

Влияние углеродных сорбентов на потенциальную способность почв к самоочищению от нефтяного загрязнения

Е.В. Смирнова*, Р.В. Окунев, К.Г. Гиниятуллин
Казанский (Приволжский) федеральный университет, Казань, Россия

В лабораторном эксперименте изучали способность почв к самоочищению при сильном нефтяном загрязнении и влияние на данный процесс биоуглей и шунгитов. Инкубирование почв, загрязненных нефтью, без добавления сорбентов при постоянной оптимальной влажности и температуре в течение 28 суток обеспечило снижение остаточного содержания нефтепродуктов (НП) лишь на 8%. Добавление биоугля и шунгита в дозе 2,5% позволило снизить содержание НП при постоянных условиях инкубации до 48,8% и 38%, соответственно. Показано, что проведение инкубации нефтезагрязненных почв в режиме переменной влажности и температуры без добавления сорбентов позволяет снизить остаточное содержание НП за 28 дней эксперимента на 32%. В процессе исследования отработаны методы определения субстрат-индуцированного дыхания (СИД) в различных режимах инкубации. Сильное загрязнение почвы нефтью привело к существенному уменьшению в начальный период интенсивности СИД с 12,8 С-СО₂ мкг/г ч до 8,6 С-СО₂ мкг/г ч, которое нормализовалось на 14-й день проведения опыта. Показано, что внесение биоуглей (в меньшей степени шунгитов) в почву, загрязненную нефтью, обеспечивает поддержание СИД на необходимом уровне и увеличивает потенциальную способность почв к самоочищению. В работе обсуждаются возможности увеличения потенциальной способности почв к самоочищению при сильном загрязнении нефтью и НП.

Ключевые слова: загрязнение почв нефтью, биоуголь, шунгиты, способность почв к самоочищению

Для цитирования: Смирнова Е.В., Окунев Р.В., Гиниятуллин К.Г. (2022). Влияние углеродных сорбентов на потенциальную способность почв к самоочищению от нефтяного загрязнения. *Георесурсы*, 24(3), с. 210–218. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2022.3.18>

Введение

Загрязнение окружающей среды нефтью и нефтепродуктами (НП) является важной проблемой, особенно для нефтедобывающих стран с развитой инфраструктурой для ее переработки (Xu et al., 2018). Интенсификация изучения влияния нефтепродуктов на свойства почв пришлась на 80–90-е гг. (Гилязов, 1980; Киреева, Галимзянова, 1995). Из-за масштабности и разнообразия способов негативного влияния на почвы, проблему загрязнения этими поллютантами можно считать одной из основных в современном мире (Mambwe et al., 2021). Поэтому начиная с конца прошлого и по настоящее время, большое количество исследований было направлено на поиск приемов восстановления экологического состояния и плодородия нефтезагрязненных почв, а также снижения последствий воздействия НП на сопредельные среды (Глазовская, Пиковский, 1980; Ahmad et al., 2020; Zhang et al., 2020). Наиболее широко для этих целей применяются методы химической, фотохимической, фито- и биоремедиации (Sharma, Rehman, 2009; Mambwe et al., 2021). При биоремедиации нефть и НП разлагаются микроорганизмами с помощью ферментативных реакций преимущественно с образованием углекислого газа и водорастворимых соединений (Atlas et al., 2015). В отличие от других способов

ремедиации, процесс биodeградации зарекомендовал себя как эффективный и в то же время наиболее экологичный способ борьбы с нефтяными загрязнениями из-за слабого негативного влияния вторичных продуктов разложения нефти на окружающую среду (Исмаилов, 1988; Ahmad et al., 2020). При биоремедиации используют отдельные виды специальных нефтеразлагающих микроорганизмов или их консорциумы, а так же различные способы стимуляции местных микробных сообществ для усиления способности почв к самоочищению. Комплексное применение различных средств восстановления загрязненных нефтью почв является обычно более эффективным, особенно при сильном загрязнении тяжелой нефтью сложного состава (Malykhina et al., 2016).

Эффективность методов биоремедиации и усиления самоочищения нефтезагрязненных почв широко изучается в лабораторных инкубационных экспериментах в строго контролируемых условиях. Поскольку деятельность микроорганизмов при проведении подобных исследований считается основным изучаемым фактором, в большинстве лабораторных опытов создаются наиболее благоприятные для них условия жизни: оптимальная постоянная влажность (50–70% от полной влагоемкости), постоянная температура (20–25°C), достаточная аэрация и др. (Ananyeva et al., 1993; Smirnova et al., 2016). Оптимальные условия питания микроорганизмов обеспечиваются внесением минеральных и органических добавок (Qin et al., 2013; Lacalle et al., 2020). Все это в совокупности позволяет в обозримые сроки (от десятков дней до нескольких месяцев) добиться существенного снижения содержания

* Ответственный автор: Елена Васильевна Смирнова
e-mail: elenavsmirnova@mail.ru

© 2022 Коллектив авторов

Контент доступен под лицензией Creative Commons Attribution 4.0 License (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>)

нефтепродуктов до 60–95% от исходного уровня загрязнения (Zhang et al., 2020; Mambwe et al., 2021). Однако необходимо учитывать, что полученные в инкубационных экспериментах результаты зачастую оказываются несопоставимыми с реальными почвенными процессами (Head et al., 2006), поэтому продуктивным может быть проведение инкубационных опытов, как минимум, в условиях переменного увлажнения и суточного тренда температур, что в некоторой степени может позволить получить данные, приближенные к реальным объектам загрязнения.

Несмотря на высокий потенциал использования специфических сообществ нефтеразлагающих микроорганизмов, их применение требует существенных экономических затрат и может оказаться малоэффективным в определенных почвенных и климатических условиях, поэтому методы ориентированные на усиление потенциальной способности почв к самоочищению остаются в высокой степени востребованными. Активно развивающимся направлением усиления данной способности почв является применение специальных сорбентов, снижающих токсичность НП для почвенных микроорганизмов и растений. Одним из перспективных сорбентов, используемых в последнее время для очистки почв от нефти и НП как самостоятельного компонента, так и в качестве носителя нефтеразлагающих микроорганизмов является активированный уголь (Zhang et al., 2016; Zhuravleva et al., 2018). Но поскольку активированные угли, даже получаемые при переработке дешевых растительных остатков, остаются весьма дорогим коммерческим продуктом, в результате проявляется интерес к использованию их более дешевых, но не менее эффективных аналогов – диспергированных шунгитов и биоуглей (Qin et al., 2013; Yelikbayev et al., 2017; Jurgelāne, Ločs, 2021).

Горные породы, шунгиты, содержат скрытокристаллический аморфный углерод (Козловский, 1991), т.н. шунгитовое вещество. Их происхождение и процессы формирования остаются неясными и в большей степени дискуссионными (Березкин, 2005; Дейнес, Первунина, 2019). Они характеризуются уникальным составом, структурой и свойствами (Kwieceńska et al., 2007; Yadykina et al., 2020), которые определяют широкий спектр их возможного практического применения (Solov'eva et al., 1999). Диспергированные шунгиты обладают хорошими адсорбционными свойствами по отношению к различным органическим поллютантам и тяжелым металлам и широко используются как эффективные и универсальные сорбенты (Sineva et al., 2007; Петухова, Кулькова, 2021), в том числе для очистки и ускорения биоремедиации нефтезагрязненных почв (Yelikbayev et al., 2017). Перспективу их использования в качестве мелиорантов для очистки почв от нефти, связывают с тем, что они являются одновременно эффективными сорбентами токсикантов и углеминовыми удобрениями (Мусина, Васичкин, 2014).

