

Новые материалы на основе природных кремнийсодержащих минералов и их использование для ремедиации загрязненных углеводородами почв

Е. А. Бочарникова, Д. В. Демин, В. В. Матыченков

Исследовано влияние разных режимов термической обработки цеолита, диатомита и мергеля на их эффективность в качестве источника активных форм кремния. Показано, что термическая обработка минералов при 500 – 700 °С обеспечила резкое увеличение содержания активных форм кремния. Наибольшее увеличение происходило при нагревании при 500 °С в течение 30 мин и при 700 °С в течение 15 мин. Дальнейшее повышение температуры до 1000 °С или увеличение времени обработки свыше 15 минут при температуре 700 °С снижало содержание активных форм кремния. В условиях вегетационного эксперимента на песке, загрязненном смесью отработанного машинного масла и дизельного топлива, внесение термически активированного мергеля (препарат EcoFlora) способствовало снижению содержания нефтяных углеводородов в грунте с 3 до 0,5 масс. % в течение 4-х недель. Кроме того, наблюдалось усиление устойчивости пшеницы к токсическому воздействию углеводородов, что выражалось в увеличении количества проросших семян (с 35 % до 85 %), биомассы растений (на 200 – 500 %) и содержания фотосинтетических пигментов в листьях пшеницы (на 20 – 40 %).

Ключевые слова: загрязнение, кремний, пшеница, углеводороды, термическая обработка.

DOI: 10.30791/1028-978X-2023-11-39-48

Введение

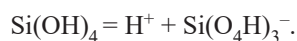
Развитие промышленности и интенсивная добыча полезных ископаемых привели к нарастающему химическому загрязнению окружающей среды, включая почву, поверхностные и подземные воды. Одним из наиболее крупных видов загрязнения является углеводородное загрязнение почвы, источниками которого служит нефтедобывающая и нефтеперерабатывающая промышленность, а также использование углеводородного топлива [1, 2]. Очевидно, что полное предотвращение загрязнения углеводородами невозможно, поэтому постоянно ведется поиск высокоэффективных технологий очистки и восстановления загрязненных территорий.

Основным механизмом, обеспечивающим очистку почв от углеводородных загрязнителей, является микробиологическая деструкция [3, 4].

Многие представители естественной микробиоты почвы, включая бактерии, грибы и микроводоросли, способны осуществлять биodeградацию соединений нефти [5]. Повышение интенсивности микробиологической очистки почв достигается созданием условий, стимулирующих активность микробиоты. Одним из основных негативных воздействий углеводородов на почву является развитие гидрофобных свойств, что приводит к нарушению водно-воздушного режима почв и, как следствие, снижению микробной активности [6, 7].

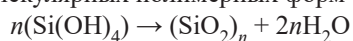
Кремний занимает второе место после кислорода по распространенности на нашей планете. Как свидетельствуют современные исследования, одной из основных функций этого элемента является повышение устойчивости живых организмов к воздействию биогенных и абиогенных стресс-факторов [8, 9]. Было доказано, что основным физиологически активным агентом в материалах на

основе кремния является ортокремниевая кислота, содержащая один атом кремния и 4 гидроксогруппы. Это соединение диссоциирует в воде с образованием катиона водорода и является слабой кислотой с равновесным $pH = 7$ [10].

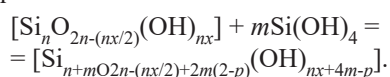


В многочисленных работах показано положительное влияние кремниевой кислоты на рост и развитие растений, участие в формировании защиты растений к различным биотическим и абиотическим стрессам путем усиления синтеза антиоксидантных ферментов [11]. Кроме того, показано положительное влияние кремниевой кислоты на активность и биомассу микроорганизмов [12].

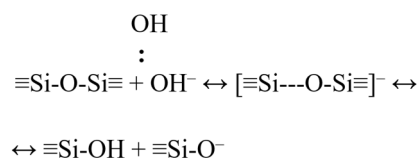
Высокие концентрации ортокремниевой кислоты в водных растворах приводят к образованию олигомеров кремниевой кислоты, а затем и высокомолекулярных полимерных форм



или



Образующиеся полимерные формы кремниевой кислоты обладают высокой сорбционной способностью и могут изменять поверхностные свойства твердых частиц [10, 13]. Благодаря большому содержанию гидроксильных групп поликремниевые кислоты и поверхность, на которую они сорбированы, проявляет гидрофильные свойства. Образование мономеров кремниевой кислоты происходит при растворении кремнийсодержащих минералов и зависит от размера частиц и их поверхностных свойств. Механизм образования мономеров кремниевой кислоты до сих пор полностью не изучен, существует гипотеза, что растворение кремнийсодержащих соединений происходит при кратковременном изменении валентности атома кремния [14]



Наши исследования и работы других авторов продемонстрировали эффективность материалов на основе Si при восстановлении системы почва – растение, загрязненной нефтепродуктами [15, 16]. Кремнийсодержащие агрохимикаты способствуют

повышению адсорбционной и влагоудерживающей способности почв; улучшают доступность для растений P, K, Fe, Zn и других питательных веществ; снижают токсичность органических и неорганических загрязнителей; усиливают стабильность текстуры и повышают гидрофильность почвенной матрицы [17, 18].

Однако наиболее часто используемые в сельском хозяйстве кремнийсодержащие минералы (цеолиты, диатомиты) способны обеспечить невысокую концентрацию активных форм кремния, что обуславливает их низкую эффективность и необходимость вносить высокие дозы, а это, в свою очередь, повышает стоимость технологий, основанных на их применении. Поэтому возникла необходимость модификации природных кремнийсодержащих пород с целью повышения способности образовывать активные формы кремния. Было предложено использовать термическую обработку минералов, что может изменять их кристаллическую решетку и, возможно, повышать эффективность.

