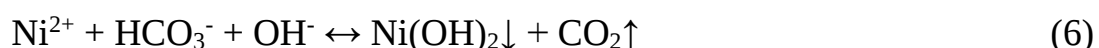
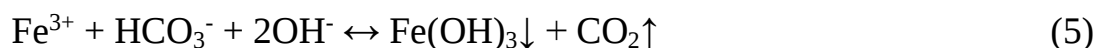
Одним из распространённых мелиорантов считается **вермикулит**. Вермикулит - слоистый алюмосиликат, обогащённый магнием, обладает относительно большой ёмкостью обмена (50-160 ммоль(+)/100 г) и высокой сорбционной способностью по отношению к ТМ. Помимо этого, вермикулит обладает высокой водоудерживающей способностью, что в случае легких по гранулометрическому составу почв является неоспоримым преимуществом. Также из-за высокого межпакетного расстояния вермикулит даже способен выступать в качестве фазы-носителя, например, для воды (Finžgar et al., 2006).

1.5.4. Известкование

Помимо описанных выше мелиорантов широко используются различные известковые материалы. Известкование – широко распространённый в сельском хозяйстве приём, направленный на снижение кислотности почв и увеличение

доступности питательных элементов. Эффективность известкования для снижения биодоступности и токсичности металлов была показана неоднократно (Gunn J. et al, 2001; Kiikkilä, 2003; Khan, Jones, 2009; Driscoll, 2013; Nkongolo et al, 2013). Известкование без внесения дополнительного азота показало увеличение интенсивности минерализации и нитрификации, наиболее вероятно вследствие увеличения активности микроорганизмов (Небольсин, Небольсина, 2005; Driscoll, 2013). Даже без внесения дополнительных фосфорных удобрений отмечается увеличение доступности фосфора при известковании, и есть два механизма, описывающих это явление: известкование снижает сорбцию фосфатов из-за увеличения отрицательно pH-зависимого заряда (Holford, et al., 1994) и происходит гидролиз фосфатов с увеличением pH (Lindsay, Moreno, 1960; White, 2013). При известковании наблюдается увеличение концентрации доступного калия (Thomas, Coleman, 1959), что связывают с увеличением ЕКО, а, значит, происходит снижение выщелачивания калия (Magdoff, Bartlett, 1980). Помимо косвенного влияния на доступность питательных элементов, известь является прямым источником Ca и Mg (в случае доломита), что особенно актуально для бедных почв, подверженных эрозии и выносу питательных элементов (Winterhalder, 1995; Nkongolo et al., 2013).

Известкование влияет на доступность металлов посредством повышения pH и внесения Ca/Mg (Winterhalder, 1995). Увеличение pH способствует уменьшению содержания подвижных форм ТМ, а освобождающиеся в процессе растворения карбонатов гидрокарбонаты (1) способны напрямую реагировать с ионами (Fe, Ni, Cu), при достаточно высоких концентрациях металлов в растворе, осаждая их в виде карбонатов (2,3) (Derome, 2000; Warfvinge, Sverdrup, 1988).



Согласно принципу Ле-Шателье, подщелачивание раствора способствует образованию отрицательного pH-зависимого заряда (из-за связывания части протонов, ранее закреплённых в поверхностных функциональных группах, с гидроксидом) и увеличению адсорбции катионов металлов (Пинский, 1997).

Как правило, присутствие кальция приводит к существенному снижению поглощения ТМ корнями растений, в результате чего снижается токсичность ТМ (Серёгин, 2009). Этот эффект наблюдался в снижении токсичности Ni при добавлении Mg для овса (Proctor, McGowan, 1976), и далее было показано, что и Ca, и Mg способны снижать токсичность никеля в прикорневой зоне кукурузы (Robertson, 1985). Однако было замечено, что в присутствии кальция накопление Ni заметно увеличивалось у растений вида *Amaranthus sp. L.* (Серёгин, Кожевникова, 2009) и *Berkheya coddii* (Boyd, Martens, 2005). Такой эффект может краткосрочно наблюдаться вследствие вытеснения Ca и/или Mg, попадающих в раствор из диссоциировавших молекул карбонатов извести, и вытесняющих ионы металлов и иногда H^+ из ППК (Warfvinge, Sverdrup, 1988). Изначально считалось, что причина заключается в переизвестковании верхнего органогенного горизонта загрязнённых почв (Derome, Saarsalmi, 1999). Однако дальнейшие наблюдения установили наличие пика концентраций ТМ сразу после известкования, который сохранялся на протяжении нескольких недель (Gunn et al., 2001).

Известкование актуально на кислых почвах, богатых подвижными формами ТМ. Традиционно дозу внесения извести высчитывают по величине гидролитической кислотности. Однако внесение извести в дозах, равных гидролитической кислотности (с учётом коэффициентов пересчёта) (Орлов, 2005) не устраняет проблему токсичности металлов (Овчаренко, 2002). Наиболее эффективными для ремедиации считаются дозы извести, превышающие гидролитическую кислотность (H_r) с учётом коэффициентов использования доз извести (колеблется в пределах 0,4-0,51) в 2 раза. На кислых почвах дозы могут быть ещё больше: на дерново-подзолистых почвах была показана эффективность доз извести 3 и 6 H_r (Огороков, 2004).

Стоит отметить, что известкование повышает буферную емкость почв, которая реализуется до тех пор, пока растворяются частицы известкового материала (Орлов, 2005; Huang et al., 2011). Количество нейтрализуемой известью кислоты называют карбонатно-кальциевый эквивалент (*англ.* calcium carbonate

equivalent, CCE) и для разных известковых материалов выражают в массовых процентах от массы чистого CaCO_3 (Bolan, Duraisamy, 2003).

В зависимости от содержания Ca и Mg известь делят на следующие группы: кальциевый известняк, состоящий почти целиком из CaCO_3 и содержащий наименьшее количество Mg; магниевый кальцит ($\text{Ca, Mg}(\text{CO}_3)_2$), содержащий до 24% Mg по массе; доломит ($\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) – до 12% Mg в массовом выражении, а также магнезит MgCO_3 , содержащий наибольшее количество Mg (O'Day, Vlassopoulos, 2010). Разные виды извести обладают различной растворимостью, и с разной скоростью реализуют свой потенциал: наиболее растворим кальцит, наименее – магнезит, доломит занимает между ними промежуточное положение.

Для внесения в качестве мелиоранта известковое сырьё дробят до различного гранулометрического состава – от пыли (так называемая известковая мука) до щебня. В первую очередь, гранулометрический состав влияет на скорость растворения частиц извести (Небольсин, Небольсина, 2005; Соколова и др., 2012; Swartzendruber, Barber, 1965; Warfvinge, Sverdrup, 1989). При известковании даже небольшими дозами известковой муки тонкого помола можно добиться наиболее быстрого воздействия на почву, что актуально для ежегодно обрабатываемых полей (Соколова и др., 2012), однако такой эффект будет менее длительным, чем при внесении извести более грубого гранулометрического состава (Небольсин, Небольсина, 2005). Кроме того, при использовании доломита в виде щебня за счёт меньшей по отношению к извести скорости растворения эффект от внесения будет растянут во времени (Соколова, 1993; Driscoll, 2013). Кроме свойств самой извести и почвы значительное влияние оказывают сопутствующие минеральные удобрения. Так, внесение физиологически кислой селитры ускоряло вынос Ca и Mg из почвы до полутора раз (Небольсин, Небольсина, 2005).

Для известкования почв используют 3 большие группы материалов (Небольсин, Небольсина, 2005), а именно:

- мелиоранты, получаемые путём переработки карбонатных пород (известковая мука);

- изначально рыхлые карбонатные породы (мел, туф, гаж);
- известь содержащие отходы промышленности (цементная пыль, шлаки).

Такие известковые материалы могут серьёзно отличаться между собой по содержанию химически активных компонентов, опасных примесей, в частности ТМ. Поэтому известковые материалы, применяемые для ремедиации почв, загрязнённых ТМ, должны отвечать следующим требованиям: не содержать значительного количества ТМ и других поллютантов, для пролонгирования эффекта внесения состоять из частиц относительно крупного размера - 1-3 мм (Небольсин, Небольсина, 2005; Соколова и др., 2012).

Кроме медленного растворения способствует задержанию Са и Mg в системе почва-растение и так называемая «катионная помпа». Под этим подразумевается подтягивание корнями растений ионов с нижних горизонтов (Aber, 1987). Помимо непосредственного подтягивания корнями, поглощённые растениями питательные элементы – любые, не только Са или Mg, попадают и формируют листья, и другие части растений, которые, отмирая, после разложения возвращают элементы питания в почву.

Как показал модельный эксперимент, после известкования дозой 10 т/га и года моделирования осадков в верхних 5 см почвы осталось 9,5% кальциевого известняка и 26,3% доломитового известняка при небольшом отличии в изменении концентрации подвижных форм металлов (Driscoll, 2013). Дальнейшие подсчёты, основанные на моделировании данного эксперимента, показали, что Са и Mg кальциевого известняка целиком перейдёт в раствор спустя 42 года, а доломитового – 86 лет. Для целей ремедиации загрязнения ТМ далеко не всегда резонно использовать быстрорастворимые мелиоранты: как известно, известь не оказывает влияния на общее содержание металлов, а лишь уменьшает их биодоступность, и наиболее длительный эффект в данном случае предпочтительней. Чем дольше Са и Mg будут высвобождаться в почвенный раствор и оттуда в ППК, тем больше времени получит новообразованная экосистема для стабильного развития, тогда внесение дополнительных доз извести в дальнейшем может оказаться не нужным (Driscoll, 2013). Отмечается,

что после известкования дозами 10 т/га в Садбери, даже спустя 30 лет концентрации биодоступных Са и Mg повышены, а также не наблюдается миграции металлов по профилю, и они не оказывают токсичного воздействия на растения в прикорневом пространстве (Nkongolo et al., 2013).

Однако при внесении больших доз извести следует учитывать возможный дефицит марганца и цинка, что может предполагать внесение дополнительных удобрений (Siebielec et al., 2007; Kowalenko, Ihnat, 2013).

Несмотря на всю эффективность ремедиации с применением извести всему есть свой предел: известкование экстремально загрязнённых почв даже чрезвычайно высокими дозами не способно полностью решить проблему токсичности ТМ. Экспериментально показано (Siebielec et al., 2007), что при валовом содержании никеля более 2000 мг/кг известкование дозой 50 т/га не смогло полностью решить проблему биодоступности никеля, даже при значениях $pH > 7,5$ концентрация Ni в тканях овса была повышена (более 50 мг/кг), а вторая тест-культура (*Beta vulgaris*) просто погибла (Siebielec et al., 2007). Помимо этого, известь может быть богата стронцием, как и любые кальциевые материалы (Ильин, Сысо, 2001).

Наряду с известью в целях повышения эффективности ремедиации применяются мелиоранты-смеси на основе извести, представителем которых является **словакит**. – новый специально разработанный мелиорант, представляющий собой механическую смесь натурального сырья: доломита, диатомита, смектита, базальтового туфа, альгинита и цеолита, разработанный специально для ремедиации почв (Tisa et al., 2011). Обладает довольно высокой ЕКО – до 100 ммоль экв/100 г и высоким содержанием карбонатов – до 50% (Tisa et al., 2011). Показана высокая эффективность этого мелиоранта при внесении дозой 1% (по массе), при этом значительно изменялись следующие почвенные показатели: pH от 6,0 до 7,4; ЕКО от 14,5 до 28,1 ммоль экв/100 г.

1.5.5. Мелиоранты органического происхождения

Органические отходы долгие века использовались в качестве почвенных добавок (Park et al., 2011). Возрастающее беспокойство о загрязнении почв всё чаще находит отклик в применении органических добавок как средства ремедиации почв (Sims et al., 2000; Burton, Turner, 2003). Источники органических добавок весьма обширны. Это и разнообразные осадки сточных вод (ОСВ), количество которых увеличивается пропорционально населению планеты (Goven, Langer, 2009), и твёрдые отходы, использование которых в последние года облегчается благодаря политике раздельного сбора мусора и дальнейшего компостирования (Hargreaves et al., 2008). С другой стороны – это отходы животноводства – навоз, а также естественный растительный продукт – торф (Park et al., 2011).

Под **осадком сточных вод** понимают окончательный продукт, полученный после биологической обработки муниципальных стоков. Накоплен значительный опыт применения ОСВ как органического удобрения на сельскохозяйственных полях (Дорошкевич, Бадмаев, 2008). Традиционно ОСВ считаются источником металлов в почве (Капелькина, 2006), и существует много работ, посвящённых мобилизации и биодоступности металлов из ОСВ (Adriano et al., 2001; Bolan et al., 2003, а). Изоляция промышленных сбросов от муниципальных позволяет значительно снизить общее содержание поллютантов. Более того, дополнительные обработки осадков сточных вод известковыми материалами позволяют добиться значительной иммобилизации металлов (Basta et al., 2001; Bolan et al., 2003, b). Способность ОСВ снижать содержание подвижных форм металлов была обнаружена непреднамеренно. Изначально исследования данного объекта были продиктованы необходимостью мониторинга содержания подвижных форм металлов в ОСВ. После были проделаны попытки обнаружения максимального безопасного количества ТМ в осадках сточных вод, для чего в них были внесены ТМ в виде солей. Это показало совершенно разное поведение привнесённых и изначально присутствовавших в ОСВ металлов. Так, было показано, что при значительном увеличении общего содержания Cd вследствие

обработки поля ОСВ концентрация Cd в тканях маиса и других культур увеличилась незначительно (Chang et al., 1992; Logan et al., 1997). Дальнейшие исследования показали, что добавления ОСВ в почву способствует увеличению сорбционной способности по отношению к ТМ (McGrath, 1994; Bolan et al., 2003, а). Осадки сточных вод, как и любой органогенный мелиорант, увеличивают буферность почв по отношению к кислотам, а также сорбируют металлы и связывают их в комплексы (Khan, Jones, 2009). Особенно актуально это для меди – этот металл проявляет большое сродство к органическому веществу (Bolan et al., 2003, b). Чаще всего ОСВ применяются в смеси с другими добавками, и наиболее часто этот продукт – известь (McBride, 1998; Edwards, Someshwar, 2000). Так, было показано, что при внесении ОСВ в смеси с известью, гипсом (Pietz et al., 1989) или побочными продуктами обработки алюминия (Maddocks et al., 2004) высаженные деревья и посеянные травы хорошо росли даже на кислых, загрязнённых металлами почвах (Park et al., 2011).

Помимо собственно органического вещества в осадках сточных вод могут присутствовать фосфаты, и другие неорганические вещества, которые способствуют иммобилизации поллютантов (Park et al., 2011).

При использовании ОСВ следует проводить контроль над содержанием патогенных микроорганизмов, гельминтов, органических поллютантов и чрезмерным содержанием биофильных элементов (Берлякова и др., 2010). Помимо этого, из-за нерационального подхода, опасения и недоверия локальной администрации, ОСВ не используют для ремедиации или в качестве удобрения и предпочитают утилизировать их, что приводит к образованию свалок, полигонов захоронения и полей аэрации (Déportes et al., 1995; Kashmanian et al., 2000; Goven, Langer, 2009).

Еще один вид органических удобрений - **навоз**, является широко распространённым побочным продуктом животноводства, который способен связывать ТМ в почвах. В отличие от ОСВ, проблема изначального содержания ТМ в навозе не так остра, за исключением Cu и Zn в свином навозе (Bolan et al., 2003, а). Компостирование животного навоза весьма полезно для уменьшения

объёма и стабилизации органического вещества (Park et al., 2011). Внесение навоза способствует уменьшению биодоступности металлов, например обработанный $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ птичий помёт снизил количество водорастворимых Zn, Cd и Cu (Moore et al., 1998).

В целях ремедиации возможно использование **торфа**. Торф имеет массу разновидностей: различают не только верховой, низинный и переходный торф с различной степенью зольности, но также и торф различной степени разложенности и состава (осоковый, сфагновый, пушицевый и др.). Помимо этого значимым нюансом является влажность торфа: сырой торф (80-90% воды) не рационально использовать, к тому же весьма проблематично распределить его по участку, а сухой торф (35-40% воды) активно поглощает воду, вызывая дефицит у растений (Минеев, 2004). Было показано (Середина и др., 2008), что торф в составе органоминеральных удобрений способствует активации биологических процессов: при использовании торфа возрастало число микроорганизмов, потребляющих азот, грибов – целлюлозолитиков и разрушителей целлюлозы. Торф предоставляет большое количество органического вещества для первичного формирования поверхностного органогенного горизонта, имеет большую водоудерживающую способность, что особенно важно на почвах лёгкого гранулометрического состава, при этом обладает определённым запасом элементов питания – торф богат азотом, но беден калием и фосфором. Помимо торфа рекомендовано внесение извести для нейтрализации кислотности и минеральных удобрений, дозой не менее N120 P90 K120 (Тихановский, 2004).

Качество торфа можно значительно повысить путём компостирования, что позволяет увеличить доступность азота, содержащегося в органических соединениях (Минеев, 2004). Поэтому рациональнее всего использовать компосты на основе торфа, которые как отдельно, так и в смеси с другими мелиорантами показывают достаточную эффективность (Khan, Jones, 2009).

Следует понимать, что внесение фактически любого органического мелиоранта может приводить к увеличению доли подвижных форм ТМ из-за связывания с низкомолекулярными органическими кислотами в подвижные

коллоиды и хелаты. (Schwab et al., 2006; Park et al., 2011). Так, увеличение количества связанной с растворимыми органическими соединениями Cu увеличивает её подвижность, что совершенно не означает увеличение биодоступности Cu-органических комплексов (Keefer et al., 1984; Bolan et al., 2003, a).

1.5.6. Создание поверхностного плодородного слоя

Помимо внесения органических мелиорантов в качестве добавок к почве, применяется создание искусственных слоев из разнообразных компонентов. Для создания искусственных грунтов применяют как органические материалы: отходы целлюлозно-бумажной промышленности (Hargreaves et al., 2012), торф, осадки сточных вод (ОСВ), сапропели; так и минеральные материалы: песок, цеолиты, слоистые силикаты, как отдельно, так и в различных смесях (Берлякова и др., 2010, Слуковская, 2013). Такие слои полезны тем, что создают изначально благоприятные условия для произрастания растений, которые, в свою очередь, защищают слои от эрозии (Слуковская, 2013); выступают окислительным геохимическим барьером, препятствуя окислению сульфидов, что может приводить к понижению уровня pH и высвобождению металлов (Tasse et al., 1997; Hargreaves et al., 2012).

Некоторые из компонентов смеси (ОСВ, торф, сапропели) способствуют активизации биологических процессов, другие, например, цеолиты – улучшают водно-физические свойства почв (Берлякова и др., 2010).

Помимо материалов, чаще всего используемых в смеси, есть ещё один, самодостаточный – твёрдые **отходы целлюлозно-бумажной промышленности**. Волокнистое органическое вещество способно закреплять большие количества металлов, переводя их в недоступную для растений форму (Hargreaves et al., 2012). Кроме того, горизонты из отходов целлюлозно-бумажной промышленности выступают окислительным барьером. Ещё в 1990-х годах заложенные статические эксперименты по созданию из таких отходов покровов на хвостохранилищах показали свою эффективность. Потеря углерода в слое толщиной 30 см в

результате разложения органического вещества была скомпенсирована корневым и поверхностным опадом многолетних растений (Cousins et al., 2009).

Покрытия, сконструированные из отходов целлюлозно-бумажной промышленности на хвостохранилищах, обеспечивают высокую продуктивность (Feagley et al., 1994; Reid, Naeth, 2005; Green, Renault, 2008). Например, на экспериментальном участке на хвостохранилищах Glencore в Онапинг (Онтарио, Канада) получены большие урожаи рапса (*Brassica napus* L.) и кукурузы (*Zea mays* L.), которые можно использовать в качестве сырья для производства биодизеля (Hargreaves et al., 2012). Однако создание таких горизонтов должно быть сопряжено с внесением дополнительных удобрений (Feagley et al., 1994; Green, Renault, 2008; Curnoe et al., 2006) из-за большого отношения C/N (Kennedy et al., 1999), а также с тщательным контролем за реакцией среды (Hargreaves et al., 2012).

1.5.7. Биохимическое восстановление металлов

Данная группа методов разделена на две части: методы биовыщелачивания и биологического окисления/восстановления. Биовыщелачивание происходит за счёт жизнедеятельности бактерий *Thiobacillus* sp. в аэробных условиях, при pH, равном 4, и температуре 15-55°, в зависимости от штамма. Выщелачивание может протекать различными путями: прямо и косвенно. Прямой путь заключается в непосредственном окислении сульфидов металлов с образованием серной кислоты, протоны которой, в свою очередь, вытесняют металлы. Косвенно выщелачивание протекает так: железо окисляется из Fe^{2+} в Fe^{3+} , которое окисляет серу сульфидов, повышая содержание протонов. Исследования показали, что при помощи данного метода могут быть удалены медь, цинк, уран и золото (Karavaiko et al., 1988).

Другой метод биохимической ремедиации связан с грибом *Aspergillus niger*, который выделяет лимонную и глюконовую кислоты. Эти кислоты, помимо того, что могут являться донором протонов, могут выступать в качестве хелатирующих агентов для, например, меди (Mulligan et al., 2001).

1.5.8. Промывка почвы

Промывка почвы – весьма перспективный метод ремедиации. Для промывки используют растворы различных веществ: сильных минеральных кислот (азотной, соляной, серной, фосфорной), их солей, слабых органических кислот (винной, лимонной, щавелевой) и их солей, хелатирующих агентов – ДТПА, ЭДТА, ЭДДЯ (Finžgar et al., 2006; Dermont et al., 2008). Данный метод наиболее эффективен на песчаных и супесчаных почвах с высокой проницаемостью раствора. При использовании промывки почв следует учитывать миграцию хелатированных металлов в грунтовые воды (Park et al., 2011). Высокую эффективность показывают минеральные кислоты, однако вероятность подкисления почв и потерь элементов минерального питания слишком высока. В качестве сравнительно безопасного экстрагента можно рекомендовать лимонную кислоту (Копчик и др., 2010). Проблему миграции металлов предполагается решать при помощи проницаемых реакционных барьеров (Kos, Leštan, 2003). Использование барьеров, содержащих в себе химически активные вещества и проницаемых для воды, – весьма перспективный метод очистки грунтовых вод на загрязнённых участках. Известен опыт применения различных материалов: цеолитов, элементарного железа, известняка, а также вермикулита (Водяницкий, 2008; Копчик и др., 2010). Также проницаемые барьеры с сорбентами могут быть использованы в качестве регенерируемых уловителей металлов при промывке почв (Копчик и др., 2010).

Известен опыт самоочищаемой промывки отвалов с последующим сбором вод в накопительный пруд с дальнейшим извлечением металлов и регенерацией воды (Рыбаков и др., 2007).

1.5.9. Изоляция загрязнённого участка почвы

Для предотвращения дальнейшей миграции ТМ и загрязнения ими сопредельных сред разумно использовать физические барьеры. Для изоляции используются барьеры из железа, цемента или просто грунта (Водяницкий, 2008). Для снижения скорости движения воды в качестве горизонтальных барьеров

могут быть использованы синтетические мембраны. Помимо этого, в некоторых странах используется метод затвердевания, состоящий во внесении в почву веществ, способных к дальнейшей полимеризации: битума или цемента. Этот метод используется как *in situ*, так и *ex situ*. Использование *in situ* предпочтительней, однако, не всегда возможно из-за плотных пород или крупных валунов (Mulligan et al., 2001). В качестве метода радикальной изоляции загрязнённых почв может применяться витрификация. Традиционно витрификация почв — это нагревание до очень высоких температур (2000°) посредством пропускания электрического тока. Из-за низкой электропроводности в сухом состоянии почва сильно разогревается, превращаясь в стеклоподобное тело (Buel, Farnsworth, 1991). Помимо электричества для разогрева было предложено использовать энергию микроволн (Abramovitch et al., 2003). Компоненты почвы с диэлектрическими свойствами чрезвычайно быстро разогреваются, становясь центрами витрификации. Оптимизировать процесс можно введением стержней из материала-диэлектрика, например, графита (Finžgar et al., 2006).

1.6. Методы ремедиации почв *ex situ*

Прежде всего, комплекс данных методов предполагает удаление загрязнённой почвы с доставкой к месту обработки и лишь последующим применении какой-либо техники очистки. Это многократно удорожает весь процесс, что делает возможным применение на крайне ограниченном участке (Finžgar et al., 2006; Копчик и др., 2010).

1.6.1. Механическое разделение

Суть метода заключается в выделении наиболее загрязнённой фракции. Это можно сделать, зная распределение поллютанта по фракциям. Для разделения используют гидроциклоны, разделение частиц в противотоке, разделение при помощи флотации (с возможным использованием пенообразователей или флотационных агентов) или магнитную сепарацию для отделения от чёрных металлов (Mulligan et al., 2001).

1.6.2. Пирометаллургическое разделение

Метод заключается в испарении металлов в высокотемпературных печах после удаления примесей. Метод наиболее подходит для восстановления ртути, для других металлов может потребоваться предварительная обработка плавнями. Этот метод применим в первую очередь там, где извлечение металлов экономически выгодно, то есть, в сильно загрязнённых почвах, с содержанием металла 5-20% (Mulligan et al., 2001).

1.6.3. Электрокинетическое восстановление

Эта группа методов связана с пропусканием сквозь почву электрического тока низкой интенсивности. При этом происходит перемещение ионов к катоду и аноду. Различают несколько электрохимических процессов: электроосмос, электрофорез и электролиз (Rods, Acar, 2000). Для поддержания необходимого pH на электродах используются буферные растворы. Непосредственно металлы могут быть удалены путём гальванического осаждения/соосаждения на электроды или ионообменные смолы, а также путём откачки поступающей к электродам жидкости (Smith, Bradshaw, 1970). Преимущества этого метода перед остальными – это высокая эффективность на глинистых почвах с низкой проницаемостью (Mulligan et al., 2001).

1.7. Опыт ремедиации в мировой практике

Известно несколько случаев успешной ремедиации почв в ситуации сходного техногенного загрязнения. Наиболее известным является опыт Садбери, Канада, и опыт Харьявалта, Финляндия.

1.7.1. Опыт ремедиации почв в Садбери, Канада

Город Большой Садбери (до 2001 г. Садбери) расположен в округе Онтарио, Канада, на месте одноименного кратера, обусловленного столкновением с метеоритом. Нативными почвами в данном регионе являются по локальной классификации Orthic Dystric Brunisols и Orthic Humo-Ferric Podzols. Добыча и выплавка никеля и меди была начата в 1888 году после заложения открытого

карьера и первого завода (Nkongolo et al., 2013). С 1913 по 1972 гг. основное воздействие оказывали три завода: Коппер Клифф (Copper Cliff), Конистон (Coniston) и Фальконбридж (Falconbridge). На пике производства выбросы серы составляли 2,5 млн. тонн в год. В конечном итоге в атмосферу было выброшено более 100 млн. тонн серы и десятки тысяч тонн металлов. Главными поллютантами стали Ni и Cu, помимо них были повышены концентрации As, Co, Pb, Se и Cd (Gunn, 1996). Это привело к образованию техногенных пустошей вокруг заводов на территории порядка 17000 га и, помимо этого, поражению лесов на площади 81000 га, в которых практически единственным выжившим видом осталась берёза (Amiro, Courtin, 1981). Общее содержание Ni и Cu в почвах превышало 1000 мг/кг, а биодоступных – более 100 мг/кг (Hutchinson, Whitby, 1974; Dudka et al., 1995; Abedin, Spiers, 2006; Wren, 2012). Эрозией были уничтожены верхний органогенный и нижележащий минеральный горизонты вокруг источника выбросов на 5 км, из-за чего почвы были обеднены элементами питания (Winterhalder, 1995; Nkongolo et. al., 2013). Увеличение почвенной кислотности также оказало влияние на доступность элементов питания: из-за выноса Ca и особенно Mg, с одной стороны, и увеличения биодоступности Al, с другой (Nkongolo et. al., 2013).

