Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Российской академии наук

> Серия «Экология» Издается с 1989 г. Выпуск 105

В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова

СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАДИОАКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ.

СВИНЕЦ

Аналитический обзор

Новосибирск, 2016

ББК 26.326

Путилина, В. С. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Свинец = Sorption when groundwater contaminating by heavy metals and radioactive elements. Plumbum : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2016. – 123 с. – (Сер. Экология. Вып. 105).

ISBN 978-5-94560-287-8

Шестой выпуск серии «Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами» посвящен изучению адсорбционного / десорбционного поведения свинца как одного из микроэлементов, относящихся к группе тяжелых металлов 1-го класса опасности для окружающей среды и организма человека. Свинец широко распространенный в природе тяжелый металл с высоким ежегодным антропогенным поступлением в окружающую среду. По эффекту воздействия на живые организмы свинец принадлежит к биохимически активным веществам. В обзоре представлены механизмы адсорбции свинца в почвах и горных породах в зависимости от природы поглотителя и различных условий окружающей среды. Показано влияние характеристик твердой и жидкой фаз на геохимическое поведение свинца в системе «вода - порода». Приводятся коэффициенты корреляции и уравнения регрессии, связывающие рассмотренные характеристики с параметрами изотерм адсорбции или с коэффициентом распределения. Рассмотрены условия десорбции и миграции свинца в районах промышленного загрязнения, из депонированных отходов и почв, удобренных осадком сточных вод. Одной из практических задач аналитического обзора является получение информации для моделирования поведения свинца в системе «вода – порода» в условиях антропогенного загрязнения.

The present issue of the series «Sorption processes at contamination of groundwater heavy metals and radioactive elements» is devoted to the study of the adsorption / desorption behavior of lead. The main interest of this issue is mechanisms of lead retention and the effect of soil pH, macrocations, organic and inorganic ligands. Interactions lead with organic ligands are the most important mechanisms controlling availability and mobility this metal. Disposal of wastes such as municipal compost, waste incinerator slag and sewage sludge is locally a significant source of Pb entering to land. One of the practical problems of this issue is to obtain information for the modeling lead behavior in «water – rock» interaction and contamination of aquifer. The review will be useful for professionals modelling processes of heavy metals contamination in aquifer.

Ответственный редактор канд. геол.-минерал. наук Н. А. Румянцева

Обзор подготовлен к печати д-ром пед. наук О. Л. Лаврик канд. пед. наук Т. А. Калюжной Л. Т. Юкляевской

ISBN 978-5-94560-287-8

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Российской академии наук (ГПНТБ СО РАН), 2016

ВВЕДЕНИЕ

Соединения металлов Cd, Zn, Cu, Pb, U, Sr относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих биосферу [3, 4, 7, 9], и могут поступать в геологическую среду с атмосферными выпадениями, отходами горной и тяжелой промышленности, а также при захоронении радиоактивных отходов или размещении муниципальных отходов (свалки, удобрения). Металлы накапливаются в почвах и горных породах и мигрируют в подземные воды. При изменении условий окружающей среды миграция металлов может резко увеличиться даже через много лет после их поступления и вызвать выброс в водоносные горизонты – это так называемые «химические бомбы замедленного действия» [21, 31]. Для прогнозирования таких процессов необходимо рассматривать формы нахождения металлов в отходах и особенности их поведения в геологической среде, учитывать характер, последовательность и зональность химических и микробиологических процессов.

Подвижность металлов изменяется в результате физико-химических процессов – адсорбции, осаждения и фильтрации, формирования геохимических и биологических барьеров [2, 22, 23]. Исследования многих загрязненных природных систем показали, что адсорбция / десорбция – один из наиболее значимых геохимических процессов, влияющих на миграцию неорганических загрязнителей [20, 24–26].

Предлагаемая серия обзоров продолжает исследования, начатые в работе [13], и посвящена изучению поведения распространенных загрязнителей – тяжелых металлов и радиоактивных элементов, склонных к интенсивной миграции в системе «вода – порода». Для каждого металла рассматриваются механизмы и модели сорбции, влияние различных характеристик твердой и жидкой фаз на его адсорбционное поведение, роль органического вещества в адсорбции и миграции, процессы десорбции. Демонстрируется статистический анализ совместного влияния различных факторов на сорбцию / десорбцию металлов, показываются возможности геохимического моделирования. Рассматривается влияние антропогенных изменений на подвижность металлов. Настоящий выпуск посвящен свинцу.

Свинец – широко распространенный в природе тяжелый металл, и диапазон его содержания *в незагрязненных почвах* составляет 2–200 мг кг⁻¹, в среднем 16 мг кг⁻¹ [18], в почвенном растворе – 0,6–63 мкг л⁻¹, в среднем 1,0 мкг л⁻¹ [6]. *В загрязненных почвах* содержание свинца может составлять до 18% вес [28, 30].

До 18% вес [28, 30]. Свинец в природе встречается в четырех устойчивых изотопных формах (²⁰⁴Pb, ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb и ²⁰⁸Pb). Изотопы ²⁰⁶Pb, ²⁰⁷Pb и ²⁰⁸Pb – стабильные конечные продукты серий распада ²³⁸U, ²³⁵U и ²³²Th, соответственно [29]. Кроме того, в природе встречаются более тяжелые изотопы свинца (²¹⁰Pb, ²¹¹Pb, ²¹²Pb и ²¹⁴Pb) как промежуточные продукты распада урана и тория.

Свинец, наряду с хромом и кадмием, относится к группе тяжелых металлов 1-го класса опасности для окружающей среды и организма человека [1, 8, 10, 19]. На фоне длительного контакта со свинцом развиваются нарушения функционального состояния почек, головного мозга, нервной системы. По эффекту воздействия на живые организмы свинец принадлежит к биохимически активным веществам [1, 11, 14–16].

В результате деятельности человека в окружающей среде образуются техногенные ореолы загрязнения свинцом. Особенно резко вырос уровень загрязнения городской среды, в частности почв, которые хорошо адсорбируют и депонируют свинец. Источники тяжелых металлов – выбросы в атмосферу, стоки, твердые отходы, а их конкретные поставщики – предприятия цветной и черной металлургии, а также автотранспорт. Накоплению свинца в почвах благоприятствует слабая подвижность его соединений при высоких значениях pH. Загрязненный почвенный покров обычно представляет собой мозаику контуров с разной концентрацией свинца и цинка, накопление которых ограничивается преимущественно верхней толщей почвы 0–20 см. Валовое количество тяжелых металлов может локально превышать местный фон в десятки раз и более [5]. В перечне основных металлов-загрязнителей почвенного покрова в 165 городах бывшего СССР свинец и цинк занимают ведущие позиции [5, 12, 15].

Принятые обозначения: химическая формула в [] и () – концентрация и активность в растворе, соответственно; в {} – концентрация поверхностной группы; ЕКО – емкость катионного обмена; ОВ – органическое вещество; РОВ – растворенное органическое вещество; ОСВ – осадок сточных вод; ПДК – предельно допустимая концентрация; c – равновесная концентрация компонента в растворе; q – содержание компонента в твердой фазе при равновесии; $K_d = q/c$ – коэффициент распределения компонента поверхности; T – температура; н.з. – незначимо; *, *** или **** после числа – значимость на уровне вероятности 0,05, 0,01 или 0,001, соответственно.

Литература

Абдуажитова, А. М. Экологическая оценка почвенного покрова Семейского региона на содержание тяжелых металлов / А. М. Абдуажитова, А. В. Липихина, Ш. Б. Жакупова // Естественные и математические науки в современном мире. – 2014. – № 16. – С. 220–225.

- Водяницкий, Ю. Н. Биогеохимия тяжелых металлов в загрязненных переувлажненных почвах (аналитический обзор) / Ю. Н. Водяницкий, И. О. Плеханова // Почвоведение. – 2014. – № 3. – С. 273–282.
- 3. Гончарук, В. В. Физико-химические аспекты проблемы загрязнения почв и гидросферы тяжелыми металлами / В. В. Гончарук, Н. М. Соболева, А. А. Носонович // Химия в интересах устойчивого развития. – 2003. – Т. 11, № 6. – С. 795–809.
- 4. Добровольский, В. В. Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов // Природа. 2004. № 7. С. 35–39.
- 5. *Ильин, В. Б.* Тяжелые металлы в системе почва–растение // Почвоведение. 2007. № 9. С. 1112–1119.
- Кабата-Пендиас, А. Проблемы современной биогеохимии элементов // Российский химический журнал (Журнал Российского химического общества им. Д. И. Менделеева). – 2005. – Т. XLIX, № 3. – С. 15–19.
- Колесников, С. И. Экологические последствия загрязнения почв тяжелыми металлами / С. И. Колесников, К. Ш. Казеев, В. Ф. Вальков. – Ростов-на-Дону : СКНЦ ВШ, 2000. – 232 с.
- Костин, А. В. Изучение механизма сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине / А. В. Костин, Л. В. Мосталыгина, О. И. Бухтояров // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, № 6. – С. 949–957.
- Крайнов, С. Р. Геохимико-экологическое состояние подземных вод России (причины и тенденции изменения химического состава подземных вод) / С. Р. Крайнов, В. П. Закутин // Геохимия. – 1994. – № 3. – С. 312–329.
- Критерии отнесения опасных отходов к классу опасности для окружающей природной среды : утв. приказом МПР России № 511 от 15 июня 2001 г.
- Никифорова, Е. М. Динамика загрязнения городских почв свинцом (на примере Восточного округа Москвы) / Е. М. Никифорова, Н. Е. Кошелева // Почвоведение. – 2007. – № 9. – С. 984–997.
- Окина, О. И. Воздействие производств по переработке свинца с различными технологическими циклами на окружающую среду и городское население / О. И. Окина, А. В. Горбунов, С. М. Ляпунов, И. Н. Ильченко // Экология и промышленность России. – 2011. – № 12. – С. 50–54.
- 13. Путилина, В. С. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; ГПНТБ СО РАН ; ИГЭ РАН. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2009. – 155 с. – (Сер. Экология. Вып. 90).
- 14. Родькина, И. А. Влияние состава аутигенных пленок на сорбцию свинца в песках / И. А. Родькина, Е. Н. Самарин, Н. А. Ларионова // Геоэкология. – 2009. – № 3. – С. 248–257.
- 15. Шергина, О. В. Биогеохимическое перераспределение свинца в урбоэкосистеме (на примере Иркутска) / О. В. Шергина, Т. А. Михайлова // Химия в интересах устойчивого развития. 2011. № 19. С. 201–209.
- 16. *Янин, Е. П.* Особенности накопления свинца в донных отложениях малой реки в зоне влияния промышленного города // Экологические системы и приборы. 2010. № 1. С. 18–20.
- 17. Baes, C. F., Jr. The Hydrolysis of cations / C. F. Baes, Jr., R. E. Mesmer. New York : John Wiley and Sons, 1976. 112 p.
- Bowen, H. J. M. Environmental chemistry of the elements. London : Academic Press, 1979. – 333 p.

- Chalermyanont, T. Potential use of lateritic and marine clay soils as landfill liners to retain heavy metals / T. Chalermyanont, S. Arrykul, N. Charoenthaisong // Waste Management. – 2009. – Vol. 29, N 1. – P. 117–127.
- Davis, J. A. Approaches to surface complexation modeling of Uranium(VI) adsorption on aquifer sediments / J. A. Davis, D. E. Meece, M. Kohler, G. P. Curtis // Geochimica et Cosmochimica Acta. 2004. Vol. 68, N 18. P. 3621–3641.
- Flyhammar, P. Estimation of heavy metal transformations in municipal solid waste // The Sci. of the Total Environ. – 1997. – Vol. 198, N 2. – P. 123–133.
- Förstner, U. Geochemical processes in landfills / U. Förstner, M. Kersten, R. Wienberg // The Landfill-reactor or Final Storage / P. Baccini (ed.). Berlin et al. : Springer Verlag, 1989. – P. 39–81.
- Förstner, U. Non-linear release of metals from aquatic sediments // Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses / W. Salomons, W. M. Stigiliani (eds.). – Berlin et al. : Springer, 1995. – P. 247–307.
- Goldberg, S. Adsorption-desorption processes in subsurface reactive transport modeling / S. Goldberg, L. J. Criscenti, D. R. Turner, J. A. Davis, K. J. Cantrell // Vadose Zone J. – 2007. – Vol. 6, N 3. – P. 407–435.
- Kent, D. B. Modeling the influence of variable pH on the transport of zinc in a contaminated aquifer using semiempirical surface complexation models / D. B. Kent, R. H. Abrams, J. A. Davis, J. A. Coston, D. R. LeBlanc // Water Resources Research. – 2000. – Vol. 36, N 12. – P. 3411–3425.
- Kohler, M. Methods for estimating adsorbed uranium(VI) and distribution coefficients of contaminated sediments / M. Kohler, G. P. Curtis, D. E. Meece, J. A. Davis // Environ. Sci. & Technology. 2004. Vol. 38, N 1. P. 240–247.
- Lead Geochemistry and Kd Values // Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d Values. Volume II. Geochemistry and Available K_d Values for Selected Inorganic Contaminants. EPA 402-R-99-004B, 1999. P. 5.28–5.37. URL: http://www.epa.gov/radiation/docs/kdreport/vol2/402-r-99-004b_ch5a.pdf
- Mattigod, S. V. Assessment of metal pollution in soils / S. V. Mattigod, A. L. Page // Applied Environmental Geochemistry / I. Thornton (ed.). – New York : Academic Press, 1983. – P. 355–394.
- Robbins, J. A. Geochemical and geophysical applications of radioactive lead // The Biogeochemistry of Lead in the Environment. Part A. Ecological Cycles / J. O. Nriagu (ed.). – North Holland, New York : Elsevier. – P. 285–394.
- Ruby, M. V. In situ formation of lead phosphates in soils as a method to immobilize lead / M. V. Ruby, A. Davis, A. Nicholson // Environ. Sci. & Technol. – 1994. – Vol. 28, N 4. – P. 646–654.
- 31. Stigiliani, W. M. Chemical time bombs: definition, concepts, and examples: executive report 16 / International Institute for Applied Systems Analysis. Laxenburg, Austria, 1991. 23 p. URL: http://www.iiasa.ac.at/Admin/PUB/Documents/ER-91-016.pdf (дата обращения: 11.05.2016)

1. ВОДНЫЕ ФОРМЫ СВИНЦА

Свинец имеет три состояния окисления – 0, +2 и +4. Наиболее распространенной в природе является двухвалентная форма [17, 27]. Концентрации общего растворенного свинца в природных водах очень низки (~10⁻⁸ моль л⁻¹). В природных системах растворенный свинец может существовать в форме свободного иона, а также как гидролитические и комплексные разновидности. Расчеты водорастворимых форм показывают, что при значениях рН выше 7 свинец присутствует, главным образом, в виде карбонатных комплексов (PbCO₃"(водн.) и Pb(CO₃)₂²⁻). Основные условия, определяющие состав форм свинца, включают рН, типы и концентрации комплексующих лигандов и макрокатионов, а также значения констант устойчивости растворимых комплексов свинец-лиганд. При окислительных условиях, в зависимости от рН и концентрации лиганда, водные концентрации свинца могут определяться твердыми фазами свинца, такими как PbCO₃, Pb₃(OH)₂(CO₃)₂, PbSO₄, Pb₅(PO₄)₃(Cl) и Pb₄SO₄(CO₃)₂(OH)₂. При восстановительных условиях концентрацию растворенного свинца может регулировать галенит (PbS) [4]. Также возможно, что в некоторых природных системах присутствие свинца связано с фазами твердых растворов, типа барита (Ba_{(1-x})Pb_xSO₄), апатита (Ca_{(1-x})Pb_x(PO₄)₃OH), кальцита (Ca_(1-x)Pb_xCO₃) и сульфидов железа (Fe_(1-x)Pb_xS) [127].