Цель работы — исследование влияния различных режимов температурной обработки кремнийсодержащих природных минералов на содержание активных форм кремния, а также оценка эффективности термически обработанных природных минералов при очистке загрязненной углеводородами почвы в вегетационном эксперименте.

Материалы и методы

Были проведены лабораторные и вегетационные исследования.

Лабораторные исследования

В лабораторных исследованиях была осуществлена термическая обработка природных кремнийсодержащих минералов при разных режимах. Были взяты: цеолит гранулированный (ОАО “Промцеолит” Хотынецкое месторождение, Орловская область), мергель (Майнское месторождение, Ульяновская область) и диатомит (Инзенское месторождение, Ульяновская область). Основные свойства минералов представлены в табл. 1.

Термическую обработку проводили в муфельной печи ЭКПС 10 при следующих температурах — 300, 500, 700 и 1000 °С; и времени обработки — 1, 5, 15 и 30 мин. В обработанных образцах анализировали содержание активных форм кремния по разработанной нами методике.

Таблица 1

Фазовый состав и водородный показатель кремнийсодержащих минералов

Table 1

Phase composition and hydrogen index of Si-rich minerals

| Минерал | Фазовый состав, масс. % | | | | | | | | | pH |
|-------------------|-------------------------|------|--------------------------------|--------------------------------|------|------|------------------|-------------------------------|-------------------|-----|
| | SiO ₂ | TiO | Al ₂ O ₃ | Fe ₂ O ₃ | CaO | MgO | K ₂ O | P ₂ O ₅ | Na ₂ O | |
| Цеолит | 71,5 | 0,09 | 12,5 | 0,9 | 2,5 | 1,2 | 1,5 | 0,4 | 0,5 | 6,5 |
| Мергель | 56,6 | 0,02 | 19,6 | 2,3 | 13,3 | 1,9 | 1,8 | 0,2 | 0,2 | 6,4 |
| Диатомит | 83,1 | 0,01 | 5,8 | 2,5 | 0,5 | 0,48 | 1,2 | 0,1 | 0,4 | 6,8 |
| НСР ₀₅ | 2,5 | 0,01 | 1,5 | 0,5 | 0,5 | 0,5 | 0,6 | 0,1 | 0,2 | 0,2 |

Для оценки потенциальной эффективности твердых кремнийсодержащих соединений в качестве источника биодоступного кремния нами было предложено использовать содержание монокремниевой кислоты в 24-часовом и 4-суточном водных экстрактах [19, 20]. Это время необходимо для установления равновесия в системе вода – соединение кремния. Для определения содержания активного кремния в кремнийсодержащих соединениях предложено следующее уравнение:

$$\text{ActSi} = 10 \cdot (\text{AclSi}_{1\text{сут}} + \text{AclSi}_{4\text{сут}}) + \text{PtnSi},$$

где ActSi — активный кремний, AclSi — актуальный кремний, PtnSi — потенциальный кремний.

Концентрацию водорастворимого (актуального) кремния анализировали в вытяжке из 6 г материала 30 мл бидистиллированной воды, экстракцию проводили в течение 1 и 4 суток. Содержание потенциального кремния анализировали в вытяжке из 2 г материала 20 мл 0,1 н соляной кислоты, время экстракции составляло 24 ч.

Вегетационные исследования

Вегетационные исследования проводили на промытом кварцевом песке (pH 6,5; размер частиц 0,5 – 2 мм) в пластиковых сосудах объемом 1 литр. В качестве углеводородного загрязнителя использовали смесь отработанного машинного масла (Lukoī супер 5W-40) и дизельного топлива (Марка А) в объемном соотношении 1:1. Данную смесь вносили в песок в дозе 3 масс. % за 1 день до внесения кремниевых препаратов и посадки растений. Были взяты 2 коммерческих препарата на основе природных минералов: цеолит гранулированный, который использовали в лабораторных исследованиях, и препарат EcoFlora — термически активированный мергель Майнского месторождения (РуЭкоОрганикс, Чебоксары, Чувашская республика).

Кремниевые препараты вносили в дозах 500, 1000 и 3000 кг/га, что составляло 0,5; 1 и 3 г на сосуд соответственно.

В сосудах выращивали пшеницу (*Triticum aestivum* L., сорт Новосибирская 31). Предварительно семена пшеницы замачивали в 0,3 % растворе перекиси водорода на 10 минут, затем держали во влажном состоянии в течение 24 ч, после чего высаживали по 20 семян на сосуд. Эксперимент проводили в течение 4-х недель. Влажность песка поддерживали на уровне 30 – 40 %. Каждую неделю отбирали образцы грунта и анализировали содержание углеводов методом холодной экстракции гексаном [21]. Через 4 недели растения пшеницы были собраны и взвешены. В образцах грунта определяли содержание фактического (экстрагируемого водой) и потенциального (экстрагируемого кислотой) кремния с использованием вышеописанного метода, но без водной 4-суточной экстракции [20].

Была измерена биомасса подземной и наземной частей растений, а также содержание фотосинтетических пигментов — хлорофилла *a*, хлорофилла *b* и каротиноидов.