Последнее также справедливо для биоуглей – дешевых неактивированных продуктов пиролиза растительных материалов, прежде всего отходов растениеводства и деревообрабатывающего производства, проводимого без строгого контроля режимов термической обработки (Lehmann, Joseph, 2009). Биоугли имеют развитую удельную амфифильную поверхность и, соответственно, высокую адсорбционную активность по отношению

к неорганическим и органическим загрязнителям различной природы (Valeeva et al., 2015; Biliias et al., 2021), что может обеспечить высокую степень детоксикации нефтезагрязненных почв при их внесении (Qin et al., 2013; Zhang et al., 2016; Zahed et al., 2021). В тоже время биоугли содержат подвижное легкоразлагаемое органическое вещество (Sмирнова et al., 2018; Окунев et al., 2019), улучшают агрофизические и агрохимические свойства почв (Kloss et al., 2014), что также может стимулировать работу почвенных и, вносимых с препаратами, нефтеразлагающих микроорганизмов.

Цель работы состояла в том, чтобы изучить в лабораторном инкубационном эксперименте влияние природных и природоподобных углеродных сорбентов (диспергированных шунгитов и биоуглей) на потенциальную способность естественного самоочищения почв от сильного нефтяного загрязнения.

Материалы и методы исследования

Объекты исследования

В опыте использовалась серая лесная почва, горизонт А1, отобранный с глубины 5–20 см под пологом широколиственного леса. Химические и физические характеристики почвы представлены в таблице 1.

Свойства почвы	Значения
Гумус, %	6,52
N ₂ O _{валовый} , %	0,48
P ₂ O ₅ валовый, %	0,23
Содержание частиц размером <0,01мм, %	56,8
pH _{водн}	5,7
Объемная масса, г/см ³	0,86
Полевая влажность, %	24,9
Предельная полевая влагоемкость (ППВ), %	42,3

Табл. 1. Физические и химические свойства почвы

Использованный в инкубационном эксперименте материал горизонта А1 характеризуется высоким содержанием гумуса, макроэлементов, имеет удовлетворительные физические свойства. Отбор проб проводился в начале вегетационного периода, непосредственно перед постановкой лабораторного опыта. Исходная интенсивность субстрат-индуцированного дыхания (СИД) составляла 13,013,5 мкг С-СО₂ в на 1 г почвы в течение 1 ч, что в целом соответствует показателю для дерновых горизонтов серых лесных суглинистых почв (Ананьева и др., 1997). Почвенный материал должен был обеспечить высокий потенциал самовосстановления модельной смеси.

В качестве сорбентов использовали шунгит (коммерческие препараты диспергированных шунгитов из месторождений Карелии) и биоуголь, полученный из липы при температуре пиролиза 450°C, со скоростью нагрева до режима температуры 10°C/мин. Диспергированные механически препараты шунгита и биоугля пропускались через сито с диаметром 2 мм.

Постановка инкубационного опыта

Почву, после отбора корней, в состоянии исходной влажности пропускали через сито диаметром 2 мм, увлажняли до 60% от предельной полевой влагоемкости

(ППВ), добавляли сырую нефть (месторождение на юго-востоке Республики Татарстан) из расчета 25% на массу почвы. Смесь тщательно перемешивали и выдерживали в гидростате в течение суток.

Опыт по оценке самовосстановления почвы без применения сорбентов (почва+нефть) проводили в двух вариантах – при постоянной и переменной влажности и температуре. В первом случае (вариант 1) емкость с модельной смесью находилась в закрытом гидростате над дистиллированной водой, при температуре 25°C, содержание влаги в смеси поддерживали на уровне 60% от ППВ на протяжении всего опыта, т.е. создавали постоянный водный и температурный режим, оптимальный для развития почвенных микроорганизмов.

Во втором случае (вариант 2) открытые емкости с модельной смесью выдерживались в свободно вентилируемом помещении, при суточной динамике температур (май-июнь), свободном испарении воды и, возможно, части легких фракций НП. Не допускалось снижения влажности модельной смеси ниже 30% от ППВ. Перед отбором проб восстанавливалась исходная влажность 60% от ППВ. Таким образом, при проведении эксперимента моделировалась динамика водного и температурного режимов, приближенная к природным условиям. Контрольный вариант – почва с влажностью 60% от ППВ, условия инкубации идентичны варианту 1.

Сорбенты – диспергированный биоугль (вариант 3) и шунгит (вариант 4) – вносили на 1 и 14 день инкубации в равных пропорциях, их количество составило 2,5% к массе доведенных до нужной влажности модельных смесей, которые выдерживались в закрытом гидростате над дистиллированной водой при температуре 25°C. Исходная влажность смеси поддерживалась гравиметрически. Схема модельного эксперимента представлена в таблице 2.

Инкубация модельных смесей проводилась в течение 28 суток, при периодическом перемешивании. На 7, 14, 21 и 28-е сутки из смесей отбирали навески почвы для определения остаточного содержания НП и СИД.

Инструментальные методы исследования

Остаточное содержание НП определяли на ИК-Фурье спектрометре Spectrum two (Perkin Elmer, США) методом нарушенного полного внутреннего отражения по участку ИК-спектра 2930 см⁻¹ (Forrester et al., 2013), соответствующего вибрациям СН₂-связи в насыщенных углеводородах.

Активность микробных сообществ определяли по интенсивности СИД почвы по методике, описанной в работе (Smirnova et al., 2016). Определение СО₂ проводили на газовом хроматографе Clarus 580 (Perkin Elmer, США) с катарометром в качестве детектора. Величину интенсивности СИД выражали в мкг С-СО₂, выделяемой 1 г модельной смеси в течение 1 ч.

Опыты проводились в трехкратной повторности. Для статистической оценки результатов использовали однофакторный дисперсионный анализ (ANOVA). Достоверные различия (при p<0,05; n=3) между значениями показателей, определенными в процессе инкубации для каждого варианта опыта, обозначались разными буквами («а» – наибольшее значение показателя, «b» – значение показателя достоверно отличается от «а», с – значение показателя достоверно отличается от «а» и «b», и т.д.). Расчеты проводили в программе STATISTICA 8.0.

Результаты и их обсуждение

Оценка самовосстановления загрязненных нефтью почв без применения сорбентов

На рисунке 1 представлены результаты определения остаточного содержания НП в загрязненных почвах без добавления сорбентов. При инкубации при постоянной влажности и температуре (вариант 1) на 28-е сутки наблюдалось лишь незначительное снижение содержания НП, которое составило 23,1±0,4% (т.е. 92% от исходного значения). При инкубации при переменной влажности и температуре (вариант 2) закономерности изменения остаточного содержания НП отличались. Заметное снижение наблюдалось в течение первых 7 суток инкубации и составило 18,5±0,9%, затем процесс замедлялся, и на 28-е сутки количество НП составляло 16,8±0,7% (т.е. 68% от исходного содержания нефти в модельной смеси).