В водных растворах свинец формирует гидролитические разновидности, например PbOH⁺, Pb(OH)₂"(водн.) и Pb(OH)₃⁻. На рис. 1.1 представлены результаты выполненного программой MINTEQA2 [37] расчета состава форм свинца с использованием стандартной термодинамической базы данных для открытой системы в растворе NaClO₄ (0,05 моль л⁻¹). При высоких концентрациях свинца образуются некоторые полимерные гидролитические разновидности – Pb₂OH³⁺, Pb₃(OH)₃³⁺, Pb₄(OH)₄⁴⁺ и Pb₆(OH)₈⁴⁺, но подобные соединения не формируются при низких концентрациях растворенного свинца (~10⁻⁹ моль л⁻¹), которые характерны для загрязненных почв и пород [170].

Расчетные модели состава растворенных форм свинца в пресных или морских водах [127] показали, что при значениях pH выше ~ 6,5 преобладают карбонатные комплексы. Результаты моделирования представлены в виде диаграммы распределения разновидностей (рис. 1.2) и демонстрируют, что в условиях низкого pH (< 6) при концентрации свинца, равной 1 мкг π^{-1} , доминирующей формой является свободный ион Pb²⁺,

Распределение, %



Рис. 1.1. Состав форм свинца в зависимости от pH; $[Pb^{2+}] = 1,0$ мг π^{-1} [55]



Рис. 1.2. Расчетное распределение водных разновидностей свинца в пресных и морских водах в зависимости от рН для водного состава, приведенного в табл. 1.1; [Pb²⁺] = 1 мкг л⁻¹ [127]

D	Общая концентрация					
гастворенный компонент	мг л ⁻¹	моль л ⁻¹				
Кремний как H ₄ SiO ₄	20,8	$2,16 \times 10^{-4}$				
Са	15	$3,7 \times 10^{-4}$				
Mg	4,1	$1,7 \times 10^{-4}$				
Na	6,3	$2,7 \times 10^{-4}$				
К	2,3	$5,9 \times 10^{-5}$				
Неорганический углерод как СО3	57	$9,5 \times 10^{-4}$				
SO ₄	11	$1,1 \times 10^{-4}$				
Cl	7,8	$2,2 \times 10^{-4}$				
F	1	5×10^{-5}				
NO ₃	1	2×10^{-5}				
PO ₄	0,0767	$8,08 \times 10^{-7}$				

Расчетный средний состав речных вод мира [64]

а нейтральная форма PbSO₄"(водн.) составляет приблизительно 5% общего количества металла в растворе. В пределах диапазона pH 6,5–7,5 главными разновидностями свинца являются свободные ионы Pb²⁺ и нейтральные комплексные формы PbCO₃"(водн.) с незначительной долей PbHCO₃⁺ (около 15%), PbSO₄"(водн.) (< 5%) и PbOH⁺ (< 5%). В диапазоне pH 7–9 среди растворенных форм свинца преобладает нейтральная комплексная разновидность PbCO₃"(водн.). При значениях pH выше 9 помимо PbCO₃"(водн.) значительная доля растворенного свинца присутствует как анионный карбонатный комплекс Pb(CO₃)₂²⁻. Эти расчеты также подтверждают вывод авторов [170], что в химии свинца в природных водах полимерные разновидности незначительны. Распределение форм, показанное на рис. 1.2, не изменяется в диапазоне концентраций общего растворенного свинца от 1 до 1000 мкг л⁻¹ [127].

Свинец формирует относительно слабые водные комплексы с неорганическими лигандами типа хлорида, фторида, нитрата и сульфата. Более прочные – с карбонат-ионом, а наиболее устойчивые комплексы образуются с гидроксид-ионом. В табл. 1.2 приведены значения констант устойчивости комплексных соединений свинца с наиболее распространенными неорганическими лигандами подземных вод [14].

Таблица 1.2

Ступень комплексо- образования	OH⁻	NO ₃ ⁻	Cl⁻	Br⁻	J_	HCO ₃ ⁻	CO3 ^{2–}	SO4 ²⁻	HS⁻
1	6,2–6,9; 7,7 ⁽¹⁾	1,2 ⁽¹⁾	1,4–1,6	1,2–1,8	1,9–2,3	3,0: 3,5 ⁽¹⁾	6,0–7,1	2,2–2,8	-
2	10,3–10,9; 17,1 ⁽¹⁾	_	1,7–2,2	1,9–2,6	3,2–3,7	4,8	8,2–9,1; 9,5 ⁽¹⁾	3,5	14,2–14,7
3	$13,3-13,9;\\28,1^{(1)}$	_	1,7–2,1	2,8–3,3	3,9–5,5	5,2	_	_	15,5
4	_	_	1,4–2,2	2,2–3,5	3,8–6,2	_	_	_	_

Значения констант рК комплексных соединений свинца с неорганическими ионами при рН >6 [14]

⁽¹⁾ [176].

Осаждение свинца в почвах может происходить в тех случаях, когда его концентрация в растворе превышает 4 мг л⁻¹ при pH 4 и приблизительно 0,2 мг л⁻¹ при pH 8. В присутствии ионов фосфата и хлорида эти пределы растворимости могут быть ниже: 0,3 мг л⁻¹ при pH 4 и 0,001 мг л⁻¹ при pH 8 [127]. Известно, что анионные компоненты типа фосфата, хлорида и карбоната существенно влияют на реакции свинца в почвах, способствуя либо осаждению минералов с ограниченной растворимостью, либо снижению адсорбции путем формирования комплексов.

2. МЕХАНИЗМЫ АДСОРБЦИИ

Экологические последствия воздействия на окружающую среду от поступления металлов в почву зависят от ее сорбционной способности. Установлено [26, 38, 123], что поглощение свинца в почвах происходит как по механизму катионного обмена при рН ниже 6, так и по механизму специфической адсорбции при рН \geq 6 [44, 87, 180]. Доля специфического поглощения максимальна при низких исходных концентрациях тяжелых металлов, тогда как доля ионного обмена растет с увеличением концентрации металла [17].

2.1. Влияние рН

Зависимость адсорбции свинца от pH была изучена авторами [44, 56, 78]. В работе [44] на 24 образцах глинистых почв (смектиты и иллиты штата Айова, США) для трех концентраций металла показано (рис. 2.1), что соотношение между количеством адсорбированного металла и равновесным значением pH зависело от исходной концентрации свинца. При низкой концентрации адсорбция не зависела от pH и весь первоначально добавленный металла поглощение постепенно увеличивалось до pH 5 с резким ростом при pH > 5 (табл. 2.1). Последнее не характерно для процесса адсорбции и может служить примером осаждения свинца из раствора [200].

Как адсорбция, так и осаждение могут включать связь металлов с оксидами или гидроксидами, и иногда трудно различить эти процессы. Диаграммы растворимости свинца (рис. 2.2) показывают, что его осаждение может происходить при рН > 6–6,5 для исходной концентрации 1000 и 2000 мкмоль π^{-1} ; возможно осаждение PbCO₃, Pb(OH)₂ или основных солей.

pH-зависимая адсорбция свинца может происходить по двум механизмам. Первый механизм – ионный обмен, когда ионы металла конкурируют с протонами на поверхности поглотителя [38, 123]. Адсорбция свинца по механизму ионного обмена проходит при pH ниже 6 [26, 172, 182]. Этот тип адсорбции характерен для высоких концентраций металла: снижение конкуренции иона водорода с ионом металла при повышении pH позволяет Адсорбировано Pb, ммоль кг⁻¹



Рис. 2.1. Влияние рН на адсорбцию Рb почвами [44]:

Полые значки соответствуют экспериментам с регулируемым значением pH; сплошные значки – всем другим экспериментам (нерегулируемый pH).

Таблица 2.1

рН Металл	4,7	5,2	5,5	5,9	6,4	7,2	7,5	8,0
Cu	9	44	76	90				
Pb	8	29	38	63	100	100		
Zn				11	19	61		
Со					8	39	52	78
Cd					11	27	41	61

Адсорбция ионов металлов (% исходного количества в растворе) как функция рН (по [87])

адсорбироваться большему количеству металла. Предполагаемый механизм ионного обмена – по реакции:

$$S-H\alpha + M^{2+} \leftrightarrow S-M + \alpha H^{+}$$
,

где S – адсорбционные места почвенной поверхности, M^{2+} – равновесная концентрация металла, S–M – количество адсорбированного металла, α – протонный коэффициент (количество протонов, вытесненное эквивалентом металла).

 $\log Pb^{2+}$, моль π^{-1}



Рис. 2.2. Диаграммы растворимости свинца в зависимости от pH для образца почвы с площадки, где длительное время выращивали зерновые без применения азотных удобрений [44]

Второй механизм – гидролиз металла:

$$M^{2^+} + H_2O \leftrightarrow MOH^+ + H^+,$$

 $MOH^+ + S^- \leftrightarrow SMOH.$

Металл подвергается гидролизу, и далее гидролизованная форма адсорбируется поверхностью. Последний процесс сильно pH-зависим, происходит при pH выше 7 [87] и характеризуется сигмоидальной кривой адсорбции относительно pH раствора [201]. Этот тип поглощения связан с адсорбцией на *оксидах и гидроксидах железа и марганца*, а также на почвах, которые содержат много этих гидроксидов [18, 44]. Для слоистых силикатов типа 2 : 1 такой механизм адсорбции нехарактерен, так как в них содержится незначительное количество полуторных оксидов железа.

2.2. Специфическая адсорбция

Специфическая адсорбция, как правило, происходит при низких концентрациях металла и сопровождается высоким сродством металла к селективным участкам. Высокое сродство свинца к почвам и компонентам почв может быть приписано его способности формировать внутрисферные комплексы – хелаты [44]. Обычно специфическая адсорбция характеризуется прочной связью. Зависимость коэффициента распределения (K_d) свинца от исходной концентрации показана на рис. 2.3, где величина K_d уменьшается с ростом исходной концентрации Рb. С ростом концентрации свинца количество селективных участков становится недостаточным и адсорбция снижается. При больших количествах металла за этим процессом следует адсорбция на менее селективных местах (неспецифическая адсорбция), которая характеризуется электростатическим притяжением и ионным обменом [44]. На относительную важность процессов ионного обмена влияет ионная сила.



Рис. 2.3. Зависимость коэффициента распределения Pb от исходной концентрации свинца для почв A (илисто-глинистый суглинок) и B (илистый суглинок) (по [44])

2.3. Влияние ионной силы

Процесс ионного обмена зависит от ионной силы раствора и значения pH. Изменение этих величин приводит к изменению механизма адсорбции в сторону поверхностного комплексообразования. Так, при I = 0,01 моль π^{-1} (что примерно соответствует ионной силе почвенных растворов и пресных вод) для Pb(II) ионный обмен доминирует до pH 6,5. При более высоких значениях pH процесс адсорбции определяется механизмом поверхностного комплексообразования, который уже не зависит от ионной силы (рис. 2.4). При низких значениях pH, до 4,5, ионы натрия могут успешно конкурировать с двухвалентными ионами металла, например Pb, и в растворе NaClO₄

Адсорбировано Pb, %



Рис. 2.4. Адсорбция Pb(II) каолинитом в зависимости от pH [180]

происходит подавление его адсорбции. Однако при бо́льших значениях рН даже высокие концентрации фонового электролита не могут предотвратить адсорбцию двухвалентных ионов металлов. Кривые адсорбции имеют перегиб, что говорит об изменении механизма [180].

К. С. Swallow с соавт. [196] изучали влияние ионной силы (I от 0,005 до 0,5 моль π^{-1}) и природы фонового электролита (NaClO₄, NaCl, морская вода) на адсорбцию Pb²⁺ аморфными окси/гидроксидами железа. Изотермы сорбции представлены на рис. 2.5. Как показали результаты, при изученной концентрации свинца адсорбция зависела от природы фонового электролита и не зависела от величины ионной силы. В присутствии хлор-иона адсорбция снижалась, так как хлор-ион является комплексообразователем для свинца и формирует растворимые ди- и тетрахлоркомплексы (табл. 1.2). Изотермы, полученные в растворах NaCl (0,5 моль π^{-1}) и морской воды (0,5 моль π^{-1}), не показали конкуренции между катионами.

Однако в почвенных растворах активность ионов свинца намного ниже аналитической концентрации, поскольку увеличение ионной силы снижает эффективную концентрацию: активность свободного свинца может уменьшаться приблизительно в 2–3 раза [8]. С помощью коэффициентов ассоциации для комплексных ассоциатов главных ионов (табл. 2.2) было установлено, что в почвенных растворах из образцов лугово-степного и лугового солонцов Ростовской области с высоким содержанием карбонатов и высокой щелочностью до 99,6–99,85% ионов свинца было связано в ассоциаты и гидроксокомплексы. В водных вытяжках мольная



Рис. 2.5. Влияние ионной силы и состава фонового электролита на изотерму адсорбции свинца; $[Pb^{2+}] = 1,0 \times 10^{-5}$ моль π^{-1} [196]

доля ассоциированных форм Pb^{2+} оказалась практически такой же (99,68– 99,85%); из них на долю карбонатных ассоциатов приходилось 34,7– 52,3%, а на долю гидроксокомплексов – 45,0–62,6% от заданной аналитической концентрации (табл. 2.2).

Растворы P-54 и P-81(0–19 см) относятся к сульфатно-натриевым, P-81 (40–50 см) – к хлоридно-натриевым водам; водные вытяжки B-81 (0–19 см) и B-81 (40–50 см) относятся к гидрокарбонатно-натриевым водам. Ассоциация ионов значительно уменьшает концентрацию свободных форм (табл. 2.2). Активность ионов свинца в почвах с высокой щелочностью в 750–1570 раз меньше аналитической концентрации. В растворах преобладают гидроксокомплексы PbOH⁺ и Pb(OH)₂, а также карбонатные ассоциаты [8].