Навески свежих листьев растирали в 80 % растворе ацетона. Полученные растворы фильтровали и в тот же день определяли оптическую плотность на спектрофотометре при длинах волн, соответствующих максимумам поглощения хлорофилла *a*, хлорофилла *b* и каротиноидов в данном растворителе: $\lambda = 663, 646$ и 470 нм. Контроль — чистый растворитель (80 % ацетон), длина кюветы $l_{\text{кюв}} = 1$ см.

Концентрацию пигментов в вытяжке рассчитывали по формуле Lichtenthaler [25] для определения хлорофиллов и каротиноидов в 80 % ацетоне:

$$\begin{aligned} C_{\text{Chl } a} &= 12,21 \cdot D_{663} - 2,81 \cdot D_{646}, \\ C_{\text{Chl } b} &= 20,13 \cdot D_{646} - 5,03 \cdot D_{663}, \\ C_{\text{car}} &= (1000 \cdot D_{470} - 3,27 \cdot C_{\text{Chl } a} - 100 \cdot C_{\text{Chl } b}) / 229, \end{aligned}$$

Содержание активных форм кремния в исходном и термически обработанном (ТО) цеолите (мг/(кг Si))

Table 2

The content of active Si in original and thermally treated zeolite (mg (kg Si)⁻¹)

| Кремнийсодержащий минерал, ТО | Содержание активных форм кремния, мг/(кг Si) | | | |
|-------------------------------|--|---------|-----------------------------|------------------|
| | Водорастворимый кремний, время экстракции | | Кислото-растворимый кремний | Активный кремний |
| | 1 сутки | 4 суток | | |
| Цеолит (Ц) | 26,4 | 26,8 | 483,6 | 1016,5 |
| Ц 300 °С 1 мин | 33,8 | 49,1 | 487,2 | 1316,2 |
| Ц 300 °С 5 мин | 34,1 | 45,8 | 495,8 | 1294,8 |
| Ц 300 °С 15 мин | 35,7 | 46,3 | 484,6 | 1304,6 |
| Ц 300 °С 30 мин | 36,8 | 47,9 | 482,2 | 1329,2 |
| Ц 500 °С 1 мин | 51,2 | 53,8 | 500,6 | 1550,6 |
| Ц 500 °С 5 мин | 52,3 | 57,3 | 495,7 | 1591,7 |
| Ц 500 °С 15 мин | 62,4 | 55,9 | 501,7 | 1684,7 |
| Ц 500 °С 30 мин | 61,6 | 60,9 | 508,1 | 1733,1 |
| Ц 700 °С 1 мин | 48,9 | 53,9 | 487,1 | 1515,1 |
| Ц 700 °С 5 мин | 52,8 | 53,1 | 500,1 | 1559,1 |
| Ц 700 °С 15 мин | 67,9 | 69,3 | 497,3 | 1869,3 |
| Ц 700 °С 30 мин | 67,2 | 64,4 | 494,5 | 1810,5 |
| Ц 1000 °С 1 мин | 29,1 | 31,5 | 407,4 | 1013,4 |
| Ц 1000 °С 5 мин | 41,1 | 42,7 | 303,7 | 1141,7 |
| Ц 1000 °С 15 мин | 36,5 | 36,8 | 300,7 | 1033,7 |
| Ц 1000 °С 30 мин | 26,6 | 30,9 | 300,3 | 875,3 |
| НСР05 | 15 | 20 | 25 | |

где D_{470} , D_{646} и D_{663} — оптическая плотность вытяжки при 470, 646 и 663 нм соответственно; C — концентрация пигмента в вытяжке, мг/л.

Установив концентрацию пигмента в вытяжке, определяли его содержание в растительных тканях с учётом объёма вытяжки и массы образца:

$$F = \frac{VC}{P},$$

где F — содержание пигмента в растительном материале, мг/(г сыр. массы); V — объём вытяжки, л; C — концентрация пигмента, мг/л; P — навеска растительного материала, г.

Каждый вариант в лабораторных и вегетационных экспериментах имел трехкратную повторность. Для обработки полученных данных использовали дисперсионный анализ (ANOVA).

Полученные результаты

Лабораторные исследования

Проведенные исследования показали, что кратковременное термическое воздействие при температурах 300, 500 и 700 °С привело к увеличению содержания активных форм кремния

в 1,5 – 3 раза во всех кремнийсодержащих минералах (табл. 2 – 4). В результате обработки при 700 °С в течение 30 мин происходило незначительное снижение содержания водорастворимых форм кремния, а при 1000 °С растворимость всех трех минералов резко уменьшилась. Аналогичные изменения были получены и для содержания кислоторастворимого кремния, хотя его относительное содержание изменялось менее существенно по сравнению с водорастворимыми формами.

Термическую обработку природных минералов и продуктов на их основе используют довольно широко, однако, чаще всего для высушивания или обеззараживания при температурах, не превышающих 250 – 260 °С [23]. Даже при длительном нагревании такой температуры недостаточно для изменения физико-химических параметров минералов [24]. С другой стороны, обжиг при температурах свыше 1000 °С приводит к резкому снижению содержания активных форм кремния, что обусловлено закрытием пор у цеолитов, диатомитов и мергелей при высоких температурах [25]. Данный процесс применяют для повышения прочности минеральных продуктов. Наши исследования показали, что для увеличения содержания активных форм кремния

Таблица 3

Содержание активных форм кремния в исходном и термически обработанном (ТО) мергеле и препарате EcoFlora (мг/кг Si)