При постоянном режиме влажности и температуре и при отсутствии достаточного поступления кислорода, необходимого для функционирования большинства почвенных микроорганизмов, и, возможно, при отсутствии испарения легких фракций сырой нефти способность почвы к самоочищению в первый месяц после сильного загрязнения может быть оценена как низкая (8% от исходного содержания). В инкубационном эксперименте при переменной влажности и температуре, вероятно, обеспечивается более интенсивное удаление НП и усиление способности почвы к самоочищению, что приводит на 28

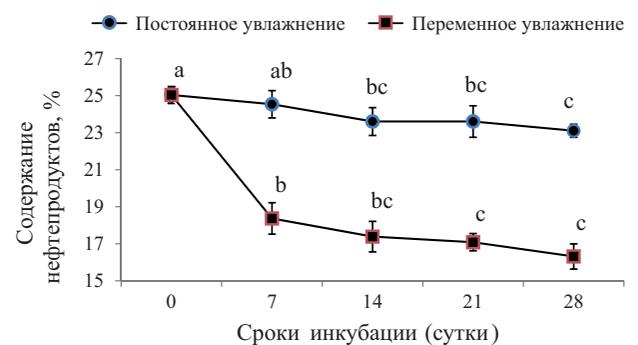


Рис. 1. Результаты определения остаточного содержания НП в инкубационном эксперименте при постоянном и переменном увлажнении почвы

Варианты опыта	Влажность	Температура	Условия инкубации
Контроль: Почва	Постоянная (60% от ППВ*)	25°C	Гидростат, над дистиллированной водой
Вариант 1: Почва+Нефть	Постоянная (60% от ППВ)	25°C	Гидростат, над дистиллированной водой
Вариант 2: Почва+Нефть	Переменная (30-60% от ППВ)	12-25°C	Свободно вентилируемое помещение
Вариант 3: Почва+Нефть+Биоуголь	Постоянная (60% от ППВ)	25°C	Гидростат, над дистиллированной водой
Вариант 4: Почва+Нефть+Шунгит	Постоянная (60% от ППВ)	25°C	Гидростат, над дистиллированной водой

Табл. 2. Схема проведения инкубационного эксперимента. *ППВ – предельная полевая влагоемкость

сутки к уменьшению их остаточного содержания на 32% от исходного количества.

Данные о скорости самоочищения почв от нефти и продуктов ее переработки очень сильно различаются и оцениваются во временных рамках от нескольких недель до нескольких лет (Солнцева, 2001; Chaîneau et al., 2003; Chen et al., 2015), поскольку разложение поллютанта зависит от большого количества факторов, в первую очередь, от свойств почвы и качественного состава углеводородов (Varjani, 2017; Xu et al., 2018). Известно, что разложение углеводородов (УВ) нефти (как алифатических, так и полиароматических) микроорганизмами включает окислительные реакции. Хотя механизмы действия специфических оксигеназ при этом могут сильно отличаться, увеличение поступления кислорода является всегда условием, значительно усиливающим потенциал почв к самоочищению (Chaîneau et al., 2003; Pineda-Flores et al., 2004; Qin et al., 2013). В незагрязненных почвах так же есть определенные классы устойчивых органических веществ (например, лигнин и лигниноподобные вещества), на разложение которых усиление окислительной обстановки влияет положительно (Kovalev, Kovaleva, 2008). Однако поддержание высокой постоянной оптимальной влажности и температуры почвы при сильном нефтяном загрязнении не являются главными факторами, обеспечивающими высокий потенциал разлагающей нефтепродукты почвенной микробиоты. Считается, что даже активный воздухообмен не позволяет эффективно восстанавливать почвы, загрязненные тяжелыми фракциями нефтепродуктов (Friend, 1996). Видимо, также весьма значительное влияние на результат самовосстановления оказывает тип нефтяного загрязнения, т.е. устойчивость к микробному разрушению.

Никакие отдельные почвенные или специальные бактерии не способны эффективно разлагать весь пул нефтяных углеводородных фракций, которые загрязняют почву, поскольку большинство микроорганизмов могут эффективно разрушать и использовать только определенные углеводородные компоненты, а другие полностью (или практически полностью) им недоступны (Varjani, 2017). Считается, что как в естественной почве, так и в лабораторных экспериментах, насыщенные УВ разлагаются существенно сильнее, чем ароматические, тогда как смолы и асфальтены очень устойчивы к микробной атаке (Thouand et al., 1999; Chaillan et al., 2006; Xu et al., 2018). Более того, в определенных условиях может наблюдаться не только относительное накопление устойчивых фракций нефтяных УВ, но и прямое увеличение содержания ароматических соединений за счет биотрансформации алифатических (El-Sheekh, Namouda, 2014). Как результат, битуминозные компоненты нефтей могут сохраняться в почвах в течение достаточно долгого времени, особенно в неблагоприятных для окислительной деструкции НП условиях (Солнцева, 2010). Например, в работе (Гордеев и др., 2014) было показано заметное накопление битуминозных (липидных) фракций НП вблизи объектов, которые могут потенциально приводить к систематическому загрязнению почвы.

Для оценки потенциала почв к самоочищению и влияния на него нефтяного загрязнения в различных условиях проведения инкубационного эксперимента оценивали микробную активность по показателю

субстрат-индуцированного дыхания (СИД). Величина СИД (в отличие от показателя базального дыхания) позволяет оценить вклад не только активной, но и потенциально активной микрофлоры (Blagodatskaya, Kuzyakov, 2013) и эффективна при оценке микробной активности в условиях проведения инкубационного опыта (Kovalev et al., 2021). СИД отражает состояние всей почвенной биоты, которая может участвовать в деструкции разлагаемого органического вещества (ОВ), в том числе и нефтяных поллютантов, т.е. более надежно характеризует способность почвы к биоремедиации УВ и самоочищению. Результаты определения величины СИД представлены на рис. 2.

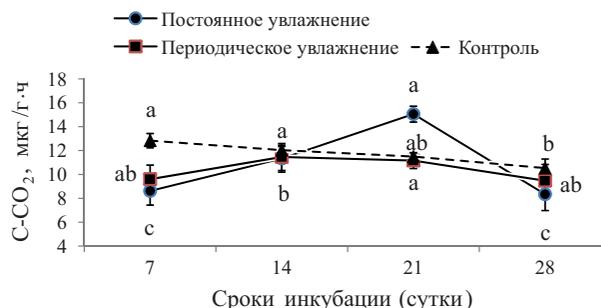


Рис. 2. Изменение интенсивности СИД нефтезагрязненных почв в процессе инкубации при постоянном и переменном увлажнении почвы и в контрольном варианте (без нефтяного загрязнения)

В контрольном варианте наблюдается закономерное постепенное снижение величины СИД, связанное, скорее всего, со снижением содержания в почве лабильного ОВ, активно разлагающегося в оптимальных для сапрофитных микроорганизмов условиях. Для нефтезагрязненных почв картина несколько другая. На 7-е сутки отмечается заметное снижение показателя интенсивности СИД в обоих вариантах опыта. На 14-е сутки величина СИД восстанавливается, а к 21-му дню наблюдается ее незначительное увеличение. Последнее, вероятно вызвано появлением более устойчивых к нефтяному загрязнению микроорганизмов и (или) снижением токсичности загрязняющих НП, что в совокупности приводит к увеличению потенциала почвы для самовосстановления. На 28-й день инкубации величины СИД в контроле и вариантах становятся примерно соизмеримыми.

Полученные результаты вполне ожидаемы, поскольку известно, что максимальная токсичность НП проявляется сразу после загрязнения. При высоком уровне содержания нефтяных УВ сильно подавляется рост бактерий, что приводит к низкой эффективности биodeградации и даже гибели микроорганизмов (Ma et al., 2015). В дальнейшем токсичность НП снижается по мере их биodeградации (Chaîneau et al., 2003). Наибольшее негативное воздействие на микрофлору характерно для легких фракций нефти, проявляющееся особенно сильно на малоплодородных (песчаных) почвах (Labud et al., 2007), в то же время стабильные асфальтены, накапливающиеся в почвах, сравнительно малотоксичны для организмов разного таксономического уровня (Pineda-Flores et al., 2004). Также необходимо учитывать, что некоторые метаболитические промежуточные продукты, образующиеся в результате разложения стабильных фракций, могут оказывать негативный эффект (Hou et al., 2018). Последнее

может объяснить некоторую неоднородность тренда изменения величины СИД в нефтезагрязненных почвах по сравнению с контролем.

Необходимо признать, что сильное загрязнение почв тяжелыми нефтями с высоким содержанием асфальтовых фракций не может быть обеспечено только реализацией потенциала почв на самоочищение, даже при создании оптимальных условий для работы почвенной микрофлоры. Для увеличения способности почвы к самоочищению необходимо применение сорбентов и специальных приемов, обеспечивающих детоксикацию почв и создающих условия для эффективной работы почвенных нефтеразлагающих микроорганизмов, особенно на начальных этапах загрязнения.