С 1960-го года выбросы были резко сокращены (Potvin, Negusanti, 1996) и продолжают снижаться (Watson et al., 2012). Масштабная ремедиация была начата в 1972 году на территории около 3400 га. Программа ремедиации состояла из четырёх этапов (Lautenbach et al., 1995):

1. Внесение 10 т/га доломита для повышения критически низких значений pH – были достигнуты значения ~5 единиц pH – и в тоже время снижения биодоступности металлов.
2. Внесение минеральных удобрений с соотношением 6N 24P 24K дозой 390-400 кг/га спустя несколько недель после известкования.
3. Посев семенной смеси, состоящей на 75% из злаков: полевицы гигантской (*Agrostis gigantea*), овсяницы красной (*Festuca rubra*), тимофеевки луговой (*Phleum pratense*), мятликов сплюснутого и лугового (*Poa compressa*, *Poa*

pratensis) и на 25% бобовых: лядвенца рогатого (*Lotus corniculatus*) и клевера гибридного (*Trifolium hybridum*) с нормой высева 30-50 кг/га, в середине-конце августа.

4. Посадка деревьев и кустарников спустя 1-2 года после известкования.

Успехи в ремедиации позволили значительно увеличить площади и сместить фокус с первичного восстановления на биоразнообразие и места обитания животных. Несмотря на успех в ремедиации, даже спустя многие годы концентрации металлов остаются критически высокими и сохраняют угрозу потенциальной токсичности, особенно на территориях с кислыми почвами ($\text{pH} < 5$) (Wren, 2012).

1.7.2. Опыт ремедиации почв в Харьявалта, Финляндия

Город Харьявалта расположен в провинции Сатакунта, в Западной Финляндии. Климат – переходный от морского к континентальному, почвообразующие породы – сортированные флювиогляциальные пески (Mälkönen et al., 1999), растительность – сосняки вересковые или сосняки-голубичники (Derome, Lindroos, 1998, a). Нативные почвы – железистый подзол (Kiikkilä, 2003).

Медеплавильный завод был запущен в 1945 году, завод по производству никеля – в 1960. В результате воздействия их выбросов образовалась техногенная пустошь вокруг завода на расстоянии 0,5 км, а на расстоянии двух километров остались лишь единичные сосны (*Pinus sylvestris* L.) и небольшие кустарнички и хвощи (*Arctostaphylus uva-ursi*, *Empetrum nigrum*, *Vaccinium uliginosum*, *Vaccinium vitis-idaea*). На расстоянии вплоть до 8 км от завода биогеоценозы были значительно нарушены: почвы были обеднены основными катионами (Ca, Mg, K) (Derome, Lindroos, 1998b). Валовое содержание меди в органогенных горизонтах почв в непосредственной близости от завода составляло 5800 мг/кг (Derome, Lindroos, 1998b), концентрация обменных форм (BaCl_2) в почвах на удалении 500м от завода составила– 4700 мг/кг для Cu (Derome, Nieminen, 1998), 460 мг/кг и 420 мг/кг для Ni соответственно. Валовое содержание металлов снижалось логарифмически. Повышенные концентрации меди во мхах наблюдались на

расстоянии до 30-40 км от завода (Mälkönen E. et al., 2000). Следует отметить, что не было обнаружено следов подкисления почв (Derome, Lindroos, 1998b).

В девяностые годы в связи с технической модификацией завода и строительством более высокой трубы выбросы ТМ значительно сократились (Таблица 1.2) (Kiikkilä, 2003). В 1992 году был заложен эксперимент по ремедиации, заключающийся во внесении извести и минеральных удобрений (Mälkönen et al., 1999). Это привело к позитивным результатам в течение всего пятилетнего срока исследования, а именно: повысились рН и концентрации Са и Mg, снизились концентрации обменных форм Ni и Cu в почве. Помимо этого, было отмечено положительное воздействие на рост и выживаемость деревьев (Helmisaari et al., 1999) и их устойчивость к токсичным концентрациям никеля и меди, о чём можно судить по увеличению концентрации фенолов во флоэме (Kytö et al., 1998), а также увеличение микробиологической активности (Fritze et al., 1996). Другой эксперимент был заложен 1996 году и заключался в следующих действиях: почва на загрязнённом участке леса была мульчирована смесью компоста и опилок, и, помимо этого, саженцы видов *Empetrum nigrum*, *Arctostaphylos uva-ursi*, *Betula pendula* и *Pinus sylvestris* были высажены в карманы, заполненные этой смесью. Результаты описаны спустя 3 года после заложения (Kiikkilä et al., 2001). В результате обработки концентрация меди в почвенном растворе снизилась, однако увеличился вынос ТМ (Kiikkilä, 2003).

Таблица 1.2 - Выбросы завода Харьявалта.

Год	Пыль	Cu	Ni
	т/год		
1984	1100	98	47
1985	1100	98	47
1986	1200	126	46
1987	1800	140	96
1988	1000	104	45
1989	1000	80	33
1990	960	80	31
1991	640	80	14
1992	280	60	10
1993	250	50	7
1994	190	40	6
1995	70	17	1,4
1996	195	49	1,2
1997	360	70	3
1998	132	23	1,7
1999	48	6	0,8

2. ОБЪЕКТЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

2.1. Природные условия Кольского полуострова

2.1.1. Климат

Климат на исследуемой территории – субарктический, слабоконтинентальный – коэффициент континентальности (по Иванову) составляет 114 (Добровольский, Урусевская, 2004). Важнейшим условием формирования климата Мурманской области является усиление циклонической деятельности в холодное время года, что обуславливает преобладание теплых влажных воздушных масс из северных районов Атлантического океана, приходящих вместе с Гольфстримом, что обеспечивает относительно теплую и мягкую зиму. Летом количество циклонов уменьшается, в основном преобладает адвекция холодного воздуха с моря на сушу, что определяет прохладную погоду, особенно в северных районах области. Увеличение циклонов зимой и антициклонов летом, большие разности между температурой моря и суши создают большие термические и барические градиенты, которые обуславливают большую изменчивость метеорологических величин. Это вызывает неустойчивую погоду, резкая смена которой происходит при переходе южного ветра к северному и обратно. Именно поэтому для исследуемого района характерны высокие (относительно других территорий на столь же высоких широтах) среднегодовые температуры (-2°C). Средние температуры самого теплого месяца (июля) колеблются от 11°C до $15,5^{\circ}\text{C}$, а самого холодного - января, составляют от -10°C до -12°C . Количество дней с температурой выше 5°C колеблется от 40 до 94. Сумма положительных температур за период вегетации составляет 1300°C , годовая сумма осадков составляет 400-600 мм, достигая 1000 мм и более в горах.

В году в среднем 230 - 260 дней с осадками. Устойчивый снежный покров образуется в октябре, число дней со снежным покровом в центральных районах – 200-210 дней, со средней высотой 60-75 см. Средняя влажность воздуха держится в районе 72-81% (Добровольский, Урусевская, 2004).

2.1.2. Рельеф

Кольский полуостров разбит на несколько геоморфологических морфоструктур. Исследуемый участок принадлежит к Мурманской морфоструктуре. Высота над уровнем моря составляет 150-240м, расчленение редко превосходит 100м. В общих чертах – это скалистый пенеппен, на который наложена крайне сложная сетка разломов разного ранга и ориентировки (Добровольский, Урусевская, 2004).

Территория отличается разнообразием ледниковых форм. За пределами позднеледникового бассейна, в понижениях, распространены моренные формы рельефа: холмистые и холмисто-грядовые структуры. Территория сравнительно недавно освободилась от ледникового покрова и повсеместно несет свежие следы ледниковой деятельности, как абразионной, так и аккумулятивной (Добровольский, Урусевская, 2004).

2.1.3. Почвообразующие породы

Характерной почвообразующей породой исследуемых участков является морена. Кристаллический фундамент почти полностью покрывают четвертичные отложения, причём в некоторых случаях мощность слоя четвертичных отложений может превышать 100 м. Отложения преимущественно континентально-ледникового генезиса, широко распространена абляционная грубая щебенчатая морена последнего оледенения (Добровольский, Урусевская, 2004). В целом по региону мощность морены может колебаться от многих десятков метров до отдельных валунов. Морена крайне завалунена, плохо сортирована, отличается слабой глинистостью. В целом, минералогия моренных отложений отвечает гнейсам, гранитам и основным интрузиям, которые весьма широко распространены на Кольском полуострове. В лёгкой фракции (0,25-0,10 мм)

распространены кварц, полевые шпаты (в основном - плагиоклазы), мусковит. В тяжёлой фракции преобладают роговая обманка, биотит, гранат, эпидот. К аксессуарам относятся эгирин, апатит, сфен, циркон, арфведсонит, авгит, диопсид, дистен, кианит и др. (Самойлова, 1991; Тимашенко, 1999). Несмотря на широкое разнообразие и варьирование четвертичных пород в окрестностях комбинатов «Печенганикель» и «Североникель» почвообразующие породы на исследуемых площадках в обоих случаях были идентичны. При отсутствии техногенного загрязнения основным источником ТМ в почве является, несомненно, материнская порода (Химия тяжелых металлов..., 1985; Ильин и др., 2001).

2.1.4. Растительность

В составе растительности на фоновых территориях господствуют северо-таежные хвойные леса, в основном еловые (*Picea obovata*, *Picea abies* ssp. *fennica*) и сосновые (*Pinus sylvestris*), с напочвенным покровом из кустарничков (вороники (*Empetrum nigrum*), черники (*Vaccínium myrtillus*), брусники (*Vaccínium vitis-idaea*), голубики (*Vaccínium uliginosum*)), мхов и лишайников с незначительным участием разнотравья. К хвойным древесным породам примешиваются мелколиственные осина (*Pópulus tremula*) и береза (*Betula subarctica*). Прирост органического вещества, несмотря на продолжительность светового дня на севере в течение вегетационного периода, незначителен – около 2 т/га. Слабый прирост определяется, прежде всего, неблагоприятным тепловым режимом почв. Корневые системы растительности северной тайги, в том числе и древесных пород, имеют поверхностное распространение и проникают неглубоко в толщу почвы. Растительные остатки сосредотачиваются на поверхности почвы, образуя горизонт торфянистой грубогумусной подстилки. В результате чего биологический круговорот веществ, а, следовательно, и почвообразование, охватывает лишь тонкий слой почвообразующей породы (Ливеровский, 1974).

До начала интенсивных выбросов на участках в окрестностях комбината "Североникель" в Мончегорске были еловые леса (Боброва, Качурин, 1936).

Огромные количества диоксида серы и ГМ, выброшенные в течение последних 60 лет, привели к массовому разрушению почв и растительности вокруг комбината (Rigina, Kozlov, 1999) и формированию техногенных пустошей (Лукина, Черненкова, 2008). На исследуемых участках пустошей, занимающих автономные позиции рельефа в окрестностях ГМК "Североникель", древесный ярус как таковой отсутствует, а древесная растительность представлена угнетёнными единичными особями берёзы (*Betula subarctica*) и ивы (*Salix caprea* и *S. phylicifolia*). Травянистая растительность представлена единичными особями вороники и голубики лишь на одной площадке, на остальных она вообще отсутствовала. В увлажнённых, защищённых от ветра местообитаниях локальных понижений рельефа вблизи комбината мелколиственные растительные сообщества способны сохраняться и самостоятельно восстанавливаться.

2.1.5. Почвы

Формирование основных типов почв Кольской Субарктики началось после отступления ледника - 10–9 тыс. лет назад. Для равнинной территории полуострова характерным является следующее сочетание почв, связанное с нарастанием увлажнения: иллювиально-железистые подзолы – иллювиально-гумусово-железистые подзолы – иллювиально-гумусовые подзолы – торфянисто-глеевые почвы – торфяные почвы олиготрофных болот (Переверзев и др., 2000). Подзолы с иллювиально-железистым горизонтом занимают повышенные, наиболее дренированные элементы рельефа. Эти почвы отличаются небольшой общей мощностью профиля и отсутствием гумусового горизонта. Они формируются под сухими лишайниковыми сосняками.

В условиях несколько повышенного увлажнения на пологих склонах и плоских водоразделах, сложенных флювиогляциальными песками, на широких песчаных борových надпойменных террасах под сосняками лишайниково-зеленомошными развиваются иллювиально-гумусово-железистые подзолы. От иллювиально-железистых подзолов они отличаются большим содержанием гумуса в иллювиальном горизонте (1-3%). При еще большем увлажнении под

елово-сосновыми и елово-березовыми долгомошными лесами формируются иллювиально-гумусовые подзолы с темно-коричневым иллювиальным горизонтом, сильно обогащенным гумусом (до 5-8%) (Переверзев и др., 2000).

2.2. Техногенное воздействие в регионе

Интенсивное техногенное воздействие на исследуемой территории оказывает горнопромышленный комплекс "Североникель" в Мончегорске. Помимо сернистого газа, основным загрязняющим компонентом выбросов является металлсодержащая пыль. Пыль, выбрасываемая комбинатами, содержит в себе значительные количества Ni и Cu. Кроме этих металлов там присутствуют и другие: Ag, Al, As, Ca, Cd, Co, Cr, Fe, Hg, Mg, Mn, Pb, Sb, Sr, Th, Tl, V, Zn, в меньших количествах (Barcan, 2002; Kashulina et al., 2014).

Разберём постадийно, какого рода нагрузка оказывается на каждом технологическом этапе, на примере комбината "Североникель".

Основными минералами в природе, содержащими никель и медь, являются: пентландит $(\text{Ni,Fe})_9\text{S}_8$, представленный изоморфной смесью сульфидов никеля и железа, пирротин $(\text{Fe}_7\text{S}_8(\text{Ni}_x))$, и халькопирит (CuFeS_2) . Другие сульфиды, такие как пирит (FeS) и кубанит $(\text{CuFe}_2\text{S}_3)$ встречаются значительно реже. Основные минералы в перерабатываемой руде – магнетит $(\text{FeFe}_2\text{O}_4)$, пирротин, а также силикаты железа, алюминия, кальция и магния (Barcan, 2002).

Первой операцией является электроплавка медно-никелевой руды и оборотных материалов до медно-никелевого штейна, в результате чего получают простые сульфиды и оксиды. Этот процесс сопровождается образованием аэрозолей и пыли в результате разбрызгивания и испарения перегретого расплава. Поток такого газа захватывает много мелкозернистого материала при подаче заряда. Образующийся газ после удаления пыли попадает в атмосферу не только через трубу, но и через щели и дыры в здании. В конечном итоге, от 13% до 25% серы, содержащейся в руде, выбрасывается в окружающий воздух. Помимо сернистого ангидрида и металлов эта технологическая операция является источником NO_x , CO, CO_2 , бенз(а)пиренов (Barcan, 2002).

После электроплавания следует Бессмеровское конвертирование. Образующиеся газы, содержащие до 6% SO_2 , после пылеудаления идут на производство серной кислоты. Несмотря на это, значительная часть газов остаётся в помещении завода и впоследствии попадает в атмосферу. Ещё больше газов и пыли выбрасывается из-за образования аэрозольных спреев в турбулентном сплаве, когда конвертер выключен и выливает расплав (Barcan, 2002).

После Бессмеровского конвертирования смесь сульфидов никеля меди и кобальта разделяют при помощи флотации и обрабатывают отдельно. Обработка никелевого концентрата не вызывает значительного выброса газов и пыли, поскольку образующаяся аэрозоль предварительно многоступенчато очищается и остающийся SO_2 полностью идёт на изготовление серной кислоты (Barcan, 2002).

В противовес относительно «чистому» процессу конечного производства никеля, конечные обработки меди сопряжены со значительным выбросом газов: примерно половина серы, содержащейся в концентрате, выбрасывается в виде SO_2 , также, как и медьсодержащая пыль (Barcan, 2002).

Со стороны внешнего наблюдателя выбросы можно разделить на два основных типа: газопылевые выбросы из высоких труб и выбросы из низко расположенных источников (вскрышные газы, газы из открытых окон, дверей и вентиляционных шахт, а также пыль от транспортировки руды и концентрата). Первые проходят сквозь фильтры, распространяются на значительную территорию, и, согласно данным Кольской ГМК, ежегодно уменьшаются (Рисунок 2.1) (Kashulina et al., 2014). Однако, как показали результаты мониторинга (Kashulina et al., 2014), содержание ТМ в пыли значительно выросло: почти в 7 раз для Ni и в 4 раза для Cu. Это связано с переходом на штейн, с концентрацией никеля до 45%, что, в свою очередь, привело к остановке процесса первичной электроплавки. В конечном итоге, сокращение выбросов с 1994 по 2011 год составило 75% для никеля и 50% для меди, что дало уменьшение концентрации подвижных никеля в почве лишь на 20%, а меди на 17%. При этом наблюдается снижение концентрации никеля и меди в дождевых водах в 3 и 5 раз соответственно (Горбачева, Ершов, 2014). Помимо этого, следует понимать, что

технологические изменения имеют обратную сторону: – техпроцесс просто разнесен в пространстве (Варсан, 2002).

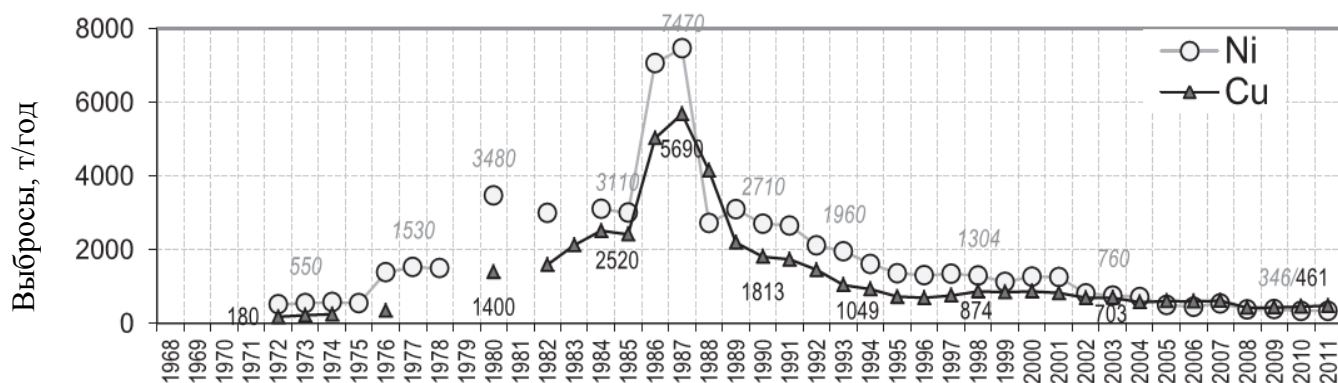


Рисунок 2.1 Выбросы никеля и меди ГМК "Североникель" (Kashulina et al., 2014).

Выбросы из низко расположенных источников невозможно учитывать, гораздо труднее регулировать, они распространяются на меньшую территорию, образуя «ударную зону» в подфакельном пространстве (Kashulina et al., 2014). При этом, при довольно сложном строении рельефе распределение тяжёлых металлов не зависит от положения исследуемой площадки в рельефе.

Как показали эксперименты, что при отсутствии снежного покрова большая часть металлов задерживается почвами Ni – 95%, Cu – 99% (Никонов и др., 1993; Евтюгина, 1994; Никонов, Лукина, 1994). Важно отметить наглядный и характерный пример последствий воздействия комбинатов "Североникель" и "Печенганикель" на почвенный покров. Непосредственно к источникам промышленных выбросов примыкают техногенные пустоши с погибшей растительностью и эродированными почвами. В результате постепенного отмирания растительности, развития процессов эрозии и дефляции почв, на дневную поверхность выходят минеральные горизонты и даже материнские породы, то есть почвенный покров частично или полностью разрушается, что практически необратимо (Добровольский, Гришина, 1985).

Подытоживая, следует отметить, что для комбината "Североникель" максимально допустимые расчётные выбросы SO_2 составляют 13-25 тыс. тонн/год, а выбросы цветных металлов полностью недопустимы (Крючков,

Макарова, 1989; Barcan, 1992). Стоимость систем очистки газов составляет несколько процентов от общей суммы издержек горно-металлургических предприятий (Barcan, 2002).

2.3. Объекты исследования

Исследуемые участки находились в локальной зоне комбината «Североникель» в автономных позициях рельефа. Объектами исследования стали почвы на 11 участках: 3 участках пустошей, 6 – ремедиации с нанесенным слоем, и 2 – хемофитостабилизации (Таблица 2.1). Почвенные разрезы были расположены на участках пустошей, прилегающих к участкам ремедиации и служивших в качестве контроля. Например, участок пустоши 2007/8 является контролем для участка хемофитостабилизации 2007 года и для участков с нанесенным вновь созданным слоем 2007 и 2008 годов.

Таблица 2.1 Сводная информация о положении исследуемых почв

Название участка*	Удалённость от комбината, км	Год проведения ремедиации	Почвенный профиль
Техногенные пустоши (контроль)			
2003/6	1,9		BF-BC-C
2004/5	4,6		X-E-BF1-BF2-BC-C
2007/8	2,6		Oex-BF-BC-C
Участки хемофитостабилизация			
2004	4,5	2004	RY-E-BF-BC-C
2007	2,5	2007	BC-C
Участки с насыпным слоем			
2003	2,6	2003	TRrr-C
2006	1,9	2006	TRrr-BC-C
2004	3,0	2004	TRrr-BF-BC-C
2005	2,3	2005	TRrr-BF-BC-C
2007	4,1	2007	TRrr-BC-C
2008	4,6	2008	TRrr-BC-C

2.3.1. Диагностика почв пустошей в окрестностях Мончегорска

Возле комбината "Североникель" в Мончегорске было вскрыто 3 почвенных разреза – по числу участков на пустошах (Рисунок 2.2, Таблица 2.2). Почвы

представлены комплексом смыто-намытых подзолов разной степени техногенной трансформации. Все минеральные горизонты описанных почв по гранулометрическому составу были представлены супесью и песком и не обладали выраженной структурой. На сравнительно удаленной от комбината пустоши вблизи участков ремедиации, проведенной в 2007 и 2008 гг., диагностирован подзол иллювиально-железистый химически загрязнённый (Оех-BF-BC-C, далее подзол). Данная почва сохранила все типичные горизонты, однако, подстилка сильно деградирована и смешана с подзолистым горизонтом. Этот участок имеет название 2007/8.



Рисунок 2.2 Общий вид техногенных пустошей (вверху) и профилей почв (внизу) в окрестностях Мончегорска: 2003/6 (слева), 2004/5 (по центру) и 2007/8 (справа).

Таблица 2.2 Описание почв техногенных пустошей вблизи Мончегорска

Участок 2003/6 Абразём альфегумусовый иллювиально-железистый химически загрязнённый супесчаный на морене			
BFx	0-14(26)/14	Буровато-рыжий	языковатая, ясный
BC	14(26) -34/20	На оливково-сером фоне буровато-рыжие пятна	волнистая, постепенный
C	34-(40)/6	Оливково-серый	
Участок 2004/5 Хемозём, загрязнённый Ni, Cu по подзолу иллювиально-железистому поверхностно-осветленному песчаному со слабо развитым профилем на морене			
Горизонт		Цвет	Граница, переход
Индекс	Глубина/мощность, см		
X	0-2/2	Буровато-тёмно-серый	волнистая, ясный
E	2-5/5	Сизовато-серый	языковатая, ясный
BHF	5-7/2	Охристо-рыжий	волнистая, ясный
BF	7-22/15	На рыжевато-буром фоне охристо-рыжие пятна	волнистая, заметный
BC	22-50/28	На охристо-буром фоне рыжевато-охристые пятна и серые линзы крупнозернистого песка	волнистая, постепенный
C	50-(65)/(15)	Буровато-серый	
Участок 2007/8 Подзол химически загрязнённый иллювиально-железистый поверхностно-осветленный со слабо развитым профилем супесчаный на морене			
O/E	0-5/5	На сизовато-сером фоне тёмно-серые пятна	волнистая, ясный
BF	5-21/16	На оливковато-буром фоне тёмно-бурые пятна	языковатая, ясный
BC	21-25/4	сизовато-светло-серый	волнистая, постепенный
C	25-(40)/(15)	Оливковато-серый	

Почва пустоши вблизи участков ремедиации, проведенной в 2004 и 2005 гг., описана как хемозём, загрязненный медью и никелем по подзолу (X-E-BF1-BF2-BC-C, далее хемозём), этот участок называется 2004/5. Поверхностный горизонт

представлен намывным материалом сильной степени разложенности, с высокой долей тонкодисперсного минерального материала и, как показали дальнейшие измерения, чрезвычайно высоким содержанием доступных соединений никеля (230 мг/кг) и меди (800 мг/кг).

Почва пустоши в непосредственной близости от комбината, примыкающей к участкам ремедиации, проведенной в 2003 и 2006 гг., диагностирована как абразём альфегумусовый иллювиально-железистый (BF-BC-C, далее абразём), далее по тексту имеет обозначение 2003/6. В профиле полностью отсутствуют органогенный (O) и подзолистый (E) горизонты. Это прямо свидетельствует о силе эрозии из-за практически полного отсутствия растительности.

2.3.2. Ремедиация техногенных пустошей

Почвы вблизи комбината (на расстоянии 2-5 км) были исследованы после проведения ремедиации с помощью двух методов – хемофитостабилизации и перекрытия загрязнённых почв вновь созданным органоминеральным слоем. Ремедиация техногенных пустошей в окрестностях комбината «Североникель» (г. Мончегорск) проводится с 2003 года Государственным областным учреждением «Мончегорский лесхоз» (сейчас носит название «Мончегорское лесничество») при поддержке Кольской ГМК на основе рекомендаций, разработанных Институтом проблем промышленной экологии Севера КНЦ РАН.

Хемофитостабилизация была разделена на несколько этапов: первым шагом была высадка ив (*Salix sp.*) и берёз (*Betula sp.*) в почву без её обработки. В качестве посадочного материала использовали деревья с заброшенных полей высотой 1-1,5 м. Сразу после высадки деревьев последовал высеив травяных смесей, состоящих из злаков с добавлением клевера, с одновременным внесением известковой муки дозами преимущественно 2 т/га и азофоски дозой 1 т/га (информация Мончегорского лесничества).