Table 3

The content of active Si in original and thermally treated marl and EcoFlora preparation (mg (kg Si)⁻¹)

| Кремнийсодержащий минерал, ТО | Содержание активных форм кремния, мг/(кг Si) | | | |
|-------------------------------|--|---------|-----------------------------|------------------|
| | Водорастворимый кремний, время экстракции | | Кислото-растворимый кремний | Активный кремний |
| | 1 сутки | 4 суток | | |
| Мергель (М) | 34,5 | 37,8 | 329,4 | 1052,4 |
| EcoFlora | 149,4 | 252,1 | 348,9 | 4363,9 |
| М 300 °С 1 мин | 37,9 | 43,6 | 330,4 | 1145,4 |
| М 300 °С 5 мин | 40,6 | 56,8 | 332,7 | 1306,7 |
| М 300 °С 15 мин | 43,6 | 58,8 | 345,3 | 1369,3 |
| М 300 °С 30 мин | 48,8 | 60,5 | 354,4 | 1447,4 |
| М 500 °С 1 мин | 59,6 | 65,8 | 339,5 | 1593,5 |
| М 500 °С 5 мин | 69,4 | 76,9 | 367,5 | 1830,5 |
| М 500 °С 15 мин | 72,4 | 95,7 | 387,6 | 2068,6 |
| М 500 °С 30 мин | 75,6 | 125,6 | 394,4 | 2406,4 |
| М 700 °С 1 мин | 75,6 | 90,4 | 375,4 | 2035,4 |
| М 700 °С 5 мин | 78,9 | 100,3 | 397,8 | 2189,8 |
| М 700 °С 15 мин | 80,5 | 138,6 | 401,2 | 2592,2 |
| М 700 °С 30 мин | 69,6 | 95,6 | 374,3 | 2026,3 |
| М 1000 °С 1 мин | 24,5 | 34,5 | 328,4 | 918,4 |
| М 1000 °С 5 мин | 28,7 | 30,4 | 320,7 | 911,7 |
| М 1000 °С 15 мин | 21,3 | 25,1 | 287,3 | 751,3 |
| М 1000 °С 30 мин | 20,5 | 30,9 | 245,3 | 759,3 |
| НСР05 | 15 | 20 | 25 | |

Таблица 4

Содержание активных форм кремния в исходном и термически обработанном (ТО) диатомите (мг/кг Si)

Table 4

The content of active Si in original and thermally treated diatomite (mg (kg Si)⁻¹)

| Кремнийсодержащий минерал, ТО | Водорастворимый кремний, время экстракции | | Кислото-растворимый кремний | Активный кремний |
|-------------------------------|---|---------|-----------------------------|------------------|
| | 1 сутки | 4 суток | | |
| | Диатомит (Д) | 45,4 | 82,3 | 1315,6 |
| Д 300 °С 1 мин | 48,8 | 88,5 | 1325,4 | 2698,4 |
| Д 300 °С 5 мин | 55,6 | 94,5 | 1330,4 | 2831,4 |
| Д 300 °С 15 мин | 58,9 | 99,6 | 1345,3 | 2930,3 |
| Д 300 °С 30 мин | 60,7 | 104,5 | 1347,8 | 2999,8 |
| Д 500 °С 1 мин | 69,8 | 97,6 | 1344,3 | 3018,3 |
| Д 500 °С 5 мин | 80,5 | 125,4 | 1348,9 | 3407,9 |
| Д 500 °С 15 мин | 88,9 | 148,7 | 1350,3 | 3726,3 |
| Д 500 °С 30 мин | 90,5 | 168,7 | 1365,2 | 3957,2 |
| Д 700 °С 1 мин | 92,3 | 113,5 | 1353,7 | 3411,7 |
| Д 700 °С 5 мин | 99,5 | 167,2 | 1368,8 | 4035,8 |
| Д 700 °С 15 мин | 105,6 | 187,5 | 1378,4 | 4309,4 |
| Д 700 °С 30 мин | 84,3 | 87,6 | 1328,4 | 3047,4 |
| Д 1000 °С 1 мин | 45,6 | 47,8 | 1321,1 | 2255,1 |
| Д 1000 °С 5 мин | 30,4 | 29,5 | 1314,3 | 1913,3 |
| Д 1000 °С 15 мин | 23,5 | 24,5 | 1303,2 | 1783,2 |
| Д 1000 °С 30 мин | 20,4 | 21,5 | 1172,4 | 1591,4 |
| НСР05 | 15 | 20 | 25 | |

в кремнийсодержащих минералах типа цеолита, диатомита и мергеля необходимо проводить термическую обработку в температурном диапазоне 500 – 700 ° в течение 15 – 30 минут.

Вегетационные исследования

Динамика содержания углеводов в загрязненном грунте показана в табл. 5. Исходный грунт фактически не содержал углеводов. При внесении смеси отработанного машинного масла и дизельного топлива содержание углеводов в грунте увеличилось и почти не снижалось в течение эксперимента. Использование цеолита и активированного мергеля (препарат EcoFlora) обеспечило быстрое снижение содержания углеводов в грунте, при этом более интенсивно процесс происходил при внесении препарата EcoFlora даже при низкой дозе (500 кг/га). При внесении препарата EcoFlora в дозах 1000 и 3000 кг/га содержание углеводов снизилось в течение 4-х недель в 4 и 6 раз соответственно.

Важнейшими индикаторами токсичности загрязненной почвы являются способность растений к прорастанию и показатели биомассы. В табл. 6

представлены данные о проценте проросших семян и массе подземных и наземных частей пшеницы. В контроле без загрязнения оба препарата существенно увеличили массу корней и наземных частей пшеницы. Наибольший эффект наблюдали в варианте с максимальной дозой препарата EcoFlora — корневая и наземная биомасса растений увеличилась на 140 и 87 % соответственно.