Оценка самовосстановления нефтезагрязненных почв при применении углеродных сорбентов

На рисунке 3 представлены результаты определения остаточного содержания НП в течение инкубационного эксперимента, проводимого при постоянной влажности и температуре при добавлении углеродных сорбентов: биоугля (вариант 3) и шунгита (вариант 4). Изменения содержания остаточных количеств НП примерно одинаково для используемых сорбентов. После добавления первой порции сорбента на 7-е сутки наблюдается сильное снижение содержания НП (до $17,7 \pm 1,1$ для биоугля, до $18,3 \pm 1,2\%$ для шунгита). Затем процесс удаления НП несколько снижается, и даже наблюдается некоторое повышение их содержания, видимо, из-за десорбции части углеводородов из пористого пространства сорбентов. После добавления второй порции сорбентов (на 21-й день) также наблюдается сильное снижение содержания НП на 28-е сутки инкубации.

Конечное содержание остаточных НП составило: для биоугля – $12,8 \pm 0,9\%$ (т.е. 51,2 % от исходного содержания), для шунгита – $15,5 \pm 0,7\%$ (т.е. 62,0% от исходного содержания).

Для оценки влияния внесения углеродных сорбентов на потенциал самовосстановления почв при нефтяном загрязнении также определяли микробную активность по показателю СИД. Результаты представлены на рис. 4.

Изменение величины СИД в вариантах опыта заметно отличается. Добавление первой порции биоугля на 7-е сутки инкубации обеспечивает сохранение интенсивности СИД ($11,2 \pm 2,1$ С-СО₂ мкг/г·ч). Это несколько ниже СИД незагрязненных нефтью почв ($12,8 \pm 0,6$ С-СО₂ мкг/г·ч), но выше чем величина СИД нефтезагрязненной почвы

($8,6 \pm 1,0$ С-СО₂ мкг/г·ч). На 14 день инкубации интенсивность СИД несколько увеличивается, а затем на 21-е сутки уменьшается. После добавления следующей порции биоугля снова наблюдается увеличение значения СИД. Можно предположить, что добавление биоугля сразу после внесения нефти обеспечивает ее интоксикацию за счет сорбции легких наиболее токсичных фракций и вноса с биоуглем в модельные смеси легкоразлагающегося ОВ и доступных элементов питания. Внесение второй порции биоугля дает более слабый эффект, скорее всего, только за счет создания благоприятных условий для развития почвенных микроорганизмов.

Внесение шунгита в начале эксперимента приводит к заметному снижению величины СИД нефтезагрязненной почвы на 7-е сутки до $6,3 \pm 0,8$ С-СО₂ мкг/г·ч. Значение несколько ниже, чем величина СИД нефтезагрязненной почвы без сорбентов ($8,6 \pm 1,0$ С-СО₂ мкг/г·ч). Негативное воздействие на микробиоту может объясняться антибактериальными свойствами шунгита, так как данный материал кроме сорбционных свойств может проявлять выраженную антибактериальную активность (Skrypnik et al., 2021; Jurgelāne, Ločs, 2021). Данное свойство шунгитов могло привести к кумулятивному снижению величины СИД в нефтезагрязненной почве. Однако негативный эффект проявляется только в короткие промежутки времени, а на 14-е сутки инкубации и в особенности на 21-й день, в варианте опыта с внесением шунгитового сорбента наблюдается сильное увеличение интенсивности СИД. Т.е. кратковременный негативный эффект полностью перекрывается положительным влиянием шунгитов на состояние нефтеразлагающей микрофлоры, что обеспечивает в конечном счете достаточно заметное снижение в модельной смеси остаточного содержания НП.

В целом применение биоугля и шунгита позволяет существенно увеличить потенциал самоочищения почвенного материала при постоянной влажности и температуре, однако остаточное количество НП в течение месяца инкубации остается выше ожидаемого. Например, в работе (Qin et al., 2013) при добавлении биоугля из рисовой соломы на 80-й день инкубации наблюдали снижение концентрации НП до уровня ниже порогового значения. В работе (Zhang et al., 2016) при применении биоуглей с ингибированными микроорганизмами снижение НП составляло 78,9% уже после 7-дневной инкубации.

Полученные результаты, видимо, связаны с наличием в используемой в опыте нефти тяжелых фракций, устойчивых к биоразложению. Для эффективной биоремедиации

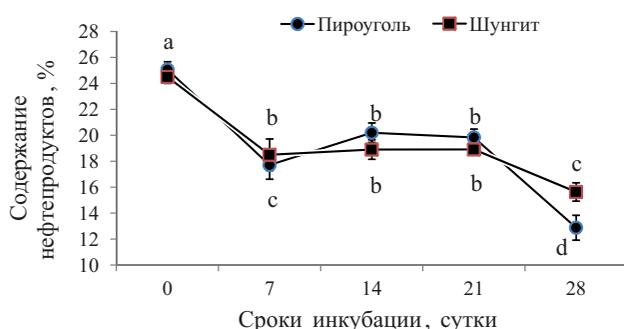


Рис. 3. Результаты определения остаточного содержания НП в почвах в течение инкубационного эксперимента при применении биоугля и шунгита

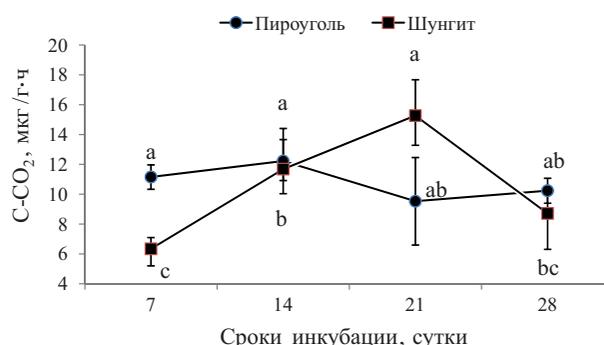


Рис. 4. Изменение интенсивности СИД нефтезагрязненных почв в процессе инкубации при постоянном увлажнении при добавлении биоугля (вариант 3) и шунгита (вариант 4)

почв при сильном загрязнении НП, с высоким содержанием тяжелых асфальтовых фракций, потенциала на самоочищение почв может оказаться недостаточным даже при добавлении эффективных сорбентов. В данном случае необходимо применение комплекса мероприятий и, возможно, применение сорбентов с использованием консорциумов микроорганизмов, специализированных на разложение тяжелых нефтей.

Заключение

Принято выделять две формы природных жидких УВ: традиционную и нетрадиционную нефть (Leon, Kumar, 2005). Нетрадиционная нефть составляет до 70% от общего запаса жидких УВ в мире, но пока очень мало используется из-за присутствия большого количества асфальтенов, затрудняющих их добычу и переработку (Akbarzadeh et al., 2015). Разведанные запасы нефтей в Республике Татарстан также в значительной степени представлены труднодоступными УВ (в том числе с высоким содержанием тяжелых фракций), их доля оценивается в 80% от общих запасов. Развитие новых методов добычи, транспортировки и переработки нетрадиционных нефтей, расширяющие возможности их использования, неизбежно приведут в будущем к увеличению опасности загрязнения сопредельных сред (включая почвы) асфальтенами. Освоение нетрадиционных нефтей, должно сопровождаться разработкой новых подходов к биоремедиации почв, загрязненных устойчивыми УВ.