Таблица 2.2

Коэффициенты ассоциации (K _{acc}) и равновесные концентрации форм свинца в почвенных растворах (Р)
и водных вытяжках (B) для $[Pb^{2+}] = 2,413 \times 10^{-8}$ моль π^{-1} (5 мкг π^{-1}) [8]

Обра- Глубина, зец см	F 6		Равновесные концентрации форм Pb^{2+} , 10^{-8} моль π^{-1}									
	K _{acc}	[Pb ²⁺]	[PbCO ₃ ⁰]	[PbCO ₃) ₂ ²]	[PbHCO ₃ ⁺]	[PbSO ₄ ⁰]	[PbCl ⁺]	[PbOH ⁺]	[Pb(OH)2 ⁰]	свободного Pb ²⁺ , %		
P-54	5–14	260,437	0,00923	0,7366	0,0999	0,0434	0,0098	0,0042	1,4965	0,0130	0,38	
P-81	0–19	669,278	0,0036	1,0020	0,2325	0,0273	0,0015	0,0021	1,1283	0,0157	0,15	
P-81	40-50	429,893	0,0056	0,9816	0,2805	0,0490	0,0021	0,0063	1,0751	0,0110	0,23	
B-81	0–19	308,359	0,0078	0,9093	0,0406	0,0232	0,0009	0,0001	1,4218	0,0096	0,32	
B-X1	40–50	651,162	0,0037	0,9146	0,1017	0,0161	0,0005	0,0002	1,3573	0,0191	0,15	

3. ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА НА АДСОРБЦИЮ СВИНЦА

3.1. Неорганические лиганды

На адсорбционное поведение свинца влияет присутствие анионных составляющих почвенного раствора, таких как фосфаты, хлориды, карбонаты, которые способствуют либо реакциям минералообразования за счет осаждения, либо реакциям комплексообразования [124, 170]. Считается, что анионы почвы, формирующие малорастворимые осадки (например, фосфаты свинца), присутствуют в почвенных растворах в достаточно низкой концентрации, так что они не могут контролировать растворимость металла. Наиболее часто в природе встречается карбонат-ион, и, как уже упоминалось, он образует со свинцом устойчивые комплексные соединения, а при более высоких концентрациях металла – малорастворимые соединения. Карбонат свинца PbCO₃ является одним из наименее растворимых соединений и в природе встречается в виде минерала церуссита. В присутствии растворенного в воде диоксида углерода растворимость этого минерала заметно возрастает.

Еще менее растворим сульфид свинца PbS – галенит. На воздухе он постепенно окисляется и сначала покрывается коркой англезита PbSO₄, который лучше растворим, чем карбонат свинца, а затем постепенно переходит в церуссит.

Гидрофосфат PbHPO₄ образует малорастворимое соединение – минерал монетит. Смешанные соединения с общей формулой 3[Pb₃(PO₄)₂] · PbX₂, где X – F⁻, Cl⁻, Br⁻ или OH⁻, называют апатитами свинца. Хлорапатит встречается в природе в виде минерала хлорпироморфита – Pb₅(PO₄)₃Cl [26]. Исследования [42] показали, что в водной среде хлорид-ион вызывает осаждение свинца в виде PbOHCl.

В табл. 3.1 приведены данные о растворимости некоторых соединений свинца.

Низкое значение произведения растворимости гидроксида свинца ПР_{Pb(OH)2} = 1,4 × 10⁻²⁰ и карбоната свинца ПР_{PbCO3} = 3,6 10⁻¹⁴ и хорошая растворимость хлоридов и сульфатов свинца 9,78 и 0,43 г кг⁻¹, соответственно, позволяют предположить, что основными формами свинца в кислых водах при pH < 2 будут простые катионы Pb²⁺ и его комплексные соединения

Комплекс	Раст	Растворимость						
KOMILJEKC	мг л $^{-1}$	-10g(11P)	1, C					
Pb(OH) ₂	11,4	$5,5 \times 10^{-5}$	15; 19,85 ⁽¹⁾	25				
PbCl ₂	5745-12 830	$2,77 \times 10^{-2}$ - $6,2 \times 10^{-2}$	4,67–3,62	25				
PbCO ₃	$3,7 \times 10^{-2}$	$1,8 \times 10^{-7}$	13,48; 13,44 ⁽¹⁾	18				
Pb ₃ (CO ₃) ₂ (OH) ₂	-	_	46,85	-				
PbHPO ₄	2,3	$1,8 \times 10^{-5}$	9,92	25				
PbSO ₄	37, 43 ⁽²⁾	$1,8 \times 10^{-4}$	7,8; 7,77 ⁽¹⁾	25				
PbS	6×10^{-9}	$2,8 imes 10^{-14}$	27,1; 28,06 ⁽¹⁾	25				
Pb ₅ (PO ₄) ₃ Cl	1×10^{-4}	$5 imes 10^{-10}$	83,7	25				

Растворимость и произведение растворимости (ПР) некоторых соединений Pb(II) в воде [26]

⁽¹⁾ [14].

с хлорид-, сульфат- и нитрат ионами [14]. Сравнивая приведенные данные, можно заключить, что в жидкой фазе почв концентрацию свинца могут контролировать такие соединения, как гидроксид, карбонат, сульфид и пироморфит свинца.

Влияние анионов NO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻ и CH₃COO⁻ на поглощение свинца, меди и цинка черноземом обыкновенным изучено в работе [25]. Показано, что сопутствующие анионы влияют на форму изотерм адсорбции, которые описываются уравнениями Ленгмюра, Фрейндлиха или Генри. Рассчитанные по уравнению Ленгмюра константы адсорбции (K_L) из растворов нитратов уменьшаются в ряду Cu²⁺ > Pb²⁺ > Zn²⁺. Максимумы адсорбции (Q_{max}) уменьшаются в ряду Cu²⁺ > Zn²⁺ > Pb²⁺ для растворов уксуснокислых солей и в ряду Pb²⁺ > Zn²⁺ ≥ Cu²⁺ для растворов азотнокислых солей. Наибольшее влияние на величины констант оказывает анион CH₃COO⁻. Относительное влияние NO₃⁻ и Cl⁻ зависит от сопутствующего катиона, но оно всегда меньше, чем влияние аниона уксусной кислоты.

3.2. Макрокатионы

Влияние катионов на адсорбционное поведение свинца было изучено в лабораторных условиях на примере его адсорбции на бентоните в присутствии различных макрокатионов фонового электролита. В интервале pH 2–5 все катионы подавляли адсорбцию в последовательности Li⁺ \approx Na⁺ > K⁺. Результаты эксперимента показали, что бентонит является хорошим материалом для выделения свинца из водных растворов [211, 217].

4. ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ

4.1. Комплексные соединения свинца с растворенным органическим веществом

Среди компонентов почвенного раствора большую роль в комплексообразовании с тяжелыми металлами играет природное растворенное органическое вещество (РОВ) – гуминовые (ГК) и фульвокислоты (ФК), которые снижают количество свободных ионов металлов в растворах, но могут повышать их биодоступность [32, 168, 174, 188]. Образующиеся растворимые органические комплексы свинца увеличивают его подвижность и вертикальную миграцию в почвенных горизонтах. Так, в г. Иркутске при изучении поступления свинца с техногенными выбросами было отмечено его накопление в листьях древесных растений и органической подстилке гумусово-аккумулятивного горизонта почвенного профиля, при этом концентрация свинца до 20 раз превышала фоновые значения [32].

ГК и ФК – это составные части гумусового вещества, которое образуется в почвах и породах в результате деградации остатков растительного и животного происхождения. В природных условиях гумусовое вещество в основном представлено твердой фазой, но оно относительно хорошо растворимо в условиях с повышенной щелочностью (рис. 4.1). Для ГК растворение начинается при pH > 6. В целом, растворимость ОВ увеличивается с ростом pH и содержания общего органического вещества в почвах [176]. Взаимосвязь РОВ с общим ОВ в почве и pH была представлена в работе [176] как

POB = -30,83 pH + 2,54 pH² + 14,89 OB + 68,20; $R^2 = 0.965^{***}$; N = 54,

где РОВ в пересчете на углерод измеряется в мг π^{-1} , ОВ почвы – в г кг⁻¹.

Растворенные формы гуминовых и фульвокислот играют значительную роль в связывании металлов в природных водах и часто действуют как важные компоненты при связывании катиона, способствуя буферированию протона и катионов следовых металлов в почвенных и водных экосистемах [154, 205].

Химический анализ образцов ГК и ФК различного происхождения показал, что в их состав входит множество различных типов протон-реактивных



Рис. 4.1. Влияние рН на растворимость гуминовой кислоты (по [5])

функциональных групп, например карбоксильные и фенольные группы [154, 168, 192]. Как правило, количество протон-реактивных функциональных групп составляет от ~4 до 14 моль кг⁻¹ с тенденцией к более высоким значениям для ФК по сравнению с ГК [150, 181]. В работе [129] было рассчитано значение условных констант связывания протона для функциональных групп ФК и ГК при рН от 3,5 до 9,8 и ионной силе I = 0,1 моль π^{-1} . Авторы получили значения $pK_{\rm H,COOH} = 4,18 \pm 0,21$ и $pK_{\rm H,Ph-OH} = 9,29 \pm 0,33$ для ФК и рК_{H,СОOH} = 4,49 ± 0,18 и рК_{H,Ph-OH} = 9,29 ± 0,38 для ГК. Следовательно, оптимальные условия комплексования с фенольными и карбоксильными группами гумусового вещества находятся в диапазоне 4 < pH < 9 [165]. Взаимодействие карбоксильных групп OB с растворенными катионами металлов приводит к образованию молекулярных агрегатов [115].

Фульвокислоты относятся к наиболее распространенному классу органических веществ в почвах и поверхностных водах. В состав ФК входят функциональные группы различной химической природы – карбоксильные, гидроксильные, амино-группы и др. Взаимодействие с катионами металлов идет по механизму образования моно-, би- и полидентатных комплексов, а также комплексных соединений хелатного типа. Было установлено [3, 62, 168], что свинец образует монодентатные комплексы предпочтительно с фенольными участками ФК в соотношении металл : ФК = 1 : 1, и их устойчивость повышается с ростом pH.

В работе [24] были проведены расчеты относительных количеств свободных катионов свинца и его комплексов с ФК, выделенной из выщелоченного чернозема (Воронежская обл.). Исходя из предположения, что в растворе образуются монодентатные комплексные соединения, авторы готовили растворы с молярным отношением металл : $\Phi K = 1 : 1$ и диапазонами концентраций Pb и ΦK от 2×10^{-5} до 32×10^{-5} моль π^{-1} при pH 3; от $0,67 \times 10^{-5}$ до $10,6 \times 10^{-5}$ моль π^{-1} при pH 4; от $0,5 \times 10^{-5}$ до $8,0 \times 10^{-5}$ моль π^{-1} при pH 5. Используемые в этом эксперименте концентрации ΦK сопоставимы с концентрациями в природных водах, составляющими 10–150 мг π^{-1} [2, 3]. В расчетах авторы [24] использовали значения констант устойчивости основных комплексных соединений, образующихся в данной системе, предполагая, что эти константы не зависят от pH. Значения констант устойчивости при pH 3, 4 и 5 были найдены в эксперименте и экстраполированы до значения pH 8 (табл. 4.1). Для фульвокислот, выделенных из подзолистой почвы, при pH 5 была получена константа устойчивости комплекса Pb : $\Phi K = 1 : 1 \log K_{ycr} = 6,13$. На рис. 4.2 показано распределение ионов свинца при различных pH в присутствии ΦK . Так, при pH 3 концентрация комплекса Pb ΦK^+ наблюдается в интервале значений pH or 4,5 до 7. В работе [168] было показано, что свинец связывается с ΦK , главным образом, через фенольные группы.

Особенности взаимодействия гуминовых кислот с ионами свинца изучались в работах [16, 33, 162, 163]. Авторы [16] выделяли растворимые ГК из дерново-подзолистой почвы и чернозема обыкновенного. Свинец образовывал комплексы с ГК обеих почв, при этом ионы кальция не оказывали влияния на формирование комплексов (рис. 4.3). Это означает, что свинец связывается с гуминовыми кислотами специфически, т. е. посредством ковалентных или координационных связей, а не по механизму ионного обмена. Характер взаимодействия ГК с металлами и прочность связи зависят от рН. Комплексообразование свинца с ГК достигает максимальной величины в области рН 3–5, дальнейшее повышение рН от 5 до 6 приводит к снижению количества закомплексованного свинца с небольшим подъемом при рН > 6 (рис. 4.4). Такой ход кривых вероятно объясняется последовательным включением в комплексообразование различных функциональных

Таблица 4.1

pН	OH-	20H ⁻	NO_3^-	$2NO_3^-$	ФК ⁻
3	7,55	10,78	0,30	0,46	3,29; 2,6 ⁽¹⁾
4	7,55	10,78	0,30	0,46	4,34
5	7,55	10,78	0,30	0,46	4,83; 4,1 ⁽¹⁾ ; 6,0 ⁽²⁾

Значения констант устойчивости (log β) комплексных соединений свинца с основными анионами почвенных растворов (по [24])

 $\binom{(1)}{(2)}$ [31].

групп: алифатических и ароматических карбоксильных групп с рКа 4–5. Следующий подъем на кривой при рH > 6 соответствует очень слабым кислотным группам – фенольным гидроксидам [16]. Константа устойчивости комплекса Pb–ГК рK = 3,5 [14].



Рис. 4.2. Относительное содержание свободных и связанных с фульвокислотой катионов свинца в зависимости от pH [24]



Рис. 4.3. Влияние концентрации Ca(NO₃)₂ на комплексообразование свинца с гуминовыми кислотами (по [16])



Анализ строения комплекса свинца с гумусовым веществом, выделенным из почв, с помощью синхротронной рентгеновской спектроскопии при pH 4, 5 и 6 показывает на связь с четырьмя атомами кислорода со средним расстоянием от 2,46Å до 2,32Å и двумя атомами углерода со средним расстоянием 3,26Å. Это означает образование внутрисферных комплексов с почвенным гумусовым веществом. В области pH 4–6 не было зафиксировано никаких значительных изменений в структуре связывающих мест для свинца [216].

Кроме того, необходимо учитывать влияние изменений конформации ГК и ФК на связывание катиона металла. Было отмечено [95, 114], что изменения ионной силы и рН влияют на кажущийся молекулярный размер ГК и ФК. Это явление согласуется с концепцией статистического клубка ГК и ФК, которые рассматриваются как макромолекулы [198]. Однако результаты, основанные на методах эксклюзионной хроматографии и ядерной магнитно-резонансной спектроскопии, показывают, что растворенные ГК и ФК, возможно, близки к мицеллоподобным, надмолекулярным ансамблям малых объектов, а не к макромолекулам [65, 115, 159–161, 186]. Если принять значения критической концентрации мицелл, опубликованные в [107] для ГК и ФК в диапазоне 1–10 г л⁻¹, то кажущаяся конформация ГК и ФК, исследованная методом ион-селективного электрода при концентрациях ~ 1 г π^{-1} , может сильно отличаться от конформации в более разбавленных природных системах. Когда мицеллоподобные структуры формируются при высокой концентрации ГК или ФК, часть их реактивных функциональных групп может быть менее доступна для следовых металлов, если эти группы будут захвачены в гидрофобный интерьер.

В работе [63] был сделан вывод, что на связывающее сродство ФК и ГК к Pb^{2+} не влияет изменение их концентрации от 1 до 1000 мг л⁻¹. Относительно структуры ГК и ФК авторы [63] утверждают, что никакие изменения конформации ФК и ГК, обусловленные изменением их концентраций, не могут приводить к значимому блокированию связывающих участков или захвату катионов металла.

4.2. Конкуренция Pb и тяжелых металлов за связывание с органическим веществом

Существует конкуренция между ионами тяжелых металлов Zn, Cu, Cd, Pb за реакционные участки (функциональные группы) ГК, которая проявляется прежде всего в области низких концентраций гуминовых кислот – до 1,25 г π^{-1} (рис. 4.5). В области высоких концентраций ГК кривые комплексообразования выходят на плато. Этот вывод подтвердили авторы [63], показавшие, что изотермы связывания Pb с ГК и ФК, полученные в диапазоне pH 4–8, не зависели от концентрации ГК и ФК. Однако уменьшение ионной силы сопровождалось увеличением связывания свинца. Например, когда концентрация NaNO₃ снизилась от 0,1 до 0,01 моль π^{-1} , количество Pb²⁺, связанного ФК при pH 6, возросло примерно на порядок. Для ГК влияние ионной силы было подобным, но слабее, чем для ФК [63].