Загрязнение смесью углеводов значительно снизило как процент проросших семян (с 94 до 35 %), так и массу корней (на 60 %) и листьев со стеблями (на 62,5 %). Применение цеолита и активированного мергеля положительно влияло на величину прорастания и биомассу пшеницы. Наибольшую эффективность продемонстрировал препарат EcoFlora при 3000 кг/га — масса корней и наземных частей растений увеличилась на 500 и 166 % соответственно. Эффективность цеолита была также достаточно высокой — повышение массы корней и наземных частей растений составило 350 и 200 % соответственно.

Содержание пигментов в листьях растений является важнейшим показателем физиологического состояния растений и устойчивости фото-

Таблица 5

Динамика содержания углеводов в грунте в вегетационном эксперименте

Table 5

The dynamics of hydrocarbons in the ground, greenhouse experiment

| Вариант | Содержание углеводов, масс. % после времени выдержки, недели | | | |
|---------------------------|--|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 |
| Контроль без загрязнения | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,1 |
| EcoFlora, 500 кг/га | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| EcoFlora, 1000 кг/га | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| EcoFlora, 3000 кг/га | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Цеолит, 500 кг/га | 0,2 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Цеолит, 1000 кг/га | 0,1 | 0,2 | 0,2 | 0,2 |
| Цеолит, 3000 кг/га | 0,1 | 0,1 | 0,1 | 0,1 |
| Загрязненный контроль (З) | 3,2 | 3,0 | 2,9 | 2,8 |
| З+EcoFlora, 500 кг/га | 3,1 | 2,7 | 2,0 | 1,2 |
| З+EcoFlora, 1000 кг/га | 2,9 | 2,3 | 1,6 | 0,7 |
| З+EcoFlora, 3000 кг/га | 2,8 | 2,0 | 1,5 | 0,5 |
| З+цеолит, 500 кг/га | 2,9 | 2,5 | 2,2 | 2,0 |
| З+цеолит, 1000 кг/га | 2,8 | 2,5 | 1,9 | 1,8 |
| З+цеолит, 3000 кг/га | 2,9 | 2,2 | 1,6 | 1,3 |
| НСР05 | 0,3 | 0,3 | 0,2 | 0,2 |

Таблица 6

Процент проросших семян пшеницы и сухой массы наземных и подземных частей растений

Table 6

Percentage of seed germination and dry weight of underground and aboveground parts of wheat

| Вариант | Содержание проросших семян, масс. % | Масса одного растения, г | |
|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------|-----------------|
| | | Корни | Листья и стебли |
| Контроль без загрязнения | 94 | 0,05 | 0,08 |
| EcoFlora, 500 кг/га | 96 | 0,09 | 0,12 |
| EcoFlora, 1000 кг/га | 97 | 0,11 | 0,13 |
| EcoFlora, 3000 кг/га | 96 | 0,12 | 0,15 |
| Цеолит, 500 кг/га | 95 | 0,06 | 0,09 |
| Цеолит, 1000 кг/га | 96 | 0,08 | 0,11 |
| Цеолит, 3000 кг/га | 96 | 0,09 | 0,13 |
| Контроль с загрязнением (З) | 35 | 0,02 | 0,03 |
| З+EcoFlora, 500 кг/га | 68 | 0,08 | 0,07 |
| З+EcoFlora, 1000 кг/га | 78 | 0,09 | 0,09 |
| З+EcoFlora, 3000 кг/га | 85 | 0,12 | 0,11 |
| З+цеолит, 500 кг/га | 54 | 0,04 | 0,06 |
| З+цеолит, 1000 кг/га | 64 | 0,06 | 0,07 |
| З+цеолит, 3000 кг/га | 78 | 0,09 | 0,09 |
| НСР05 | 3 | 0,01 | 0,01 |

Таблица 7

Содержание хлорофилла *a*, хлорофилла *b* и каротиноидов в листьях пшеницы

Table 7

The content of chlorophyll *a*, chlorophyll *b*, and carotenoids in the wheat leaves

| Вариант | Содержание, мг/(г сырой массы) | | |
|-----------------------------|--------------------------------|--------------------|-------------|
| | Хлорофилл <i>a</i> | Хлорофилл <i>b</i> | Каротиноиды |
| Контроль без загрязнения | 0,92 | 0,83 | 0,62 |
| EcoFlora, 500 кг/га | 0,95 | 0,86 | 0,65 |
| EcoFlora, 1000 кг/га | 0,97 | 0,93 | 0,66 |
| EcoFlora, 3000 кг/га | 1,05 | 0,94 | 0,68 |
| Цеолит, 500 кг/га | 0,95 | 0,85 | 0,64 |
| Цеолит, 1000 кг/га | 0,96 | 0,89 | 0,65 |
| Цеолит, 3000 кг/га | 0,99 | 0,91 | 0,68 |
| Контроль с загрязнением (З) | 0,74 | 0,64 | 0,47 |
| З+EcoFlora, 500 кг/га | 0,86 | 0,74 | 0,55 |
| З+EcoFlora, 1000 кг/га | 0,90 | 0,78 | 0,62 |
| З+EcoFlora, 3000 кг/га | 0,94 | 0,84 | 0,65 |
| З+цеолит, 500 кг/га | 0,81 | 0,72 | 0,51 |
| З+цеолит, 1000 кг/га | 0,84 | 0,78 | 0,56 |
| З+цеолит, 3000 кг/га | 0,93 | 0,81 | 0,62 |
| НСР05 | 0,03 | 0,04 | 0,04 |

синтетического аппарата в условиях стресса [26]. Применение обоих препаратов повысило содержание фотосинтетических пигментов (табл. 7). Наибольшее увеличение обеспечил препарат EcoFlora в дозе 3000 кг/га: хлорофилла *a* на 14,1 %, хлорофилла *b* на 13,2 % и каротиноидов на 9,6 %.