В последнее время возрастает интерес к консорциумам микроорганизмов, выделяемым из нефтяных залежей и почв, обладающих специфической способностью к разрушению асфальтовых фракций НП (Pineda-Flores et al., 2004; Zargar et al., 2021). Считается, что процессы окисления и минерализации, осуществляемые подобными стабилизированными микробными консорциумами, будут иметь основополагающее значение для уменьшения содержания и удаления асфальтенов из пострадавших экосистем (Pineda-Flores et al., 2004). Однако их эффективное использование для биоремедиации почв требует проведения исследований, позволяющих разработать специальные методики внесения и обеспечения эффективности работы. Шунгиты и биугли могут быть весьма продуктивно использованы как дешевые, но в тоже время эффективные носители подобных консорциумов для очистки нефтезагрязненных почв.

Финансирование

Работа выполнена при финансовой поддержке Российского научного фонда, проект № 22-24-00242.

Литература

Ананьева Н.Д., Благодатская Е.В., Демкина Т.С. (1997). Влияние высушивания-увлажнения и замораживания-оттаивания на устойчивость микробных сообществ почвы. *Почвоведение*, 9, с. 1132-1137.

Березкин В.И. (2005). О сажевой модели происхождения Карельских шунгитов. *Геология и геофизика*, 46(10), с. 1093-1101.

Гилязов М.Ю. (1980). Изменение некоторых агрохимических свойств выщелоченного чернозема при загрязнении его нефтью. *Агрохимия*, 12, с. 72-75.

Глазовская М.А., Пиковский Ю.И. (1980). Скорости самоочищения почв от нефти в различных природных зонах. *Природа*, 5, с. 118-119.

Гордеев А.С., Гайнуллина Л.А., Шинкарев А.А. (2014). Липиды патогенных почв, систематически загрязняемых поверхностным склоновым

стоком с территории объектов нефтедобычи. *Ученые записки Казанского университета. Серия Естественные науки*, 156(3), с. 76-86.

Дейнос Ю.Е., Первунина А.В. (2019). Генезис высокоуглеродистых шунгитоносных пород – обзор. *Труды Фермановской научной сессии ГИ КНЦ РАН*, 16, с. 136-140. <https://doi.org/10.31241/FNS.2019.16.028>

Исмаилов Н.М. (1988). Микробиология и ферментативная активность нефтезагрязненных почв. Восстановление нефтезагрязненных почвенных экосистем. Москва: Наука, с. 42–56.

Киреева Н.А., Галимзянова Н.Ф. (1995). Влияние загрязнения почв нефтью и нефтепродуктами на численность и видовой состав микроорганизмов. *Почвоведение*, 2, с. 211-216.

Козловский Е.А. (1991). Горная энциклопедия. М: Яшма, 5, 451 с.

Мальхина Л.В., Шайдуллина И.А., Антонов Н.А., Сибгатов Д.И., Яппаров А.Х., Дегтярева И.А., Латыпова В.З., Гадиева Э.Ш. (2016). Применение новых биотехнологий при рекультивации черноземов со смешанным типом загрязнения. *Георесурсы*, 18(2), с. 138-144. DOI: 10.18599/grs.18.2.12

Мусина У.Ш., Васичкин А.С. (2014). Обзор способов утилизации нефтеотходов и технологии их утилизации. *Вестник КазГАСА*, 2(52), с. 133-141.

Петухова Г.А., Кулькова Т.А. (2021). Перспективы применения шунгита как сорбента формальдегида в композитных материалах. *Сорбционные и хроматографические процессы*, 21(1), с. 100-110.

Смирнова Е.В., Гиниятуллин К.Г., Валеева А.А., Ваганова Е.С. (2018). Пироугли как перспективные почвенные мелиоранты: оценка содержания и спектральные свойства их липидных фракций. *Учен. зап. Казан. ун-та. Сер. Естеств. науки*, 160(2), с. 259–275.

Солнцева Н.П. (2001). Добыча нефти и геохимия природных ландшафтов. М: Изд-во МГУ, 376 с.

Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., et al. (2007). Asphaltenes – problematic but rich in potential. *Oilfield Review*, 19(2), pp. 22-43.

Ananyeva N.D., Blagodatskaya E.V., Orlinsky D.B., Macchina T.N. (1993). Methodical aspects of determining the rate of substrate-induced respiration of soil microorganisms. *Soil Science*, 11, pp. 72-77.

Atlas R.M., Stoeckel D.M., Faith S.A. et al. (2015). Oil Biodegradation and Oil-Degrading Microbial Populations in Marsh Sediments Impacted by Oil from the Deepwater Horizon Well Blowout. *Environmental Science and Technology*, 49, pp. 8356-8366. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00413>

Bilias F., Nikoli T., Kalderis D., Gasparatos, D. (2021). Towards a Soil Remediation Strategy Using Biochar: Effects on Soil Chemical Properties and Bioavailability of Potentially Toxic Elements. *Toxics*, 9(8), 184. <https://doi.org/10.3390/toxics9080184>

Blagodatskaya E., Kuzyakov Y. (2013). Active microorganisms in soil: critical review of estimation criteria and approaches. *Soil Biology and Biochemistry*, 67, pp. 192-211. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.08.024>

Chaîneau C.-H., Yepremian C., Vidalie J. et al. (2003). Bioremediation of a Crude Oil-Polluted Soil: Biodegradation, Leaching and Toxicity Assessments. *Water Air and Soil Pollution*, 144, pp. 419-440. <https://doi.org/10.1023/A:1022935600698>

Chen M., Xu P., Zeng G., et al. (2015). Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: applications, microbes and future research needs. *Biotechnology Advances*, 33, pp. 745–755. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.05.003>

El-Sheekh M.M., Hamouda R.A. (2014). Biodegradation of crude oil by some cyanobacteria under heterotrophic conditions. *Desalination and Water Treatment*, 52, pp. 1448-1454. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.794008>

Forrester S., Janik L., McLaughlin M. et al. (2013). Total Petroleum Hydrocarbon Concentration Prediction in Soils Using Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, 77, pp. 450-460. <https://doi.org/10.2136/sssaj2012.0201>

Friend D.J. (1996). Remediation of Petroleum-contaminated Soils. Washington: National Academy Press, 580 p.

Head I.M., Jones D.M., Röling W.F. (2006). Marine microorganisms make a meal of oil. *Nature Reviews Microbiology*, 4, p. 173. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1348>

Hou N., Zhang N., Jia T. et al. (2018). Biodegradation of phenanthrene by biodegradative-producing strain *Achromobacter* sp. LH-1 and the study on its metabolisms and fermentation kinetics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 163, pp. 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.064>

Jurgelane I., Loes J. (2021). Shungite application for treatment of drinking water – is it the right choice? *Journal of Water and Health*, 19, pp. 89-96. <https://doi.org/10.2166/wh.2020.139>

Jurgelane I., Loes J. (2021). Shungite Application for Treatment of Drinking Water – is It the Right Choice? *Journal of Water and Health*, 19(1), 89 p. <https://doi.org/10.2166/wh.2020.139>