Различия в сорбционной емкости ГК по отношению к тяжелым металлам связаны с особенностями химической природы катионов. На внешней *p*-орбитали атома свинца находятся два неспаренных электрона. В связи с большим атомным радиусом свинца отрыв этих электронов происходит легко. Этой особенностью электронной конфигурации можно объяснить повышенную реакционную способность атома свинца при взаимодействии



Рис. 4.5. Поглощение гуминовыми кислотами тяжелых металлов (ТМ) при совместном присутствии [16]:



с ГК. Среди тяжелых металлов (Cu, Zn, Cd, Pb) гуминовые кислоты в бо́льших количествах связывают свинец (рис. 4.5), и он является наиболее сильным конкурентом для остальных металлов за реакционные места в молекулах природных органических соединений [33].

Почвы обычно характеризуются высоким содержанием алюминия, и авторами [47, 152] было отмечено влияние алюминия на комплексообразование тяжелых металлов природными органическими лигандами. В работе [163] проведено изучение конкурентного влияния алюминия на комплексообразование свинца с ГК. Установлено, что происходит конкуренция алюминия с ионами свинца за комплексующие участки ГК и конкуренция возрастает с ростом концентрации алюминия; при этом связывание свинца с ГК уменьшается. В присутствии алюминия в растворе ГК увеличивается содержание свободных ионов свинца [163].

5. АДСОРБЦИЯ СВИНЦА ПОЧВАМИ. ИЗОТЕРМЫ

5.1. Основные уравнения и формы изотерм

Удерживание и высвобождение растворенного вещества поверхностями матрицы почвы часто описывают равновесными или кинетическими моделями. Равновесные модели предполагают быстрые, или «мгновенные» реакции растворенного вещества с матрицей почвы, тогда как кинетические модели включают параметр времени. Часто сложные процессы удерживания можно, по крайней мере частично, описать относительно простыми моделями типа простейших уравнений изотерм [191, 206]. Однако способность конкретной модели описать данные обычно не отражает действительную природу процесса удерживания [111, 187, 191].

Равновесное состояние системы «раствор – твердая фаза», в которой происходят адсорбционные процессы при постоянной температуре и постоянном объеме, приблизительно описывается различными уравнениями изотермы адсорбции. Чаще всего используются:

• изотерма Ленгмюра

$$q = \frac{K_{\rm L}Q_{\rm max}c}{1 + K_{\rm L}c} = Q_{\rm max} \left(1 - \frac{1}{1 + K_{\rm L}c}\right)$$
(5.1)

или в линейной форме

$$\frac{c}{q} = \frac{c}{Q_{\text{max}}} + \frac{1}{K_{\text{L}}Q_{\text{max}}}, \quad \text{т. е. линейно } c / q \text{ от } c; \qquad (5.2)$$

• изотерма Фрейндлиха

$$q = K_{\rm F} c^{1/n} \tag{5.3}$$

или в линейной форме

$$\log q = \log K_{\rm F} + 1/n \log c; \tag{5.4}$$

• изотерма Генри, или линейная изотерма

$$q = K_{\rm d} c$$
,

где q – количество компонента, адсорбированное твердой фазой, отнесенное к ее массе; c – равновесная концентрация компонента в растворе; $K_{\rm L}$ – эмпирический коэффициент адсорбции, или коэффициент Ленгмюра, характеризующий прочность связи между элементом и сорбционными участками и энергию их взаимодействия; $Q_{\rm max}$ – максимум адсорбции, или емкость монослоя Ленгмюра; $K_{\rm F}$ – коэффициент адсорбции Фрейндлиха, характеризующий общую сорбционную способность твердой фазы; 1/n – эмпирический показатель степени в уравнении Фрейндлиха, отражает энергию связи, обычно 1/n < 1; $K_{\rm d}$ – коэффициент распределения, равный q/c.

Согласно теории адсорбции, уравнение Ленгмюра описывает однородную поверхность с одним типом связывающих участков – идеальныйадсорбционный слой. Уравнение Фрейндлиха характеризует адсорбцию на неоднородных, слабо окристаллизованных или аморфных поглотителях с практически непрерывным, экспоненциальным распределением поверхностных участков по теплоте адсорбции [9, 190]. Изотерма Фрейндлиха удовлетворительно описывает адсорбцию в более широком диапазоне концентраций, чем изотерма Ленгмюра, и чаще применяется в области средних заполнений поверхности. Уравнение изотермы Генри справедливо в области слабой адсорбции, при малых заполнениях поверхности [30]. В этом случае K_d постоянен и равен наклону графика, тогда как для изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха (с 1/n <1) коэффициент распределения убывает с ростом равновесной концентрации.

Авторы [51] полагают, что при отсутствии независимого подтверждения относительно фактического механизма удерживания параметры уравнения Фрейндлиха $K_{\rm F}$ и 1/*n* лучше всего рассматривать как эмпирические. Однако другие исследователи находят корреляции между $K_{\rm F}$ и $Q_{\rm max}$ и между 1/*n* и $K_{\rm L}$ [171].

Классификация форм изотермы адсорбции предложена в 1960 г. Ч. Джайлсом [1] (рис. 5.1) и используется многими авторами вплоть до настоящего времени. Это феноменологическая классификация для описания данных, которая не объясняет, какие процессы ведут к различным формам изотермы [111].



Рис. 5.1. Классификация форм изотерм сорбции (q от с) по Джайлсу [1]

Тип S назван по форме начального участка кривой: вблизи нуля вогнутая. Тип L (Ленгмюр) – наиболее распространен; эта кривая выпукла, имеет наклонную касательную в нулевой точке и может асимптотически стремиться к максимуму. Тип H (high) – сорбция с высоким сродством; на начальном участке кривая почти вертикальна. Тип C (constant) – линейная изотерма (постоянное распределение).

5.2. Построение и анализ изотерм адсорбции свинца почвами

Построение изотерм адсорбции по экспериментальным данным, а также их аппроксимации классическими уравнениями позволяет делать выводы о сорбционной способности адсорбента и его сродстве (силе, или энергии связи) с металлом.

Сорбция свинца тремя почвами, отличающимися по структуре и содержанию карбоната кальция, была изучена в работе [79]. Первый образец представлял аллювиальную илистую глину, второй – известковую песчаноглинистую почву, третий – песчаный суглинок аридной зоны. Далее эти почвы будем называть *глинистой*, *известковой* и *песчаной*, соответственно.

Изотермы адсорбции свинца были построены для исходных концентраций $Pb(NO_3)_2$ в диапазоне 0,121–3,861 ммоль π^{-1} . Сорбция свинца была близка к изотермам и Ленгмюра, и Фрейндлиха (рис. 5.2).

Уравнение изотермы Фрейндлиха в линеаризованной форме (5.4) успешно описало сорбцию свинца для трех изученных почв при трех температурах (рис. 5.3). Статистическая значимость коэффициента корреляции rдля зависимости log q от log c была критерием качества подгонки данных и во всех случаях оказалась высокой. Параметры Фрейндлиха и коэффициент корреляции r показаны в табл. 5.1.



Рис. 5.2. Адсорбция свинца в зависимости от концентрации Pb^{2+} в растворе в трех почвах при T = 298 К [79]



Рис. 5.3. Изотермы Фрейндлиха для адсорбции свинца почвами при трех температурах [79]

Таблица 5.1

Темпе-	Песча	ная поч	ва	Глини	стая поч	ва	Известковая почва			
ратура, К	$K_{ m F},$ ммоль кг $^{-1}$	п	r	$K_{ m F},$ ммоль кг $^{-1}$	п	r	$K_{ m F},$ ммоль кг $^{-1}$	п	r	
298	31,80	2,72	0,971	41,49	2,72	0,952	43,93	2,46	0,951	
308	42,23	2,81	0,983	48,42	2,54	0,973	51,15	2,19	0,951	
318	47,59	2,75	0,970	58,39	2,44	0,957	72,34	2,04	0,908	

Константы Фрейндлиха и коэффициенты корреляции⁽¹⁾ изотерм сорбции свинца тремя почвами в изотермических условиях [79]

⁽¹⁾Все корреляции значимы на уровне 0,01.

Общая сорбционная способность известковой почвы намного выше, чем глинистой и песчаной. Причиной может быть формирование карбоната свинца [175]. Параметр K_F уравнения 5.3, являющийся мерой сорбционной способности, увеличивался в этих трех почвах с ростом температуры, т. е. сорбция Pb с повышением температуры возрастала.

Для каждой изученной почвы авторам [79] удалось получить значение адсорбционной способности Q_{max} как обратную величину наклона линейного графика Ленгмюра (уравнение 5.2, рис. 5.4). Параметры уравнения для трех изученных почв при трех температурах приведены в табл. 5.2 [79].

Максимум адсорбции Ленгмюра Q_{max} показал большую изменчивость среди изученных почв (табл. 5.2). При каждом значении температуры *самой высокой адсорбционной способностью для Pb обладала известковая почва* (например, $Q_{\text{max}} = 773,55$ ммоль кг⁻¹ при 318 K), тогда как песчаная почва показала самое низкое значение (при той же температуре) – 548,53 ммоль кг⁻¹. При 298 K константа адсорбции Ленгмюра, K_L , связанная с энергией адсорбции Pb поверхностью почвы, была меньше для глинистой почвы, чем для песчаной и известковой (табл. 5.2). Это означает, что в глинистой почве свинец был менее жестко связан с поверхностью почвы и более доступен растениям. Объяснение состоит в том, что когда только малая доля общих адсорбционных участков занята Pb (как для известковой почвы), эти участки более активны и имеют бо́льшую энергию связи. Повышение температуры от 298 K до 308 и 318 K увеличило количество адсорбированного Pb для всех почв (рис. 5.3), при этом константа связывания K_L также возрастала с увеличением температуры (табл. 5.2).

Качество подгонки данных линейной формой уравнений оказалось несколько хуже для изотермы Ленгмюра: средние корреляции составили 0,957 по сравнению с 0,976 для изотермы Фрейндлиха. Когда данные сорбции



Рис. 5.4. Изотермы Ленгмюра для адсорбции свинца почвами при трех температурах [79]

Тем-	Песч	аная почва		Глин	истая почв	a	Известковая почва			
пера- тура, К	$Q_{ m max},$ ммоль кг $^{-1}$	<i>К</i> _L , л ммоль ⁻¹	r	$Q_{\max},$ ммоль кг $^{-1}$	<i>К</i> _L , л ммоль ⁻¹	r	$Q_{ m max},$ ммоль кг $^{-1}$	$K_{\rm L},$ л ммоль $^{-1}$	r	
298	435,72	0,014	0,992	616,51	0,009	0,918	635,68	0,020	0,973	
308	510,84	0,016	0,981	647,39	0,021	0,988	723,88	0,036	0,954	
318	548,53	0,022	0,981	662,81	0,052	0,998	773,58	0,086	0,997	

Константы Ленгмюра и коэффициенты корреляции⁽¹⁾ для адсорбции свинца тремя почвами в изотермических условиях [79]

⁽¹⁾ Все корреляции значимы на уровне 0,01.

достаточно хорошо согласуются с обоими этими уравнениями, предпочтительно использовать изотерму Ленгмюра, поскольку она позволяет рассчитать максимум адсорбции. Уравнение Ленгмюра успешно использовалось для описания сорбции Рb чистыми минералами и почвой [97].

Присутствие карбонатных минералов может оказывать большое влияние на подвижность и реактивность свинца посредством поверхностных взаимодействий с Pb и благодаря влиянию этих минералов на pH почвы [138].

В работе [106] была изучена адсорбция и десорбция свинца, меди, никеля и цинка в рН-отрегулированных почвах. Поверхностные и подповерхностные образцы горизонтов А и В почв Dekalb (песчаные суглинки) и Hagerstown (илистые суглинки, илистые глины) были уравновешены с различными количествами Са(ОН)2 перед добавлением металла. Количество всех четырех удержанных металлов зависело от рН образца почвы с резким ростом удерживания выше рН 7,0-7,5. Очевидно, что регулирование рН для любой почвы оказывает основное влияние на ее способность удерживать тяжелые металлы. В большинстве случаев наблюдались простые формы изотерм типа L или H (см. рис. 5.1) [105]. Хорошо адсорбируемый Рb имел изотермы, близкие к типу Н (с высоким сродством). Изотермы адсорбции для удерживания Рь почвой Dekalb представлены на рис. 5.5. В А-горизонте удерживание Рь быстро и линейно возрастало при рН выше 5,0. Во всех других вариантах происходил резкий рост удерживания при рН выше 7,0-7,5. Имелся также сдвиг к адсорбции высокого сродства с увеличением рН, как это обычно наблюдается при сорбции тяжелых металлов [128]. Результаты для почв Hagerstown были подобны.



Рис. 5.5. Изотермы адсорбции свинца А- и В-горизонтами почвы Dekalb при различных значениях pH [106]:

Образцы отрегулированы на различные уровни pH уравновешиванием с Ca(OH)₂ перед добавлением металла.

5.3. Корреляция параметров изотерм адсорбции со свойствами почвы

Анализ корреляций свойств почвы с параметрами изотермы во многих случаях позволяет делать содержательные выводы об основных факторах, влияющих на процесс адсорбции металла.

В. Висhter с соавт. [51] провели эксперименты и оценили удерживание тяжелых металлов 11 почвами, чтобы определить влияние природы элемента и свойств почвы на параметры Фрейндлиха K_F и 1/*n*. Сильно удерживаемые элементы Cu, Hg, Pb имели самые высокие значения K_F (табл. 5.3). В отличие от других металлов, параметры удерживания для Pb хорошо коррелировали с содержанием обменного иона OH⁻, аморфного Fe₂O₃ и Al₂O₃ (табл. 5.4). В то же время корреляции log K_F с содержанием свободного Fe₂O₃ – обработанные

Таблица 5.3

M						Почва						Cp a u uaa ⁽¹⁾	12(2) 0/
металл	а	b	с	d	e	f	g	h	i	j	k	Среднее	V , %
Параметр $\log K_F$													
Со	1,553	2,400	0,817	2,022	1,530	1,966	1,437	1,826	0,407	2,560	0,798	1,574 bcdefghik	43,2
Ni	1,578	2,314	0,835	2,042	1,700	1,652	1,321	1,703	0,536	2,527	0,926	1,558 bcdefghijk	39,7
Cu	2,411	3,419	1,730	3,311	2,345	2,566	1,950	2,338	1,750	3,803	1,887	2,501 ab	28,5
Zn	1,448	2,623	1,049	2,376	1,303	1,905	1,624	1,950	0,326	2,889	0,986	1,680 bcdefgh	45,6
Cd	1,720	2,460	1,142	2,271	1,722	1,960	1,459	1,991	0,738	2,878	1,157	1,773 bcdefg	35,6
Hg	2,035	1,292	1,910	2,397	2,278	2,079	2,053	2,109	1,936	2,476	2,115	2,062 be	15,1
Pb	3,257	п.с. ⁽³⁾	2,372	7,635	2,963	3,912	2,585	4,215	2,135	п.с.	2,674	3,528 a	47,8
Параметр	0 1/n												
Со	0,953	0,546	0,745	0,878	1,009	0,621	0,627	0,584	0,811	0,782	0,741	0,754 bcde	20,1
Ni	0,939	0,504	0,688	0,738	0,903	0,720	0,661	0,646	0,836	0,748	0,741	0,739 bcdef	16,5
Cu	0,544	1,140	0,546	1,016	0,987	0,516	0,471	0,495	0,602	1,420	0,567	0,755 bed	43,2
Zn	1,011	0,510	0,724	0,724	0,891	0,675	0,515	0,625	0,962	0,697	0,792	0,739 bcdefg	22,3
Cd	0,902	0,568	0,768	0,721	0,850	0,773	0,668	0,658	0,840	0,569	0,782	0,736 bcdefgh	15,1
Hg	0,741	0,313	0,564	1,700	0,751	0,960	0,582	1,122	0,513	2,158	0,681	1,008 ab	52,3
Pb	0,853	п.с.	0,662	5,385	0,558	1,678	0,741	0,998	0,743	п.с.	0,743	1,485 a	101,7

Параметры модели Фрейндлиха K_F (л кг⁻¹) и 1/*n* для адсорбции тяжелых металлов одиннадцатью почвами [51]

⁽¹⁾ Значения, не сопровождаемые одинаковой буквой, значимо различаются на уровне вероятности 0,05.
 ⁽²⁾ V – коэффициент вариации.
 ⁽³⁾ п.с. – полная сорбция.
образцы с деструкцией OB). Таким образом, содержание аморфного Fe_2O_3 в почве может быть лучшим индикатором удерживания свинца, чем содержание свободного Fe_2O_3 .