В загрязненном углеводородами грунте содержание пигментов уменьшилось на 19,6 %, 22,9 % и 24,2 % соответственно для хлорофилла *a*, хлорофилла *b* и каротиноидов. При внесении кремниевых препаратов значения содержания пигментов фактически оказались такими же, как у контрольных растений без загрязнения. Так, при использовании препарата EcoFlora в дозе 3000 кг/га увеличение содержания хлорофилла *a*, хлорофилла *b* и каротиноидов составило 27,2 %, 31,3 % и 38,3% соответственно.

Полученные результаты свидетельствуют о более высокой эффективности препарата EcoFlora по сравнению с цеолитом. Препарат EcoFlora получают путем термической активации мергеля, в то время как препарат компании ОАО “Промцеолит” подвергался только высушиванию и грануляции. Необходимо отметить, что в мергеле — исходном сырье для препарата EcoFlora — количество активных форм кремния было ниже, чем в цеолите. Однако после термической обработки содержание водорастворимого кремния увеличилось с 34,5 до

149,4 мг/(кг Si) и с 37,8 до 252,1 мг/(кг Si) в 1- и 4-суточном экстрактах соответственно, что значительно превысило данные показатели в цеолите.

В ряде работ было предложено использование препаратов на основе кремния для ускорения разложения нефти и нефтепродуктов [26, 27]. Однако в основном подобные препараты применяют в качестве сорбентов, при этом роль активных форм кремния, образующихся в процессе растворения, не рассматривается. Как показали наши исследования, важным показателем, влияющим на интенсивность деструкции углеводородов, служит способность препарата образовывать мономерную форму кремниевой кислоты. Можно предположить действие нескольких прямых и опосредованных механизмов. В первую очередь, это повышение устойчивости почвенных микроорганизмов к токсическому воздействию углеводородов. Монокремниевая кислоты является признанным биостимулятором, способствующим усилению иммунной системы организмов путём активации антиоксидантов и стресс-ферментов [28]. Во-вторых, монокремниевая кислота может модифицировать поверхность почвенных частиц, увеличивая их сорбционную способность и гидрофильность, что также содействует разложению углеводородных загрязнителей. В-третьих, кремниевые препараты стимулируют развитие корне-

вой системы растений и, следовательно, выделение экссудатов, которые способствуют развитию и увеличению биомассы микробного сообщества почв [29].

Выводы

Термическая обработка при 500 °С в течение 15 – 30 мин и при 700 °С в течение 15 мин позволяет значительно повысить содержание активных форм кремния в кремнийсодержащих минералах типа диатомита, мергеля и цеолита. Дальнейшее повышение температуры (до 1000 °С) или увеличение времени обработки свыше 15 минут при температуре 700 °С снижало содержание активных форм кремния. Термически обработанные кремнийсодержащие минералы могут быть использованы в технологиях очистки нефтезагрязненных территорий для ускорения деструкции углеводородов и снижения их токсического действия в системе почва-растение. Эффективность препаратов на основе кремния зависит, в первую очередь, от содержания водорастворимой монокремниевой кислоты.

Работа выполнена в рамках реализации комплексного проекта по созданию высокотехнологического производства, предусмотренного постановлением Правительства РФ от 09.04.2010 №218 по теме “Высокотехнологичное производство грунтов методами инновационной переработки отходов” (Контракт № 075-11-2021-059 от 24 июня 2021 г., идентификатор государственного контракта 000000S407521QL90002).

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования РФ, темы № 117030110139-9 и 121040800103-6.

Научный труд опубликован в рамках Шестого международного молодежного научно-практического форума “Нефтяная столица” (22 – 23 марта 2023 г).