- Kloss S., Zehetner F., Wimmer B. et al. (2014). Biochar application to temperate soils: Effects on soil fertility and crop growth under greenhouse conditions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177(1), pp. 3–15.
- Kwiecińska B., Pusz S., Krzesińska M., Pilawa B. (2007). Physical properties of shungite. *International Journal of Coal Geology*, 71, pp. 455–461. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.05.008>
- Kovalev I.V., Kovaleva N.O. et al. (2008). Biochemistry of lignin in soils of periodic excessive moistening (from the example of agrogray soils in Opolie Landscapes of the Russian Plain). *Eurasian Soil Science*, 41(10), pp. 1066–1076. <https://doi.org/10.1134/S1064229308100086>
- Kovalev I.V., Semenov V.M. et al. (2021). Estimation of the biogenicity and bioactivity of gleyed agrogray nondrained and drained soils. *Eurasian Soil Science*, 54(7), pp. 1059–1067. <https://doi.org/10.1134/S1064229321070073>
- Labud V., Garcia C., Hernandez T. (2007). Effect of hydrocarbon pollution on the microbial properties of a sandy and a clay soil. *Chemosphere*, 66, pp. 1863–1871. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.08.021>
- Lacalle R.G., Becerril J.M., Garbisu C. (2020). Biological Methods of Polluted Soil Remediation for an Effective Economically-Optimal Recovery of Soil Health and Ecosystem Services. *Journal of Environmental Science and Public Health*, 4(2), pp. 112–133. <https://doi.org/10.23986/afsci.8155>
- Lehmann J., Joseph S. (2009). *Biochar for Environmental Management: Science and Technology*. London: Earthscan, 416 p.
- Leon, V., Kumar, M. (2005). Biological upgrading of heavy crude oil. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 10, pp. 471–481. <https://doi.org/10.1007/BF02932281>
- Ma Y.L., Lu W., Wan L.L., Luo N. (2015). Elucidation of fluoranthene degradative characteristics in a newly isolated *Achromobacter xylosoxidans* DN002. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 175, pp. 1294–1305. <https://doi.org/10.1007/s12010-014-1347-7>
- Mambwe M., Kalebaila K.K., Johnson T. (2021). Remediation technologies for oil contaminated soil. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 7(3), pp. 1–20. <https://doi.org/10.22034/gjesm.2021.3.09>
- Okunev R., Smirnova E., Giniyatullin K. (2019). Study of the effect of labile organic matter removal from pyrochars on the substrate-induced respiration. *SGEM*, 19(3.2), pp. 459–465.
- Pineda-Flores G., Boll-Arguello G., Lira-Galeana C., Mesta-Howard A.M. (2004). A microbial consortium isolated from a crude oil sample that uses asphaltenes as a carbon and energy source. *Biodegradation*, 15(3), pp. 145–151. <https://doi.org/10.1023/b:biod.0000026476.03744.bb>
- Pineda-Flores G., Boll-Arguello G., Lira-Galeana C. et al. (2004). A microbial consortium isolated from a crude oil sample that uses asphaltenes as a carbon and energy source. *Biodegradation*, 15, pp. 145–151. <https://doi.org/10.1023/B:BIOD.0000026476.03744.bb>
- Qin G., Gong D., Fan M.Y. (2013). Bioremediation of petroleum-contaminated soil by biostimulation amended with biochar. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 85, pp. 150–155. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.07.004>
- Sharma A., Rehman M.B. (2009). Laboratory scale bioremediation of diesel hydrocarbon in soil by indigenous bacterial consortium. *Indian Journal of Experimental Biology*, 47(9), pp. 766–9.
- Sineva A.V., Parfenova A.M., Fedorova A.A. (2007). Adsorption of micelle forming and non-micelle forming surfactants on the adsorbents of different nature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 306(1–3), pp. 68–74. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.04.061>
- Skrypnik L., Babich O., Sukhikh S. et al. (2021). A Study of the Antioxidant, Cytotoxic Activity and Adsorption Properties of Karelian Shungite by Physicochemical Methods. *Antioxidants*, 10(7), 1121. <https://www.mdpi.com/2076-3921/10/7/1121>
- Smirnova E.V., Giniyatullin K.G., Okunev R.V. et al. (2016). The Effect of Pre-Incubation Duration of Soil-Biochar Model Mixtures On the Results of Determination the Intensity of Substrate-Induced Respiration (Methodological Aspects of Study). *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 7(5), pp. 1360–1366.
- Solov'eva A.B., Rozhkova N.N., Glagolev N.N. et al. (1999). Organic matter in schungite and its physicochemical activity in polymeric composites. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 73(2), pp. 299–303.
- Valeeva A.A., Grigoryan B.R., Bayan M.R. et al. (2015). Adsorption of Methylene Blue by Biochar Produced Through Torrefaction and Slow Pyrolysis from Switchgrass. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 6(4), pp. 8–17.
- Varjani, S. J. (2017). Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. *Bioresource Technology*, 223, pp. 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.037>
- Xu X., Liu W., Tian S. et al. (2018). Petroleum Hydrocarbon-Degrading Bacteria for the Remediation of Oil Pollution Under Aerobic Conditions: A Perspective Analysis. *Frontiers in Microbiology*, 9, 2885. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02885>
- Yadykina V.V., Vyrodova K.S., Potapov E.E. (2020). Efficiency of using shungite filler for modifying organic binder. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 945, 012025. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/945/1/012025>
- Yelikbayev B., Mussina U., Jamalova G. et al. (2017). Bioremediation of oil-polluted soils based on natural and technogenic carbon-containing bioactivator – Koksushungite. *Experimental Biology*, 73, pp. 141–152. <https://doi.org/10.26577/EB-2017-4-1309>
- Zahed M.A., Salehi S., Madadi R., Hejab F. (2021). Biochar as a sustainable product for remediation of petroleum contaminated soil. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100055. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100055>
- Zargar A.N., Kumar A., Sinha A. et al. (2021). Asphaltene biotransformation for heavy oil upgradation. *AMB Express*, 11, 127. <https://doi.org/10.1186/s13568-021-01285-7>
- Zhang C., Wu D., Ren H. (2020). Bioremediation of oil contaminated soil using agricultural wastes via microbial consortium. *Scientific Reports*, 10, art. 9188. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66169-5>
- Zhang H., Tang J., Wang L., et al. (2016). A novel bioremediation strategy for petroleum hydrocarbon pollutants using salt tolerant *Corynebacterium variabile* HRJ4 and biochar. *Journal of Environmental Sciences*, 47, pp. 7–13. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.023>
- Zhuravleva A., Labutova N., Andronov E. (2018). Influence of oil pollution on the microbiocenosis of soils adjacent to the oil storage. *Ecological genetics*, 15, pp. 60–68. <https://doi.org/10.17816/ecogen15460-68>

Сведения об авторах

Елена Васильевна Смирнова – кандидат биол. наук, заведующий кафедрой почвоведения Института экологии и природопользования

Казанский (Приволжский) федеральный университет
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Родион Владимирович Окунев – кандидат биол. наук, доцент кафедры почвоведения Института экологии и природопользования

Казанский (Приволжский) федеральный университет
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Камиль Гашикович Гиниятуллин – кандидат биол. наук, доцент кафедры почвоведения Института экологии и природопользования

Казанский (Приволжский) федеральный университет
Россия, 420008, Казань, ул. Кремлевская, д. 18

Статья поступила в редакцию 08.02.2022;

Принята к публикации 21.04.2022; Опубликовано 30.09.2022

IN ENGLISH

ORIGINAL ARTICLE

Influence of carbon sorbents on the potential ability of soils to self-cleaning from petroleum pollution

E.V. Smirnova*, R.V. Okunev, K.G. Giniyatullin

Kazan Federal University, Kazan, Russian Federation

*Corresponding author: Elena V. Smirnova, e-mail: elenavsmirnova@mail.ru

Abstract. In a laboratory experiment, the ability of the soil to self-cleaning under heavy petroleum pollution and the effect of biochars and shungites on the cleaning process were studied. Incubation of contaminated soils for 28 days at a constant humidity and temperature without addition of sorbents led to a decrease in the residual content of petroleum products by only 8%. The addition of biochar and shungite at a dose of 2.5% made it possible to reduce the content of petroleum under constant incubation conditions to 48.8% and 38%, respectively. It was shown that the incubation of oil-contaminated soils in the regime of variable humidity and temperature without the addition of sorbents makes it possible to reduce the content of petroleum by 32% over 28 days of the experiment. In the course of the study, methods were developed for determining substrate-induced respiration (SIR) in various incubation modes. Soil contamination with petroleum led to a significant decrease of SIR in the initial period of incubation from 12.8 C-CO₂ µg/g h to 8.6 C-CO₂ µg/g h, which returned to normal on the 14th day of the experiment. It has been shown that the introduction of biochars (to a lesser extent shungites) into oil-contaminated soils ensures the maintenance of SIR at the required level and increases the potential capacity of soils for self-purification. The paper discusses the possibilities of increasing the potential capacity of soils for self-cleaning under heavy oil pollution.