Ремедиация путем перекрытия загрязнённых почв новым слоем содержала несколько последовательных операций. В первую очередь ремедиация включала выравнивание (планирование) поверхности бульдозером. Затем заранее

подготовленный органоминеральный субстрат равномерным слоем распределяли по поверхности. На большинстве участков субстрат состоял из торфа, песка и опилок в соотношении 2,5:1:1 (информация Мончегорского лесничества). Также были сформированы варианты субстрата из осадка сточных вод, песка и опилок в соотношении 1,5:3:1 (участок 2003) или осадка сточных вод, торфа и опилок в соотношении 1:6:1 (участок 2006). ОСВ применялся в соответствии с СанПиН 2.1.7.573-96 «Гигиенические требования к использованию сточных вод и их осадков для орошения и удобрения». Согласно результатам анализа ОСВ, предоставленным Мончводоканалом, валовое содержание ТМ не превышает ПДК. Дальнейшие действия повторяли схему хемофитостабилизации: за высадкой деревьев следовал высев трав с внесением известковой муки и азофоски теми же дозами (сведения Мончегорского лесничества).

Высаженные деревья обладали высокой приживаемостью, на некоторых участках наблюдался массовый самосев *Salix caprea*, а на участке 2007-го года ещё и *Betula pubescens*. Особенно отличается участок 2003-го года – проективное покрытие посадок составило 21%, что выше, чем на всех соседних участках. Общее число деревьев на площадках колебалось в пределах 51 – 70 деревьев. Помимо посадки деревьев, посеяны травянистые растения, преимущественно злаки. При геоботанических описаниях отмечены тимopheевка луговая (*Phleum pratense*), луговик дернистый (*Deschampsia cespitosa*), луговик извилистый (*Deschampsia flexuosa*), пырей ползучий (*Elytrigia repens*), мятлик луговой (*Poa pratensis*), хвощ полевой (*Equisetum arvense*), иван-чай (*Chamerion angustifolium*) и др. Общее число видов растений на отдельной исследуемой площадке не превышало пятнадцати, на всех площадках – тридцати. Моховый покров был представлен родом *Brium* почти повсеместно, а также на одной площадке произрастал мох рода *Polytrichum*.

2.4. Методы исследований

2.4.1. Полевые и лабораторные методы

При характеристике почв использовали профильный метод; из разных стенок разрезов были взяты смешанные образцы каждого горизонта. Для учета пространственного варьирования исследуемые участки размером 20*20 м размечали на 4 площадки размером 10*10 м, на каждой из которых отбирали образцы почв из поверхностных и подповерхностных горизонтов в 9-кратной повторности по регулярной сетке. Отобранные индивидуальные образцы использовали для подготовки 4-х смешанных образцов с каждого участка, по одному с каждой площадки.

При подготовке к анализам почву просеивали через сито с отверстиями диаметром 2 мм. В каждом образце определяли влажность на влагоанализаторе Kern MLB 50-3, pH водной и солевой суспензий потенциометрически на pH-метре Mettler Toledo Seven Multi с электродом Mettler Toledo Inlab 413, обменную кислотность с помощью вытяжки 1 М раствором KCl, гидролитическую – 1 М раствором CH₃COONa с pH 8.2. Содержание подвижных (доступных для растений) металлов (Ca, Mg, K, Fe, Mn, Ni, Cu, Zn) определяли в 1 М ацетатно-аммонийной вытяжке на масс-спектрометре с индуктивно-связанной плазмой (ICP MS) Agilent 7000с. Содержание подвижного фосфора в почвах определяли по Кирсанову. Кроме того, в образцах почв было определено содержание оксалаторастворимых Al, Fe, Mn, Ni и Cu. Все результаты были пересчитаны на абсолютно-сухую навеску.

После измерений была проведена статистическая обработка результатов, включающая описательную статистику и корреляционный анализ полученных данных в программе Microsoft Excel, а также сравнение средних по критерию Краскела-Уоллиса с попарной проверкой по критерию Уилкоксона в программе Statistica. Данные представлены в виде таблиц со значениями «среднее ± стандартное отклонение» и диаграммами, где столбцом обозначается среднее, «усами» – стандартное отклонение.

2.4.2. Лабораторный модельный эксперимент по изучению поведения никеля и меди под воздействием различных мелиорантов

Эффективность различных мелиорантов для ремедиации загрязненных ТМ почв исследовали в модельном эксперименте с внесением никеля и меди в виде легкорастворимых солей и высадкой овсяницы красной (*Festuca rubra*), районированной для Кольского полуострова в качестве тест-культуры (Копчик, Захаренко, 2014). Для постановки модельного эксперимента были взяты иллювиально-гумусовые подзолы под сосняком кустарничковым в 16 км к югу от горно-металлургического комбината «Печенганикель» на Кольском полуострове (Таблица 2.3). Для постановки модельного эксперимента использовали иллювиальный горизонт подзолов (ВН), концентрирующий значительную массу корней и зачастую выходящий на поверхность на техногенных пустошах вследствие эрозии. Валовое содержание никеля в исследуемом горизонте составляет 20, меди – 7 мг/кг. Свойства почвы отражены в таблице 2.4 (Копчик, Алевелл, 2004). Для моделирования влияния предельных нагрузок на почву в неё были внесены 80 мг/кг никеля и 300 мг/кг меди в виде нитратов.

Таблица 2.3 Свойства почвы модельного эксперимента

Свойство	Значение
Пыль, %	18
Ил, %	4
Fe, мг/кг	320
Al, мг/кг	690
pH _{H2O}	5,3
pH _{CaCl2}	5
ЕКО, ммоль(+)/кг	49
СНО*, %	29

* СНО - степень насыщенности основаниями.

На основании литературных данных (Капелькина, 2006; Bolan et al., 2003a; Abollino et al., 2007; Shi et al., 2009) для постановки эксперимента было выбрано шесть видов различных мелиорантов: вермикулит, цеолит (клиноптилолит), апатит, суперфосфат, известь и словакит (SLOVAKITE®).

Вермикулит $((\text{Mg}^{+2}, \text{Fe}^{+2}, \text{Fe}^{+3})_3[(\text{AlSi})_4\text{O}_{10}](\text{OH}^-)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O})$ – минерал из группы гидрослюд, обладающий большой ёмкостью обмена и высокой сорбционной способностью по отношению к ТМ (Abollino et al., 2007). На Кольском полуострове доступен вермикулит благодаря Ковдорскому месторождению. Особенностью ковдорского вермикулита является повышенное содержание обменного магния, важного элемента питания растений (Иванова и

др, 2006). **Цеолиты** – группа водных алюмосиликатов, обладающая полостями в кристаллической решётке, вследствие чего минералы этой группы способны активно принимать и отдавать воду и способны к ионному обмену, так называемое «молекулярное сито» (Shi et al., 2009). **Апатит** – полигенный минерал, образованный фосфатами кальция ($\text{Ca}_5(\text{PO}_4)_3(\text{F}, \text{OH}, \text{Cl})$). Потенциально способен к иммобилизации ТМ в условиях сильного загрязнения благодаря преимущественно поверхностному осаждению (Bolan et al, 2003, a). **Суперфосфат** ($\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$, CaSO_4) – традиционное фосфорное удобрение, легко растворяющееся в почве и способное связывать ТМ с фосфат-ионом в нерастворимое соединение (Bolan et al. 1993). **Известь** – традиционное сельскохозяйственное удобрение, применяемое для нейтрализации кислотности почв (Орлов, 2005) и все чаще для иммобилизации ТМ (Nkongolo et al., 2013), была выбрана из-за широкой распространённости и лёгкой доступности. **Словакит** (SLOVAKITE[®]) – новый, специально разработанный мелиорант, механическая смесь распространенных в Словакии пород и минералов. Выбран из-за особенной эффективности связывания ТМ в почве (Tica et al., 2011). Мелиоранты вносили в виде фракции 0-2 мм в дозах 2% от массы почвы, известь – 1 ГК. Контролем послужили варианты с загрязненной путем внесения Ni и Cu почвой без добавления мелиорантов. Эксперимент проводили в 4-кратной повторности.

Овсяница устойчива к воздействию ТМ и потенциально может быть использована как фитостабилизатор (Regreening Greater Sudbury, Annual Report 2008). Всхожесть семян составила 81%. Ёмкости с растениями помещали под лампы дневного света с автоматически регулируемой сменой светового (16 часов) и темного (8 часов) периодов. С помощью ежедневного полива поддерживали влажность почвы на уровне 70% наименьшей влагоемкости. После трех недель вегетации растения были срезаны, определена длина побегов и корней, а также их фитомасса, высушенная при 40°C.

После окончания эксперимента в имитированных почвенных растворах были измерены концентрации никеля, меди, углерода растворимых органических соединений (РОУ) и pH как показателей, определяющих доступность ТМ в почвах. Почвенные растворы имитировали с помощью водной вытяжки при соотношении почва: раствор 1:2 и фильтровали через мембранные фильтры с диаметром пор 0,45 мкм. Концентрации никеля и меди измеряли методом атомной абсорбции на приборе Analytik Jena ContrAA 300, РОУ – на Shimadzu TOC-V-CPN Analyzer. Значения pH измеряли на pH-метре Mettler Toledo с помощью электрода Mettler Toledo Inlab 413.

2.5. Математическое моделирование

2.5.1. Описание математической модели SLIM

Расчеты растворения извести в почве проводили в соответствии с математической моделью SLIM (Warfvinge, Sverdrup, 1989). Для выполнения расчетов программировали уравнения, положенные авторами в основу модели. Ниже излагаются основные концептуальные положения модели, принятые допущения и приводятся соответствующие уравнения.

При описании почвенных взаимодействий извести можно составить концептуальную модель, включающую различные фазы: твёрдые частицы почвы с катионно-обменными свойствами, частицы кальцита извести, газовую фазу почв и почвенный раствор. При растворении известняка могут параллельно протекать три реакции:



Выделившийся кальций может войти в ППК по реакции замещения:



Таким образом, модель, описывающая растворение кальцита в почве, включает в себя как минимум 4 системы:

1. Растворение кальцита в воде.

2. Катионно-обменные реакции кальция.
3. Вымывание/аккумуляция растворённых компонентов.
4. Равновесная система $\text{H}_2\text{O}-\text{CO}_2$

В рассматриваемой модели применяется ряд допущений: не учитываются обменные реакции ППК с K^+ , Na^+ , Mg^{2+} или NH_4^+ , выветривание силикатов, или трансформация азота. Обменные реакции с другими основными катионами, подобными Ca^{2+} , в пред-известкованной ситуации оказывают значительное влияние, однако после внесения извести их влияние пренебрежимо мало. Как известно, в кислых почвах значительную часть ЕКО может составлять Al^{3+} , и кинетика его обмена в почве значительно отличается от кинетики H^+ . При моделировании это учитываются введением новой переменной – обменной кислотности, $\bar{X}_{\text{ac}}$, включающей концентрации и H^+ , и Al^{3+} . В модели также не учитывается биологическое потребление Ca^{2+} , а значение ЕКО принимается постоянным.

Изменение состава почвенного раствора и состава ППК отражает система из двух дифференциальных уравнений. В рамках рассматриваемой модели, в системе ППК—раствор единственным катионом является Ca^{2+} , а концентрация H^+ рассматривается как зависимый параметр от кислотно-нейтрализующей способности (Acid Neutralizing Capacity, ANC, *англ*). Таким образом, два основных уравнения выглядят следующим образом:

$$\frac{d[\text{ANC}]}{dt} = \frac{1}{\tau} * ([\text{ANC}]_0 - [\text{ANC}]) + R_d + R_x \quad (5)$$

$$\frac{d[\text{Ca}^{2+}]}{dt} = \frac{1}{\tau} * ([\text{Ca}^{2+}]_0 - [\text{Ca}^{2+}]) + \frac{R_d + R_x}{2} \quad (6),$$

$[\text{ANC}]_0$ и $[\text{Ca}^{2+}]_0$ - концентрации в растворе, просачивающемся через горизонт,

R_d и R_x - скорости, с которыми раствор подщелачивается от растворения известняка и катионообменных реакций, соответственно.

τ отражает среднее время оборота из почвенного раствора в известкованный горизонт. Эту величину можно выразить следующим образом:

$$\tau = z * \theta / Q \quad (7),$$

где z - это глубина внесения извести,

θ - объёмная влажность,

Q - объём осадков, просачивающийся через заданную площадь, $\text{м}^3/\text{м}^2$.

В природных условиях, где поток влаги через почву варьирует со временем, величина оборота варьирует вслед за ним, приводя к изменению в составе почвенного раствора.

В модели буфером является карбонатно-кальциевая система, и предполагается равновесие с газовой фазой. Отсюда ANC выражается как

$$[ANC] = [OH^-] + [HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] - [H^+] \quad (8)$$

Из этого выражения можно рассчитать значение pH, совмещая с реакцией протолиза CO_2 , законом Генри для равновесия газовой фазы и растворённого CO_2 , и реакцию автопротолиза воды (Booey, 1983). Таким образом, зависимость pH-ANC выражается простым однопараметрическим уравнением. В лабораторной среде давление CO_2 может быть принято константой на протяжении всего года, в то время как в естественной почве имеет место сезонная и суточная динамика. Таким образом, в модель попадает потенциальная ошибка, поскольку почва не представляется как открытая система.

Влияние соединений Al можно включить в модель, добавив выраженные через pH концентрации соответствующих соединений в правую часть уравнения (8). Хотя соединения Al образуют определённую буферную ёмкость в районе pH 5,5, и известкованные почвы быстро достигают примерно этих значений pH, общее количество Al в жидкой фазе пренебрежимо мало по сравнению с обменной кислотностью. Таким образом, это упрощение не окажет значительного влияния на интерпретацию результатов расчётов.

Для фракции известковой муки заданного размера j изменение массы со временем может быть вычислено как:

$$-\frac{dm_j}{dt} = R_j * A_j * M * \psi \quad (9),$$

где R_j - это скорость растворения, выраженная в $\text{кмоль}/\text{м}^2 \cdot \text{с}$,

A_j - это площадь поверхности фракции j ,

M - молярная масса кальцита,

а переменная ψ введена для описания процесса старения поверхности кальцита. В соответствии с механизмом растворения кальцита (Plummer et al, 1978) общая скорость растворения R_j основывается на линейной комбинации трёх реакций растворения (1, 2, 3) и реакции осаждения. Было показано (Sverdrup, Bjerle, 1982), что коэффициент скорости R_j для реакции с участием H^+ можно представить в качестве коэффициента массопереноса, и уравнение может быть записано:

$$R_j = D_H * \left(\frac{1}{r_j} + \frac{1}{\Delta r_j} \right) * [H^+] + k_w + k_{CO_2} * [H_2CO_3] - k_p * [Ca^{2+}] [HCO_3^-] \quad (10),$$

где r_j - это радиус частиц фракции j ,

Δr_j - пограничный слой вокруг взвешенной частицы,

D_H - коэффициент диффузии H^+ в водном растворе,

k_w и k_{CO_2} - это константа растворения карбонатов с H_2O (уравнение 2) и CO_2 (уравнение 3), соответственно,

k_p - константа для реакции осаждения.

В почве Δr_j стремится к бесконечности, а $1/\Delta r_j$ - исчезает в уравнении 10. Как было показано (Crank, 1979), коэффициент диффузии для гетерогенных систем отличается от коэффициента диффузии для чистых жидкостей. Отличие можно выразить при помощи следующего выражения:

$$\kappa = \theta * (1 + \phi) / (2 + \phi - \theta) \quad (11),$$

где θ - объёмная влажность,

ϕ - коэффициент сферичности коллоидов.

Коэффициент κ мало чувствителен к значению ϕ , изменяющемуся в пределах от 0,5 до 0,8. Учитывая вышесказанное, уравнение 10 можно представить следующим образом:

$$R_j = \frac{\kappa * D_H}{r_j} * [H^+] + \kappa * k_w + k_{CO_2} * [H_2CO_3] - k_p * [Ca^{2+}] [HCO_3^-] \quad (12)$$

Из выражения 12 следует, что скорость растворения растёт при падении pH. Показано (Plummer et al., 1978), что влияние реакции растворения CO_2 пренебрежимо мало при парциальном давлении CO_2 меньше 10 кПа. Несмотря на относительную важность реакции растворения, вклад которой увеличивается при рассмотрении гетерогенных систем, но всё равно остаётся незначительным при парциальном давлении CO_2 , свойственном верхним горизонтам бескарбонатных почв (Bouten et al., 1984). При значениях pH 5,5 и ненасыщенном ППК скорость реакции в большей степени зависит от k_w , который изменяется в пределах $10^{-8,2}$ для чистых осадочных пород, до $10^{-9,5}$ для крупнокристаллических пород с большим содержанием доломита.

Свежий кальцит, попадая под воздействие почвенного раствора, содержащего железо и органический углерод, неизбежно покрывается слоем осадков. Такие поверхностные чехлы из оксидов и аморфных карбонатов железа значительно ингибируют реакции растворения (Sverdrup, Warfvinge, 1987). В первом приближении этот эффект может быть выражен следующим уравнением:

$$\psi = \exp(-k_1 * t) \quad (13)$$

Коэффициент k_1 имеет значение 1,8 в год, при этом скорость ингибирования мало зависит от концентрации вещества, вызывающего этот процесс. Таким образом, скорость растворения уже спустя 200 дней после внесения должна сократиться на 78%, что вносит значительный вклад в расчёты модели.

Вклад каждой фракции в процесс растворения можно записать следующим образом:

$$R_d = -\frac{2}{M * \theta * z} * \sum_j \frac{dm_j}{dt} \quad (14)$$

В описываемой модели рассматриваются два разных подхода к обменным реакциям в ППК. В первом случае предполагается, что скорость реакции обмена зависит только от скорости реакции на поверхности частиц и рассматривает массоперенос как диффузию в чистой жидкости. Отсюда степень насыщенности Са ($\bar{X}_{Ca}$) может быть рассчитана как разница в скоростях обратимых реакций

сорбции и десорбции (Ogwada, Sparks, 1986), при условии, что обе реакции не ограничены переносом частиц к поверхности. Реакция сорбции описана уравнением 4, протекающим слева направо, десорбции – справа налево. Отсюда, скорость может быть выражена как нелинейное выражение первой степени:

$$\frac{d\bar{X}_{Ca}}{dt} = k_f * \bar{X}_{ac} * [Ca^{2+}]_s^{1/2} - k_b * \bar{X}_{Ca} * [H^+]_s \quad (15),$$

где $\bar{X}_{Ca}$ и $\bar{X}_{ac}$ означают долю Са и кислотности от ЕКО, соответственно, а подстрочная s означает концентрацию в жидкости у границы раздела фаз. При учёте допущений о массопереносе, концентрация вблизи поверхности равна концентрации в объёме, и принимая $\frac{d\bar{X}_{Ca}}{dt} = 0$, получаем следующее:

$$\frac{k_f}{k_b} = K_G = \frac{\bar{X}_{Ca} * [H^+]_s}{\bar{X}_{ac} * [Ca^{2+}]_s^{1/2}} \quad (16),$$

где K_G - коэффициент селективности Гапона. Анализ данных показывает, что pH_{H2O} соотносится с обменной кислотностью по уравнению Гапона для широкого набора почвенных состояний. При подстановке $k_b = k_f / K_G$ в уравнение 15, то оно принимает вид:

$$\frac{d\bar{X}_{Ca}}{dt} = k_f * \left((1 - \bar{X}_{Ca}) * [Ca^{2+}]^{1/2} - \frac{\bar{X}_{Ca} * [H^+]}{K_G} \right) \quad (17)$$

Преимущество этой подстановки в том, что K_G может быть определена из доступных данных о почве до внесения извести.

Второй подход для решения этого вопроса основывается на том, что скорость реакции определяется скоростью переноса частицы из почвенного раствора к активным центрам реакции. Псевдо-устойчивое уравнение скорости реакции может быть получено из первого закона Фика и состояния в котором все ионы Ca^{2+} перемещаются к обменному центру, что приводит к насыщению ППК Са. Отсюда имеем выражение:

$$EKO * \frac{d\bar{X}_{Ca}}{dt} = 2 * \frac{\kappa * D_{Ca} * A_x}{l} * ([Ca^{2+}] - [Ca^{2+}]_s) \quad (18),$$

где D_{Ca} это коэффициент диффузии Ca^{2+} в растворе,

A_x - это удельная площадь поверхности обменного комплекса,

l - значение расстояния диффузии.

Удобно подставить коэффициент массопереноса k_x , что приведёт к следующему виду уравнения:

$$\frac{d\bar{X}_{Ca}}{dt} = k_x * ([Ca^{2+}] - [Ca^{2+}]_s) \quad (19)$$

Если скорость реакции обмена стремиться к бесконечности, то концентрация Ca^{2+} на границе раздела фаз можно принять равновесной. Однако, расчёт значения $[Ca^{2+}]_s$ подразумевает расчёт значений pH на границе раздела фаз, для чего нужно одно дополнительное уравнение. Дополнительное уравнение может быть получено из баланса заряда на поверхности и в почвенном растворе:

$$[Ca^{2+}] - 2[ANC] = [Ca^{2+}]_s - 2[ANC]_s \quad (20)$$

Количественно, это отражает, что кальций приближается к зоне реакции одновременно с отрицательно заряженным ионом, например, HCO_3^- или с противоположным движением положительного иона, например, H^+ или Al^{3+} . Совмещая уравнения 16 и 20, получим:

$$[H^+]_s = \frac{K_G * (1 - \bar{X}_{Ca})}{\bar{X}_{Ca}} * \sqrt{[Ca^{2+}] - 2[ANC] + 2[ANC]_s} \quad (21)$$

Поскольку $[ANC]_s$ это единственная функция концентрации H^+ на границе раздела фаз, уравнение должно быть последовательно выражено и подставлено в окончательное дифференциальное уравнение:

$$\frac{d\bar{X}_{Ca}}{dt} = k_x * \left([Ca^{2+}] - \frac{[H^+]_s^2 * \bar{X}_{Ca}^2}{K_G^2 * (1 - \bar{X}_{Ca})} \right) \quad (22)$$

Теперь эффект на почвенный раствор от катионообменных реакций может быть количественно выражен как R_x . Поскольку увеличение доли кальция в ППК сопровождается выводом ANC из почвенного раствора, R_x может быть выражена следующим образом:

$$R_x = -\frac{EKO * \rho}{\theta} * \frac{d\bar{X}_{Ca}}{dt} = \frac{EKO * \rho}{\theta} * \frac{d\bar{X}_{Ac}}{dt} \quad (23),$$

где ρ - плотность.

Таким образом, набор дифференциальных уравнений – 5, 6, 9, 17 и 22 можно решить, используя метод Рунге-Куты-Фельтберга с адаптивным шагом.

Математическая модель позволяет смоделировать поведение извести без последующей заделки, как это и проводилось на исследуемых участках, с допущением, что слой внесения будет минимально возможным для проведения последующих расчётов – 4 см. Кроме того, модель недостаточно точно описывает поведение фракции <0,39 мм, и авторы (Warfvinge, Sverdrup, 1989) допускают не учитывать данную фракцию ещё на стадии расчёта удельной поверхности.

3. ВОЗДЕЙСТВИЕ РАЗЛИЧНЫХ МЕЛИОРАНТОВ НА ПОВЕДЕНИЕ МЕТАЛЛОВ В ПОЧВАХ В ЛАБОРАТОРНОМ МОДЕЛЬНОМ ЭКСПЕРИМЕНТЕ

Поведение никеля и меди в почвах после внесения различных мелиорантов изучали в модельном лабораторном эксперименте. Помимо собственно содержания водорастворимых никеля и меди определяли основные показатели, контролирующие подвижность металлов, которые могли реагировать на внесение мелиорантов, а именно рН имитированного почвенного раствора и содержание водорастворимого углерода. Кроме того, были получены данные о длине и фитомассе побегов и корней тест-культуры, что в совокупности позволяет сравнивать эффективность различных мелиорантов.

3.1. Влияние мелиорантов на почвенные свойства, определяющие подвижность и токсичность тяжелых металлов

3.1.1. Реакция почвенного раствора

Исследуемые почвы сильноокислые, в контрольных вариантах рН почв составлял 4,1-4,4. Известковые материалы (словакит и известь) значительно увеличивали рН почв: словакит в среднем до 7,1, а известь до 5,4. Внесение вермикулита также сопровождалось значимым увеличением рН (до 4,7-4,9). Остальные мелиоранты влияли на рН незначительно.

3.1.2. Углерод водорастворимых соединений

Содержание **водорастворимого углерода (РОУ)** в контрольных почвах варьировало в пределах 65-80 мг/кг (Таблица 3.1). В вариантах с внесением словакита наблюдалось значительное, до 200%, увеличение содержания РОУ из-за присутствия в мелиоранте альгинита. Помимо состава мелиоранта, увеличение

содержания растворимой органики связано с сильным влиянием словакита на корни растений, поскольку в случае внесения словакита они достигали максимальной массы. Корни, в свою очередь, в ходе физиологического поглощения питательных веществ выделяют в ризосферу разнообразные органические вещества. Известь и суперфосфат оказали фактически очень малое влияние на содержание РОУ в обоих случаях загрязнителей: при внесении извести в случаях почв с добавлением меди и никеля содержание РОУ увеличилось на 8% и 2% от контроля; для суперфосфата в обоих случаях загрязнения увеличение концентрации РОУ составило 3%.

Апатит в отношении образцов, загрязнённых никелем, в среднем, вообще не влиял на содержание РОУ, отличия лишь в разбросе значений, он для апатита было больше. При воздействии меди концентрация РОУ снизилась на 21%.

Вермикулит, в свою очередь, снижал концентрацию растворённого органического вещества в случае никеля на 18%, а в случае меди на 41%. Такое значительное снижение содержания РОУ обусловлено неизбирательным поглощением частицами вермикулита органического вещества, в частности корневых экссудатов, к тому же корни тяготели к опутыванию частиц вермикулита, а не почвенных агрегатов. Разница в значениях обусловлена тем, что вермикулит в значительной мере способствовал развитию корней растений в случае загрязнения никелем, а в случае загрязнения медью такого эффективного влияния на корни не наблюдалось, а значит, и количество корневых выделений было значительно меньше.

3.1.3. Содержание растворимых соединений тяжёлых металлов в почве

Тяжелые металлы в значительной степени были поглощены почвами: только 26 мг Ni/кг (32%) и 14 мг Cu/кг (5%) осталось в составе растворимых в воде соединений в контроле через полтора месяца после начала эксперимента (Таблица 3.1). Каждый из опробованных мелиорантов оказывал влияние на подвижность металлов в почве. Наибольший эффект имел словакит – содержание водорастворимых и меди, и никеля не превышало 0,5 мг/кг, снизившись

соответственно в 50 и 30 раз по сравнению с контролем. Также оказали влияние известь и вермикулит – концентрации никеля в среднем не превышали 15%, меди – 4 и 9% соответственно от их содержания в контроле.