Таблица 5.4

	Металл						
Свойство почвы	Co	Ni	Cu	Zn	Cd	Hg	Pb
Корреляции парам	empa log	K_F			r		r
pН	0,688*	0,622*	0,613*	0,788**	0,666*	Н.З.	Н.З.
ООУ	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	н.з.	Н.З.	Н.З.
ЕКО	0,671*	0,755**	0,755**	0,608*	0,740**	Н.З.	Н.З.
OH-	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	н.з.	0,907**
MnO ₂	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.
Аморфный Fe ₂ O ₃	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	0,759*
Свободный Fe ₂ O ₃	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.
Аморфный А1 ₂ О ₃	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	0,908**
Песок	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.
Ил	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.
Глина	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.
Корреляции парам	empa 1/n						
pН	-0,742**	-0,845**	Н.З.	-0,859**	-0,942**	Н.З.	Н.З.
ООУ	0,724*	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.
ЕКО	Н.З.	Н.З.	0,750**	Н.З.	Н.З.	0,722*	Н.З.
OH-	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	0,970**
MnO ₂	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.
Аморфный Fe ₂ O ₃	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	0,849**
Свободный Fe ₂ O ₃	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.
Аморфный А12О3	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	н.з.	0,973**
Песок	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	н.з.	Н.З.
Ил	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	н.з.	Н.З.
Глина	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	Н.З.	н.з.	Н.З.

Коэффициенты простой корреляции (*r*) выбранных свойств почвы с параметрами Фрейндлиха для адсорбции металлов [51]

** и * указывают значимость на уровне вероятности 0,01 и 0,05, соответственно.

н.з. – незначимо.

Обычно применяют логарифмическую (уравнение 5.4), а не показательную форму уравнения Фрейндлиха (уравнение 5.3). Однако линейная регрессия логарифмической формы может дать иные значения параметров, чем нелинейная регрессия показательной формы. Авторы [51] определили K_F и 1/*n* посредством анализа нелинейной регрессии для уравнения 5.3.

На рис. 5.6 показаны изотермы удерживания различных металлов одной из почв, позволяющие сравнивать их поведение.

В работе [189] описано исследование зависимости адсорбции свинца от природы почвенных компонентов на образцах 12 почв из Тосканы (Италия). Адсорбция Pb определялась при $25 \pm 0,5$ °C на суспензиях (100 мг почвы на 10 мл воды), содержащих варьирующие количества Pb (от 2×10^{-3} до 8×10^{-2} мг-экв) в форме PbCl₂. Характеристики почв представлены в табл. 5.5.

Полученные результаты показали, что данные по адсорбции Pb почвами аппроксимировались изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха в большом диапазоне концентраций Pb в растворе. Ниже концентрации ~0,02 мг-экв л⁻¹ все почвы демонстрировали отклонение от этих двух изотерм.

Изотермы Ленгмюра и Фрейндлиха приведены на рис. 5.7 и 5.8 для почв № 1 и № 8, показывающих наибольшее и наименьшее количество адсорбированного Pb, соответственно.

Параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха, полученные при анализе данных линейной регрессии по методу наименьших квадратов, представлены в табл. 5.6.



Рис. 5.6. Изотермы адсорбции некоторых катионов почвой «а» (табл. 5.3) [51]

Таблица 5.5

№ почвы	pН	CaCO ₃ , %	Глина, %	ОВ, %	Мп, мг (100 г) ⁻¹	Fe, %	Аl, мг (100 г) ⁻¹	ЕКО, мг-экв (100 г) ⁻¹
1	7,7	25,7	6,8	7,8	127,7	1,9	3,5	32,5
2	8,2	12,4	4,0	0,9	13,0	0,4	3,2	8,8
3	7,9	11,8	6,6	4,2	91,9	2,7	26,9	20,0
4	8,3	5,3	7,6	2,1	32,7	0,5	2,2	16,2
5	8,1	5,8	23,1	4,4	319,8	3,7	13,9	31,2
6	7,7	0,5	14,3	4,2	150,1	2,5	23,8	30,0
7	8,6	1,2	10,7	2,0	76,3	1,4	11,1	16,5
8	5,7	0,0	5,4	1,0	5,8	0,5	3,7	8,7
9	8,1	15,0	12,0	3,1	32,7	0,7	3,1	16,2
10	5,8	0,0	3,8	1,2	16,4	1,1	24,1	14,0
11	7,6	10,6	7,0	1,8	13,5	0,6	_	23,7
12	8,1	41,6	1,7	1,4	8,1	0,5	1,1	8,7

Аналитические характеристики почв [189]



Рис. 5.7. Изотермы Ленгмюра для адсорбции Рb почвами № 1 и № 8 [189]: Точки данных при низких значениях *с* опущены.



Рис. 5.8. Изотермы Фрейндлиха для адсорбции Рb почвами № 1 и № 8 (двойная логарифмическая шкала) [189]

Таблица 5.6

No HOUDL	Наибольшее q	Q_{\max}	$K_{\mathrm{F}},$	$K_{\rm L}$,	10		
л≌ почвы	мг-экв (1	00 г) ⁻¹	л (100 г) ⁻¹	л мг-экв ⁻¹	п	$Q_{\rm max}$ / EKO	
1	34,9	35,9	29,0	8,5	6,7	1,07	
2	8,3	8,5	6,9	8,1	7,1	0,97	
3	21,7	24,4	21,0	13,9	7,1	1,22	
4	15,6	15,6	13,5	17,4	7,7	0,96	
5	47,7	48,3	41,7	29,0	6,7	1,55	
6	30,9	31,7	27,6	15,4	6,7	1,06	
7	16,8	16,7	14,9	34,5	7,1	1,01	
8	4,1	4,4	3,9	12,9	9,1	0,51	
9	21,3	21,5	19,7	30,7	11,1	1,32	
10	9,7	9,9	8,2	10,1	5,0	0,71	
11	33,3	33,9	30,8	13,3	9,1	1,43	
12	17,1	18,7	14,8	6,6	7,7	2,15	
Среднее ⁽¹⁾	$21,8 \pm 3,7$	$22,5\pm3,7$	$19,3 \pm 3,2$	$16,7 \pm 2,7$	$7,6\pm0,45$	$1,\!25\pm0,\!12$	

Параметры изотерм Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции Рb почвами [189]

 $^{(1)}$ Среднее \pm стандартное отклонение.

Наибольшие значения q, показанные в табл. 5.6, были получены непосредственно с графиков q относительно c для изученных почв как максимальные стабилизировавшиеся значения q. Эти данные показывают общую адсорбционную способность почв для Pb и близки к расчетным значениям параметра $Q_{\rm max}$ Ленгмюра. Хотя величина коэффициента Фрейндлиха $K_{\rm F}$ была всегда немного ниже, она также значимо коррелировала с наибольшим q (R = 0.996; P = 0.01).

Значения коэффициентов K_L значительно варьировали для различных почв (среднее 16,7 ± 2,7), тогда как разброс значений *n* был меньше (среднее 7,6 ± 0,45).

В табл. 5.7 показаны коэффициенты корреляции между параметрами, описывающими адсорбцию Pb, и некоторыми характеристиками почв. Значения параметров, отражающих сорбционную способность почв к Pb (наибольшее $q, Q_{\text{max}}, K_{\text{F}}$), были в основном близки, и поэтому в дальнейших статистических исследованиях рассматривался только параметр Ленгиюра Q_{max} .

Регрессия переменной Q_{max} (мг-экв (100 г)⁻¹) с характеристиками почвы дала значимые корреляции. Наилучшую подгонку обеспечило уравнение, включающее переменные содержания органического вещества (%), глины (%) и марганца (мг (100 г)⁻¹):

$$Q_{\text{max}} = 6,84 + 2,6(\pm 1,64) \text{ OB} + 0,55(\pm 0,89)$$
 Глина + 0,045(±0,07) Mn;
 $R^2 = 0,730, P = 0,05.$ (5.5)

Хотя эта регрессия значима в целом, коэффициент при независимой переменной Mn близок к нулевому. Причиной может быть сильная корреляция содержания Mn, органического вещества и глины, что показывает табл. 5.8 и уравнение регрессии для Mn:

Mn =
$$-62,22 + 15,09(\pm 7,01)$$
 OB + $11,57(\pm 3,17)$ Глина; $R^2 = 0,848, P = 0,01$.

Таким образом, статистический анализ параметра изотермы Ленгмюра Q_{\max} показал, что *органическое вещество и глина были доминирующими компонентами*, способствующими адсорбции Pb, тогда как влияние других адсорбирующих поверхностей было незначительным.

Р. S. Hooda [113] сравнивал сорбционную способность нескольких английских (ENG) и индийских (IND) почв по отношению к Рb. Большинство почв из полупустынных или пустынных районов Индии обычно имеют pH от нейтрального до щелочного, содержат мало органического вещества и часто относительно много воднорастворимых солей. Почвы Британских островов обычно имеют pH от кислого до нейтрального и содержат больше органического вещества по сравнению с почвами из регионов с жарким климатом, типа Индии. Результаты исследования показали,

Таблица 5.7

Коэффициенты корреляции, связывающие параметры уравнений Ленгмюра и Фрейндли	ixa
и некоторые свойства почв [189]	

Параметр	ЕКО	OB	Глина	CaCO3	Mn	Fe	Al
Наибольшее q	0,905**	0,706*	0,723**	0,118 н.з.	0,806**	0,718**	0,209 н.з.
Q_{\max}	0,902**	0,718**	0,701*	0,146 н.з.	0,805**	0,733**	0,237 н.з.
$K_{ m F}$	0,894**	0,680*	0,726**	0,099 н.з.	0,790**	0,719**	0,246 н.з.
$Q_{\rm max}$ / EKO	0,121 н.з.	0,111 н.з.	0,124 н.з.	0,749**	0,200 н.з.	0,126 н.з.	-0,140 н.з.
K _L	0,202 н.з.	0,065 н.з.	0,717**	-0,390 н.з.	0,409 н.з.	0,307 н.з.	0,033 н.з.
n	-0,225 н.з.	-0,166 н.з.	—0,021 н.з.	0,154 н.з.	-0,328 н.з.	-0,431 н.з.	-0,556 н.з.

Таблица 5.8

Матрица коэффициентов корреляции максимальной адсорбции со свойствами почвы [189]

Параметр	ЕКО	OB	Глина	Mn	Fe
Q_{\max}	0,902**	0,718**	0,701*	0,805**	0,733**
ЕКО	1	0,837**	0,661*	0,773**	0,759**
OB		1	0,409 н.з.	0,633*	0,668*
Глина			1	0,869**	0,730**
Mn				1	0,918**

что английские почвы сорбировали Pb в бо́льших количествах, чем индийские. Данные по сорбции Pb были описаны линейной формой уравнения Фрейндлиха (5.4). Параметры Фрейндлиха (log K_F и 1/n) приведены в табл. 5.9. Поглощение Pb в терминах log K_F (отсечка изотермы) широко варьировало среди изученных почв. Известковая почва из Англии (ENG-7) имела самое высокое значение log $K_F - 5,738$ л кг⁻¹, тогда как почва IND-5 из Индии, содержащая 92% песка и немного органического вещества, характеризовалась самым низким значением log $K_F - 3,055$ л кг⁻¹. Почвы с высоким содержанием сорбирующего материала (органического вещества, глины, CaCO₃), высокой ЕКО и pH от нейтрального до щелочного имели более высокие значения log K_F , чем кислые почвы с грубой структурой и низким содержанием органического вещества (табл. 5.9 и 5.10).

Значения log K_F для сорбции свинца находились в пределах от 3,055 до 5,738 л кг⁻¹. Это означает, что Pb удерживался почвами в значительных количествах. В процессе сорбции свинца содержание CaCO₃, глины, песка и величина pH значимо коррелировали с log K_F . Корреляции с ЕКО и органическим веществом были статистически незначимы (табл. 5.10). Переменная 1/n для сорбции Pb положительно коррелировала с содержанием

Таблица 5.9

Почва	$\log K_{\rm F}$	1/ <i>n</i>	$r^{2(1)}$
IND-1	4,589	0,628	0,994
IND-2	5,009	0,730	0,987
IND-3	5,613	0,854	0,992
IND-4	4,378	0,961	0,986
IND-5	3,055	0,423	0,977
ENG-1	3,220	0,571	0,991
ENG-2	3,350	0,732	0,985
ENG-3	3,941	0,922	0,951
ENG-4	5,594	1,473	0,977
ENG-5	3,464	0,639	0,928
ENG-6	5,564	1,447	0,951
ENG-7	5,738	1,222	0,983
SD ⁽²⁾	0,021	0,015	

Параметры Фрейндлиха log K_F (л кг⁻¹) и 1/*n* для адсорбции Pb двенадцатью экспериментальными почвами [113]

⁽¹⁾ Все коэффициенты детерминации (r^2) были значимы на уровне вероятности 0,01.

⁽²⁾ SD – стандартное отклонение.

Таблица 5.10

Параметр почвы	$\log K_{ m F}$	1/ <i>n</i>
Органическое вещество	0,429	0,715**
СаСО ₃ эквивалент	0,724**	0,737**
ЕКО	0,444	0,693**
pH	0,594*	0,233
HmnO ⁽¹⁾	0,220	0,364
FFeO ⁽²⁾	0,206	0,271
Глина	0,556*	0,660**
Песок	-0,811**	-0,743**
Ил	0,298	-0,099

Значения коэффициентов корреляции параметров адсорбции Рb с некоторыми свойствами почв по смешанным моментам Пирсона (r) [113]

⁽¹⁾ Легковосстанавливаемый гидроксид Mn. ⁽²⁾ Свободный оксид Fe.

органического вещества, СаСО₃, ЕКО и содержанием глины и отрицательно коррелировала с содержанием песка (табл. 5.10). Поэтому почвы с более высокими значениями ЕКО, рН и содержания органического вещества, глины и CaCO₃ удержат свинец в больших количествах, чем песчаные почвы с более низкими значениями этих переменных.