Keywords: oil contamination of soils, biochar, shungites, self-cleaning capacity of soils

Acknowledgments

This work was supported by the Russian Science Foundation, research project № 22-24-00242

Recommended citation: Smirnova E.V., Okunev R.V., Giniyatullin K.G. (2022). Influence of carbon sorbents on the potential ability of soils to self-cleaning from petroleum pollution. *Georesursy = Georesources*, 24(3), pp. 210–218. DOI: <https://doi.org/10.18599/grs.2022.3.18>

References

- Akbarzadeh K., Hammami A., Kharrat A., et al. (2007). Asphaltenes – problematic but rich in potential. *Oilfield Review*, 19(2), pp. 22-43.
- Ananyeva N.D., Blagodatskaya E.V., Orlinsky D.B., Macchina T.N. (1993). Methodical aspects of determining the rate of substrate-induced respiration of soil microorganisms. *Soil Science*, 11, pp. 72-77.
- Anan'eva N.D., Blagodatskaya E.V., Demkina T.S. (1997). The Effect of Drying-Moistening and Freezing-Thawing on Soil Microbial Communities Resilience. *Eurasian Soil Science*, 30(9), pp. 1010-1014.
- Atlas R.M., Stoeckel D.M., Faith S.A. et al. (2015). Oil Biodegradation and Oil-Degrading Microbial Populations in Marsh Sediments Impacted by Oil from the Deepwater Horizon Well Blowout. *Environmental Science and Technology*, 49, pp. 8356-8366. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b00413>
- Berezkin V.I. (2005). A soot model for the genesis of karelian shungites. *Geologiya i Geofizika*, 46(10), pp. 1093-1101. (In Russ.)
- Bilius F., Nikoli T., Kalderis D., Gasparatos, D. (2021). Towards a Soil Remediation Strategy Using Biochar: Effects on Soil Chemical Properties and Bioavailability of Potentially Toxic Elements. *Toxics*, 9(8), 184. <https://doi.org/10.3390/toxics9080184>
- Blagodatskaya E., Kuz'yakov Y. (2013). Active microorganisms in soil: critical review of estimation criteria and approaches. *Soil Biology and Biochemistry*, 67, pp. 192-211. <https://doi.org/10.1016/j.soilbio.2013.08.024>
- Chaineau C.-H., Yepremian C., Vidalie J. et al. (2003). Bioremediation of a Crude Oil-Polluted Soil: Biodegradation, Leaching and Toxicity Assessments. *Water Air and Soil Pollution*, 144, pp. 419-440. <https://doi.org/10.1023/A:1022935600698>
- Chen M., Xu P., Zeng G., et al. (2015). Bioremediation of soils contaminated with polycyclic aromatic hydrocarbons, petroleum, pesticides, chlorophenols and heavy metals by composting: applications, microbes and future research needs. *Biotechnology Advances*, 33, pp. 745–755. <https://doi.org/10.1016/j.biotechadv.2015.05.003>
- Deines Yu.E., Pervunina A.V. (2019). The genesis of high-carbon shungite rocks – review. *Trudy Fersmanovskoy nauchnoy sessii GI KNTs RAN*, 16, pp. 136–140. (In Russ.) <https://doi.org/10.31241/FNS.2019.16.028>
- El-Sheekh M.M., Hamouda R.A. (2014). Biodegradation of crude oil by some cyanobacteria under heterotrophic conditions. *Desalination and Water Treatment*, 52, pp. 1448-1454. <https://doi.org/10.1080/19443994.2013.794008>
- Forrester S., Janik L., McLaughlin M. et al. (2013). Total Petroleum Hydrocarbon Concentration Prediction in Soils Using Diffuse Reflectance Infrared Spectroscopy. *Soil Science Society of America Journal*, 77, pp. 450-460. <https://doi.org/10.2136/sssaj2012.0201>
- Friend D.J. (1996). Remediation of Petroleum-contaminated Soils. Washington: National Academy Press, 580 p.
- Gilyazov M.Yu. (1980). Changes in some agrochemical properties of leached chernozem when it is contaminated with oil. *Agrokimiya*, 12, pp. 72-75. (In Russ.)
- Glazovskaya M.A., Pikovskiy Yu.I. (1980). Rates of self-purification of soils from oil in various natural zones. *Priroda*, 5, pp. 118-119. (In Russ.)
- Head I.M., Jones D.M., Röling W.F. (2006). Marine microorganisms make a meal of oil. *Nature Reviews Microbiology*, 4, p. 173. <https://doi.org/10.1038/nrmicro1348>
- Hou N., Zhang N., Jia T. et al. (2018). Biodegradation of phenanthrene by biodeulsifier-producing strain *Achromobacter* sp. LH-1 and the study on its metabolisms and fermentation kinetics. *Ecotoxicology and Environmental Safety*, 163, pp. 205–214. <https://doi.org/10.1016/j.ecoenv.2018.07.064>
- Gordeev A.S., Gainullina L.A., Shinkarev A.A. (2014). Lipids in arable soils exposed to regular pollution by overland runoff from oil-production sites. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennyye Nauki*, 156(3), pp. 76-86. (In Russ.)
- Ismailov N.M. (1988). Microbiology and enzymatic activity of oil-contaminated soils. Restoration of oil-contaminated soil ecosystems. Moscow: Nauka, pp. 42-56. (In Russ.)
- Jurgelane I., Ločs J. (2021). Shungite application for treatment of drinking water – is it the right choice? *Journal of Water and Health*, 19, pp. 89-96. <https://doi.org/10.2166/wh.2020.139>
- Jurgelāne I., Ločs J. (2021). Shungite Application for Treatment of Drinking Water – is It the Right Choice? *Journal of Water and Health*, 19(1), 89 p. <https://doi.org/10.2166/wh.2020.139>
- Kireeva N.A., Galimzyanova N.F. (1995). Influence of soil pollution by oil and oil products on the abundance and species composition of micromycetes. *Pochvovedenie*, 2, pp. 211-216. (In Russ.)
- Kloss S., Zehetner F., Wimmer B. et al. (2014). Biochar application to temperate soils: Effects on soil fertility and crop growth under greenhouse conditions. *Journal of Plant Nutrition and Soil Science*, 177(1), pp. 3–15.
- Kwecińska B., Pusz S., Krzesińska M., Pilawa B. (2007). Physical properties of shungite. *International Journal of Coal Geology*, 71, pp. 455-461. <https://doi.org/10.1016/j.coal.2006.05.008>
- Kovalev I.V., Kovaleva N.O. et al. (2008). Biochemistry of lignin in soils of periodic excessive moistening (from the example of agrogray soils in Opolie Landscapes of the Russian Plain). *Eurasian Soil Science*, 41(10), pp. 1066-1076. <https://doi.org/10.1134/S1064229308100086>
- Kovalev I.V., Semenov V.M. et al. (2021). Estimation of the biogenicity and bioactivity of gleyed agrogray non drained and drained soils. *Eurasian Soil Science*, 54(7), pp. 1059-1067. <https://doi.org/10.1134/S1064229321070073>
- Labud V., Garcia C., Hernandez T. (2007). Effect of hydrocarbon pollution on the microbial properties of a sandy and a clay soil. *Chemosphere*, 66, pp. 1863-1871. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2006.08.021>
- Lacalle R.G., Becerril J.M., Garbisu C. (2020). Biological Methods of Polluted Soil Remediation for an Effective Economically-Optimal Recovery of Soil Health and Ecosystem Services. *Journal of Environmental Science and Public Health*, 4(2), pp. 112-133. <https://doi.org/10.23986/afsci.8155>
- Lehmann J., Joseph S. (2009). Biochar for Environmental Management: Science and Technology. London: Earthscan, 416 p.
- Leon, V., Kumar, M. (2005). Biological upgrading of heavy crude oil. *Biotechnology and Bioprocess Engineering*, 10, pp. 471-481. <https://doi.org/10.1007/BF02932281>
- Ma Y.L., Lu W., Wan L.L., Luo N. (2015). Elucidation of fluoranthene degradative characteristics in a newly isolated *Achromobacter xylosoxidans* DN002. *Applied Biochemistry and Biotechnology*, 175, pp. 1294-1305. <https://doi.org/10.1007/s12010-014-1347-7>
- Malykhina L.V., Shaydullina I.A., Antonov N.A. et al. (2016). Application of New Biotechnologies in the Remediation of Black Soil with Mixed Pollution. *Georesursy = Georesources*, 18(2), pp. 138-144. <https://doi.org/10.18599/grs.18.2.12>