Таблица 3.1 рН, РОУ и содержание водорастворимых никеля и меди

		рН	РОУ, мг/кг	Ni, мг/кг
Ni	Контроль	4,4 ± 0,1	65,0 ± 6,0	26,0 ± 1,4
	Вермикулит	4,9 ± 0,1	53,7 ± 3,9	4,0 ± 0,7
	Цеолит	4,5 ± 0,1	65,2 ± 21,4	23,5 ± 8,8
	Известь	5,4 ± 1,7	70,1 ± 1,7	4,1 ± 1,7
	Словакит	7,2 ± 0,2	141,0 ± 21,5	0,5 ± 0
	Апатит	4,5 ± 0,1	65,4 ± 9,3	20,7 ± 1,3
	Суперфосфат	4,8 ± 0,1	61,5 ± 8,8	9,0 ± 3
		рН	РОУ, мг/кг	Cu, мг/кг
Cu	Контроль	4,1 ± 0,1	79,5 ± 8,8	14,5 ± 1,5
	Вермикулит	4,7 ± 0,0	47,0 ± 4,9	1,2 ± 0,2
	Цеолит	4,2 ± 0,0	58,0 ± 11,0	7,4 ± 0,8
	Известь	5,4 ± 0,1	80,7 ± 10,3	0,5 ± 0,1
	Словакит	7,1 ± 0,2	140,2 ± 9,2	0,5 ± 0,1
	Апатит	4,2 ± 0,1	62,7 ± 11,5	7,7 ± 0,3
	Суперфосфат	4,6 ± 0,1	81,8 ± 5,9	1,8 ± 0,1

Содержание водорастворимых соединений никеля и меди в почвах с добавками суперфосфата, апатита и цеолита превосходит ПДК доступных растениям соединений и составляет 4 мг Ni/кг и 3 мг Cu/кг. Суперфосфат показал среднюю эффективность на фоне других мелиорантов: содержание металлов составило 34% в случае загрязнения почв никелем и 12% в случае загрязнения медью. Внесение апатита в использованных дозах привело к значимому, но недостаточному снижению содержания водорастворимых соединений исследуемых ТМ – 79% для никеля и 52% для меди относительно контроля. Цеолит оказывал незначительное воздействие на подвижность водорастворимых соединений никеля, причём вызывая высокое варьирование результатов измерения содержания Ni, что обусловлено сравнительно неравномерным

распределением его частиц по объему и также не свидетельствует в пользу его применения.

3.2. Влияние мелиорантов на тест культуру

3.2.1. Длина побегов и корней овсяницы красной

С первых дней развития растений можно было сделать предположения о наибольшей эффективности внесения вермикулита, словакита и извести. В почвах со словакитом, известью и вермикулитом наблюдалось равномерное прорастание и развитие растений; тогда как в вариантах с апатитом и цеолитом – замедленное прорастание и неравномерное развитие растений., которые в большинстве поражались грибами. В загрязненных никелем и медью контрольных почвах длина побегов не превышала в среднем 3 и 0,6 см. Вермикулит, словакит, известь и, в меньшей степени, суперфосфат оказывали заметное положительное влияние на растения. Средняя длина побегов овсяницы увеличивалась при внесении мелиорантов в ряду суперфосфат – известь – вермикулит – словакит, статистически значимо отличаясь от контроля. Добавки апатита и цеолита в почву не оказывали значимого воздействия на развитие овсяницы – надземная фитомасса оставалась на уровне контроля (Рисунок 3.1).

Развитие корней во всех образцах, за исключением образцов с добавлением вермикулита и словакита, было подавлено и держалось на уровне контроля из-за токсичного воздействия тяжёлых металлов. Лишь в образцах с вермикулитом и словакитом для почв, загрязнённых никелем, и в образцах со словакитом для почв с добавлением меди корни достигали значительной длины (до нескольких сантиметров). В остальных же случаях корни оставались в зачаточном состоянии с длиной до 0,1 см или находились в очень угнетённом состоянии, достигая первых миллиметров длины.

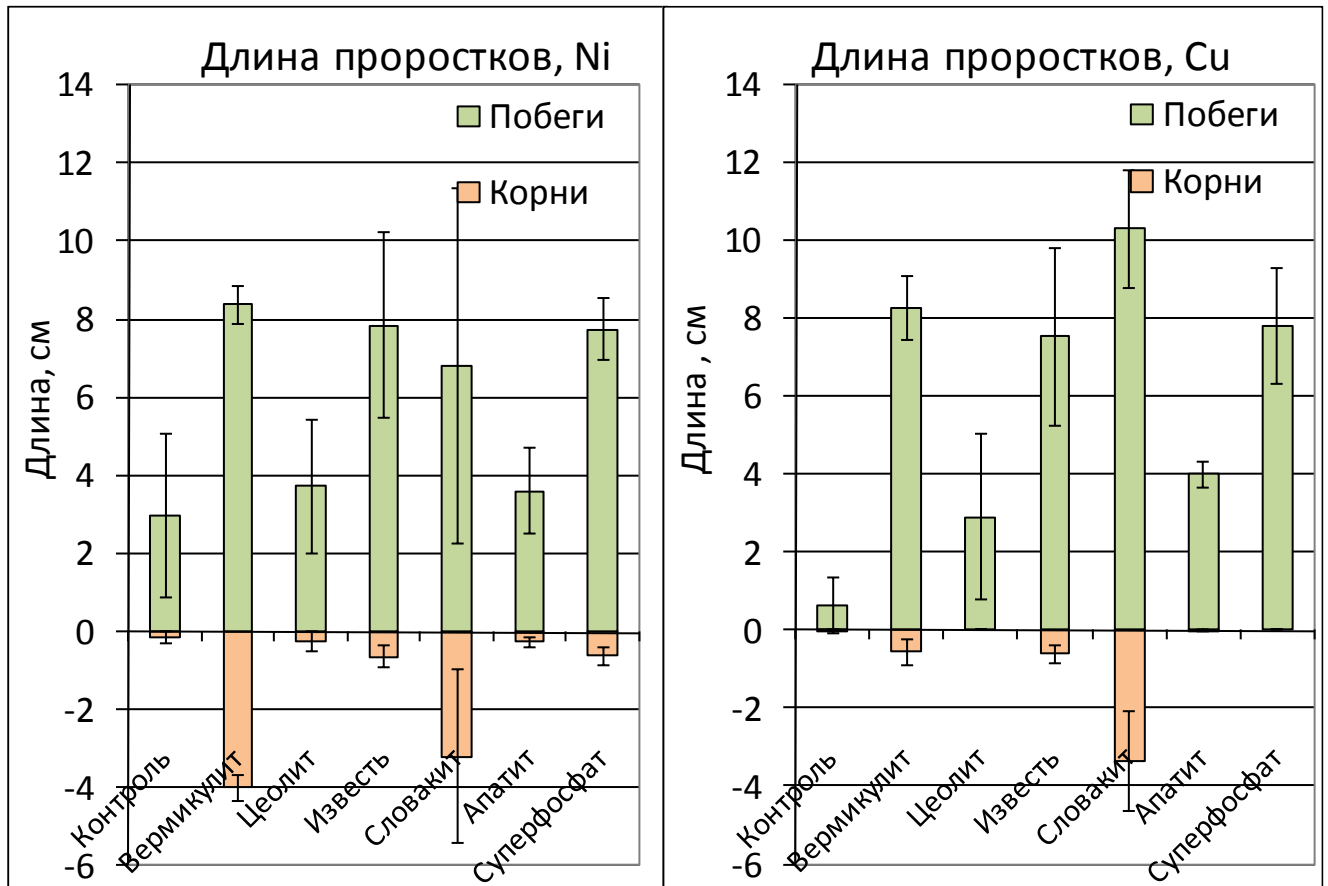


Рисунок 3.1 Длина побегов овсяницы красной.

Выявлена тесная прямая связь длины и массы побегов овсяницы с pH (коэффициенты корреляции $R^2=0,73-0,78$, $p<0,05$) и весьма тесная обратная связь с содержанием водорастворимых никеля ($r=-0,94-0,99$, $p<0,05$) и меди ($r=-0,91-0,95$, $p<0,05$) в почвах. Длина и масса корней овсяницы также тесно связаны с содержанием водорастворимых соединений никеля ($r=-0,74-0,77$, $p<0,05$) в загрязненных им почвах и весьма тесно – с pH ($r=0,97-0,99$, $p<0,05$) и содержанием водорастворимого углерода ($r=0,84-0,86$, $p<0,05$) в загрязненных медью почвах. Это хорошо согласуется с представлениями о токсичном воздействии на рост и развитие растений наиболее подвижных и доступных для растений водорастворимых соединений ТМ, поведение которых, в свою очередь, в значительной степени регулируется кислотностью и содержанием органического вещества.

3.2.2. Фитомасса побегов и корней овсяницы красной

Биомасса растений увеличивалась в ряду почва с вермикулитом – почва с известью (в 13 раз от фитомассы контроля) – почва со словакитом (в 14 раз) при загрязнении никелем; почва с известью – почва с вермикулитом – почва со словакитом (в 8 раз больше контроля) при загрязнении медью. Апатит и цеолит оказали не значимое воздействие на фитомассу (Рисунок 3.2).

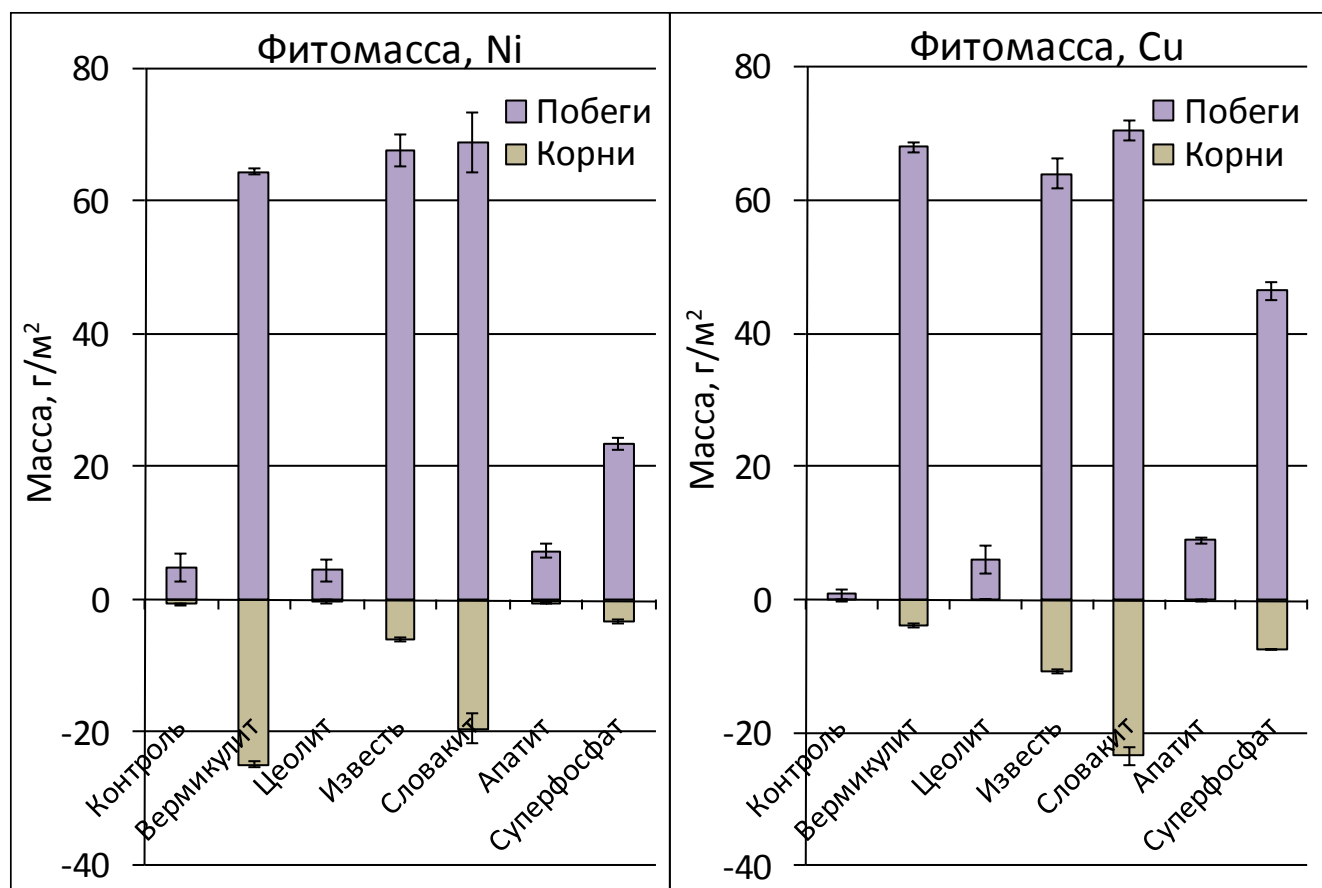


Рисунок 3.2 Фитомасса побегов и корней овсяницы красной.

На развитии корневой массы внесение апатита и цеолита решительно никак не отразилось, корни, после достижения минимальной длины после прорастания, фактически не развивались. Наибольшее влияние на развитие фитомассы корней оказал словакит – корни полностью оплетали предоставленный объём почвы, сильно ветвились, достигали больших значений биомассы. Аналогичная ситуация наблюдалась в образцах с вермикулитом, загрязнённых никелем. Меньшее влияние на развитие корней оказывала известь. Также небольшое воздействие на корни оказал суперфосфат.

3.2.3. Сравнительный анализ эффективности мелиорантов

Известкование традиционно применяется для снижения кислотности, а в последнее время и для иммобилизации ТМ в почвах. Эффективность традиционных (Adriano et al., 2004; Khan, Jones, 2009; Gunn J. et al, 2001; Nkongolo et al, 2013) и новых (Tica et al, 2011) известковых материалов в снижении подвижности ТМ в почвах показана в многочисленных опытах. Результаты модельного эксперимента показали высокую способность слюакита и известки к связыванию и уменьшению токсичности ТМ в загрязненных почвах. Использование слюакита экономически не оправдано из-за дополнительных расходов на логистику, поскольку этот мелиорант производится в Словакии. Внесение известки целесообразно в связи с её значительной дешевизной по сравнению с другими мелиорантами и успешным опытом применения для ремедиации техногенных пустошей.

Эффективность вермикулита в снижении кислотности почв, подвижности и токсичности ТМ свидетельствует о целесообразности его применения для ремедиации загрязненных почв. Принимая во внимание близость добычи (Ковдорское месторождение) и производства вермикулита, именно его можно рекомендовать для уменьшения токсичного воздействия ТМ на растительность Кольского полуострова. Однако в силу многообразия вермикулитового сырья необходима оптимизация свойств этого мелиоранта (Иванова и др., 2006). Кроме того, использованный вспученный вермикулит весьма лёгок, поэтому при его применении необходимо перемешивание с почвой.

Быстрорастворимый суперфосфат обуславливает значимое снижение подвижности никеля и, особенно, меди в почвах за счет осаждения с фосфат-ионами, однако, его влияние на продуктивность растений выражено в меньшей степени. Внесение медленно растворяющегося апатита малоэффективно и практически не влияет на рост и развитие растений в течение короткого срока модельного эксперимента. Влияние цеолита на подвижность и токсичность ТМ выявлено не было.

4. ЭФФЕКТИВНОСТЬ РЕМЕДИАЦИИ ПОЧВ ТЕХНОГЕННЫХ ПУСТОШЕЙ ВБЛИЗИ КОМБИНАТА «СЕВЕРНИКЕЛЬ»

Эффективность ремедиации почв при загрязнении ТМ можно оценивать как непосредственно по изменению содержания подвижных соединений поллютантов, так и по изменению почвенных свойств, определяющих подвижность ТМ. Основными факторами, обуславливающими подвижность ТМ в условиях кислых почв лёгкого гранулометрического состава, характерных для исследуемой территории, являются кислотность (рН, обменная и гидролитическая кислотности), сорбционная способность почв, определяемая во многом количеством и составом органического вещества и оксалаторастворимых соединений железа, алюминия и марганца, а также содержание ионов других металлов, влияющих на подвижность поллютантов, например кальция (Химия тяжелых металлов..., 1985; Мотузова, 2000; Копчик и др., 2013).

При комплексном рассмотрении проблемы загрязнения металлами важно учитывать не только непосредственно подвижность металлов, но и в целом пригодность почвы для произрастания растений, что во многом определяется содержанием элементов минерального питания и микроэлементов. Таким образом, основываясь на анализе перечисленных почвенных показателей можно судить об эффективности мероприятий по ремедиации.

4.1. Кислотность почв пустошей и участков ремедиации

Почвы пустошей в зоне действия комбината "Североникель" (г. Мончегорск) обладают сильнокислой реакцией, значения pH_{H_2O} для иллювиального горизонта составляют 4,2-4,6 (Таблица 4.1), что в целом соответствует значениям рН в ненарушенных подзолах (Переверзев и др., 2000;

Почвоведение, 1988) и подтверждаются данными других исследователей в локальной зоне комбината (Кашулина и др., 2015). На графике распределения величин рН водной и солевой суспензий (Рисунок 4.1) для техногенных хемозёма (2004/5) и подзола (2007/8) видна разница рН водной и солевой суспензий на 0,5 единиц рН в верхних горизонтах Х, Ое и Е, но не в нижележащих горизонтах ВГ (что хорошо видно ещё и в сравнении с абразёмом, где отсутствуют органогенный и элювиальный горизонты), что также характерно для ненарушенных подзолов.

Таблица 4.1 Кислотные свойства почв окрестностей Мончегорска

Тип участка	Участок	рН _{Н2О}	рН _{КСl}	Обменная кислотность, смоль(+)/кг	Гидролитическая кислотность, смоль(+)/кг
Поверхностные горизонты					
Техногенные пустоши (контроль)	2006/3	Горизонт отсутствовал			
	2004/5	4,5 ± 0,2	4,0 ± 0,1	12,46 ± 2,19	42,6 ± 7,6
	2007/8	4,4 ± 0,0	3,8 ± 0,1	7,09 ± 0,52	31,4 ± 13
Хемифито-стабилизация	2004	4,8 ± 0,0	4,3 ± 0,1	7,22 ± 1,73	18,3 ± 8,6
	2007	Горизонт отсутствовал			
Перекрытие новым слоем	2003	5,3 ± 0,2	5,2 ± 0,1	0,46 ± 0,22	5,33 ± 0,45
	2004	5,9 ± 0,4	5,7 ± 0,4	0,34 ± 0,04	9,53 ± 2,80
	2005	6,5 ± 0,0	6,4 ± 0,1	0,19 ± 0,06	8,26 ± 0,59
	2006	6,0 ± 0,7	5,6 ± 0,8	1,7 ± 3,1	18,0 ± 3,0
	2007	7,1 ± 0,5	6,9 ± 0,5	0,06 ± 0,07	4,32 ± 3,2
	2008	5,4 ± 0,2	4,7 ± 0,3	5,7 ± 3,5	27,2 ± 4,8
Минеральные горизонты					
Техногенные пустоши (контроль)	2006/3	4,5 ± 0,0	4,5 ± 0,0	0,69 ± 0,10	3,72 ± 0,86
	2004/5	4,7 ± 0,1	4,4 ± 0,1	1,16 ± 0,29	3,56 ± 0,46
	2007/8	4,4 ± 0,1	4,4 ± 0,0	0,81 ± 0,26	4,00 ± 0,58
Хемифито-стабилизация	2004	4,8 ± 0,8	4,7 ± 0,9	1,77 ± 1,38	5,4 ± 3,2
	2007	4,6 ± 0,1	4,5 ± 0,1	0,35 ± 0,11	2,00 ± 0,24
Перекрытие новым слоем	2003	7,6 ± 0,3	7,4 ± 0,2	<0,05*	0,26 ± 0,18
	2004	6,2 ± 0,5	5,8 ± 0,4	<0,05*	0,87 ± 0,45
	2005	5,4 ± 0,2	4,9 ± 0,3	0,28 ± 0,23	2,88 ± 0,64
	2006	5,2 ± 0,4	4,6 ± 0,3	0,40 ± 0,45	2,80 ± 1,63
	2007	6,4 ± 0,3	5,8 ± 0,3	<0,05*	0,63 ± 0,11
	2008	5,6 ± 0,1	5,0 ± 0,1	1,23 ± 0,25	1,79 ± 0,38

* ниже предела обнаружения

Значения рН_{Н2О} почв участков хемифитостабилизации выше значений рН_{Н2О} почв пустошей на 0,3 единицы для поверхностных горизонтов. Значения рН

солевой суспензии не отражают влияния хемофитостабилизации, что свидетельствует о недостаточной эффективности проведённых мероприятий.

Значения pH сконструированных слоев превосходят значения pH поверхностных горизонтов почв пустошей в среднем на 1,8 единицы. В минеральных горизонтах наблюдается аналогичная картина: значения pH_{H_2O} и pH_{KCl} почв участков ремедиации со вновь созданным слоем и пустошей отличаются в среднем на 1,5 единицы ($p < 0,05$). Наиболее резкое увеличение pH с глубиной (на 2,3 единицы) характерно для почв наиболее старого участка ремедиации — 2003го года заложения — и связано, вероятно, с миграцией внесённой извести вниз по профилю. Однако изменения pH с глубиной на разных участках не имеют систематического характера. Значения pH солевой суспензии ниже pH водной суспензии в среднем на 0,4 единицы, причём это характерно для почв как пустошей, так и участков ремедиации.

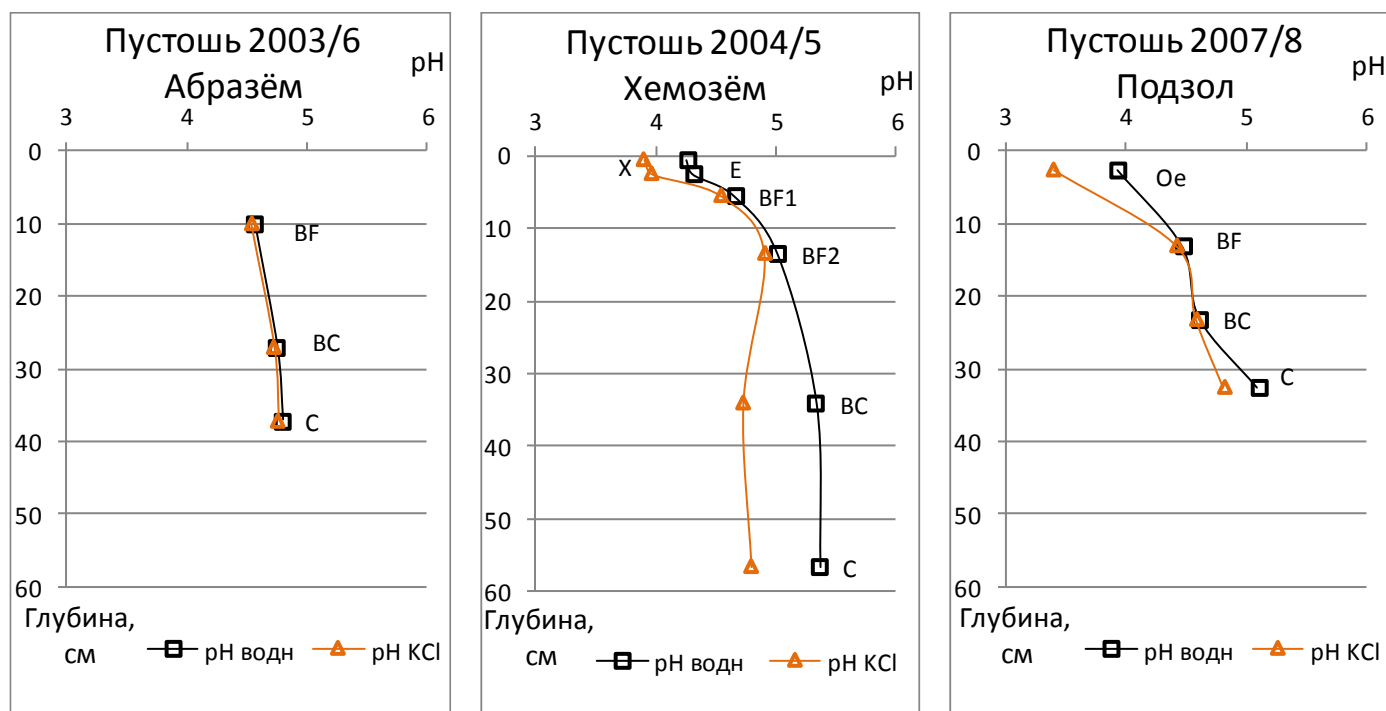


Рисунок 4.1 Профильное распределение pH почв пустошей

Наиболее высокие значения обменной кислотности наблюдались в остатках органогенных горизонтах почв техногенных пустошей — хемозёмов на участке

2004/5 и подзолов на участке 2007/8 (12 и 7 смоль(+)/кг) (Таблица 4.1). Хемофитостабилизация сопровождается снижением обменной кислотности. В сконструированных слоях большинства участков ремедиации обменная кислотность в результате обработки уменьшается до 0,1-0,5 смоль(+)/кг, сохраняясь на уровне 1,7 и 5,7 смоль(+)/кг на участках 2006 и 2008, что объясняется обилием органического вещества. Обменная кислотность в подповерхностных горизонтах на порядок ниже, чем в поверхностных. В почвах большинства участков более 75% кислотности обеспечивают ионы водорода.

Распределение гидролитической кислотности в целом повторяет картину обменной кислотности (Таблица 4.1): максимальные значения наблюдаются в поверхностных горизонтах хемозема и подзола на техногенных пустошах (43 и 31 смоль(+)/кг), нижележащим горизонтам свойственна меньшая кислотность (3—4 смоль(+)/кг). Хемофитостабилизация приводит к снижению гидролитической кислотности в поверхностном горизонте до 7 смоль(+)/кг. Участок хемофитостабилизации 2007 года сильно эродирован и лишён верхних горизонтов вплоть до ВС, бедного органическим веществом. По этой причине почвы обладают и низкой ЕКО, и невысокой гидролитической кислотностью.

Перекрытие новым слоем сопровождается уменьшением гидролитической кислотности до 4,3—9,5 смоль(+)/кг в сконструированных слоях на большей части участков и до 18 и 27 смоль(+)/кг — на участках 2006 и 2008. С глубиной гидролитическая кислотность снижается до 0,3—2,9 смоль(+)/кг. В почвах, как до, так и после ремедиации, преобладает необменная кислотность.

Таким образом, ремедиация привела к резкому росту pH, однако, большая часть обработанных почв, за исключением участков 2005 и 2007 годов, по-прежнему находится в кислой или слабокислой области. Следовательно, внесение извести дозой 2 т/га неспособно полностью нейтрализовать почвенную кислотность. Для полной нейтрализации кислотности в почвах пустошей и почвах участков ремедиации требуется повторное известкование кислых и слабокислых почв. Дозы внесения извести для почв пустошей составляют от 3,7 до 5,5 т/га, а для вновь созданных органо-минеральных слоёв — от 4,2 до 6,9 т/га

(Таблица 4.2), что, по крайней мере, вдвое превышает использованное количество известковой муки.

Обнаружена общая для всех подповерхностных горизонтов (В, ВС) отрицательная корреляция содержания фитодоступных соединений Ni и Cu и величины pH_{H_2O} (коэффициенты корреляции r -0,39 и -0,47, $p < 0,05$). Это подтверждает, что pH является одним из основных факторов, определяющих доступность никеля и меди в почвах, и в его регулировании заключается большой потенциал для снижения токсичного действия металлов.

Следует принимать во внимание, что известкование имеет потенциальную опасность в условиях действующего производства: ТМ, поступающие из атмосферы, будут закрепляться в почвах под действием извести, но кислотные выпадения могут в перспективе значительно подорвать эффект ремедиации.