5.4. Адсорбция свинца почвами в присутствии большого количества ионов кальция. Изотермы специфической адсорбции

В природных условиях почвы обычно содержат очень мало растворенного и обменного свинца, и процесс адсорбции часто проходит в присутствии ионов кальция и других катионов, причем в достаточно больших количествах, которые могут препятствовать адсорбции Pb на катионообменных участках. В этом случае поглощение свинца проходит по механизму спеиифической адсорбции [147].

Авторы [171] определяли специфическую адсорбцию Рb в суспензиях образцов 12 почв из Тосканы (Италия), описанных в [189] (см. табл. 5.5) с добавлением значительного количества растворенного кальция (на 100 мг почвы 10 мл раствора CaCl₂ 0,05 моль π^{-1}) и варьирующих количеств свинца (от 2,5 × 10⁻⁴ до 2,5 × 10⁻² мг-экв в форме PbCl₂) при 25 ± 0,5°C. График специфической адсорбции для почвы № 1 представлен на рис. 5.9.



Рис. 5.9. Изотерма специфической адсорбции Рb почвой № 1 с высоким содержанием кальция [171]

На графиках, отражающих зависимость q от c в присутствии значительного количества ионов кальция, для всех почв наблюдалась некоторая начальная кривизна, т. е. когда больше участков поверхности заполнено кальцием, у растворенного свинца меньше возможности найти доступные участки на адсорбенте. Поэтому кривые для специфической адсорбции Pb очень близки к типу L (рис. 5.1), но параметры Фрейндлиха и Ленгмюра, характеризующие энергию связи (1/*n* и K_L), варьируют для различных почв [171].

Для тех же образцов почв было проведено исследование влияния почвенных параметров на специфическую адсорбцию свинца. Были рассчитаны коэффициенты корреляции между параметрами изотерм адсорбции Pb и главными характеристиками почв (табл. 5.11). Параметры $Q_{\rm max}$ и $K_{\rm F}$, характеризующие адсорбционную способность почв, значимо коррелировали с содержанием OB, глины, марганца и железа и с ЕКО. Среднее значение отношения $Q_{\rm max}$ / ЕКО = 0,52 ± 0,05. Параметры 1/*n* и $K_{\rm L}$ не показали значимой связи со свойствами адсорбента.

Таблица 5.11

Коэффициенты корреляции, связывающие параметры адсорбции Рb со свойствами почв [171]

Параметр	ЕКО	OB	Глина	CaCO ₃	Mn	Fe	Al
Q_{\max}	0,926**	0,889**	$0,\!670^{*}$	0,144 н.з.	0,827**	0,787**	0,199 н.з.
$K_{\rm F}$	0,895**	0,859**	$0,667^{*}$	0,223 н.з.	0,850**	0,800**	0,189 н.з.

В результате регрессионного анализа наилучшую подгонку обеспечило уравнение:

$$Q_{\text{max}} = -0.81 + 2.65 \text{ OB} + 0.46 \Gamma$$
лина, (5.6)

где коэффициенты регрессии для содержания OB и глины очень близки к таковым в приведенном выше аналогичном уравнении 5.5 из [189], полученном в экспериментах без добавления кальция. Расчет по модели дисперсионного анализа ANOVA для уравнения 5.6 показал высокую значимость регрессии и влияние на специфическую адсорбцию Pb как органического вещества, так и глины, причем органическое вещество наиболее эффективно. Отметим, что увеличение изменчивости Q_{max} из-за добавления в регрессию переменной содержания органического вещества после глины все еще высоко значимо, тогда как добавление содержания глины после органического вещества дает меньшее увеличение изменчивости [171].

Подобное адсорбционное поведение свинца в присутствии высоких концентраций кальция было отмечено в [34] при определении коэффициентов селективности.

Коэффициент селективности K_{Ca}^{M} рассчитывался по формуле:

$$K_{Ca}{}^{\mathrm{M}} = \frac{[\mathrm{M}]_{_{\mathrm{HOVB}}}}{[\mathrm{Ca}]_{_{\mathrm{HOVB}}}} \cdot \frac{[\mathrm{Ca}]_{_{\mathrm{pactb.}}}}{[\mathrm{M}]_{_{\mathrm{pactb.}}}}.$$
(5.7)

Значение K_{Ca}^{M} изменялось с количеством адсорбированного катиона металла и зависело от насыщения образца кальцием. В отличие от других тяжелых металлов для свинца при малых значениях отношения $[Pb]_{почв}$ / ЕКО получены низкие значения коэффициента селективности, означающие слабую адсорбцию, причем на наиболее насыщенных кальцием образцах. Можно предположить, что в данном случае адсорбция свинца при низких его концентрациях была специфической, а не обменной. С повышением содержания кальция в системе происходило увеличение pH и свинец подвергался гидролизу с образованием осадков [34].

5.5. Адсорбции свинца карбонатной почвой. Изотермы обмена

Д. Л. Пинский с соавт. [21] изучали механизм адсорбции свинца луговочерноземной карбонатной почвой, содержащей значительное количество кальция и магния, причем ионы Ca²⁺ составляли бо́льшую часть обменных катионов. По классификации Джайлса (рис. 5.1) изотермы ионообменной сорбции свинца (рис. 5.10) относились к типу Н, что свидетельствовало о чрезвычайно высоком сродстве почвы к свинцу по сравнению с кальцием. Такую избирательность карбонатной почвы при низкой концентрации $Y_{\rm Pb}$, мольная доля ${\rm Pb}^{2+}$ в ППК



Рис. 5.10. Изотермы обмена ионов Ca²⁺ – Pb²⁺ на образцах лугово-черноземной карбонатной почвы (по [21])

металла можно характеризовать кажущимися константами ионообменного равновесия – коэффициентами селективности (уравнение 5.7). Высокое относительное сродство почв к ионам тяжелых металлов обычно объясняют способностью металлов к специфическому взаимодействию с поверхностными функциональными группами, т. е. к формированию почвенных поверхностных комплексов (ППК) с образованием прочных связей координационного типа [21, 171]. Кроме того, в случае карбонатных почв возможна хемосорбция металлов на поверхности карбонатов или образование осадков малорастворимых солей.

Для образования поверхностных координационных соединений свинца с функциональными группами ППК необходимо, чтобы адсорбированные ионы находились в непосредственной близости от поверхности. В этом случае изотермы обмена чувствительны к различной химической природе поверхностных функциональных групп и их положению на поверхности почвенных частиц [21]:

$$\frac{Y_{\rm Pb}}{Y_{\rm Ca}} = K_{\rm c} \frac{\alpha_{\rm Pb}}{\alpha_{\rm Ca}} \,. \tag{5.8}$$

где K_c – коэффициент селективности; Y_{Pb} , Y_{Ca} – мольные доли противоионов в обменном состоянии; α_{Pb} и α_{Ca} – активности противоионов в равновесном

растворе. При обмене равновалентных ионов мольные доли противоионов в ППК *У*_{Ме} можно заменить молярными концентрациями *с*_{Ме}, а коэффициент селективности – кажущейся константой ионообменного равновесия.

Изотермы ионного обмена (рис. 5.11) не подчиняются уравнению 5.8 и аппроксимируются ломаными линиями. Такой характер зависимости состава обменных катионов от состава равновесного раствора является следствием энергетической неоднородности обменных центров.

В результате реакции обмена между ионами свинца и ионами водорода происходит подкисление равновесных растворов. При адсорбции свинца это довольно значительный сдвиг – около двух единиц pH (рис. 5.12) [21, 23]. Наиболее вероятной причиной подкисления равновесных растворов является вытеснение обменного водорода из поверхностных функциональных групп –SiOOH, –COOH, =AlOH, =FeOH и др. Вытеснение ионов водорода и замена их на ионы TM приведет к специфическому обмену и образованию комплекса типа



Рис. 5.11. Изотерма обмена ионов Ca²⁺ – Pb²⁺ на образцах лугово-черноземной карбонатной почвы в обозначениях уравнения 5.8 (по [21])



Рис. 5.12. Изменение pH равновесных растворов в зависимости от содержания свинца (доли ионов Pb²⁺ в ППК) в лугово-черноземной карбонатной почве (по [21])

По мере увеличения доли свинца в комплексе ППК и подкисления равновесного раствора активность ионов свинца возрастает и образуются формально пересыщенные растворы с возможным образованием смешанных осадков малорастворимых солей [21, 22].

6. АДСОРБЦИЯ СВИНЦА МИНЕРАЛЬНЫМИ ФАЗАМИ

6.1. Глины

Глины являются наиболее распространенными горными породами, характеризуются высокой удельной поверхностью и значительной емкостью катионного обмена. В этой связи проводится множество исследований адсорбционной и десорбционной способности глин в отношении тяжелых металлов, удерживающей способности и кинетики сорбции с целью использования глин в качестве геохимических барьеров для снижения миграции тяжелых металлов либо природного контроля загрязнения [13, 83, 84, 108, 151, 210, 213, 217]. Адсорбция свинца на глинах зависит от pH и ионной силы [167].

Особенности поглощения тяжелых металлов глинами при изменении величины pH изучалось в работах [54, 180, 182, 210]. Авторы отмечали изменения механизма адсорбции свинца. При низких значениях pH доминирует процесс неспецифического связывания, основанного на электростатическом взаимодействии гидратированных ионов металла с отрицательно заряженной матрицей алюмосиликата [137]. Рентгеновская фотоэлектронная спектроскопия показывает, что с увеличением pH химическая природа взаимодействия металл-глина изменяется [75]. Эту pH-зависимость степени поглощения тяжелого металла, а также природы связи металл-глина в свою очередь отражает тот факт, что при высоких значениях pH поглощение ионов тяжелого металла сопровождается выделением ионов водорода. Кроме того, при повышенных значениях pH поглощение тяжелых металлов, видимо, намного более специфическое, чем при низком pH.

Кривые титрования глинистого минерала Н-каолинита (рис. 6.1) демонстрируют две буферные области, отделенные приблизительно 1,5 единицами рН. Это указывает на присутствие двух видов кислотных групп:

• слабокислые группы SH, способные к ионному обмену с Na⁺ и M²⁺. Общая концентрация этих групп получена из рис. 6.1: ${SH}_{oбщ} = 1,56 \times 10^{-2}$ моль кг⁻¹;

поверхностные гидроксилы SOH, которые могут связывать и выделять протоны (давая SO⁻ и SOH₂⁺) и формировать комплексы внутренней сферы SOM⁺ и (SO)₂M. Кроме того считается, что они связывают ион Na⁺, формируя слабый комплекс внешней сферы SO⁻–Na⁺. Общая концентрация

групп SOH определяется по формуле: ${SOH}_{obm} = S^0 - {SH}_{obm} = 3,99 \times 10^{-2}$ моль кг⁻¹.

Авторы [81] пришли к выводу, что классическая модель ионного обмена не охватывает целый диапазон адсорбционных явлений и часть адсорбции тяжелого металла происходит на участках, созданных замещением протонов в поверхностных гидроксидах – SOH. Этот последний способ действительно идентичен вышеупомянутому поверхностному комплексообразованию [167, 178, 179, 182, 191, 214]:

$$nSOH + M^{z+} = (SO)_n M^{(z-n)+} + nH^+.$$

Авторы [180] постулировали ряд равновесных процессов и рассчитали константы обмена между ионом натрия и ионом водорода (K₁), ионом натрия и ионом тяжелого металла (K₂), а также константы поверхностного комплексообразования с ионом Na⁺ (K₃), с ионом металла (K₁^s и β₂^s) и константы депротонирования поверхностных групп (K_{a1}^s, K_{a2}^s). Полученные значения представлены в табл. 6.1.



Рис. 6.1. Кривые титрования H-каолинита с NaOH (H^* как функция log [H^+]) [180]:

Н^{*} – число молей иона водорода в одном литре раствора, который формируется на границе раздела глина-вода.

Константа	Значение	Реакция				
Ионный обмен						
$\log K_1$	2,9	$SNa + H^+ = SH + Na^+$				
$\log K_2$	2,98	$2SNa + Pb^{2+} = S_2Pb + 2Na^+$				
$\log K_2$	2,27	$2SNa + Cu^{2+} = S_2Cu + 2Na^+$				
Депротонирование поверхности						
$\log K_{a1}^{s}$	-4,37	$SOH_2^+ = SOH + H^+$				
$\log K_{\mathrm{a2}}{}^{\mathrm{s}}$	-9,18	$SOH = SO^- + H^+$				
Поверхностное ком	плексообразование					
$\log K_3$	-9,84	$SOH + Na^+ = SONa + H^+$				
$\log K_1^{s}$	-2,45	$SOH + Pb^{2+} = SOPb^+ + H^+$				
$\log K_1^{s}$	-2,50	$SOH + Cu^{2+} = SOCu^+ + H^+$				
$\log \beta_2^{s}$	-8,11	$2SOH + Pb^{2+} = (SO)_2Pb + 2H^+$				
$\log \beta_2^{s}$	-7,46	$2SOH + Cu^{2+} = (SO)_2Cu + 2H^+$				

Константы равновесных процессов обмена и поверхностного комплексообразования для свинца и меди, I = 0 моль π^{-1} , T = 298,2К [180]

Природа поверхностных SOH-групп была изучена на примере устойчивости поверхностных комплексов Cu(II) и Pb(II) с депротонированными SiOH- и AlOH-группами, константы показаны в табл. 6.2. Сравнение их с соответствующими значениями для образца каолинита (табл. 6.1) позволяет предположить, что постулированные SOH-группы можно идентифицировать как группы Al–OH.

Таблица 6.2

Константы устойчивости поверхностных комплексов	металлов
с AlOH- и SiOH-группами [179]	

Константа	Cu(II)	Pb(II)
Al-OH		
$\log {}^{*}K_{1}{}^{s}$ (NaClO ₄ , 0,1 моль л ⁻¹)	-2,1	-2,2
$\log {}^{*}\!\beta_{2}{}^{s}$ (NaClO ₄ , 0,1 моль л ⁻¹)	-7,0	-8,1
Si–OH		
$\log K_1^{s}$ (NaClO ₄ , 1 моль π^{-1})	-5,52	-5,09
$\log {}^{*}\beta_{2}{}^{s}$ (NaClO ₄ , 1 моль л ⁻¹)	-11,19	-10,68

Таким образом, был сделан вывод, что за специфическую адсорбцию с формированием комплексов внутренней сферы отвечают поверхностные гидроксильные группы Al–OH.

6.2. Оксиды железа и алюминия

Оксиды железа являются распространенными компонентами почв и горных пород и вносят существенный вклад в процессы адсорбции тяжелых металлов и их биодоступность. Изучение механизмов связывания тяжелых металлов не только помогает понять геохимические процессы, но и позволяет предсказать возможность ремобилизации и определить биодоступность элементов, а также оптимизировать усилия по рекультивации загрязненных сред. Ранее было показано [45], что поверхность аморфного окси/гидроксида железа, Fe₂O₃ · H₂O(ам.), составлена из нескольких различных групп участков. Когда адсорбируются ионы металла, некоторые участки из всех этих групп занимаются ими одновременно, с предпочтением наиболее сильно связывающих участков. Авторами [45] была определена кажущаяся константа равновесия адсорбции и показано, что она является постоянной при очень низкой плотности адсорбции и уменьшается при более высокой. Это поведение интерпретировалось как свидетельство, что доступность наиболее сильно связывающих участков ограничена, даже когда полный охват поверхности очень мал.