- Mambwe M., Kalebaila K.K., Johnson T. (2021). Remediation technologies for oil contaminated soil. *Global Journal of Environmental Science and Management*, 7(3), pp. 1-20. <https://doi.org/10.22034/gjesm.2021.3.09>
- Musina U.Sh., Vasichkin A.S. (2014). Overview of oil waste disposal methods and technologies for their disposal. *Vestnik KazGASA*, 2(52), pp.133-141. (In Russ.)
- Okunev R., Smirnova E., Giniyatullin K. (2019). Study of the effect of labile organic matter removal from pyrochars on the substrate-induced respiration. *SGEM*, 19(3.2), pp. 459-465.
- Pineda-Flores G., Boll-Arguello G., Lira-Galeana C., Mesta-Howard A.M. (2004). A microbial consortium isolated from a crude oil sample that uses asphaltene as a carbon and energy source. *Biodegradation*, 15(3), pp. 145-151. <https://doi.org/10.1023/b:biod.0000026476.03744.bb>
- Petukhova G. A., & Kulkova T. A. (2021). Prospects for the use of shungite as a formaldehyde sorbent in composite materials. *Sorbtsionnye I Khromatograficheskie Protessy*, 21(1), pp. 100-110. (In Russ.) <https://doi.org/10.17308/sorpchrom.2021.21/3225>
- Pineda-Flores G., Boll-Arguello G., Lira-Galeana C. et al. (2004). A microbial consortium isolated from a crude oil sample that uses asphaltene as a carbon and energy source. *Biodegradation*, 15, pp. 145-151. <https://doi.org/10.1023/B:BIOD.0000026476.03744.bb>
- Qin G., Gong D., Fan M.Y. (2013). Bioremediation of petroleum-contaminated soil by biostimulation amended with biochar. *International Biodeterioration and Biodegradation*, 85, pp. 150-155. <https://doi.org/10.1016/j.ibiod.2013.07.004>
- Sharma A., Rehman M.B. (2009). Laboratory scale bioremediation of diesel hydrocarbon in soil by indigenous bacterial consortium. *Indian Journal of Experimental Biology*, 47(9), pp. 766-9.
- Sineva A.V., Parfenova A.M., Fedorova A.A. (2007). Adsorption of micelle forming and non-micelle forming surfactants on the adsorbents of different nature. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 306(1-3), pp. 68-74. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2007.04.061>
- Skrypnik L., Babich O., Sukhikh S. et al. (2021). A Study of the Antioxidant, Cytotoxic Activity and Adsorption Properties of Karelian Shungite by Physicochemical Methods. *Antioxidants*, 10(7), 1121. <https://www.mdpi.com/2076-3921/10/7/1121>
- Smirnova E.V., Giniyatullin K.G., Okunev R.V. et al. (2016). The Effect of Pre-Incubation Duration of Soil-Biochar Model Mixtures On the Results of Determination the Intensity of Substrate-Induced Respiration (Methodological Aspects of Study). *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 7(5), pp. 1360-1366.
- Smirnova E.V., Giniyatullin K.G., Valeeva A.A., Vaganova E.S. (2018). Pyrochars as promising soil ameliorants: Assessment of content and spectral properties of their lipid fractions. *Uchenye Zapiski Kazanskogo Universiteta. Seriya Estestvennye Nauki*, (160)2, pp. 259-275.
- Solntseva N.P. (1998). Oil production and geochemistry of natural landscapes. Moscow: Moscow University Press, 376 p. (In Russ.)
- Solov'eva A.B., Rozhkova N.N., Glagolev N.N. et al. (1999). Organic matter in shungite and its physicochemical activity in polymeric composites. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 73(2), pp. 299-303.
- Valeeva A.A., Grigoryan B.R., Bayan M.R. et al. (2015). Adsorption of Methylene Blue by Biochar Produced Through Torrefaction and Slow Pyrolysis from Switchgrass. *Research Journal of Pharmaceutical, Biological and Chemical Sciences*, 6(4), pp. 8-17.
- Varjani, S. J. (2017). Microbial degradation of petroleum hydrocarbons. *Bioresource Technology*, 223, pp. 277–286. <https://doi.org/10.1016/j.biortech.2016.10.037>
- Xu X., Liu W., Tian S. et al. (2018). Petroleum Hydrocarbon-Degrading Bacteria for the Remediation of Oil Pollution Under Aerobic Conditions: A Perspective Analysis. *Frontiers in Microbiology*, 9, 2885. <https://doi.org/10.3389/fmicb.2018.02885>
- Yadykina V.V., Vyrodova K.S., Potapov E.E. (2020). Efficiency of using shungite filler for modifying organic binder. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 945, 012025. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/945/1/012025>
- Yelikbayev B., Mussina U., Jamalova G. et al. (2017). Bioremediation of oil-polluted soils based on natural and technogenic carbon-containing bioactivator – Koksushungite. *Experimental Biology*, 73, pp. 141-152. <https://doi.org/10.26577/EB-2017-4-1309>
- Zahed M.A., Salehi S., Madadi R., Hejab F. (2021). Biochar as a sustainable product for remediation of petroleum contaminated soil. *Current Research in Green and Sustainable Chemistry*, 4, 100055. <https://doi.org/10.1016/j.crgsc.2021.100055>
- Zargar A.N., Kumar A., Sinha A. et al. (2021). Asphaltene biotransformation for heavy oil upgradation. *AMB Express*, 11, 127. <https://doi.org/10.1186/s13568-021-01285-7>
- Zhang C., Wu D., Ren H. (2020). Bioremediation of oil contaminated soil using agricultural wastes via microbial consortium. *Scientific Reports*, 10, art. 9188. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-66169-5>
- Zhang H., Tang J., Wang L., et al. (2016). A novel bioremediation strategy for petroleum hydrocarbon pollutants using salt tolerant *Corynebacterium variabile* HRJ4 and biochar. *Journal of Environmental Sciences*, 47, pp. 7-13. <https://doi.org/10.1016/j.jes.2015.12.023>
- Zhuravleva A., Labutova N., Andronov E. (2018). Influence of oil pollution on the microbiocenosis of soils adjacent to the oil storage. *Ecological genetics*, 15, pp. 60-68. (In Russ.) <https://doi.org/10.17816/ecogen15460-68>

About the Authors

Elena V. Smirnova – Cand. Sci. (Biology), Head of the Department of Soil Science

Kazan Federal University

18, Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Rodion V. Okunev – Cand. Sci. (Biology), Associate Professor, Department of Soil Science

Kazan Federal University

18, Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Kamil G. Giniyatullin – Cand. Sci. (Biology), Associate Professor, Department of Soil Science

Kazan Federal University

18, Kremlevskaya st., Kazan, 420008, Russian Federation

Manuscript received 8 February 2022;

Accepted 21 April 2022;

Published 30 September 2022