Таблица 4.2 Расчётные дозы извести

Участок	Известь, т/га
Пустоши	
2006/3	3,7
2004/5	5,5
2007/8	4,0
Участки хемофитстабилизации	
2004	5,5
2007	2,8
Участки с насыпным слоем	
2003	4,7
2004	6,9
2005	2,5
2006	4,9
2007	1,4
2008	4,2

4.2. Обеспеченность элементами минерального питания

Почвы техногенных пустошей в окрестностях комбината «Североникель», обеднены элементами питания (Таблица 4.3). Содержание **минеральных соединений азота** отражает сложные процессы их трансформации в почвах. Содержание аммонийного азота в почвах на участках ремедиации меньше, чем в почвах пустошей ($p < 0,001$). Это связано, по-видимому, со значительным ингибированием процессов нитрификации при чрезвычайно высоких концентрациях доступных соединений никеля и меди. В условиях полевых опытов Г.А. Евдокимовой (1993) выявлено ингибирование процессов нитрификации в окультуренных Al-Fe-гумусовых подзолистых почвах при содержании 400-500 мг Cu/кг и 700-800 мг Ni/кг. Угнетение и гибель растений может также приводить к накоплению минерального азота в почве вследствие резкого снижения его потребления. При этом наблюдалось чрезвычайно высокое

варьирование содержания аммонийного азота – на некоторых участках его концентрации были ниже предела обнаружения; в пределах одной площадки значения могли отличаться на порядок. Вероятно, это вызвано рядом причин: водным и ветровым перераспределением и созданием локальных максимумов содержания элемента, а также высоким варьированием содержания тяжёлых металлов, которые опосредованно, через ингибирование микробных процессов в местах повышенного содержания, могут увеличивать варьирование содержания аммонийного азота.

Поведение **нитратов** при ремедиации неоднозначно. В поверхностных горизонтах почв пустошей среднее содержание нитратов составляют 5,1 мг/кг, тогда как в сконструированных слоях на участках ремедиации оно сильно варьирует. В трёх из шести случаях содержание нитратов в сконструированных слоях были ниже предела обнаружения, а максимум (80 мг/кг) наблюдался в слое, созданном на основе торфа, на участке 2005 года. В силу своей подвижности нитраты обнаруживаются также в нижележащих горизонтах. По содержанию нитратного азота почвы, подвергшиеся хемотростабиллизации, значимо не отличались от почв пустошей.

По сумме нитратной и аммонийной форм азота можно судить по обеспеченности почв азотом (Минеев, 2004; Аринушкина, 1970). Почвы и участков ремедиации, и участков пустошей бедны минеральными соединениями азота, за исключением участка со сконструированным слоем, нанесенным на поверхность загрязнённых почв в 2005 году. При этом в почвах пустошей значимо ($p < 0,05$) больше азота. Очевидно, это следствие перераспределения лабильных соединений азота и ингибирования микробных процессов трансформации азота и корневого питания в условиях загрязнения никелем и медью (Евдокимова, 1993).

Таблица 4.3 Содержание элементов питания, кальция и магния в почвах в окрестностях Мончегорска (мг/кг)

Тип участка	Участок	N-NH ₄	N-NO ₃	P	K	Ca	Mg
Поверхностные горизонты							
Техногенные пустоши (контроль)	2003/6	Горизонт отсутствовал					
	2004/5	38 ± 26	9,7 ± 7,5	7,5 ± 3,4	48 ± 28	146 ± 197	47 ± 44
	2007/8	10,1 ± 4,2	0,52 ± 0,37	4,57 ± 1,92	20,1 ± 5,5	19,8 ± 6,3	17,0 ± 8,0
Хемофито- стабилизация	2004	14 ± 16	3,7 ± 4,1	8,32 ± 0,56	43 ± 44	54 ± 21	28 ± 10
	2007	Горизонт отсутствовал					
Перекрытие новым слоем	2003	<0,3*	4,6 ± 3,5	35,1 ± 4,8	59 ± 20	267 ± 129	27 ± 16
	2004	<0,3*	< 0,05*	8,79 ± 1,90	58 ± 11	951 ± 339	166 ± 73
	2005	6 ± 12	80,8 ± 64	10,3 ± 5,4	34,1 ± 9,6	1272 ± 639	111 ± 56
	2006	1,7 ± 3,5	< 0,05*	151 ± 45	88 ± 77	1097 ± 965	42 ± 34
	2007	5 ± 3,9	5,5 ± 8,9	17,5 ± 9,7	63 ± 41	1298 ± 694	108 ± 58
	2008	0,73 ± 1,45	< 0,05*	13,4 ± 4,6	79 ± 17	1947 ± 1460	67 ± 26
Иллювиальные горизонты							
Пустоши (контроль)	2003/6	1,56 ± 0,33	0,78 ± 0,42	2,05 ± 1,64	2,97 ± 0,77	1,57 ± 2,27	<0,5*
	2004/5	0,82 ± 0,40	0,98 ± 0,34	1,80 ± 1,00	8,06 ± 1,71	11,0 ± 3,2	1,93 ± 0,54
	2007/8	3,3 ± 0,22	0,56 ± 0,21	1,48 ± 0,67	7,7 ± 2,9	2,38 ± 1,37	<0,5*
Хемофито- стабилизация	2004	1,69 ± 0,70	1,62 ± 0,51	13 ± 17	6,1 ± 4,3	13 ± 11	3,4 ± 6,8
	2007	0,61 ± 0,41	1,00 ± 0,27	17,5 ± 9,3	30 ± 9,9	7,2 ± 3,6	<0,5*
Перекрытие новым слоем	2003	0,84 ± 0,14	0,26 ± 0,23	13 ± 11	50 ± 20	2746 ± 3052	53 ± 16
	2004	0,8 ± 0,38	0,105 ± 0,05	7,8 ± 3,3	13,1 ± 5,8	69 ± 17	16,5 ± 8,7
	2005	1,26 ± 1,37	1,47 ± 2,18	2,89 ± 0,57	16,7 ± 5,0	41 ± 12	6,2 ± 3,1
	2006	0,35 ± 0,39	< 0,05*	20 ± 17	36 ± 20	86 ± 96	6,3 ± 4,0
	2007	0,59 ± 0,45	0,09 ± 0,09	29,74 ± 1,69	55 ± 22	999 ± 1243	62 ± 35
	2008	0,54 ± 0,42	0,195 ± 0,09	18 ± 13	34 ± 14	175 ± 68	22,0 ± 3,2

*ниже предела обнаружения

Почвы пустошей бедны такими элементами минерального питания как фосфор и калий, как с точки зрения агрохимической оценки (Минеев, 2004), так и при сравнении с фоновыми участками (Лукина, Никонов, 1996; Кашулина, 2002), даже несмотря на содержащиеся в почвообразующей породе апатиты. Насыщенность почвообразующих пород фосфатами подтверждается распределением фосфора по профилю — в нижних горизонтах его содержание сильно увеличивается (Рисунок 4.2).

Почвы после проведения хемофитостабилизации, несмотря на внесение азофоски, не отличались от почв пустошей по содержанию фосфора и калия.

Вследствие внесения минеральных удобрений содержания **фосфора** и калия в верхнем слое почв на участках ремедиации в среднем в 2 раза выше, чем в почвах пустошей (Таблица 4.3), и, таким образом, сконструированные слои почв на участках ремедиации высоко обеспечены доступными фосфатами. В сконструированных слоях обработанных почв обеспеченность калием превышает средний уровень почв пустошей вдвое (различия достоверны при $p < 0,05$). Между подповерхностными горизонтами почв выявлены значимые отличия: в почвах участков ремедиации содержание калия больше почти на порядок, нежели в почвах пустошей ($p < 0,002$). Это прямое следствие внесения минеральных удобрений и миграции калия вниз по профилю.

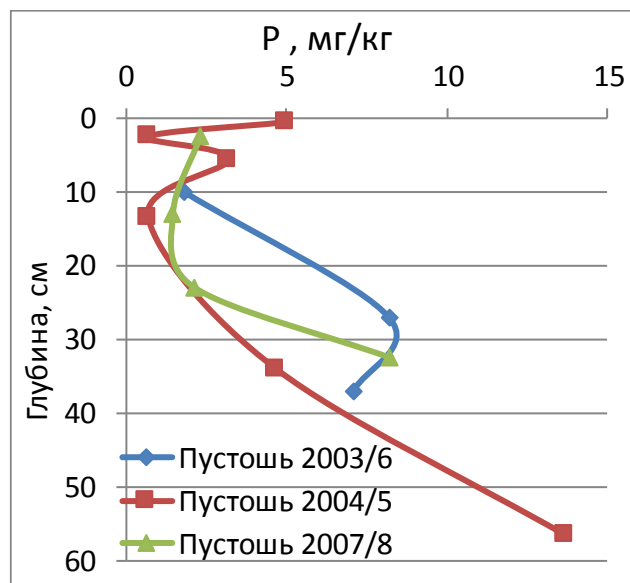


Рисунок 4.2 Профильное распределение фосфора в почвах пустошей

4.3. Содержание и распределение кальция и магния в почвах

4.3.1. Экспериментальные данные

Почвы пустошей обеднены кальцием и магнием (Рисунок 4.3). Их повышенное содержание наблюдается в остатках органогенных горизонтов, особенно в локальных понижениях (участок пустоши 2004/5, хемозём). Почвы участков хемфитостабилизации не отличаются от почв пустошей по содержанию Ca и Mg (Таблица 4.3). Вероятно, это следствие смыва верхних слоёв почвы вместе с внесённой в них известковой мукой.

Вследствие создания нового поверхностного органоминерального слоя и внесения известковой муки на участках ремедиации содержание этих элементов было повышено на 1-2 порядка (Таблица 4.3). Статистически значимых различий по запасам кальция и магния в почвах между участками ремедиации нет. Следует отметить, что на первом участке ремедиации 2003го года эффект сохранился на протяжении восьми лет.

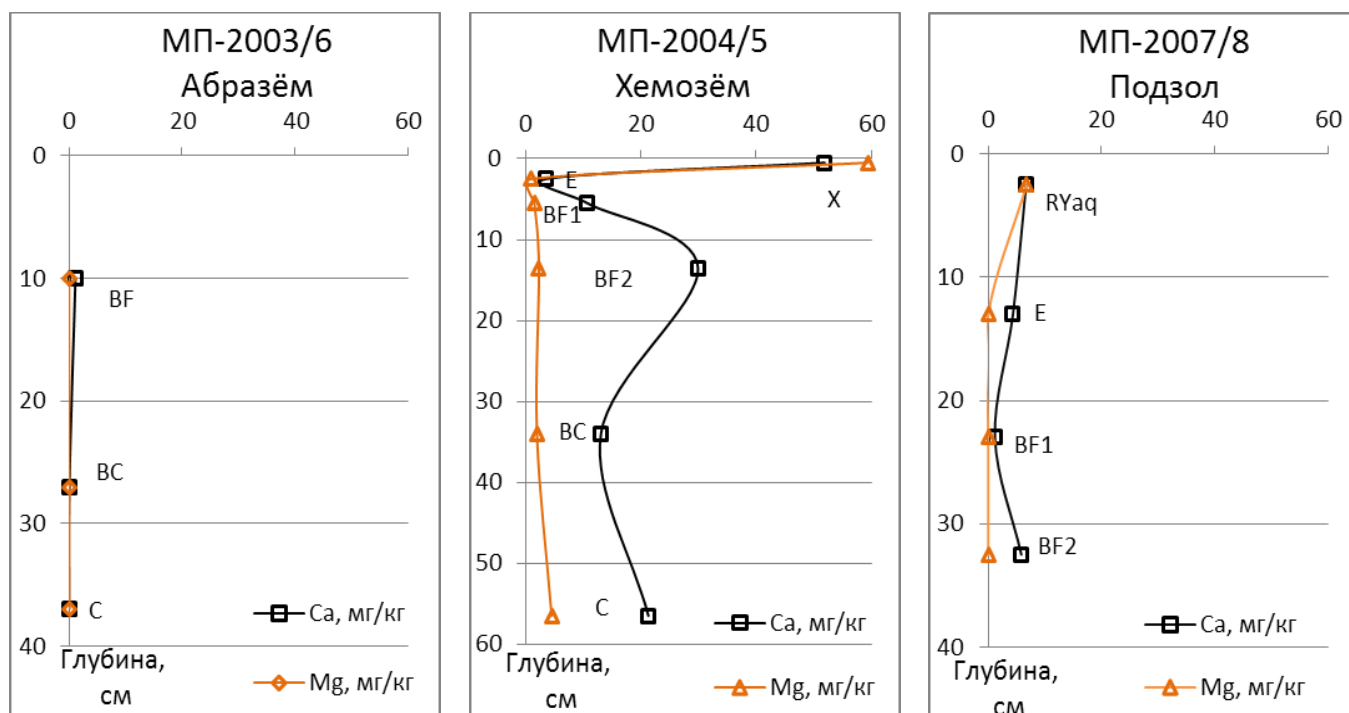


Рисунок 4.3 Профильное распределение кальция и магния в почвах Мончегорска

4.3.2. Проверка математической модели SLIM

Моделирование растворения извести в почве проводили в соответствии с математической моделью SLIM (Warfvinge, Sverdrup, 1989). Для характеристики входных данных использовали результаты экспериментальных исследований почв техногенных пустошей вблизи комбината «Североникель» и литературные сведения (Таблица 4.4). Оценку удельной поверхности внесенной известковой муки проводили, исходя из ее фракционного состава согласно нормативным документам (Таблица 4.4) (ГОСТ 14050-93), при этом были использованы данные для диаметрально противоположных марок извести – самую тонкую А-4 и самую грубую С-1. Концентрацию кальция в растворе оценивали по результатам анализа водных вытяжек из исследуемых почв и состава лизиметрических вод в почвах техногенных пустошей вблизи Мончегорска (Евтюгина, Асминг, 2013).

Таблица 4.4 Входные данные для проверки модели SLIM

Параметр	Единицы измерения	Горизонт		Источник
		ВНФ	сконструированный	
Доза извести	т/га	2	2	Никельское лесничество
Глубина внесения	м	0,04	0,04	SLIM
Фильтрующиеся осадки	м/год	0,506	0,506	Сайт Расписание погоды (rp5.ru)
Плотность почв, ρ	кг/м ³	1170	890	Экспериментальные данные
Объемная влажность, Θ		0,22	0,27	Экспериментальные данные
Исходный pH почв	м	4,40	5,90	Исаева, Белова, 2012
Начальная доля Са в ППК		0,13	0,87	Рассчитано по: Исаева, Белова, 2012
ЕКО	смоль(+)/кг	3	13	
Са в растворе	моль/л	$7 \cdot 10^{-5}$	$1,0 \cdot 10^{-4}$	Экспериментальные данные
Парциальное давл. CO ₂	Ра	40	40	Warfvinge, Sverdrup, 1989

Проверку модели проводили на основании оценки изменения катионообменных свойств почв в ходе ремедиации техногенной пустоши, осуществленной вблизи Никеля в 2004 году

(Исаева, Белова, 2012). Ремедиация включала хемофитостабилизацию (горизонт ВНФ) и перекрытие загрязненных почв материалом пахотного слоя с

Таблица 4.5 Фракционный состав извести различных марок (%)

	Фракции, мм			
	0(0,39)-1	1-3	3-5	5-10
Известь А-4	96	3	1	0
Известь С-1	23	45	25	7

заброшенных сельхозугодий (насыпной горизонт). Для сравнения с расчетными данными использовали долю кальция в ППК, оцененную по данным 2004, 2006 и 2010 годов (Исаева, Белова, 2012) и 2010 г. (Копчик и др., 2013).

На графике (Рисунок 4.4) видно, что расчётные данные хорошо описывают реальную ситуацию в почвах. А именно: кальций растворяющейся извести вытесняет большую часть ионов из ППК в первый год после внесения извести, после полного растворения извести его доля в ППК начинает падать. Расчетные данные удовлетворительно согласуются с экспериментальными, коэффициент детерминации для иллювиального горизонта $R^2=0,97$.

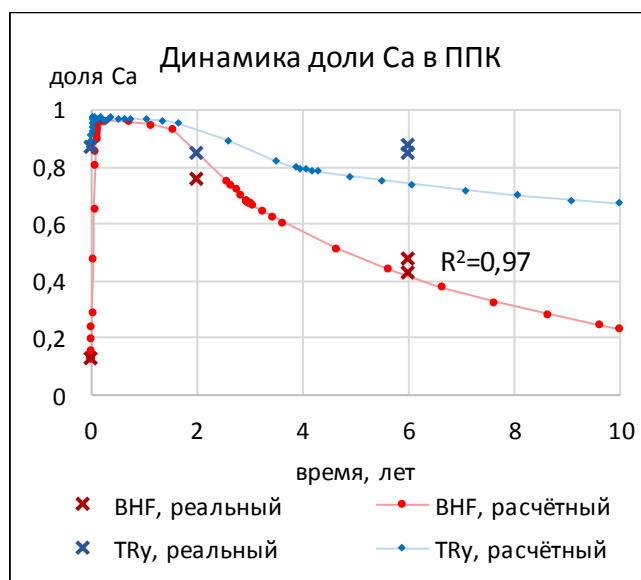


Рисунок 4.4 Расчётная и экспериментально оцененная доля Са в ППК почв техногенных пустошей после внесения извести.

4.3.3. Расчетные данные

При помощи математической модели SLIM (Warfvinge, Sverdrup, 1989) произведены расчёты скорости растворения извести и динамики доли кальция в ППК при известковании почв техногенных пустошей вблизи Мончегорска. Расчеты проведены для использованной (2 т/га) и рекомендованных (Таблица 4.25) доз известковой муки тонкого и грубого помола. В качестве входных данных использовали экспериментальные и литературные сведения (Таблица 4.6).

Согласно расчетам, последствие внесенных доз извести (2 т/га) в почвы пустошей не превышает 2-5 лет (

Рисунок 4.5 Динамика растворения извести (сверху) и доли Са в ППК (снизу) в почвах пустошей в окрестностях Мончегорска.

). Это согласуется с кислой реакцией среды (рН 4,6-4,8) и низкой долей кальция (3-8%) в поверхностных горизонтах почв, наблюдаемых спустя 4-7 лет после проведенной хемофитостабилизации. При моделировании внесения рекомендованных доз извести (для нейтрализации одной гидролитической кислотности) видно, что такая доза будет растворяться не менее 5-6 лет, а эффект в виде повышенной доли Са ППК будет ещё более длительным. При этом при внесении извести следует принимать во внимание быстрый рост доли Са в ППК, вытесняющего в раствор другие обменные катионы, в том числе ионы ТМ. В почвах, сильно загрязнённых ТМ, это может привести к кратковременному увеличению их концентрации в растворе, что может нанести вред недавно высаженным растениям (Копчик, 2014), что также показано в лабораторных (Серёгин, Кожевникова, 2009; Boyd, Martens, 2005) и полевых экспериментах

Таблица 4.6 Входные данные для моделирования начального внесения извести в почвы пустошей и повторного известкования почв на участках ремедиации со сконструированными слоями вблизи Мончегорска

Параметр	Единицы измерения	Пустоши		Сконструированный слой						Источник
		2004 /5	2007 /8	2003	2004	2005	2006	2007	2008	
Расчётная доза извести	т/га	5,5	4	4,7	6,9	2,5	4,9	1,5	4,2	Экспериментальные данные
Плотность почв, ρ	кг/м ³	380	1040	886	798	340	421	599	310	
Объёмная влажность, Θ	см ³ /см ³	0,23	0,23	0,22	0,25	0,25	0,22	0,23	0,23	
Исходный рН почв		4,46	4,39	5,34	5,90	6,50	5,94	7,06	5,38	
Начальная доля Са в ППК		0,05	0,01	0,61	0,72	0,84	0,71	0,85	0,60	
ЕКО	смоль(+)/кг	7,0	7,5	0,8	2,2	13,8	6,6	7,7	7,5	
Са в растворе	ммоль/л	0,15	0,12	0,12	0,15	0,15	0,16	0,12	0,12	rp5.ru
Осадки	м/год	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	0,53	
Парциальное давление CO ₂	Ра	40	40	40	40	40	40	40	40	Warfvinge, Sverdrup, 1989

(Derome, Saarsalmi, 1999). Во избежание последствий таких эффектов имеет смысл вносить известь заранее, по крайней мере, за год, до высадки деревьев и высева трав на пустоши.

Как показали расчёты по математической модели SLIM, дополнительно внесенная в сконструированные слои почв известковая мука тонкого помола (марка А-4) в зависимости от дозы и свойств почв растворится за 3-8 лет (Рисунок 4.6). С учетом интенсивных эрозионных процессов на обширных безлесных пространствах в локальной зоне комбината, потери извести из почвы произойдут быстрее. Внесение известковой муки грубого помола (марка извести С-1) приведет к замедлению ее растворения и сохранению в сконструированном горизонте в виде твёрдых частиц до 10 и более лет. Результаты расчетов согласуются с низкой долей кальция (0,03 и 0,08) в поверхностных горизонтах почв участков хемофитостабилизации, наблюдаемой в 2011 году, спустя 7 и 4 лет после проведенного в 2004 и 2007 годах известкования.

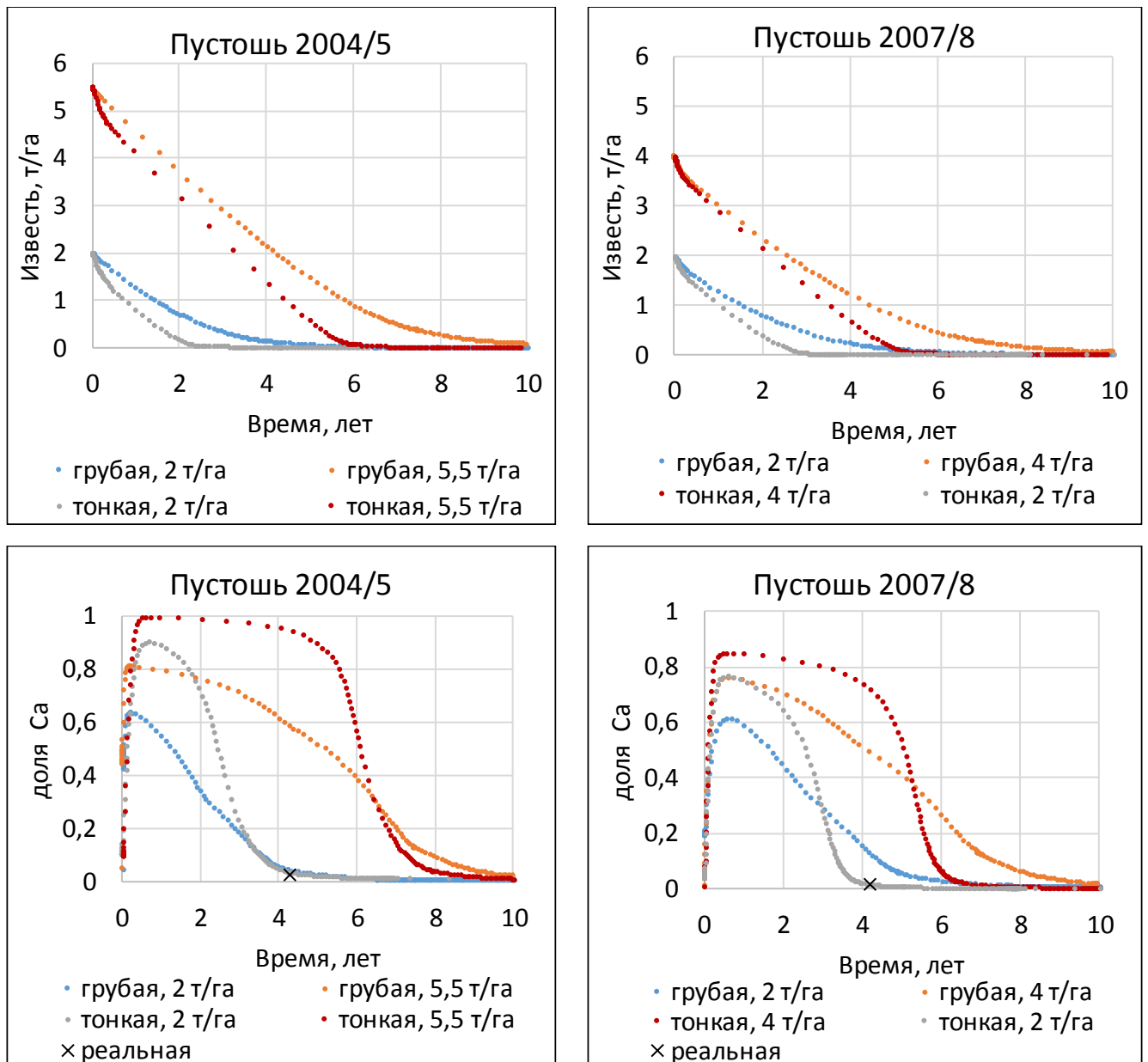


Рисунок 4.5 Динамика растворения извести (сверху) и доли Са в ППК (снизу) в почвах пустыней в окрестностях Мончегорска.

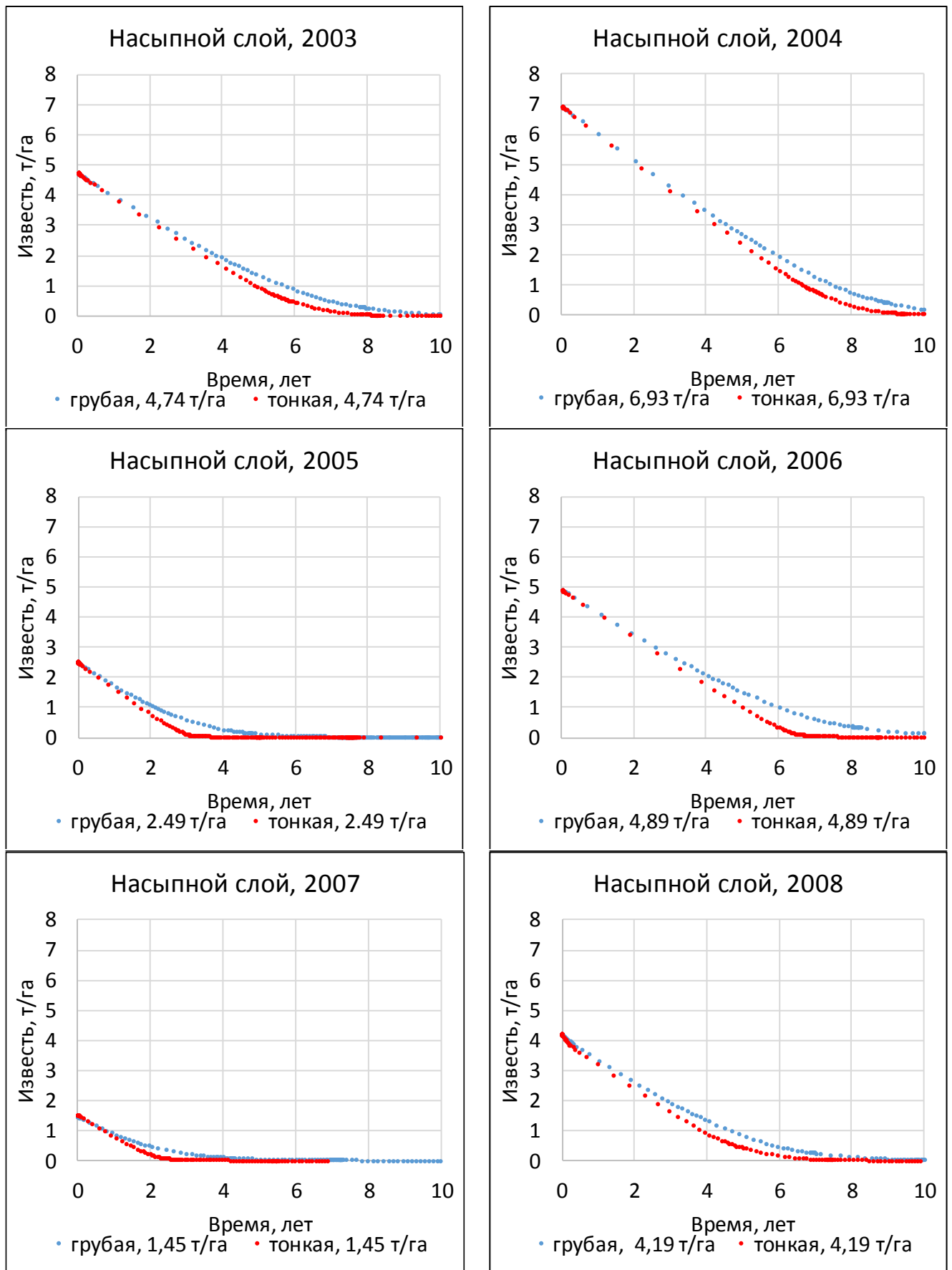


Рисунок 4.6 Расчётная динамика растворения извести при ее повторном внесении в сконструированные слои почв в окрестностях Мончегорска.