Свежеосажденные гели железа и алюминия имеют точки нулевого заряда (ТНЗ) при pH 8,1 и 9,4 соответственно и склонны к сильной специфической адсорбции свинца [11, 28]. Оксиды марганца также хорошо поглощают растворенный свинец, хотя они имеют низкую ТНЗ (не выше 4,5), но большую площадь специфической поверхности. Связывание одного моля свинца гидроксидами марганца при pH 4 приводило к вытеснению ионов Н⁺ в количестве 1,0 моль для бернессита и 1,3 моль для криптомелана. Для гидроксидов железа – гематита и гетита – это соотношение составило 1,3 и 2, соответственно [87, 146]. Адсорбция свинца на оксидах марганца была в 40 раз выше, чем на оксидах железа [146].

В условиях лабораторного эксперимента [26] было установлено, что окси/гидроксиды железа и марганца в интервале pH от 3,5 до 5,5 практически полностью поглощают ионы свинца из раствора. Адсорбция из кислых растворов на поверхности оксида проходит по механизму катионного обмена [41, 67, 146, 195, 196]:

$$SOH^{0} + M^{2+} = [SO^{-}-M]^{+} + H^{+},$$

где *S*OH⁰ – незаряженный участок поверхности; M²⁺ – катион металла; [*S*O⁻–M]⁺ – поглощенная форма металла.

С ростом рН в водной среде происходит формирование и поглощение гидроксокомплексов

$$SOH^{0} + M^{2+} + H_{2}O = [SO^{-} - MOH^{+}] + 2H^{+}$$

с дальнейшим поверхностно-индуцированным межфазным осаждением гидроксида металла [S-M(OH)₂] [146, 182].

Для оксида алюминия было установлено, что свинец формирует монодентатный комплекс с атомом кислорода на поверхности поглотителя по следующим реакциям [195]:

$$AIOH_{noBepx} + Pb^{2+} \leftrightarrow AIO-Pb^{+} + H^{+},$$

$$2AIOH_{noBepx} + Pb^{2+} \leftrightarrow (AIO_{noBepx})_{2}-Pb + 2H^{+},$$

$$AIOH_{noBepx} + Pb^{2+} + H_{2}O \leftrightarrow AIO^{-}_{noBepx}-Pb(OH)^{+} + 2H^{+}.$$

Комплексные соединения, в составе которых свинец находится на поверхности оксидов, относятся к поверхностным комплексам – механизм специфической адсорбции [26, 182].

Авторы [85, 98] изучали специфическую адсорбцию свинца на гетите при низких концентрациях металла (около 10⁻⁵ моль л⁻¹). Адсорбция увеличивалась с ростом pH и фактически завершалась при pH ниже p^*K_1 , где ${}^{*}K_{1}$ – первая константа гидролиза металла. Считалось [116], что адсорбция гидролизуемых катионов (типа Cu²⁺, Zn²⁺, Pb²⁺ и др.) проходит посредством адсорбции разновидностей МОН⁺ и M(OH)₂⁰. Авторы [86] предположили, что различие адсорбционных свойств катионов было отражением их способности формировать связи с поверхностью оксида посредством гидроксильных мостиков. Экспериментально было подтверждено замещение ионов H⁺ после адсорбции катионов тяжелого металла. Замещенные ионы Н⁺ могли с равным успехом поступать с поверхности оксида или из первичного гидратационного слоя адсорбирующихся ионов металла. Поэтому описание адсорбции в терминах сродства ионов Н⁺ и M²⁺ к оксиду, возможно, является дополнительным к описанию, основанному на сродстве к оксиду продуктов гидролиза металла – МОН⁺ и М(ОН)₂⁰. В обеих этих моделях предполагается, что адсорбированные ионы металла формируют связи с гидроксильными группами, которые занимают ту же плоскость, что и адсорбированные ионы водорода.

Е. А. Forbes с соавт. [87] представили реакцию адсорбции двухвалентных катионов Cd, Co, Cu, Pb и Zn из раствора нитрата уравнением

$$2SH + M^{2+} = S_2M + 2H^+,$$

где *SH* представляет незаряженные адсорбционные участки на поверхности гетита, количество которых существенно превышает количество

адсорбированных катионов тяжелого металла; S_2M – адсорбированная форма иона металла M^{2+} .

Константу равновесия (К) для этой реакции можно представить в виде

$$K = \frac{(S_2 M)(H^+)^2}{(M^{2+})(SH)^2},$$

где К выражена через активности реагентов и продуктов.

Используя концентрации вместо активностей, это уравнение можно преобразовать в форму

$$[S_2 \mathbf{M}]^{1/2} = \frac{K' [\mathbf{M}^{2+}]^{1/2}}{[\mathbf{H}^+]},$$

где квадратные скобки обозначают концентрации (моль π^{-1} для M^{2+} и H^+ и мкмоль Γ^{-1} для S_2M); K' – константа сродства. Отсюда следует:

$$-\log K' = pH - \frac{1}{2} pM - \frac{1}{2} \log [S_2M].$$

Для расчета значений величины (pH – $\frac{1}{2}$ pM – $\frac{1}{2}$ log [S_2 M]) для двухвалентных катионов Cd, Co, Zn, Cu, Pb были использованы полученные экспериментальные данные по их адсорбции. Соотношения между указанной величиной и поверхностным зарядом (σ_H), рассчитанные по кривым титрования оксида, представлены на рис. 6.2, где видно, что с увеличением поверхностного заряда ее значение (равное –log K') уменьшается, и поэтому сродство к поверхности (K') возрастает.

Экстраполируя соотношения между величинами (pH – ½ pM – ½ log [S₂M]) и $\sigma_{\rm H}$ к нулевому поверхностному заряду, можно получить меру *относительного сродства* поверхности оксида для катионов тяжелых металлов в виде значений (pH – ½ pM – ½ log [S₂M])_{$\sigma_{\rm H}=0$}. Из рис. 6.2 очевидно, что значения (K')_{$\sigma_{\rm H=0}$} увеличиваются в порядке Cd < Co < Zn < Pb < Cu и Cu имеет наибольшее сродство к поверхности гетита, а Cd – наименьшее. Константы (K')_{$\sigma_{\rm H=0}$} коррелируют с наклонами графиков уравнений регрессии на рис. 6.2. Чем больше (K')_{$\sigma_{\rm H=0}</sub>, тем меньше наклон. Таким образом, с увеличением поверхностного заряда легче всего относительно ионов H⁺ адсорбируются ионы кадмия и наиболее трудно – ионы свинца и меди (Cd < Co < Zn < Pb < Cu).</sub>$

Величина K'_{c} коррелировала с величиной р^{*} K_{1} – первой константы гидролиза металла (табл. 6.3). Очевидно, что катион, который наиболее легко гидролизуется в растворе, также имеет самое высокое сродство к поверхности оксида [87].



Рис. 6.2. Изменение величины (pH – $\frac{1}{2}$ pM – $\frac{1}{2}$ log [S₂M]) в зависимости от поверхностного заряда ($\sigma_{\rm H}$). [S₂M] и M – концентрации соответствующих металлов на поверхности (мкмоль г⁻¹) и в растворе (л моль⁻¹), соответственно [87]

Таблица 6.3

Значения констант сродства (K'_c) и констант гидролиза (p^{*}K₁) двухвалентных металлов [87]

Константа	Cd	Co	Zn	Pb	Cu
$10^3 K'_{\rm c}$	0,16	0,19	0,53	9,6	8,3
p^*K_1	9,0; 10,2	8,9; 9,9	9,2; 9,0	7,9; 8,8	8,0

6.3. Оксиды марганца

Оксиды марганца, как и оксиды железа, хорошо поглощают растворенный свинец, но изменение pH влияет на этот процесс значительно меньше. Эти оксиды имеют низкую TH3 (в области 2,8–4,5) и большую площадь специфической поверхности. Наиболее распространенные полиманганаты представляют собой трансформированную форму бернессита со значительным количеством катионных вакансий [209]. По данным [223, 224], количество адсорбированного свинца возрастало с увеличением окислительного состояния марганца в оксиде (бернессите) и положительно коррелировало с количествами Mn²⁺, H⁺, K⁺, вытесненными по механизму катионного обмена [125, 126, 134]. Изотермы адсорбции для всех типов бернессита были подобны и соответствовали изотерме Ленгмюра (уравнение 5.1)

и типу L. Условия эксперимента были следующие: $T = 25 \pm 1^{\circ}$ C, pH 5,00; ионная сила NaNO₃ 0,1 моль π^{-1} ; концентрация раствора бернессита 1,67 г π^{-1} . При росте первоначальной концентрации свинца количество адсорбированного металла на первой стадии резко возрастало, выходя затем на плато (рис. 6.3, с. 58). Параметры адсорбции представлены в табл. 6.4. Символы НВ и ОНВ соответствуют условиям получения разновидностей бернессита: HB – получение в кислой среде с различными концентрациями HCl; ОНВ – получение в щелочной среде с различными концентрациями MnCl₂ Количество выделенных катионов в процессе адсорбции свинца (табл. 6.5) варьировало с изменением среднего окислительного состояния (СОС) марганца в оксиде. В серии HB это значение было высоким (табл. 6.6) и марганец не выделялся. Только в образце НВ6 окислительное состояние марганца снизилось и при этом в раствор перешло определенное количество Mn²⁺. Эти результаты показывают, что выделенное количество марганца уменьшалось с повышением СОС марганца в оксиде. Однако количество ионов H^+ и K^+ в растворе возрастало (табл. 6.5 и 6.6) [224].

Таблица 6.4

Бернессит	$Q_{ m max}$, ммоль кг $^{-1}$	$K_{\rm L}$, л ммоль ⁻¹	r			
Н-бернессит						
HB1	2457	13,77	0,99			
HB2	2391	24,33	0,99			
HB3	2180	32,89	0,99			
HB4	2082	24,15	0,99			
HB5	1919	21,93	0,99			
HB6	1320	86,96	0,99			
ОН-бернессит						
OHB1	1814	48,31	0,99			
OHB2	1420	5,313	0,99			
OHB3	887	6,238	0,99			
OHB4	892	555,6	0,99			
OHB5	966	16,13	0,99			
OHB6	802	74,63	0,99			
OHB7	500	10,31	0,99			
OHB8	524	20,75	0,99			

Параметры Ленгмюра для адсорбции Pb²⁺ бернесситом [224]



Рис. 6.3. Изотермы адсорбции Pb²⁺ бернесситом для HB и OHB [224]

Таблица 6.5

		1			1
Бернессит	Mn ²⁺	H^+	\mathbf{K}^+	$H^+ + K^+$	$Mn^{2+} + H^+ + K^+$
HB1	0	2768	1195	3963	3963
HB2	0	2730	1103	3833	3833
HB3	0	2749	872	3621	3621
HB4	0	2514	811	3325	3325
HB5	0	2654	414	3068	3068
HB6	219	1735	273	2009	2228
OHB1	55	2527	525	3052	3107
OHB2	183	1720	317	2038	2220
OHB3	193	892	608	1500	1693
OHB4	218	980	375	1355	1573
OHB5	207	966	299	1265	1472
OHB6	216	1056	89	1177	1393
OHB7	143	573	160	733	876
OHB8	77	745	130	875	952

Максимальные количества Mn^{2+} , H^+ , K^+ (ммоль кг⁻¹), выделившиеся в ходе адсорбции Pb^{2+} [224]

Таблица 6.6

Среднее окислительное состояние Mn для образцов на бернессите [224]

Н-бернессит	COC	ОН-бернессит	COC
HB1	3,92	OHB1	3,89
HB2	3,91	OHB2	3,76
HB3	3,88	OHB3	3,63
HB4	3,84	OHB4	3,60
HB5	3,83	OHB5	3,60
HB6	3,67	OHB6	3,58
		OHB7	3,51
		OHB8	3,49

Авторами [224] было измерено отношение максимального количества адсорбированного свинца к общему количеству вакантных мест $Q_{\rm max}/V_{\rm offu}$,

которое находилось в интервале 0,94–1,25 (табл. 6.7). Отмечалась значительная линейная корреляция между отношением $Q_{\rm max}/V_{\rm oбщ}$ и СОС Мп. Когда содержание марганца было низким, соответствующее отношение приближалось к единице, позволяя предположить, что одной позицией вакантного места адсорбировался только один ион Pb²⁺. Когда СОС марганца было высоким, соответствующее отношение было больше единицы, указывая, что одной позицией части вакантных мест адсорбировалось более одного иона свинца. В случае двух адсорбированных ионов Pb²⁺ можно предположить, что происходило формирование либо угловых тридентатных межслоевых комплексов с соседними слоями октаэдра MnO₆ на каждой позиции незанятой тридентатной полости.

Таблица 6.7

Н-бернессит	$V_{ m oбщ},$ ммоль кг $^{-1}$	$Q_{ m max}/V_{ m oбщ}$	ОН-бернессит	$V_{ m oбщ},$ ммоль кг $^{-1}$	$Q_{ m max}/V_{ m oбщ}$
HB1	1982	1,24	OHB1	1581	1,15
HB2	1917	1,25	OHB2	1202	1,18
HB3	1811	1,20	OHB3	943	0,94
HB4	1663	1,25	OHB4	896	1,00
HB5	1534	1,25	OHB5	840	1,15
HB6	1223	1,08	OHB6	789	1,02
			OHB7	510	0,98
			OHB8	515	1,02

Значение V_{общ} и отношение измеренного максимального количества адсорбированного Pb²⁺ к соответствующим общим количествам вакантных участков (*O*_{max}/*V*_{общ}) [224]

Таким образом, количество адсорбированного свинца на бернессите зависит от количества вакантных мест и соответствует механизму катионного обмена [224].

В работе [222] сообщается о проведении лабораторных экспериментов по изучению адсорбции свинца на β -MnO₂ в зависимости от pH, ионной силы, присутствия гуминовых и фульвокислот, температуры. Результаты показали, что адсорбция свинца зависела от pH, но не зависела от ионной силы. В присутствии ГК и ФК адсорбция Pb на β -MnO₂ увеличивалась при низких значениях pH и уменьшалась, когда величина pH возрастала. По результатам расчета термодинамических параметров был сделан вывод, что адсорбция свинца проходила скорее по механизму поверхностного комплексообразования, чем по механизму ионного обмена Pb(II).

6.4. Конкурентная адсорбция тяжелых металлов на оксидах и глинах

Все природные системы содержат широкое разнообразие ионов растворенных тяжелых металлов (например, Cd, Cu, Pb). За исключением сильно загрязненных областей большинство тяжелых металлов присутствует здесь в следовых концентрациях, в отличие от щелочных и щелочноземельных. Хотя все металлы взаимодействуют с поверхностями суспендированных макрочастиц, для тяжелых металлов сила адсорбционных связей в целом намного выше, чем для металлов, присутствующих в большей концентрации (например, Ca, Mg). Неясно, происходит ли высокая специфическая адсорбция ионов некоторых тяжелых металла из-за того, что они а) более сильно связываются с теми же участками, что Ca и Mg, или б) присоединяются к группе сильно связывающих участков, недоступных для щелочноземельных элементов. Ранее сообщалось [102] об исследованиях конкурентной адсорбции с участием следовых металлов в присутствии большого избытка Ca²⁺ или Mg²⁺. Результаты показали отсутствие конкуренции в одних случаях и довольно сильную конкуренцию в других (табл. 6.8).