Литература

1. Ahmed F., Fakhruddin A.N. A review on environmental contamination of petroleum hydrocarbons and its biodegradation. *International Journal of Environmental Sciences & Natural Resources*, 2018, 11(3), pp. 1 – 7.
2. Fiorenza S., Oubre C.L., Ward C.H. *Phytoremediation of hydrocarbon-contaminated soils*. CRC Press, 2020, 192 p.
3. Hussain I., Puschenreiter M., Gerhard S., Schöftner P., Yousaf S., Wang A., Reichenauer T.G. Rhizoremediation of petroleum hydrocarbon-contaminated soils: improvement opportunities and field applications. *Environmental and Experimental Botany*, 2018, v. 147, pp. 202 – 219.
4. Lee S.H., Lee J.H., Jung W.C., Park M., Kim M.S., Lee S.J., Park H. Changes in soil health with remediation of petroleum hydrocarbon contaminated soils using two different remediation technologies. *Sustainability*, 2020, v. 12(23), art. 10078.
5. Ite A.E., Ibok U.J. Role of plants and microbes in bioremediation of petroleum hydrocarbons contaminated soils. *International Journal of Environmental Bioremediation & Biodegradation*, 2019, v. 7 (1), pp. 1 – 19.
6. Spahr S., Teixidó M., Sedlak D.L., Luthy R.G. Hydrophilic trace organic contaminants in urban stormwater: occurrence, toxicological relevance, and the need to enhance green stormwater infrastructure. *Environmental Science: Water Research & Technology*, 2020, v. 6(1), pp. 15 – 44.
7. Truskewycz A., Gundry T.D., Khudur L.S., Kolobaric A., Taha M., Aburto-Medina A., Shahsavari E. Petroleum hydrocarbon contamination in terrestrial ecosystems — fate and microbial responses. *Molecules*, 2019, v. 24(18), art. 3400.
8. Deshmukh R.K., Ma J.F., Bélanger R.R. Role of silicon in plants. *Frontiers in Plant Science*, 2017, v. 8, art. 1858.
9. Verma K.K., Song X.P., Li D.M., Singh M., Wu J.M., Singh R.K., Li Y.R. Silicon and soil microorganisms improve rhizospheric soil health with bacterial community, plant growth, performance and yield. *Plant Signaling & Behavior*, 2022, v. 17(1), art. 2104004.
10. Iler R.K. *The chemistry of silica*. New York, John Wiley & Sons, 1979, 866 p.
11. Cooke J., Leishman M.R. Consistent alleviation of abiotic stress with silicon addition: a meta-analysis. *Functional Ecology*, 2016, v. 30(8), pp. 1340 – 1357.
12. Medjor W.O., Akpoveta V.O., Adebawale M.E. Remediation of hydrocarbons contaminated groundwater by silica encapsulation technique. *Water-Energy Nexus*, 2018, v. 1(2), pp. 134 – 141.
13. Peng H., Ji X., Wei W., Bocharnikova E., Matichenkov V. As and Cd sorption on selected Si-rich substances. *Water, Air, & Soil Pollution*, 2017, v. 228, pp. 1 – 11.
14. Lunevich L. Aqueous silica and silica polymerisation. *Desalination-Challenges and Opportunities*, 2019, v. 6, pp. 1 – 19.
15. Kai T., Ikeura H., Ozawa S., Tamaki M. Effects of basal fertilizer and perlite amendment on growth of zinnia and its remediation capacity in oil-contaminated soils. *International journal of phytoremediation*, 2018, 20(12), pp. 1236 – 1242.
16. Wei X., Bocharnikova E.A., Matichenkov V., Demin D.V. Effect of fertilization practice on biological properties of crude oil-polluted soil. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, v. 921(1), art. 012028.

17. Matichenkov V.V., Bocharnikova E.A. The relationship between silicon and soil physical and chemical properties. *Studies in Plant Science*, 2001, v. 8, pp. 209 – 219.
18. Куликова А.Х., Карпов А.В., Яшин Е.А. Кремнистые породы в системе удобрения сельскохозяйственных культур. Ульяновск, Ульяновский государственный аграрный университет имени П. А. Столыпина, 2020, 174 с.
 - Kulikova A.H., Karpov A.V., Yashin E.A. Kremnistie porodi v sisteme udobrenia selskohozyaistvennih kultur [Siliceous minerals in the fertilization of cultivated plants]. Ulyanovsk, Ulyanovsk State Agrarian University, 2020, 174 p. (In Russ.).
19. Матыченков В.В., Аммосова Я.М., Бочарникова Е.А. Метод определения доступного для растений кремния в почвах. *Агрохимия*, 1997, №1, с. 76 – 84.
 - Matichenkov V.V., Ammosova Y.M., Bocharnikova E.A. Metod opredeleniya dostupnogo dlya rastenii kremniya v pochvah [Method of analyzing plant-available silicon in soil]. *Agrohimiya Publ.*, 1997, no.1, pp.76-84. (In Russ.)
20. Бочарникова Е.А., Матыченков В.В., Погорелов А.Г. Сравнительная характеристика некоторых кремниевых удобрений. *Агрохимия*, 2011, № 11, с. 25 – 30.
 - Bocharnikova E.A., Matichenkov V.V., Pogorelov A.G. Sravnitel'naya harakteristika nekotorykh kremnievikh udobrenii [Comparative characteristics of selected silicon fertilizers]. *Agrohimiya Publ.* 2011, no. 11, pp. 25 – 30. (In Russ.).
21. Абрамова С.С., Глянцева Ю.С. Выбор растворителя для экстракции нефтепродуктов из почв. *Химия: образование, наука, технология*, 2014, с. 16 – 20.
 - Abramova S.S., Gliaznicova Y.S. Vibor rastvoritel'ia dlia ekstraakcii nefteproduktov iz pochv [Selection of the solvents for hydrocarbon extraction from soil]. *Chemistry: education, science, technology*, 2014, pp. 16 – 20. (In Russ.)
22. Lichtenthaler H.K., Wellburn A.R. Determination of total carotenoids and chlorophylls a and b of leaf in different solvents. *Biochemical Society Transaction*, 1985, v. 11, pp. 591 – 592.
23. Вайда М.С., Ларин В.А., Малеванный М.С. Комплексная переработка цеолитового сырья. *Хим. промышленность*, 1992. № 5, с. 25 – 28.
 - Vaida M.S., Larin V.A., Malevannii M.S. Kompleksnaya pererabotka ceolitovogo sirya [Complex processing of zeolite raw material]. *Khim. Promishlennost' [Chemical Industry]*, 1992, no. 5, pp. 25 – 28. (In Russ.).
24. Peng C., Liu Z., Yonezawa Y., Linares N., Yanaba Y., Trujillo C.A., Wakihara T. Testing the limits of zeolite structural flexibility: ultrafast introduction of mesoporosity in zeolites. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, v. 8(2), pp. 735 – 742.
25. Сальник В.Г., Черняк Л.П., Дорогань Н.О., Нудченко Л.А., Шнырук О.М. К вопросу применения природного цеолита в технологии керамики. *Sciences of Europe*, 2021, № 85, с. 39 – 45.
 - Salnik V.G., Chernyak L.P., Dorogan N.O., Nudchenko L.A., Shnyruk O.M. K voprosu primeneniya prirodnogo ceolita v tehnologii keramiki [To the question of using natural zeolite in ceramic technology]. *Sciences of Europe*, 2021, no. 85, pp. 39 – 45. (In Russ.).
26. Taïbi K., Taïbi F., Abderrahim L.A., Ennajah A., Belkhdja M., Mulet J.M. Effect of salt stress on growth, chlorophyll content, lipid peroxidation and antioxidant defence systems in *Phaseolus vulgaris* L. *South African Journal of Botany*, 2016, v. 105, pp. 306 – 312.
27. Nayeema T., Lee A.H., Singh D., Hogg L., Chan W. Soil treatment towards stress-tolerant bioremediation strategy for petroleum hydrocarbon-contaminated soils in cold climates using zeolite as a remediation agent: a preliminary study. *Proc. Canadian Society of Civil Engineering Annual Conference 2021, Lecture Notes in Civil Engineering*, Springer, 2023, v. 249. Singapore.
28. Franzoni G., Cocetta G., Prinsi B., Ferrante A., Espen L. Biostimulants on crops: Their impact under abiotic stress conditions. *Horticulture*, 2022, v. 8(3), p. 189.
29. Ma W., Tang S., Dengzeng Z., Zhang D., Zhang T., Ma X. Root exudates contribute to belowground ecosystem hotspots: a review. *Frontiers in Microbiology*, 2022, v.13, art. 937940.