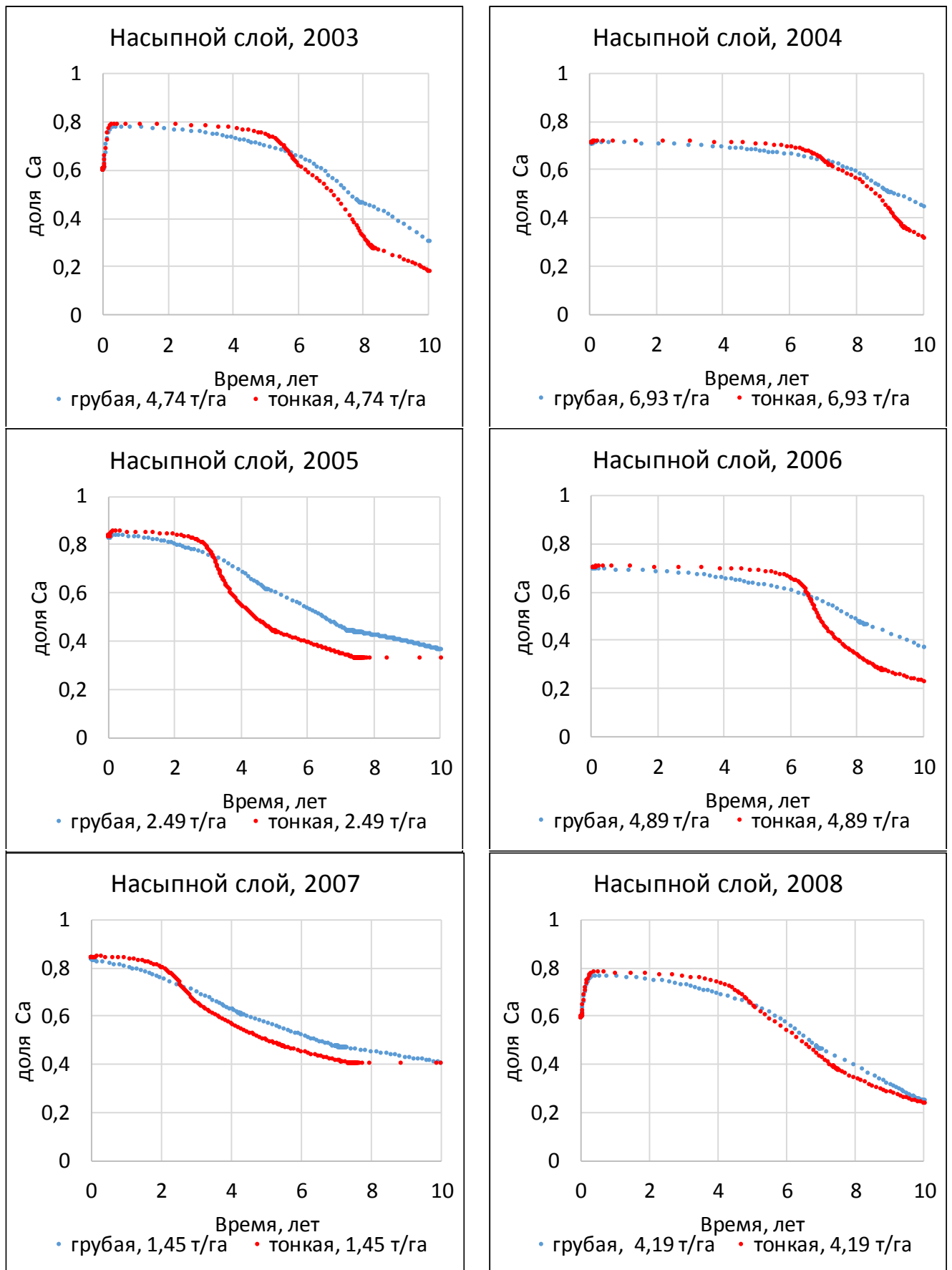


Рисунок 4.7 Расчётная динамика доли Са в ППК при повторном внесении извести в сконструированные слои почв в окрестностях Мончегорска.

Полученные результаты согласуются со сделанными ранее (Копчик и др., 2013) выводами о том, что использование извести более грубого фракционного состава (песка или крошки) будет способствовать снижению ее потерь от эрозии, постепенному растворению, длительному сохранению в почве и долговременному поддержанию реакции среды на требуемом для иммобилизации ТМ уровне.

Расчёты показывают, что при повторном внесении известковой муки тонкого помола в почвы участков ремедиации даже спустя 10 лет доля кальция в ППК будет составлять не менее 0,2 (Рисунок 4.7). Эффект от внесения известковой муки грубого помола пролонгирован, что особенно заметно для более кислых почв (2003, 2004 и 2006 годов обработки).

4.4. Распределение оксалоторастворимых соединений алюминия, железа и марганца в почвах

Среди оксалоторастворимых соединений металлов во всех почвах пустошей доминируют соединения алюминия, максимальной дифференциацией которых по профилю и аккумуляцией в иллювиальном горизонте отличается подзол (Рисунок 4.8). Наибольшим содержанием и дифференциацией железа по профилю характеризуется хемозем; ему же свойственно и наибольшее содержание марганца.

Следует отметить также большое количество оксалоторастворимых соединений никеля (80-110 мг/кг) и меди (210-880 мг/кг) в иллювиальных горизонтах исследуемых почв, что свидетельствует об их заметном участии в образовании аморфных осадков. Вследствие развития эрозии и накопления поступающих с атмосферными выпадениями металлов на поверхности почв типичное для подзолов элювиально-иллювиальное распределение оксалоторастворимых соединений железа, алюминия и марганца по профилю сменяется регрессивно-аккумулятивным в абраземах.

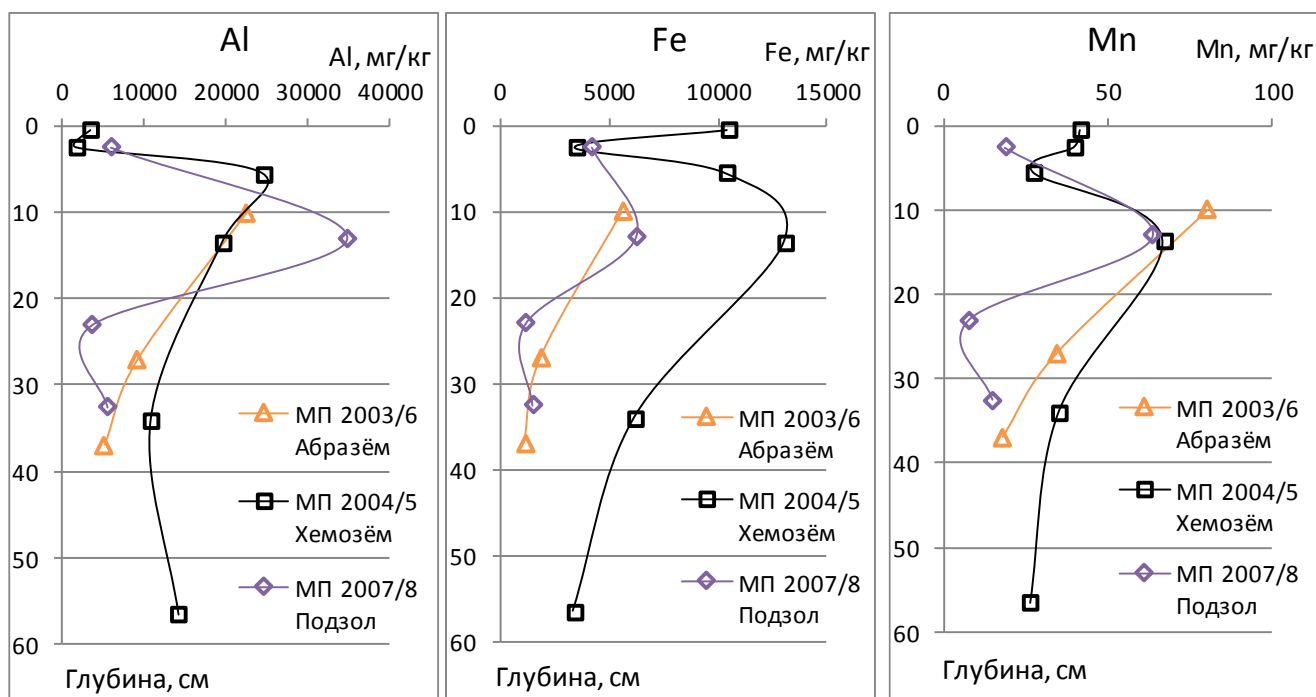


Рисунок 4.8 Распределение оксалоторастворимых соединений алюминия, железа и марганца по профилю почв.

4.5. Содержание тяжелых металлов в почвах

В выбросах завода «Североникель» содержится множество ТМ, в том числе Ni, Cu, Mn, Zn (Barcan, 2002; Kashulina et al., 2014). Содержание металлов в выбросах и их поведение различно: например, Mn и Zn не закрепляются в кислых поверхностных и минеральных горизонтах и вымываются (Евтюгина, 1994; Лукина, Никонов, 1996); выпадения приводят к некоторому увеличенному содержанию Cd и Pb в поверхностных горизонтах, однако вынос металлов на пустошах значительно превышает поступление (Евтюгина, 1994), и содержание не превышает расчётное значение критической концентрации, основанной на стационарном балансе потоков металлов (Lofts et al., 2004), в то время как содержание Ni и Cu превосходит значения критических концентраций в десятки раз (Korpsik et al., 2007). По этой причине особый интерес представляют металлы, находящиеся в дефиците, такие как марганец и цинк или наоборот накапливающиеся в огромных количествах, такие как никель и медь.

Марганец и цинк поступают в почву с атмосферными выпадениями (Kashulina et al., 2014), но они не закрепляются в кислых поверхностных и

минеральных горизонтах (Кашулина, 2002). Поэтому почвы техногенных пустошей в зоне действия комбината "Североникель" сильно обеднены марганцем и цинком. Содержание доступных растениям соединений марганца в верхних горизонтах почв пустошей составляет 2,6—5,2 мг/кг, а в иллювиальных – 0,6-1.0 мг/кг (Таблица 4.7). Такие величины соответствуют низкой обеспеченности почв марганцем (Минеев, 2004). В то время, среднее содержание марганца в фоновых почвах Кольского полуострова составляет 58 мг/кг (Опекунова и др., 2006). Содержание доступных растениям соединений цинка в верхних горизонтах почв пустошей не превышает десятых долей мг/кг, достигая 3 мг/кг лишь в органогенных горизонтах почв локальных понижений. В такой ситуации почвы считаются бедными цинком (Минеев, 2004). Хемофитостабилизация никак не сказалась на содержании фитодоступных цинка и марганца.

Перекрытие почв пустошей новым сконструированным слоем сопровождается его постепенным обогащением марганцем (до 4-10 мг/кг). Однако различия между поверхностными горизонтами почв участков ремедиации и пустошей незначимы из-за высокого варьирования показателя. В свою очередь, в сконструированных слоях наблюдается накопление цинка: как в поверхностных горизонтах – в среднем до 8,5 мг/кг, так и в подповерхностных горизонтах – в среднем до 2,7 мг/кг, что является достаточным содержанием даже для сельскохозяйственного использования (Минеев, 2004). При планировании последующих мероприятий следует учитывать тот факт, что дефицит этих микроэлементов может быть усугублён переизвесткованием, особенно большими дозами (Siebielec et al, 2007; Kowalenko, Ihnat, 2013). Поэтому рекомендуется вносить известь совместно с внесением микроэлементов.

Почвы техногенных пустошей вблизи комбината «Североникель» сильно загрязнены никелем и медью, валовое содержание которых достигает 5-6 и 3-7 г/кг соответственно (Koptsik et al., 2005). Подвижные металлы, извлекаемые ацетатно-аммонийной вытяжкой, принимаются потенциально доступными для растений. Содержание металлов, извлекаемых ацетатно-аммонийной вытяжкой, используется в системе нормирования в России для установления предельно

допустимых концентраций (ПДК) в почвах. ПДК для никеля составляет 4 мг/кг, для меди – 3 мг/кг (ГН 2.1.7.2041-06). Остатки органогенных горизонтов подзола содержат аккумулируют в себе значительное количество никеля и особенно меди: 70 мг Ni/кг и 600 мг Cu/кг, хемозема – 230 мг Ni/кг и 800 мг Cu/кг, а выходящий на поверхность иллювиальный горизонт абразема – 2-3 мг Ni/кг и около 60 мг Cu/кг (Таблица 4.7). Такие содержания ТМ токсичны, что подтверждается отсутствием или угнетённостью растительности (Копчик и др., 2013, 2015), заторможенным дыханием почв (Кадулин, Копчик, 2013), угнетением почвенной микробиоты (Евдокимова и др., 2011, 2014).

Таблица 4.7 Содержания цинка, марганца, никеля и меди в почвах окрестностей Мончегорска, мг/кг

Тип участка	Участок	Zn	Mn	Ni	Cu
Поверхностные горизонты					
Техногенные пустоши (контроль)	2003/6	Горизонт отсутствовал			
	2004/5	2,97 ± 2,09	5,2 ± 3,7	231 ± 119	795 ± 200
	2007/8	0,14 ± 0,27	2,6 ± 3,2	68 ± 29	602 ± 234
Хемофито-стабилизация	2004	1,48 ± 2,95	3,6 ± 2,4	103 ± 24	560 ± 174
	2007	Горизонт отсутствовал			
Перекрытие новым слоем	2003	12,1 ± 3,7	4,0 ± 2,5	25,5 ± 6,0	119 ± 34
	2004	6,4 ± 5,3	8,7 ± 9,4	102 ± 24	166 ± 147
	2005	6,8 ± 5,1	10,4 ± 6,4	79 ± 38	505 ± 256
	2006	18 ± 15	7,9 ± 4,9	77 ± 58	104 ± 72
	2007	5,5 ± 3,4	6,9 ± 8,4	88 ± 43	702 ± 406
	2008	1,75 ± 0,33	5,7 ± 1,9	44,1 ± 6,2	28,2 ± 6,3
Иллювиальные горизонты					
Техногенные пустоши (контроль)	2003/6	<0,05*	0,59 ± 0,63	2,5 ± 1,4	58,9 ± 26
	2004/5	0,69 ± 0,35	0,80 ± 0,27	12,1 ± 4,0	19,0 ± 5,0
	2007/8	0,26 ± 0,31	0,97 ± 0,4	4,95 ± 2,55	41,1 ± 17
Хемофито-стабилизация	2004	0,81 ± 1,61	0,41 ± 0,32	11,8 ± 6,6	49 ± 47
	2007	<0,05*	0,52 ± 0,08	3,60 ± 0,72	17,5 ± 3,7
Перекрытие новым слоем	2003	12,2 ± 3,7	5,23 ± 2,24	12,1 ± 6,8	58,8 ± 27
	2004	0,51 ± 0,63	3,03 ± 2,36	10,1 ± 4,2	33,2 ± 14
	2005	0,38 ± 0,19	3,19 ± 1,36	7,17 ± 2,10	62,0 ± 17
	2006	2,45 ± 2,14	2,68 ± 1,26	12,4 ± 4,8	58,2 ± 11
	2007	0,49 ± 0,42	2,57 ± 1,32	6,9 ± 5,3	58,3 ± 49
	2008	<0,05*	0,99 ± 0,16	4,71 ± 2,25	5,6 ± 3,0

*Ниже предела обнаружения

Основное количество металлов концентрируется в поверхностных горизонтах и снижается в 15—20 раз, до 5-12 мг Ni/кг и 20-40 мг Cu/кг, в

иллювиальных горизонтах (Рисунок 4.9). Содержание подвижной меди в почвах техногенных пустошей больше, чем никеля, в связи с ее повышенным поступлением с атмосферными выбросами комбината «Североникель» с 2005 г. (по данным Кольской ГМК) и лучшим удержанием в почве. При этом наблюдается высокое пространственное варьирование содержания металлов в почвах, как между разными участками, так и на каждом отдельном участке (Таблица 4.7).

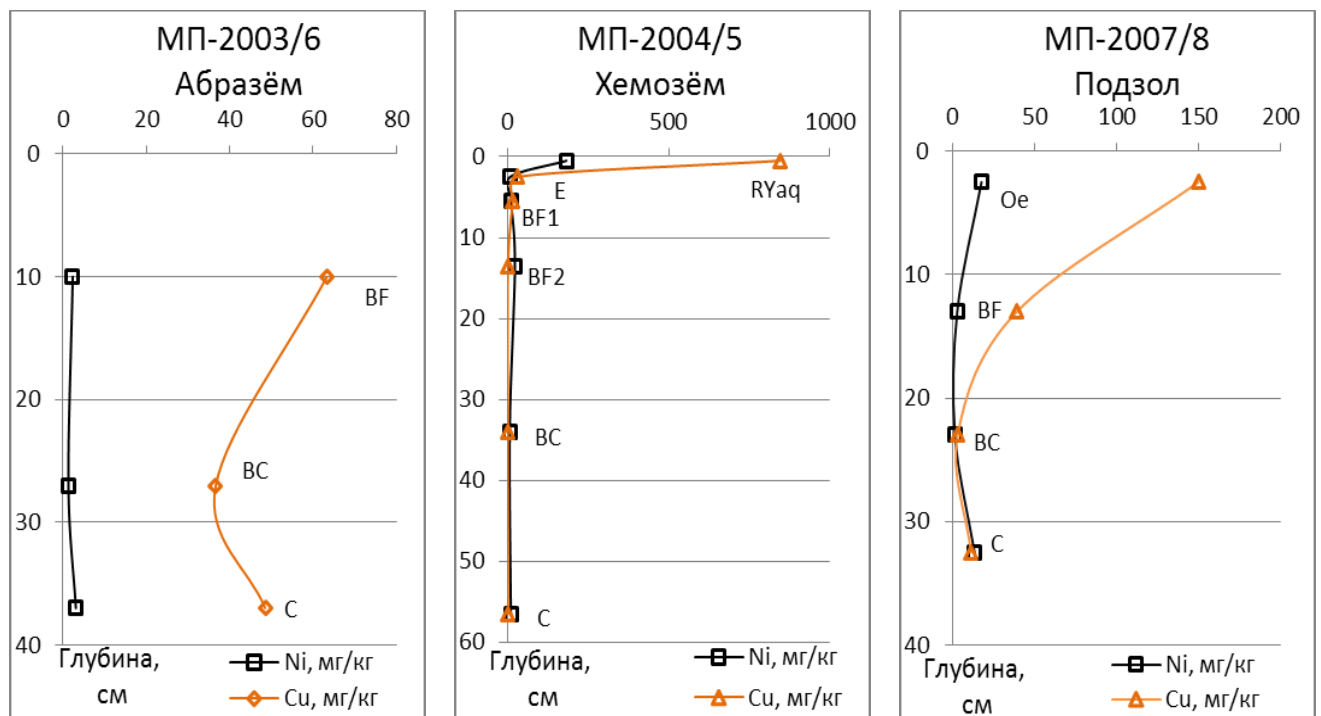


Рисунок 4.9 Профильное распределение никеля и меди в почвах Мончегорска.

Несмотря на сокращение выбросов и снижение концентрации ТМ в осадках (Горбачева, Ершов, 2014; Kashulina et al., 2014) сравнение полученных данных с литературными (Копчик и др., 1998, 2004; Опекунова и др., 2006; Reimann et al., 1994) показывает, что соответствующего снижения содержания металлов в почвах не происходит.

В почвах на участках хемофистостабилизации наблюдается снижение содержание доступной меди в поверхностном горизонте (участок 2004 г.) до 100 мг/кг, однако из-за высокого варьирования различия статистически не значимы. Статистически значимое ($p < 0,05$) снижение содержания доступных соединений меди в результате хемофитостабилизации обнаружено только в выходящем на

поверхность иллювиальном горизонте абраземов на участке 2007 года (17 мг/кг), что связано, скорее, с эрозией верхнего загрязнённого горизонта, чем с изменением химических свойств. Таким образом, хемофитостабилизация, реализованная в окрестностях Мончегорска, не была эффективной, все исследуемые показатели соответствуют значениям почв пустошей (контроля). Для исправления ситуации целесообразно повторное известкование почв участков хемофитостабилизации дозами не менее 5 т/га для нейтрализации почвенной кислотности и токсичного действия тяжелых металлов.

В перекрывающих загрязненные почвы сконструированных слоях после ремедиации среднее содержание доступных растениям соединений никеля составило 70 мг/кг, то есть вдвое меньше, чем в поверхностных горизонтах почв пустошей ($p < 0,05$). Однако при более детальном сравнении пар «участок ремедиации – пустошь (контроль)», расположенных на почвах разных типов, наблюдается дифференцированная картина. После ремедиации хемозема сконструированный слой содержит в несколько раз меньше металлов, чем поверхностный горизонт хемозема соответствующей пустоши (2004/5). Уровень содержания металлов в нанесенном на поверхность подзола слое почти не меняется по сравнению с исходным (2007/8). Резкое снижение содержания меди в поверхностном слое наблюдается лишь в результате ремедиации подзола на самом удаленном от комбината участке. И, напротив, содержание меди и, особенно, никеля, в сконструированном слое заметно больше по сравнению с выходящим на поверхность иллювиальным горизонтом абразёма (2003/6). Варьирование показателя остаётся на прежнем высоком уровне.

Сконструированный органоминеральный горизонт накапливает поступающие из атмосферы металлы аналогично органогенным горизонтам нативных подзолов. Таким образом, среднее уменьшение содержания меди в почвах в 2,5 раза ($p < 0,005$) при ремедиации техногенных пустошей еще не свидетельствует о полном успехе мероприятия. При этом вызывает опасение не только накопление металлов из аэральных выпадений, но и дополнительное перераспределение металлов с близлежащих пылящих пустошей, не затронутых

ремедиацией. Очевидным решением данной проблемы является снижение техногенной нагрузки и форсирование ремедиации с увеличением дозы извести от 4 до 7 т/га для регулирования подвижности ТМ в зависимости от локальных условий. При этом можно рекомендовать разнесение во времени известкования и высадки деревьев для достижения максимального эффекта от обоих мероприятий.

Следует отметить хорошее состояние растительности и почв на участке ремедиации 2003 года; последние отличались как благоприятными общими свойствами, так и невысокими относительно других участков содержанием и запасами никеля и меди. Кроме того, почвы обладали повышенной биологической активностью, характеризуемой микробной биомассой и почвенным дыханием (Кадулин, Копчик, 2013). Судя по всему, это связано с особенностями технологии создания искусственного слоя — на этом участке он состоял из ОСВ, опилок и песка в отношении 1,5:1:3 и имел довольно большую мощность — около 40 см. В этой связи видится перспективным использование именно этой схемы при конструировании горизонтов.

Таким образом, при ремедиации почв данным методом, при, на первый взгляд, высокой эффективности проведённых мероприятий, ТМ, особенно медь, в составе аэральных выпадений накапливаются в сконструированных поверхностных слоях, что, даже при условии удовлетворительной вегетации трав и приживаемости деревьев, вызывает необходимость постоянного мониторинга обработанных почв, тем более в условиях действующего производства. При этом вызывает опасение не только накопление металлов аэральных выпадений, но и дополнительное перераспределение металлов с близлежащих территорий, не подвергшихся ремедиации. Очевидным решением данной проблемы является снижение техногенной нагрузки и увеличение площадей почв для проведения ремедиации. Помимо этого, рекомендуется повторное известкование кислых и слабокислых почв дозами от 4 до 7 т/га для снижения подвижности и токсичности накопленных ТМ. При этом разумным выглядит разнесение во времени известкования и высадки деревьев для достижения максимального эффекта от обоих мероприятий.

ВЫВОДЫ

1. Подзолы, хемоземы и абраземы техногенных пустошей, сформировавшихся под воздействием длительного загрязнения выбросами комбината «Североникель» в Кольской Субарктике, кислые, обеднены элементами питания, марганцем и цинком, загрязнены никелем и медью, сильно эродированы.
2. Внесение словакита, извести и вермикулита в загрязненные почвы в условиях лабораторного модельного эксперимента приводит к значительному снижению кислотности и доступности никеля и меди, увеличению длины и фитомассы побегов и корней овсяницы красной. Применение суперфосфата менее результативно, а апатита и цеолита неэффективно.
3. Хемофитостабилизация способствует снижению актуальной и потенциальной кислотности, однако, почвы остаются кислыми. Спустя 4-7 лет после обработки почвы по-прежнему обеднены элементами питания. Обработка не приводит к значимому уменьшению содержания доступных соединений никеля и меди.
4. Ремедиация путем нанесения плодородного слоя, сконструированного на основе торфа, песка, опилок и осадка сточных вод, сопровождается значительным уменьшением кислотности и обогащением почв элементами питания (калием, кальцием, магнием, марганцем и цинком). Использование осадка сточных вод приводит к резкому обогащению почв фосфором. Содержание всех элементов питания, особенно азота, характеризуется сильным варьированием.
5. Изменения содержания никеля и меди в созданных при ремедиации плодородных слоях обработанных почв неоднозначны по сравнению с почвами пустошей. В условиях действующего производства и переноса металлов с открытых пылящих поверхностей сконструированные слои

накапливают до 100 мг/кг доступного никеля и 700 мг/кг доступной меди, в 2-12 раз больше, чем нижележащие горизонты.

6. Эффективность ремедиации зависит от состава и мощности сконструированного слоя. Наиболее плодородным оказался слой мощностью около 40 см, состоящий из осадка сточных вод, опилок и песка.
7. Для устранения почвенной кислотности и иммобилизации тяжелых металлов рекомендуется увеличение доз извести при первичном известковании до 4-10 т/га и/или повторное внесение извести, в первую очередь, доломита в дозах от 4 до 7 т/га в зависимости от свойств почв.
8. Согласно расчетам по модели SLIM, использование известковой муки грубого помола будет способствовать ее постепенному растворению и продлению воздействия на 2-4 года по сравнению с мукой тонкого помола.
9. Ремедиация загрязненных почв должна сопровождаться мониторингом для своевременного выявления и коррекции негативных изменений их свойств под воздействием продолжающейся техногенной нагрузки.

Список сокращений и условных обозначений

p – уровень значимости.

r – коэффициент корреляции.

ЕКО – ёмкость катионного обмена.

ППК – почвенный поглощающий комплекс.

РОУ – растворимый органический углерод (углерод растворимых органических соединений).

СНО – степень насыщенности основаниями.

ТМ – тяжелые металлы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Аринушкина Е.В. Руководство по химическому анализу почв // М.: Издательство Московского Университета, 1970. 486 с.
2. Баркан В.Ш. Опыт использования пассивных окисно-свинцовых поглотителей для оценки концентрации сернистого газа в атмосфере // Экология. – 1992. – № 4. С. 37-44.
3. Белов Н.В. Очерки по структурной кристаллографии и федоровским группам симметрии. М.: Наука, 1986. 278 с.
4. Берлякова О.Г., Ермак Н.Б., Линдина Л.И. Использование осадков сточных вод (ОСВ) в рекультивации нарушенных земель // Вестник Кемеровского государственного университета. 2010. № 1. С. 33-37.
5. Боброва Л.И., Качурин М.Х. Очерк растительности Мончетундры. Материалы по растительности центральной и западной частей Кольского полуострова. М.-Л., Труды СОПС АН СССР, вып. 2, с.95-121, 1936.
6. Вихман М.И. Экологические основы формирования продуктивных и устойчивых агросистем на Кольском Севере. Автореф. дис. ... докт. биол. наук. Петрозаводск, 2011. 47 с.
7. Водяницкий Ю. Изучение тяжелых металлов в почвах. М.: Почв. Ин-т им В.В. Докучаева, 2005. 109 с.
8. Водяницкий Ю.Н. Методы последовательной экстракции тяжелых металлов из почв – новые подходы и минералогический контроль (аналитический обзор) // Почвоведение. 2006. № 10. С. 1190-1199.
9. Водяницкий Ю.Н. Тяжелые металлы и металлоиды в почвах. М.: Почв. Ин-т им В.В. Докучаева, 2008. 164 с.
10. Водяницкий Ю.Н. Формулы оценки суммарного загрязнения почв тяжелыми металлами и металлоидами // Почвоведение. 2010. № 10. С. 1276-1280.

11. Вологодина Ж.В., Копчик Г.Н., Караванова Е.И. Основные закономерности и особенности поглощения меди подзолами Кольского полуострова // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. 2006. № 2. С. 32–40.
12. Гарипова Р.Ф., Калиев А.Ж. Цитогенетический анализ в мониторинге почв при техногенном загрязнении микроэлементами // Вестник Оренбургского государственного университета. 2009. № 4. С. 94-97.
13. Гигиенические нормативы ГН 2.1.7.2041-06. Предельно допустимые концентрации (ПДК) химических веществ в почве.
14. Глухова Е.В. Геоэкологические аспекты восстановления сосновых лесов Терского побережья Белого моря. Автореф. дис. ... канд. геогр. наук. М., 2009. 24 с.
15. Горбачева Т.Т., Ершов В.В. Многолетняя динамика дождевых выпадений и почвенных вод в техногенных редколесьях Кольского полуострова // Экологические проблемы регионов и пути их решения: Материалы V Всероссийской научной конференции с международным участием. Апатиты, 2014 С. 40-43.
16. ГОСТ 17.4.1.02-83 Охрана природы. Почвы. Классификация химических веществ для контроля загрязнения.
17. ГОСТ 17.4.3.04-85 Охрана природы. Почвы. Общие требования к контролю и охране от загрязнения.
18. Добровольский Г.В., Урусевская И.С. География почв. М.: Изд. Московского Университета, 1984. 458 с.
19. Дорошкевич С.Г., Бадмаев А.Б. Накопление тяжелых металлов в системе почва—растение при использовании возрастающих доз осадков сточных вод // Сибирский экологический журнал. 2008. Т. 15. №. 3. С. 465-471.
20. Евдокимова Г.А. Накопление нитратов в растениях на почвах с повышенным содержанием тяжелых металлов // Почвоведение. 1993. № 8. С. 104-107.
21. Евдокимова Г.А. Эколого-микробиологические основы охраны почв Крайнего Севера // Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1995. 272 с.

- 22.Евдокимова Г.А., Калабин Г.В., Мозгова Н.П. Содержание и токсичность тяжелых металлов в почвах зоны воздействия воздушных выбросов комбината “Североникель” // Почвоведение. 2011. № 2. С. 261–268.
- 23.Евтюгина З.А. Особенности водной миграции химических элементов в ландшафтах, подверженных аэротехногенному загрязнению. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1994. 48 с.
- 24.Евтюгина З.А., Асминг В.Э. Особенности формирования состава инфильтрационных вод в условиях аэротехногенного загрязнения //Вестник Мурманского государственного технического университета. 2013. Т. 16. №. 1. С. 73-80.
- 25.Иванова Л.А., Котельников В.В., Быкова А.Е. Физико-химическая трансформация минерала вермикулита в субстрат для выращивания растений // Вестник МГТУ. 2006. Т. 9. № 5. С. 883-889.
- 26.Ильин В.Б. Геохимическая ситуация на территории Обь-Иртышского междуречья // Почвоведение. 2007. № 12. С. 1442-1451.
- 27.Ильин В.Б., Сысо А.И., Хмелев В.А. Микроэлементы и тяжелые металлы в почвах и растениях Новосибирской области. Новосибирск: Наука, 2001. 229с.
- 28.Исаева Л.Г., Белова Е.А. Восстановление растительности на техногенных пустошах вблизи комбината // Кольская горно-металлургическая компания (промышленные площадки «Никель» и «Заполярный»): влияние на наземные экосистемы / Под общ. ред. О.А. Хлебосоловой. Рязань: НП «Голос губернии», 2012. С. 71-77.
- 29.Кабата-Пендиас А., Пендиас Х. Микроэлементы в почвах и растениях. М.: Мир, 1989. 439 с.
- 30.Кадулин М.С., Копчик Г.Н. Эмиссия CO₂ почвами в зоне влияния горно-металлургического комбината “Североникель” в Кольской Субарктике // Почвоведение. 2013. № 11. С. 1387-1396.
- 31.Капелькина Л.П. Экологические аспекты оптимизации техногенных ландшафтов. СПб.: Наука, 1993. 191 с.

- 32.Капелькина Л.П. Использование отходов в качестве мелиорантов почв и удобрений // Экология и промышленность России. 2006. № 4. С. 4-7.
- 33.Капелькина Л. П. О естественном зарастании и рекультивации нарушенных земель Севера //Успехи современного естествознания. 2012. №. 11. С. 98-102.
- 34.Карпухин А.И., Касатиков В.А. Комплексные соединения гумусовых кислот с ионами металлов в генезисе почв и питании растений. М.: Российская акад. с.-х. наук, 2007. 238 с.
- 35.Кашулина Г.М. Аэротехногенная трансформация почв Европейского Субарктического региона. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 2002. Ч. 1. 158 с. Ч. 2 234 с.
- 36.Кашулина Г.М., Кубрак А.Н., Коробейникова Н.М. Кислотность почв в окрестностях медно-никелевого комбината «Североникель», Кольский полуостров // Почвоведение. 2015. № 4. С. 486-500.
- 37.Кашулина Г.М., Литвинова Т.И., Переверзев В.Н. Трансформация органического вещества почв в условиях экстремального загрязнения выбросами комбината «Североникель» // Почвоведение. 2010. № 10. С. 1265-1275.
- 38.Кольская ГМК [Офиц. сайт] URL: <http://www.kolagmk.ru/ecology/monitoring> (дата обращения 08.08.2015)
- 39.Копчик Г.Н. Проблемы и перспективы фиторемедиации почв, загрязненных тяжелыми металлами (обзор литературы) // Почвоведение. 2014. № 9. С. 1113–1130.
- 40.Копчик Г.Н., Алевелл К. Поведение серы в почвах лесных экосистем в условиях интенсивного атмосферного загрязнения // Почвоведение. 2004. № 11. С. 1335–1349.
- 41.1. Копчик Г.Н., Захаренко А.И. Влияние различных мелиорантов на подвижность и токсичность никеля и меди в загрязненных почвах // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. 2014. № 1. С. 32-37.

- 42.Копчик Г.Н., Кадулин М.С., Захарова А.И. Влияние техногенного загрязнения на эмиссию диоксида углерода почвами в Кольской субарктике // Журнал общей биологии. 2015. Т. 76. №. 1. С. 48-62.
- 43.Копчик Г.Н., Копчик С.В., Ливанцова С.Ю., Смирнова И.Е. Ремедиация загрязнённых тяжёлыми металлами почв путём промывания *in situ* // Экологический вестник Северного Кавказа. 2010. Т. 6. № 2. С. 26-30.
- 44.Копчик Г.Н., Копчик С.В., Смирнова И.Е. Эффективность ремедиации техногенных пустошей вблизи комбината “Печенганикель” в Кольской Субарктике // Почвоведение. 2013. № 10. С. 1263– 1273.
- 45.Копчик Г.Н., Налбандян К.Ф. Загрязнение лесных экосистем тяжелыми металлами в зоне влияния медно-никелевого комбината на Кольском полуострове // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. 2002. № 4. С. 3-12.
- 46.2. Копчик Г.Н., Смирнова И.Е., Копчик С.В., Захаренко А.И., Турбаевская В.В. Эффективность ремедиации почв техногенных пустошей вблизи комбината Североникель на Кольском полуострове // Вестник Московского университета. Серия 17. Почвоведение. 2015. № 2. С. 42–48.
- 47.Крючков В.В., Макарова Т.Д. Аэротехногенное воздействие на экосистемы Кольского Севера. Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1989. 96 с.
- 48.Кузнецов М.С., Глазунов Г.П. Эрозия и охрана почв. М.: Изд. Московского университета, 2004. 350 с.
- 49.Ладонин Д.В. Соединения тяжелых металлов в почвах – проблемы и методы изучения // Почвоведение. 2002. Т. 6. С. 682-692.
- 50.Ладонин Д.В., Решетников С.И., Нежданова Л.К. Активность ионов меди в загрязненных и фоновых почвах в условиях модельного эксперимента // Почвоведение. 1994. № 8. С. 46–52.
- 51.Ливеровский Ю.А. Почвы СССР. М.: Мысль, 1974. 462 с.
- 52.Лукина Н.В., Никонов В.В. Биогеохимические циклы в лесах Севера в условиях аэротехногенного загрязнения. В 2 ч. Апатиты.: Изд. КНЦ РАН, 1996. Ч. 1. 213 с.

- 53.Лукина Н.В., Черненко Т.В. Техногенные сукцессии в лесах Кольского полуострова // Экология. 2008. №. 5. С. 329-337.
- 54.Минеев В.Г. Агрохимия. М.: Изд. Московского университета, 2004. 719с.
- 55.Мотузова Г.В. Соединения микроэлементов в почвах: системная организация, экологическое значение, мониторинг. М.: Эдиториал УРСС, 1999. 166с.
- 56.Мотузова Г.В. Устойчивость почв к химическому воздействию. М.: Изд Московского университета, 2000. 55 с.
- 57.Небольсин А.Н., Небольсина З.П. Теоретические основы известкования почв. СПб.: ЛНИИСХ. 2005. 252 с.
- 58.Никонов В.В., Лукина Н.В. Биогеохимические функции лесов на северном пределе распространения // Апатиты: Изд. КНЦ РАН, 1994. 314с.
- 59.Никонов В.В., Лукина Н.В., Дером Д., Петрова Н.В., Горяинова В.П. Миграция и аккумуляция соединений никеля и меди в Al-Fe-гумусовых подзолистых почвах сосновых лесов в условиях аэротехногенного загрязнения // Почвоведение. 1993. № 11. С. 40-53.
- 60.Никонов В.В., Лукина Н.В., Исаева Л.Г., Горбачева Т.Т., Белова Е.А. Восстановление территорий, нарушенных воздушным загрязнением медно-никелевого производства на Кольском полуострове // Инновационный потенциал Кольской науки: сб. науч. тр. Т. 2. Апатиты: Изд. КНЦ РАН. 2005. С. 288-293.
- 61.Окороков В.В. Физико-химические аспекты рекультивации загрязненных тяжелыми металлами почв [Известкование] //Вестник РАСХН, 2004. № 3. С. 46-48.
- 62.Опекунова М.Г., Елсукова Е.Ю., Чекушин В.А., Томилина О.В., Салминен Р, Рейманн К. Мониторинг изменения состояния окружающей среды в зоне воздействия комбината «Североникель». II. Миграция и аккумуляция химических элементов в почвах // Вестник Санкт-Петербургского университета. Серия 7. Геология, география. 2006. № 3. С. 39-49.
- 63.Орлов Д.С. Химия почв. Учебник //М.: Высшая школа. 2005. 558 с.

- 64.Переверзев В.Н., Свейstrup Т.Е., Стрелкова М.С. Генетические особенности альфегумусовых подзолов лесной зоны Северной Фенноскандии // Почвоведение. 2000. № 7. С. 789-799.
- 65.Перельман А.И., Касимов Н.С. Геохимия ландшафтов: учебное пособие. 3-е изд., перераб. и доп. М.: Астрей-2000, 1999. 786 с.
- 66.Пинский Д.Л. Ионообменные процессы в почвах // Пушкино: Институт почвоведения и фотосинтеза РАН, 1997. 164 с.
- 67.Плеханова И.О., Бамбушева В.А. Экстракционные методы изучения состояния тяжелых металлов в почвах и их сравнительная оценка // Почвоведение. 2010. № 9. С. 1081-1088.
- 68.Почвоведение / Под ред. В.А. Ковды, Б.Г. Розанова. Ч. 2. Типы почв, их география и использование. М.: Высш. шк., 1988. 368 с.
- 69.Расписание погоды. URL: <http://www.rp5.ru> (дата обращения 08.08.2015).
- 70.Рыбаков Ю.С., Федоров М.В., Рыбаков А.Ю. Техничко-экономическая оценка химической рекультивации техногенных образований цветной металлургии // Известия УрГЭУ. 2007. № 1. С. 61-67.
- 71.Самойлова Е.М. Почвообразующие породы. М.: Изд. Московского университета. 1991. 173 с.
- 72.Серегин И.В. Распределение тяжелых металлов в растениях и их действие на рост. Автореф. дисс. ... докт. биол. наук. 2009. 53 с.
- 73.Серегин И.В., Кожевникова А.Д. Усиление накопления и рост ингибирующего действия никеля и свинца на проростки амаранта в присутствии кальция // Физиология растений. 2009. Т. 56. № 1. С. 92-96.
- 74.Середина В.П., Андроханов В.А., Алексеева Т.П., Сысоева Л.Н., Бурмистрова Т.И., Трунова Н.М. Экологические аспекты биологической рекультивации почв техногенных экосистем Кузбасса // Вестник Томского государственного университета. Биология. 2008. № 2. С. 61-71.
- 75.Слуковская М.В., Экологическое обоснование использования минеральных субстратов для фиторекультивации техногенной пустоши в условиях субарктики. Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. 2013. 22 с.

- 76.Соколова Т.А. Химические основы мелиорации кислых почв. М.: Изд. Московского университета, 1993. 180 с.
- 77.Соколова Т.А., Толпешта И.И., Трофимов С.Я. Почвенная кислотность. Кислотно-основная буферность почв. Соединения алюминия в твердой фазе почвы и в почвенном растворе. М.: Гриф и К – 2012. 124 с.
- 78.Сысо А.И. Закономерности распределения химических элементов в почвообразующих породах и почвах Западной Сибири. Новосибирск: Изд. СО РАН, 2007. 277 с.
- 79.Тимашенко Е.Е. Первичные минералы в профиле подзолистых почв на главнейших типах разновозрастных ледниковых отложений. Автореф. дисс. ... канд. биол. наук. М., 1999. 23 с.
- 80.Тихановский А.Н. Биологическая рекультивация земель на крайнем севере // Аграрная наука. 2004. № 8. С. 12-13.
- 81.Хабарова Е.И. Биотехнологические наработки по восстановлению нарушенных земель (По материалам 1-го Международного Конгресса «Биотехнология: состояние и перспективы развития») // Горный информационно-аналитический бюллетень (научно-технический журнал). 2003. № 11. С. 1-3.
- 82.Химия тяжелых металлов, мышьяка и молибдена в почвах / Под ред. Зырина Н.Г., Садовниковой Л.К. М.: Изд. Московского Университета. 1985. 206 с.
- 83.Черненко Т.В. Реакция лесной растительности на промышленное загрязнение. М.: Наука, 2002. 191 с.
- 84.Abedin J., Beckett P., Spiers G. An evaluation of extractants for assessment of metal phytoavailability to guide reclamation practices in acidic soils in northern regions // Canadian Journal of Soil Science. 2012. V. 92. № 1. P. 253-268.
- 85.Abedin J., Spiers G. Metal bioavailability in smelter-impacted land systems // Proceedings, 31st Annual Meeting and Conference of the Canadian Land Reclamation Association. 2006. P. 1-17.
- 86.Aber J.D. Restored forests and the identification of critical factors in species-site interactions // Restoration ecology, a synthetic approach to ecological research. New York, USA. 1987. P. 241-250.

87. Abollino O., Giacomino A., Malandrino., M Mentasti E. The efficiency of vermiculite as natural sorbent for heavy metals. Application to a contaminated soil // *Water, Air, and Soil Pollution*. 2007. V. 181. № 1-4. P. 149-160.
88. Abramovitch R.A., ChangQing L., Hicks E. Sinard J. In situ remediation of soils contaminated with toxic metal ions using microwave energy // *Chemosphere*. 2003. V. 53. № 9. P. 1077-1085.
89. Adriano D.C. Trace elements in the terrestrial environments: Biogeochemistry, bioavailability, and risks of heavy metals. New York. Springer-Verlag. 2001. 533 p.
90. Adriano D.C., Wenzel W.W., Vangronsveld J., Bolan N.S. Role of assisted natural remediation in environmental cleanup // *Geoderma*. 2004. V. 122. № 2. P. 121-142.
91. Alkorta I., Hernández-Allica J., Becerril J.M., Amezaga I., Albizu I., Onaindia M., Garbisu C. Chelateenhanced phytoremediation of soils polluted with heavy metals // *Rev. Environ. Sci. Biotechnol.* 2004. V. 3. P. 55–70.
92. Amiro B.D., Courtin G.M. Patterns of vegetation in the vicinity of an industrially disturbed ecosystem, Sudbury, Ontario // *Canadian Journal of Botany*. 1981. V. 59. – № 9. P. 1623-1639.
93. Assche F.V., Clijsters H. Effects of metals on enzyme activity in plants // *Plant, Cell & Environment*. 1990. V. 13. № 3. P. 195-206.
94. Baker A.J.M. Accumulators and excluders- strategies in the response of plants to heavy metals // *Journal of Plant Nutrition*. 1981. V. 3. № 1-4. P. 643-654.
95. Baker A.J.M., Brooks R.R. Terrestrial higher plants which hyperaccumulate metallic elements. A review of their distribution, ecology and phytochemistry // *Biorecovery*. 1989. V. 1. № 2. P. 81-126.
96. Banza C.L.N. Nawrot T.S., Haufroid V, Decree S., De Putter T., Smolders E., Kabyla B.I., Luboya O.N., Ilunga A.N., Mutombo A.M. High human exposure to cobalt and other metals in Katanga, a mining area of the Democratic Republic of Congo // *Environmental research*. 2009. V. 109. № 6. P. 745-752.
97. Barcan V. Nature and origin of multicomponent aerial emissions of the copper–nickel smelter complex // *Environment International*. 2002. V. 28. № 6. P. 451-456.

98. Basta N.T., Gradwohl R., Snethen K.L., Schroder J.L. Chemical immobilization of lead, zinc, and cadmium in smelter-contaminated soils using biosolids and rock phosphate // *Journal of Environmental Quality*. 2001. V. 30. № 4. P. 1222-1230.
99. Berti W.R., Cunningham S.D. Phytostabilization of metals // *Phytoremediation of toxic metals: using plants to clean-up the environment*. New York, John Wiley & Sons, Inc. 2000. P. 71-88.
100. Bhargava A., Carmona F.F., Bhargava M., Srivastava S. Approaches for enhanced phytoextraction of heavy metals // *J. Environ. Manag.* 2012. V. 105. P. 103–120
101. Bolan N.S., Adriano D., Mani S., Khan A. Adsorption, complexation, and phytoavailability of copper as influenced by organic manure // *Environmental Toxicology and Chemistry*. 2003. V. 22. № 2. P. 450-456. a.
102. Bolan N.S., Adriano D.C., Naidu R. Role of phosphorus in (im)mobilization and bioavailability of heavy metals in the soil-plant system // *Reviews of environmental contamination and toxicology*. Springer New York, 2003. P. 1-44. b.
103. Bolan N.S., Duraisamy V.P. Role of inorganic and organic soil amendments on immobilisation and phytoavailability of heavy metals: a review involving specific case studies // *Austr. J. Soil Research*. 2003. V. 41. № 3. P. 533-555.
104. Bolan N.S., Hedley M.J., Loganathan P. Preparation, forms and properties of controlled-release phosphate fertilizers // *Fertilizer research*. 1993. V. 35. № 1-2. P. 13-24.
105. Booty W.G. Watershed acidification model and the soil acid neutralization capacity concept. PhD thesis. MacMaster Univ., Hamilton, Canada. 1983. 194 p.
106. Bouten W., Vreman F.M., Verstraten J.M., Duysings J.J.H.M. Carbon dioxide in the soil atmosphere: simulation model parameter estimation from field measurements // *IAHS Publ.* 1984. V. 150. P. 23-30.
107. Bradl H.B. Adsorption of heavy metal ions on soils and soils constituents // *Journal of Colloid and Interface Science*. 2004. V. 277. № 1. P. 1-18.
108. Brennan R.F., Gartrell J.W., Robson A.D. Reactions of copper with soil affecting its availability to plants. III. Effect of incubation temperature // *Soil Research*. 1984. V. 22. № 2. C. 165-172.

109. Brooks R.R., Chambers M.F., Nicks L.J., Robinson B.H. Phytomining // Trends in Plant and Science. 1998. V. 1. P. 359–362.
110. Brown G.E., Foster A.L., Ostergren J.D. Mineral surfaces and bioavailability of heavy metals: a molecular-scale perspective // Proceedings of the National Academy of Sciences. 1999. V. 96. №. 7. P. 3388-3395.
111. Buelt J.L., Farnsworth R.K. In situ vitrification of soils containing various metals // Nuclear technology. 1991. V. 96. №. 2. P. 178-184.
112. Burton C.H., Turner C. Manure management: Treatment strategies for sustainable agriculture. Editions Quae, 2003. 451 p.
113. Chang A.C., Granato T.C., Page A.L. A methodology for establishing phytotoxicity criteria for chromium, copper, nickel, and zinc in agricultural land application of municipal sewage sludges //Journal of Environmental Quality. 1992. V. 21. №. 4. P. 521-536.
114. Clark G.J., Dodgshun N, Sale P.W.G., Tang C. Changes in chemical and biological properties of a sodic clay subsoil with addition of organic amendments //Soil Biology and Biochemistry. 2007. V. 39. №. 11. P. 2806-2817.
115. Consultant H.W. Remediating soil and sediment contaminated with heavy metals // The Netherlands: Elsevier Science. 1996.
116. Contin M. Mondinib C., Leitab L., Zaccheoc P., Crippac L., De Nobilia M. Immobilisation of soil toxic metals by repeated additions of Fe (II) sulphate solution // Geoderma. 2008. V. 147. №. 3. P. 133-140.
117. Cousins C., Pennerb G.H., Liub B., Beckettc P., Spiers G. Organic matter degradation in paper sludge amendments over gold mine tailings //Applied Geochemistry. 2009. V. 24. №. 12. P. 2293-2300.
118. Crank J. The mathematics of diffusion. Oxford: Oxford university press, 1979, 414 p.
119. Curnoe W.E., Irvinga D.C., Dow C.B., Velema G., Un A. Effect of spring application of a paper mill soil conditioner on corn yield //Agronomy Journal. 2006. V. 98. №. 3. P. 423-429.

120. Déportes I., Benoit-Guyod J. L., Zmirou D. Hazard to man and the environment posed by the use of urban waste compost: a review // *Science of the Total Environment*. 1995. V. 172. №. 2. P. 197-222.
121. Dermont G., Bergeron M., Mercier G., Richer-Lafleche M. Soil washing for metal removal: a review of physical/chemical technologies and field applications // *Journal of Hazardous Materials*. 2008. V. 152. №. 1. P. 1-31.
122. Derome J. Detoxification and amelioration of heavy-metal contaminated forest soils by means of liming and fertilisation // *Environmental Pollution*. 2000. V. 107. №. 1. P. 79-88.
123. Derome J., Lindroos A. J. Effects of heavy metal contamination on macronutrient availability and acidification parameters in forest soil in the vicinity of the Harjavalta Cu-Ni smelter, SW Finland // *Environmental Pollution*. 1998. V. 99. №. 2. P. 225-232.
124. Derome J., Lindroos A. J. Copper and nickel mobility in podzolic forest soils subjected to heavy metal and sulphur deposition in western Finland // *Chemosphere*. 1998. V. 36. №. 4. P. 1131-1136.
125. Derome J., Nieminen T. Metal and macronutrient fluxes in heavy-metal polluted Scots pine ecosystems in SW Finland // *Environmental Pollution*. 1998. V. 103. №. 2. P. 219-228.
126. Derome J., Saarsalmi A. The effect of liming and correction fertilisation on heavy metal and macronutrient concentrations in soil solution in heavy-metal polluted Scots pine stands // *Environmental Pollution*. 1999. V. 104. №. 2. P. 249-259.
127. Driscoll K. Fate of limestone dissolution products in acidic metalcontaminated soil mesocosms. Master`s thesis. Laurentian University of Sudbury, 2014. 441 p.
128. Dudka S., Ponce-Hernandez R., Hutchinson T.C. Current level of total element concentrations in the surface layer of Sudbury's soils // *Science of the Total Environment*. 1995. V. 162. №. 2. P. 161-171.
129. Dorich R.A., Nelson D.W. Evaluation of manual cadmium reduction methods for determination of nitrate in potassium chloride extracts of soils // *Soil Science Society of America Journal*. 1984. V. 48. №. 1. P. 72-75.