*Статья поступила в редакцию — 18.07.2023 г.
после доработки — 21.08.2023 г.
принята к публикации — 22.08.2023 г.*

Бочарникова Елена Афанасьевна — Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук. Федеральный исследовательский центр Пуцинский научный центр биологических исследований Российской академии наук (Пуцино, 142290, ул. Институтская, 2); Всероссийский научно-исследовательский институт фитопатологии, кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, специалист в области химии почв. E-mail: mswk@rambler.ru.

Демин Дмитрий Викторович — Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук. Федеральный исследовательский центр Пушчинский научный центр биологических исследований Российской академии наук (Пушчино, 142290, ул. Институтская, 2), кандидат биологических наук, старший научный сотрудник, специалист в области химии почв и биотехнологических процессов переработки отходов, E-mail: mswk@rambler.ru.

Матыченков Владимир Викторович — Институт фундаментальных проблем биологии Российской академии наук. Федеральный исследовательский центр Пушчинский научный центр биологических исследований Российской академии наук (Пушчино, 142290, ул. Институтская, 2), доктор биологических наук, ведущий научный сотрудник, специалист в области химии почв и физиологии растений. E-mail: vvmatichenkov@yandex.ru.

New silicon-rich mineral based materials and their use for remediation of hydrocarbon-contaminated soil

E. A. Bocharnikova, D. V. Demin, V. V. Matichenkov

Silicon (Si)-rich minerals are widely used in agriculture and ecology, in particular, for remediation of contaminated soils and restoration of soil fertility. But natural minerals are commonly low efficient, resulting in high application rate. The performance of Si-based materials is largely determined by the supply of active Si forms, primarily water-soluble monosilicic acid. The effect of different modes of heat treatment on the efficacy of zeolite, diatomite and marl as a source of active Si forms was studied. Heating at 500 – 700 °C provided sharp increase in the water- and acid-extractable Si. The highest increases were observed at 30 min heating at 500 °C and 15-min heating at 700 °C. A further increase in temperature up to 1000°C or at heating time more than 15 min at 700 °C led to decreasing active Si. In vegetation test conducted with sand polluted by mixture of used engine oil and diesel fuel, heat-activated marl (EcoFlora) facilitated a decrease in petroleum hydrocarbons from 3 to 0.5 % over 4 weeks. In addition, the wheat tolerance to hydrocarbon-induced toxicity was enhanced, which was evidenced by increased seed germination from 35 to 85 %, plant weight (by 200 – 500 %), and the content of photosynthetic pigments in wheat leaves (by 20 – 40 %).

Key words: pollution, silicon, wheat, hydrocarbons, thermal treatment.

Bocharnikova Elena — Institute Basic Biological Problems Russian Academy Sciences (Pushchino, 142290, Institutskaya Str., 2); All-Russian Research Institute of Phytopathology (143050, Moscow region, Odintsovo district, Bolshye Vyazemy settlement, Institute str., possession 5), PhD, senior researcher, specialist in the field of soil chemistry. E-mail: mswk@rambler.ru.

Demin Dmitry — Institute Basic Biological Problems Russian Academy Sciences (Pushchino, 142290, Institutskaya Str., 2); All-Russian Research Institute of Phytopathology (143050, Moscow region, Odintsovo district, Bolshye Vyazemy settlement, Institute str., possession 5), PhD, senior researcher, specialist in the field of soil chemistry. E-mail: mswk@rambler.ru.

Matichenkov Vladimir — Institute Basic Biological Problems Russian Academy Sciences (Pushchino, 142290, Institutskaya Str., 2); All-Russian Research Institute of Phytopathology (143050, Moscow region, Odintsovo district, Bolshye Vyazemy settlement, Institute str., possession 5), Dr Sci, leading research worker, specialist in the field of soil chemistry. E-mail: vvmatichenkov@yandex.ru.