130. Edwards J.H., Someshwar A.V., Power J.F., Dick W.A., Kashmanian R.M., Sims J.T., Wright R.J., Dawson M.D., Bezdicek D. Chemical, physical, and biological characteristic of agricultural and forest by-products for land application //Land Application of Agricultural, industrial, and municipal by-products. 2000. P. 1-62.
131. Elphick B. L. Studies in use of agricultural limestone. II. Solubility of limestone in acid soil as influenced by particle Size // New Zealand journal of science and technology. 1955. V. 37. P. 156-173.
132. Ettler V., Aleš V., Mihaljevič M., Bezdička, P. Contrasting lead speciation in forest and tilled soils heavily polluted by lead metallurgy //Chemosphere. 2005. V. 58. №. 10. P. 1449-1459.
133. Ettler V., Kříbek B., Majer V., Knésl I., Mihaljeviča M. Differences in the bioaccessibility of metals/metalloids in soils from mining and smelting areas (Copperbelt, Zambia) //Journal of Geochemical Exploration. 2012. V. 113. P. 68-75.
134. Evangelou M.W.H., Ebel M., Schaeffer A. Chelate assisted phytoextraction of heavy metals from soil. Effect, mechanism, toxicity, and fate of chelating agents // Chemosphere. 2007. V. 68. №. 6. P. 989-1003.
135. Feagley S.E., Valdez M.S., Hudnall W.H. Papermill sludge, phosphorus, potassium, and lime effect on clover grown on a mine soil // Journal of environmental quality. 1994. V. 23. №. 4. P. 759-765.
136. Finžgar N., Kos B., Leštan D. Bioavailability and mobility of Pb after soil treatment with different remediation methods //Plant Soil Environ. 2006. V. 52. №. 1. P. 25-34.
137. Flemming H., Wingender J. Relevance of microbial extracellular polymeric substances (EPSs)-Part I: Structural and ecological aspects //Water Science & Technology. 2001. V. 43. №. 6. P. 1-8.
138. Fritze H., Fritze H., Vanhala P., Pietikäinen J., Mälkönen E. Vitality fertilization of Scots pine stands growing along a gradient of heavy metal pollution: short-term effects on microbial biomass and respiration rate of the humus layer // Fresenius' journal of analytical chemistry. 1996. V. 354. №. 5-6. P. 750-755.

139. Gadd G. M. Metals, minerals and microbes: geomicrobiology and bioremediation // Microbiology. 2010. V. 156. №. 3. P. 609-643.
140. Ghosh M., Singh S.P. A review on phytoremediation of heavy metals and utilization of it's by products //Asian J Energy Environ. 2005. V. 6. №. 4. P. 18.
141. Goldberg S., Sposito G. On the mechanism of specific phosphate adsorption by hydroxylated mineral surfaces: A review //Communications in Soil Science & Plant Analysis. 1985. V. 16. №. 8. P. 801-821.
142. Goven J., Langer E.R.L. The potential of public engagement in sustainable waste management: Designing the future for biosolids in New Zealand // Journal of environmental management. 2009. V. 90. №. 2. P. 921-930.
143. Green S., Renault S. Influence of papermill sludge on growth of *Medicago sativa*, *Festuca rubra* and *Agropyron trachycaulum* in gold mine tailings: a greenhouse study // Environmental pollution. 2008. V. 151. №. 3. P. 524-531.
144. Gunn J., Sein R., Keller B., Beckett P. Liming of acid and metal contaminated catchments for the improvement of drainage water quality //Water, Air, and Soil Pollution. 2001. V. 130. №. 1-4. P. 1439-1444.
145. Gunn J.M. Restoring the smelter damaged landscape near Sudbury, Canada // Restoration & Management Notes. 1996. V. 14. №. 2. P. 129-136.
146. Halliwell B., Gutteridge J. M. Oxygen toxicity, oxygen radicals, transition metals and disease // Biochemical journal. 1984. V. 219. №. 1. P. 1.
147. Hargreaves J., Alan L., Beckett P., Spiers G., Tisch B., Lanteigne L., Posadowski T., Soenens M. Suitability of an organic residual cover on tailings for bioenergy crop production: A preliminary assessment // Canadian Journal of Soil Science. 2012. V. 92. №. 1. P. 203-211.
148. Hargreaves J.C., Adl M.S., Warman P.R. A review of the use of composted municipal solid waste in agriculture // Agriculture, Ecosystems & Environment. 2008. V. 123. №. 1. P. 1-14.
149. Harter R.D. Adsorption of copper and lead by Ap and B2 horizons of several northeastern United States soils //Soil Science Society of America Journal. 1979. V. 43. №. 4. P. 679-683.

150. Helmisaari H.S., Makkonen K., Olsson M., Viksna A., Mälkönen E. Fine-root growth, mortality and heavy metal concentrations in limed and fertilized *Pinus silvestris* (L.) stands in the vicinity of a Cu-Ni smelter in SW Finland // *Plant and Soil*. 1999. V. 209. № 2. P. 193-200.
151. Hettiarachchi G.M., Scheckel K.G., Ryan J.A., Sutton S.R., Newville M. μ -XANES and μ -XRF investigations of metal binding mechanisms in biosolids // *Journal of environmental quality*. 2006. V. 35. № 1. P. 342-351.
152. Holford I.C.R., Schweitzer B.E., Crocker G.J. Long-term effects of lime on soil phosphorus solubility and sorption in eight acidic soils [New South Wales] // *Soil Research*. 1994. V. 32. № 4. P. 795-803.
153. Houba V.J.G., Van der Lee J.J., Walinga I., Novozamsky I. Soil analysis, part 2: Procedures. Department of Soil Science and Plant Nutrition, Wageningen Agricultural University, Wageningen, The Netherlands. 1985.
154. Huang J.W., Chen J., Berti W.R., Cunningham S.D. Phytoremediation of lead contaminated soils: role of syntethic chelates in lead phytoextraction // *Environ. Sci. Technol*. 1997. V. 31. № 3. P. 800–805.
155. Huang P.M., Li Y., Sumner M.E. Handbook of Soil Sciences: Resource Management and Environmental Impacts. CRC Press, 2011. 830 p.
156. Hutchinson T.C., Whitby L.M. Heavy-metal pollution in the Sudbury mining and smelting region of Canada, I. Soil and vegetation contamination by nickel, copper, and other metals // *Environmental Conservation*. 1974. V. 1. № 02. P. 123-132.
157. Karavaiko G.I., Golovacheva R.S., Pivovarova T.A., Tzaplina I.A., Vartanjan N.S. Thermophilic bacteria of the genus *Sulfobacillus*. In: *Biohydrometallurgy* (Norris P.R., Kelly D.P., Eds.) Science and Technology Letters, Kew. 1988. P. 29-41.
158. Kashmanian R. M., Kluchinski D., Richard T.L., Walker J.M., Power J.F., Dick W.A., Sims J.T., Wright R.J., Dawson M.D., Bezdicek D. Quantities, characteristics, barriers, and incentives for use of organic municipal by-products // *Soil Science Society of America Book Series*. 2000. P. 127-168.

159. Kashulina G., de Caritat P., Reimann C. Snow and rain chemistry around the “Severonikel” industrial complex, NW Russia: Current status and retrospective analysis // *Atmospheric Environment*. 2014. V. 89. P. 672-682.
160. Kedziorek M., Bourg A. Extraction with EDTA to assess the global risk presented by heavy metals (Cd, Ni, Pb) in soils and sediments // *Soil Chemical Pollution, Risk Assessment, Remediation and Security*. Springer Netherlands, 2008. P. 59-71.
161. Keefer R. F., Codling E. E., Singh R. N. Fractionation of metal-organic components extracted from a sludge-amended soil // *Soil Science Society of America Journal*. 1984. V. 48. №. 5. P. 1054-1059.
162. Kennedy M., List D., Lu Y., Foo L.Y., Robertson A., Newman R.H., Fenton G. Kiwifruit waste and novel products made from kiwifruit waste: uses, composition and analysis // *Analysis of plant waste materials*. Springer Berlin Heidelberg, 1999. P. 121-152.
163. Khan M.J., Jones D.L. Effect of composts, lime and diammonium phosphate on the phytoavailability of heavy metals in a copper mine tailing soil // *Pedosphere*. 2009. V. 19. №. 5. P. 631-641.
164. Kiikkilä O. Heavy-metal pollution and remediation of forest soil around the Harjavalta Cu-Ni smelter, in SW Finland // *Silva Fennica*. 2003. V. 37. №. 3. P. 399-415.
165. Kiikkilä O., Perkiömäki J., Barnette M., Derome J., Pennanen T., Tulisalo E., Fritze H. In situ bioremediation through mulching of soil polluted by a copper-nickel smelter // *Journal of Environmental Quality*. 2001. V. 30. №. 4. P. 1134-1143.
166. Koptsik, G., Lofts, S., Karavanova, E., Naumova, N., Rutgers, M. Heavy metals in forest soils: Speciation, mobility and risk assessment. Chapter 6. In: I. Ahmad, S. Hayat, J. Pitchel (Eds.), *Heavy metal contamination of soil: Problems and remedies*. New Delhi: Oxford & IBH Publishing Co. Pvt. Ltd., 2005. P. 105-156.
167. Koptsik, S., Koptsik, G., de Vries, W., Groenenberg, B.-J., Lofts, S., Voogd, J.C. Present and future risks of excess heavy metal input to terrestrial ecosystems in the Kola Peninsula // *Sudbury 2007 Mining and the Environment Conference*

- Proceedings. Mining and the Environment International Conference. October 19th-26th, 2007, Laurentian University, Sudbury, Ontario. Editors: Dr. Peter Beckett, Jacqueline Richard and Dr. Graeme Spiers. 10 pp.
168. Kos B., Leštan D. Induced phytoextraction/soil washing of lead using biodegradable chelate and permeable barriers // *Environmental Science & Technology*. 2003. V. 37. №. 3. P. 624-629.
 169. Kowalenko C. G., Ihnat M. Residual effects of combinations of limestone, zinc and manganese applications on soil and plant nutrients under mild and wet climatic conditions // *Canadian Journal of Soil Science*. 2013. V. 93. №. 1. P. 113-125.
 170. Krebs W., Brombacher C., Bosshard P.P., Bachofen R., Brandl, H. Microbial recovery of metals from solids // *FEMS Microbiology Reviews*. 1997. V. 20. №. 3-4. P. 605-617.
 171. Kuffner M., Puschenreiter M., Wieshammer G., Gorfer M., Sessitsch A. Rhizosphere bacteria affect growth and metal uptake of heavy metal accumulating willows // *Plant and Soil*. 2008. V. 304. P. 35-44.
 172. Kytö M., Niemelä P., Annala E. Effects of vitality fertilization on the resin flow and vigour of Scots pine in Finland // *Forest Ecology and Management*. 1998. V. 102. №. 2. P. 121-130.
 173. Laperche V., Traina S.J. Immobilization of Pb by hydroxyapatite // *Adsorption of metals by geomedia*. Academic, London. 1998. P. 255-276.
 174. Lautenbach W.E., Miller J., Beckett P.J., Negusanti J.J., Winterhalder, K. Municipal land restoration program: the greening process // *Restoration and recovery of an industrial region*. Springer New York, 1995. P. 109-122.
 175. Lee M., Paik I.S., Kim I., Kang H., Lee S. Remediation of heavy metal contaminated groundwater originated from abandoned mine using lime and calcium carbonate // *Journal of hazardous materials*. 2007. V. 144. №. 1. P. 208-214.
 176. Lee S.H., Lee J.S., Choi Y.J., Kim J.G. In situ stabilization of cadmium-, lead-, and zinc-contaminated soil using various amendments // *Chemosphere*. 2009. V. 77. №. 8. P. 1069-1075.

177. Lindsay W.L., Moreno E.C. Phosphate phase equilibria in soils // Soil Science Society of America Journal. 1960. V. 24. №. 3. P. 177-182.
178. Logan T.J., Lindsay B.J., Goins L.E., Ryan J.A. Field assessment of sludge metal bioavailability to crops: sludge rate response // Journal of Environmental Quality. 1997. V. 26. №. 2. P. 534-550.
179. Lofts S. Spurgeon, David J., Svendsen C., Tipping E. Deriving soil critical limits for Cu, Zn, Cd, and Pb: A method based on free ion concentrations // Environmental Science & Technology. 2004. V. 38. №. 13. P. 3623-3631.
180. Luo C., Shen Z., Li X. Enhanced phytoextraction of Cu, Pb, Zn and Cd with EDTA and EDDS // Chemosphere. 2005. V. 59. №. 1. P. 1-11.
181. Maddocks G., Lin C., McConchie D. Effects of Bauxsol™ and biosolids on soil conditions of acid-generating mine spoil for plant growth // Environmental Pollution. 2004. V. 127. №. 2. P. 157-167.
182. Magdoff F.R., Bartlett R.J. Effect of liming acid soils on potassium availability // Soil Science. 1980. V. 129. №. 1. P. 12-14.
183. Mälkönen E. Forest condition in a changing environment-the Finnish Case. Forestry Sciences, Vol. 65. Kluwer Academic Publishers, 2000. 382 p.
184. Mälkönen E., Derome J., Fritze H., Helmisaari H.S., Kukkola M., Saarsalmi A., Salemaa, M. Compensatory fertilization of Scots pine stands polluted by heavy metals // Nutrient cycling in agroecosystems. 1999. V. 55. №. 3. P. 239-268.
185. Manceau A., Marcus M.A., Tamura N. Quantitative speciation of heavy metals in soils and sediments by synchrotron X-ray techniques // Reviews in Mineralogy and Geochemistry. 2002. V. 49. №. 1. P. 341-428.
186. Marschner H. Marschner's mineral nutrition of higher plants. Academic press, 2012. 672 p.
187. Martinez-Villalobos N., Flores-Vélez L.M., Domínguez O. Sorption of lead in soil as a function of pH: a study case in México // Chemosphere. 2004. V. 57. №. 10. P. 1537-1542.
188. McBride M.B. Soluble trace metals in alkaline stabilized sludge products // Journal of Environmental Quality. 1998. V. 27. №. 3. P. 578-584.

189. McGrath S.P. Effects of heavy metals from sewage sludge on soil microbes in agricultural ecosystems. In: Ross SM (ed) Toxic metals in soil-plant systems. John Wiley & Sons, New York, 1994. 247–274 p.
190. McLaughlin M.J., Tiller K.G., Naidu R., Stevens D.P. Review: the behaviour and environmental impact of contaminants in fertilizers // Soil Research. 1996. V. 34. №. 1. P. 1-54.
191. Mendez M.O., Maier R.M. Phytoremediation of mine tailings in temperate and arid environments // Reviews in Environmental Science and Bio/Technology. 2008. V. 7. №. 1. P. 47-59.
192. Merdy P., Gharbi L.T., Lucas Y. Pb, Cu and Cr interactions with soil: Sorption experiments and modelling // Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects. 2009. V. 347. №. 1. P. 192-199.
193. Merkle S.A. Engineering forest trees with heavy metal resistance genes // Silvae Genetica. 2006. V. 55. P. 263–268.
194. Mleczek M., Kozłowska M., Kaczmarek Z., Chadzinikolau T., Golinski P. Influence of Ca/Mg ratio on phytoextraction properties of *Salix viminalis* L. The effectiveness of Cd, Cu, Pb, and Zn bioaccumulation and plant growth // International journal of phytoremediation. 2012. V. 14. №. 1. P. 75-88.
195. Molas J., Baran S. Relationship between the chemical form of nickel applied to the soil and its uptake and toxicity to barley plants (*Hordeum vulgare* L.) // Geoderma. 2004. V. 122. №. 2. P. 247-255.
196. Moore P.A., Daniel T.C., Gilmour J.T., Shreve B.R., Edwards D.R., Wood, B.H. Decreasing metal runoff from poultry litter with aluminum sulfate // Journal of Environmental Quality. 1998. V. 27. №. 1. P. 92-99.
197. Morrison A.L., Gulson B.L. Preliminary findings of chemistry and bioaccessibility in base metal smelter slags // Science of the total environment. 2007. V. 382. №. 1. P. 30-42.
198. Motuzova G.V., Makarichev I.P., Dergham H.M., Stepanov A.L., Barsova N.U. Soil Organic Matter and Its Interactions with Metals: Processes, Factors Ecological Significance, 2011. Nova science publishers., 136 p.

199. Mucha A.P., Almeida C.M.R., Bordalo A.A., Vasconcelos M.T.S. Exudation of organic acids by a marsh plant and implications on trace metal availability in the rhizosphere of estuarine sediments // *Estuarine, Coastal and Shelf Science*. 2005. V. 65. №. 1. P. 191-198.
200. Mulligan C.N., Yong R.N., Gibbs B.F. Remediation technologies for metal-contaminated soils and groundwater: An evaluation // *Engineering geology*. 2001. V. 60. №. 1. P. 193-207.
201. Naidu R. Chemical bioavailability in terrestrial environments // *Developments in Soil Science*. 2011. V. 32. 66 p.
202. Nkongolo K.K., Spiers G., Beckett P., Narendrula R., Theriault G., Tran A., Kalubi K.N. Long-term effects of liming on soil chemistry in stable and eroded upland areas in a mining region // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2013. V. 224. №. 7. P. 1-14.
203. Nowack E., Schulin R., Robinson B.H. Critical assessment of chelant-enhanced metal phytoextraction // *Environ. Science & Technology*. 2006. V. 40. № 17. P. 5225–5232
204. O'Day P.A., Vlassoloulos D. Mineral-based amendments for reclamation // *Elements*. 2010. V. 6. P. 375-381.
205. Ogwada R.A., Sparks D.L. A critical evaluation on the use of kinetics for determining thermodynamics of ion exchange in soils // *Soil Science Society of America Journal*. 1986. V. 50. №. 2. P. 300-305.
206. Padmavathiamma P.K., Li L.Y. Rhizosphere influence and seasonal impact on phytostabilisation of metals—a field study // *Water, Air, & Soil Pollution*. 2012. V. 223. №. 1. P. 107-124.
207. Park J.H., Lamb D., Paneerselvam P., Choppala G., Bolan N., Chung J.W.. Role of organic amendments on enhanced bioremediation of heavy metal (loid) contaminated soils // *Journal of Hazardous Materials*. 2011. V. 185. №. 2. P. 549-574.

208. Pietz R.I., Carlson C.R., Peterson J.R., Zenz D.R., Lue-Hing C. Application of sewage sludge and other amendments to coal refuse material: I. Effects on chemical composition // *Journal of Environmental Quality*. 1989. V. 18. №. 2. P. 164-169.
209. Plummer L.N., Wigley T.M.L., Parkhurst D.L. The kinetics of calcite dissolution in CO₂-water systems at 5 degrees to 60 degrees C and 0.0 to 1.0 atm CO₂ // *American Journal of Science*. 1978. V. 278. №. 2. P. 179-216.
210. Potvin R.R., Negusanti J.J. Declining industrial emissions, improving air quality, and reduced damage to vegetation // *Restoration and recovery of an industrial region*. Springer New York, 1995. P. 51-65.
211. Prasad M.N.V., Freitas H.M.O. Metal hyperaccumulation in plants Biodiversity prospecting for phytoremediation technology // *Electronic J. of Biotechnology*. 2003. V. 6. № 3. P. 285–321.
212. Proctor J., McGowan I.D. Influence of magnesium on nickel toxicity // *Nature*. 1976. V. 260. P. 134.
213. Pulford I. D., Watson C. Phytoremediation of heavy metal-contaminated land by trees—a review // *Environment international*. 2003. V. 29. №. 4. P. 529-540.
214. Raven J.A., Evans M.C.W., Korb R.E. The role of trace metals in photosynthetic electron transport in O₂-evolving organisms // *Photosynthesis Research*. 1999. V. 60. №. 2-3. P. 111-150.
215. Regreening Greater Sudbury, Annual Report 2008, Land Reclamation Program, 30th Anniversary Edition 1978-2008, VETAC.
216. Reid N.B., Naeth M.A. Establishment of a vegetation cover on tundra kimberlite mine tailings: 2. A field study // *Restoration Ecology*. 2005. V. 13. №. 4. P. 602-608.
217. Reimann C., Chekushin V. A., Äyräs M. Kola Project—International Report, Catchment study 1994 // *Geological Survey of Norway, Report*. 1996. V. 96.
218. Rigina O., Kozlov M.V. Pollution impact on sub-Arctic northern taiga forests in the Kola peninsula, Russia // *Forest dynamics in heavily polluted regions*. CAB International Wallingford, UK, 1999. V. 1. P. 37-65.

219. Robertson A. I. The poisoning of roots of zea mays by nickel ions, and the protection afforded by magnesium and calcium // *New phytologist*. 1985. V. 100. №. 2. P. 173-189.
220. Ruby M.V., Davis A., Schoof R., Eberle S., Sellstone C.M. Estimation of lead and arsenic bioavailability using a physiologically based extraction test // *Environmental Science & Technology*. 1996. V. 30. №. 2. P. 422-430.
221. Satpute S.K., Banat I.M., Dhakephalkar P.K., Banpurkar A.G., Chopade B.A. Biosurfactants, bioemulsifiers and exopolysaccharides from marine microorganisms // *Biotechnology advances*. 2010. V. 28. №. 4. P. 436-450.
222. Sauerbeck D.R., Hein A. The nickel uptake from different soils and its prediction by chemical extractions // *Water, Air, and Soil Pollution*. 1991. V. 57. №. 1. P. 861-871.
223. Schroder J.L., Basta N.T., Casteel S.W., Evans T.J., Payton M.E., Si J. Validation of the in vitro gastrointestinal (IVG) method to estimate relative bioavailable lead in contaminated soils // *Journal of Environmental Quality*. 2004. V. 33. №. 2. P. 513-521.
224. Schwab P., Zhu D., Banks M. K. Heavy metal leaching from mine tailings as affected by organic amendments // *Bioresource Technology*. 2007. V. 98. №. 15. P. 2935-2941.
225. Scullion J. Remediating polluted soils // *Naturwissenschaften*. 2006. V. 93. №. 2. P. 51-65.
226. Shan X., Chen B. Evaluation of sequential extraction for speciation of trace metals in model soil containing natural minerals and humic acid // *Analytical Chemistry*. 1993. V. 65. №. 6. P. 802-807.
227. Shi W., Shao H.B., Li H., Shao M.A., Du S. Progress in the remediation of hazardous heavy metal-polluted soils by natural zeolite // *Journal of Hazardous Materials*. 2009. V. 170. №. 1. P. 1-6.
228. Siebielec G., Chaney R.L., Kukier U. Liming to remediate Ni contaminated soils with diverse properties and a wide range of Ni concentration // *Plant and soil*. 2007. V. 299. №. 1-2. P. 117-130.

229. Sims J.T., Pierzynski G.M., Power J.F., Dick W.A., Kashmanian R.M., Wright R.J., Dawson M.D., Bezdicek D. Assessing the impacts of agricultural, municipal, and industrial by-products on soil quality // Land application of agricultural, industrial, and municipal by-products. 2000. P. 237-262.
230. Shinner F., Öhlinger R., Kandeler E., Margesin R. Methods in Soil Biology. – Berlin, Heidelberg: Springer-Verlag. 1995. 426 p.
231. Smith R. A. H., Bradshaw A. D. Reclamation of toxic metalliferous wastes using tolerant populations of grass // Nature. 1970. P. 376-377.
232. Smith S.E., Read D.J. Mycorrhizal symbiosis. Academic press, 1996. 800 p.
233. Sposito G. Holtzclaw K.M., Johnston C.T., LeVesque-Madore C.S. Thermodynamics of sodium-copper exchange on Wyoming bentonite at 298 K // Soil Science Society of America Journal. 1981. V. 45. №. 6. P. 1079-1084.
234. Sposito G. The surface chemistry of soils. Oxford University Press, 1984. 234p.
235. Stumm W., Morgan J.J. Chemical equilibria and rates in natural waters // Aquatic chemistry. 1996. P. 521-531.
236. Svedrup H., Warfvinge P. Dissolution of limestone and other neutralizing agents in soils // Rapport-Naturvaardsverket (Sweden). 1987.
237. Swartzendruber D., Barber S.A. Dissolution of limestone particles in soil // Soil Science. 1965. V. 100. №. 4. P. 287-291.
238. Tasse N., Germain D., Dufour C., Tremblay R. Organic-waste covers over the east Sullivan mine tailings: Beyond the oxygen barrier // Fourth International Conference on Acid Rock Drainage, Vancouver, BC. 1997. P. 1627-1642.
239. Tessier A., Campbell P.G., Bisson M. Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals // Analytical chemistry. 1979. V. 51. №. 7. P. 844-851.
240. Thomas G.W., Coleman N.T. A chromatographic approach to the leaching of fertilizer salts in soils // Soil Science Society of America Journal. 1959. V. 23. №. 2. P. 113-116.
241. Tica D., Udovic M., Lestan D. Immobilization of potentially toxic metals using different soil amendments // Chemosphere. 2011. V. 85. №. 4. P. 577-583.

242. Vangronsveld J., Colpaert J.V., Van Tichelen K.K. Reclamation of a bare industrial area contaminated by non-ferrous metals: physico-chemical and biological evaluation of the durability of soil treatment and revegetation // *Environmental Pollution*. 1996. V. 94. №. 2. P. 131-140.
243. Warfvinge P., Sverdrup H. Modeling limestone dissolution in soils // *Soil Science Society of America Journal*. 1989. V. 53. №. 1. P. 44-51.
244. Warfvinge P., Sverdrup H. Soil liming as a measure to mitigate acid runoff // *Water Resources Research*. 1988. V. 24. №. 5. P. 701-712.
245. Watson E.B. Surface enrichment and trace-element uptake during crystal growth // *Geochimica et Cosmochimica Acta*. 1996. V. 60. №. 24. P. 5013-5020.
246. Watson, G., Greenfield M., Butler M., Wren C. Historical smelter emissions and environmental impacts // *Risk assessments and environmental management: a case study in Sudbury, Ontario, Canada*. Maralte, Leiden, The Netherlands. 2012. P. 23-48.
247. Wenzel W.W., Unterbrunner R., Sommer P., Sacco P. Chelateassisted phytoextraction using canola (*Brassica napus* L.) in outdoors pot and lysimeter experiments // *Plant and Soil*. 2003. V. 249. №. 1. P. 83-96.
248. Whalley C., Grant A. Assessment of the phase selectivity of the European Community Bureau of Reference (BCR) sequential extraction procedure for metals in sediment // *Analytica Chimica Acta*. 1994. V. 291. №. 3. P. 287-295.
249. White R.E. Principles and practice of soil science: the soil as a natural resource. John Wiley & Sons, 2013. 384 p.
250. Winterhalder K. Dynamics of plant communities and soils in revegetated ecosystems: a Sudbury case study // *Restoration and Recovery of an Industrial Region*. Springer New York, 1995. P. 173-182.
251. Winterhalder K. Environmental degradation and rehabilitation of the landscape around Sudbury, a major mining and smelting area // *Environmental Reviews*. 1996. V. 4. №. 3. P. 185-224.
252. Wren C. Risk assessment and environmental management: A case study in Sudbury, Ontario, Canada. Maralte, 2012.

253. Young S. D. Chemistry of heavy metals and metalloids in soils // Heavy Metals in Soils. Springer Netherlands, 2013. P. 51-95.
254. Yruela I. Copper in plants // Brazilian Journal of Plant Physiology. 2005. V. 17. №. 1. P. 145-156.
255. Zhao F.J., Hamon R.E., McLaughlin M.J. Root exudates of the hyperaccumulator *Thlaspi caerulescens* do not enhance metal mobilization // New Phytologist. 2001. V. 151. № 3. P. 613-620.