В работе [46] была изучена конкурентная адсорбция Cd, Cu, Pb и Zn на аморфном окси/гидроксиде железа, $Fe_2O_3 \cdot H_2O(a..)$, в системах, содержащих два металла. Если металлы конкурируют за одни и те же участки, адсорбция более сильно связываемого металла вынуждает металл, связываемый слабее, присоединяться к менее сильно связывающим участкам. В конкретных случаях адсорбция металла на поверхностях оксидов обычно характеризуется крутым «pH-ребром» (графиком зависимости от pH), где процент адсорбции увеличивается от низких до высоких значений с увеличением pH приблизительно на единицу. В таких случаях конкуренция может быть выражена смещением ребра адсорбции для более слабо связываемого металла. Если, с другой стороны, металлы совсем не конкурируют (т. е. связываются с разными группами участков), то адсорбция одного металла оказывает лишь слабое, преимущественно электростатическое влияние на адсорбцию другого.

На рис. 6.4а показано влияние свинца на адсорбцию кадмия. Добавление 100-кратного избытка свинца с концентрацией Pb 5 × 10^{-5} моль π^{-1} к системе, содержащей кадмий в концентрации 5 × 10^{-7} моль π^{-1} , лишь немного смещает ребро адсорбции кадмия. Результаты экспериментов по конкурентной адсорбции меди и свинца показаны на рис. 6.46, где конкурентные взаимодействия являются слабыми.

Таким образом, конкурентные взаимодействия оказались минимальными. Полная картина, которая создается в результате этих исследований, поддерживает гипотезу, что поверхность Fe₂O₃ · H₂O(ам.) состоит из дискретных групп участков с различными характеристиками связывания. Предпочтительные адсорбционные участки на этой твердой фазе для Cd, Zn, Cu

	Первый металл		Конкурирующий металл			
Адсорбент	Металл	Концентрации, моль л ⁻¹	Металл	Концентрации, моль л ⁻¹	Эффект	
Речные отложения	Zn	$1,5 - 15 \times 10^{-5}$	Ca	10 ⁻³	Са не влиял на адсорбцию Zn	
MnO ₂	Cd, Zn	$10^{-5} - 10^{-3}$	Zn, Cd	$10^{-5} - 10^{-3}$	Адсорбция одного металла снижала адсорбцию другого	
MnO ₂	Cd, Zn	$10^{-5} - 10^{-4}$	Ca	$10^{-4} - 10^{-3}$	Адсорбция Cd и Zn снижалась при высоких концентрациях Ca	
$Fe_2O_3 \cdot H_2O(aм.)^{(1)}$	Cd	$10^{-6} - 8 \times 10^{-6}$	Cu	$1,2 \times 10^{-2}$	Оба металла присутствовали как этилен-диаминовый комплекс. Си не оказывала никакого влияния	
MnO ₂	Cu	~10 ⁻⁴	Са	$0 - 1,5 \times 10^{-3}$	Очень слабая десорбция Си	
MnO ₂	Cd	10 ⁻⁵	Ca	$0 - 2 \times 10^{-3}$	При добавлении Са адсорбция Cd уменьшилась на 66%	
MnO ₂ , Fe(OH) ₃	Zn	$7 \times 10^{-7} - 2 \times 10^{-5}$	Ca	0 - 10 ⁻³	Влияние Ca на адсорбцию Zn было намного слабее, чем прогно- зировалось по модели Ленгмюра с одним участком	
MnO ₂	Cd, Zn	10 ⁻³	Pb	10 ⁻³	Рb уменьшил адсорбцию Cd и Zn	

Исследования конкурентной адсорбции между ионами пар металлов [46]

 $^{(1)}\,Fe_2O_3\cdot H_2O(aм.)$ – аморфный окси/гидроксид железа.

Адсорбировано Cd, %



Рис. 6.4. pH-ребра адсорбции Cd (а) и Cu (б) на $Fe_2O_3 \cdot H_2O(am.)$: влияние Pb как конкурирующего металла [46].

и Рb очевидно отличаются друг от друга. Выводы о существовании ионспецифических участков адсорбции делали и другие авторы. Например, в работе [74] было предложено подобное объяснение результатов изучения конкурентной адсорбции Са и Zn на MnO_x. Однако эти исследователи предполагали существование небольшого количества типов участка (два или три); часть из них являются специфическими для одного адсорбата, а некоторые доступны для связывания нескольких адсорбатов. Исследования [46] позволяют сделать более общие выводы: существуют многочисленные типы участков и большинство из них может связывать много различных адсорбатов, но относительные силы связывания этих участков отличаются для различных адсорбатов.

Присутствием на твердой фазе множества отличающихся участков некоторые авторы объясняли адсорбцию тяжелых металлов на поверхности раздела оксид–вода. Р. Loganathan, R. Burau [132] и R. J. Zasoski [221] выдвинули гипотезу о присутствии на MnO_2 двух типов участков для адсорбции Cd, Zn и Co. Другие авторы [92, 101] показали, что адсорбционная способность MnO_2 для Cu и Pb отличается от адсорбционной способности для Cd и Zn. Это позволяет предположить присутствие на MnO_2 множества типов участков. Поверхности двух кристаллических оксидов γ -FeOOH и γ -Al₂O₃, по-видимому, также составлены из множества различных типов участков [45].

В подземных водах загрязненных областей водоносных горизонтов, например в результате инфильтрации кислых шахтных вод, обычно присутствует несколько тяжелых металлов и они могут конкурировать друг с другом за сорбционные участки пород, что приводит к увеличенной миграции тяжелых металлов в пористой среде.

Авторы [57] промоделировали влияние концентраций тяжелых металлов в системах с одним, двумя и несколькими металлами на конкурентную сорбцию и кинетические механизмы в экспериментах с колонкой латеритовой почвы. Почва, на 53,8% состоящая из глины, была отобрана на участке золотодобычи в Таиланде. Максимальная сорбционная способность почвы для Pb^{2+} была наиболее высокой при индивидуальной сорбции. В системах с двумя или несколькими металлами сорбция Pb уменьшалась из-за конкуренции за сорбционные участки на твердых фазах. Отметим, что одновременное присутствие конкурирующего металла более сильно влияло на сорбцию Mn^{2+} , Zn^{2+} и Ni²⁺, чем на Pb^{2+} было выше, чем к другим трем металлам. Конкуренция с Pb за участки сорбции способствовала удерживанию других металлов на большем количестве участков специфической сорбции.

7. ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ НА АДСОРБЦИЮ СВИНЦА

Одним из важнейших почвенных компонентов, определяющих поведение тяжелых металлов, является органическое вещество в твердой фазе. В работе [10] показано, что в техногенных ландшафтах роль гумусового вещества (ГВ) почв особенно велика при концентрировании микроэлементов. Гумусовое вещество составляет значительную часть природной органической материи. Это полимерные материалы различного молекулярного веса, от нескольких сотен до нескольких миллионов Да.

Известно [43, 68, 69, 107, 199, 202-204], что ГВ образует пленки на твердых частицах поверхности и изменяет их поверхностные свойства (например, поверхностное натяжение), тем самым модифицируя химическое взаимодействие в системе «вода – порода». Иными словами, ГВ проявляет свойства поверхностно-активных соединений [29]. Адсорбция ГВ почвенной поверхностью сопровождается образованием минералоорганических соединений. Они в значительной мере изменяют поверхностные свойства минеральных компонентов почв и пород, обусловливают химическую и энергетическую неоднородность поверхности глинистых минералов и аморфных соединений кремния, алюминия и железа и влияют на их поглотительную способность, а также изменяют буферную способность и кислотность почв [15, 158]. Гумусовые соединения, содержащие в составе карбоксильные группы, при взаимодействии с положительно заряженными участками поверхности (глинозем, оксиды железа и марганца при низких значениях pH < 5-4) формируют минералоорганические соединения хемосорбционной природы. Амфотерные органические соединения, содержащие амидные и имидные группы, способны к специфической адсорбции на отрицательно заряженных участках поверхности (кремнезем, оксиды железа и марганца при нейтральных и щелочных значениях pH > 6-7) [15].

Авторами [24] было проведено исследование содержания свинца и ФК в растворах до и после адсорбции различными поглотителями (бентонит, каолинит, лессовидный и моренный суглинки, чернозем) и сделаны предположения о механизмах адсорбции. Показано, что для всех адсорбентов при изученных исходных значениях pH преимущественно поглощались катионы свинца, и только для каолинита при pH 3 происходила одновременная адсорбция Pb²⁺ и ФК в соотношении 1 : 1. Адсорбция органических соединений проходит главным образом на положительно заряженных участках алюмокислородных соединений на поверхности глинистых минералов. Растворенное органическое вещество (например, ФК), которое при высоком pH может подавлять адсорбцию тяжелых металлов на оксидах Fe и Al и силикатных минералах, имеет достаточно сильное сродство к металлам типа Cu, Ni, Hg и Pb, способствуя их выделению из адсорбционных участков на глинистых минералах [218, 220].

В смешанных минералоорганических системах типа почв некоторые тяжелые металлы, особенно Cu, Pb и Hg, имеют тенденцию концентрироваться в органической фракции: при низком рН ГВ, адсорбированное на оксидах, обычно увеличивает адсорбцию металлов [219].

Несмотря на все косвенные доказательства, что присутствие органического вещества является критическим в управлении растворимостью металлов, авторы [143] отметили, что адсорбционные эксперименты в почвах часто не показывают сильную корреляцию между содержанием органического вещества и растворимостью металла или его адсорбционной способностью. Есть несколько возможных причин для этого.

Во-первых, поскольку величина рН является управляющей переменной при связывании металла органическим веществом, нет никакого удовлетворительного способа разделить влияние на адсорбцию металлов величины рН и содержания органического вещества так, чтобы оценить их отдельно.

Во-вторых, во многих экспериментах по адсорбции металлов использовался ряд минеральных почв, в которых общее содержание органического вещества различалось не более чем в два-три раза. Поскольку результирующий анализ корреляций между содержанием ОВ и мерой растворимости металла основан на ограниченном диапазоне содержания ОВ, которое не является нормально распределенным, некоторые почвы с аномально высоким или аномально низким содержанием ОВ могут определить наклон наилучшего приближения корреляционной функции. В результате, проверка статистической значимости или незначимости может ввести в заблуждение.

В третьих, трактовка содержания органического вещества как единой переменной игнорирует гетерогенный характер почвенного ОВ. Например, остатки урожая, удобрения и осадки сточных вод могут по-разному реагировать с металлами, впоследствии добавленными к почве. Кроме того, свежие органические соединения химически отличаются от остаточного гумуса в почвах. Например, в очень кислой минеральной почве остаточный гумус, видимо, не обладает таким количеством катионообменных мест, или способностью удерживать металл, которую можно ожидать по содержанию его функциональных групп даже после известкования [135]. Кроме того, ионы Al^{3+} (и возможно Fe^{3+}) и гидроксополимеры, а также протоны из кислой среды связываются с органическими лигандами и блокируют участки катионного обмена и комплексования других металлов [133]. Этим

можно объяснить, почему природно-кислая минеральная почва даже после известкования до нейтрального pH не смогла удержать добавленные тяжелые металлы так же сильно, как природно-некислая почва [207]. Некоторые природно-кислые органические почвы удерживают тяжелые металлы очень сильно, несмотря на низкое значение pH, возможно, из-за относительного недостатка в этих почвах Fe и Al, которые блокируют адсорбционные участки лигандов. Таким образом, оказывается, что остаточное органическое вещество в кислых минеральных почвах менее эффективно при комплексовании тяжелых металлов, чем можно ожидать только от влияния pH [143].

Результаты анализа форм свинца в почвах показали, что бо́льшая его часть в почвенных растворах присутствовала в виде органических комплексов, и с ростом pH почвы выше 6,5 увеличивалась растворимость Pb, его подвижность и миграция с инфильтрующимися водами. Рост подвижности Pb при более высоких pH в загрязненной почве предполагает потенциальный рост бионакопления, хотя необходимо исследование, чтобы оценить токсичность и возможное биоаккумулирование органических комплексов Pb по сравнению со свободным Pb²⁺ [149, 176].

Влияние регулирования содержания органического вещества в загрязненной свинцом почве на растворимость и формы свободного Pb^{2+} было изучено в диапазоне pH 3–8 [176]. Исследователи смешивали загрязненную садовую почву, содержащую Pb в количестве 284 мг кг⁻¹, с компостом из листвы, чтобы увеличить содержание почвенного органического вещества и получить шесть уровней содержания OB (в пересчете на углерод): от 25,6 до 83,7 г кг⁻¹. В результате 30–50% свинца присутствовало в виде растворимых комплексов с OB при низком pH и 80–99% – при околонейтральном pH. Более высокое значение pH (6,5–8) способствовало формированию растворимых органических комплексов свинца, которые увеличивали его подвижность. В этом диапазоне pH большее содержание OB приводило к более высоким концентрациям растворенного свинца [58, 176].

Поскольку удобрение органическим веществом увеличивает ЕКО почв, обычно наблюдаются сильная отрицательная корреляция между ЕКО и растворимостью металлов или их поглощением растениями [103, 139]. Однако эта корреляция не означает, что удержание металла в обменной форме снижает доступность для растений. Комплексование металлов и катионный обмен могут происходить на различных участках органического материала, но количество и тех и других участков возрастает пропорционально содержанию ОВ в почве. Таким образом, pH существенно влияет как на ЕКО, так и на способность органического вещества закомплексовывать металлы [143].

8. СРАВНЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ОТНОСИТЕЛЬНО СВИНЦА

D. Dong с соавт. [76, 78] изучали относительный вклад различных почвенных компонентов в адсорбцию тяжелых металлов. Природные поверхностные покрытия, включая биопленки и минеральные ассоциаты, определяют поведение поверхности твердой фазы и играют важную роль в изменении миграции тяжелых металлов в водной среде [70, 109, 212].

Исследование [77] было посвящено оценке относительной роли окси/ гидроксидов железа и марганца и органического вещества в адсорбции свинца на поверхностных пленках. Концентрация свинца изменялась в диапазоне от 0,2 до 2 мкмоль π^{-1} , водная фаза имела рН 6. Результаты адсорбции представлены на рис. 8.1. Как следует из рисунка, оксиды железа и марганца, а также органическое вещество играют важную роль в адсорбции



Рис. 8.1. Расчетная адсорбция Рb компонентами поверхностного покрытия согласно нелинейной подгонке изотерм [77]

свинца, и при концентрации свинца < 0,1 мкмоль π^{-1} вклад каждого компонента соответствует последовательности: оксиды марганца > оксиды железа > органическое вещество. При низкой концентрации свинца адсорбционная способность оксидов марганца была на порядок выше, чем оксидов железа, и на два порядка выше, чем OB. При концентрации Pb в равновесном растворе > 0,1 мкмоль π^{-1} вклад оксидов железа больше, чем оксидов марганца, но вклад органического вещества не изменяется. В целом, оксиды металлов играют более важную роль в адсорбции свинца, чем OB. Адсорбция каждым компонентом соответствовала изотерме Ленг-мюра; расчетные параметры представлены в табл. 8.1.

И. А. Родькина с соавт. [29] изучали влияние состава аутигенных пленок на сорбцию свинца в песках. Эксперименты проводились на модельных образцах на основе кварцевого песка, который не проявлял сорбционной активности в отношении свинца. Поверхностные пленки имели различный состав: карбонатная, железистая, алюминиевая, силикатная и органическая. В отличие от других изученных пленок распределение органического вещества – гумата калия – имело относительно равномерный характер, но с аккумуляцией на острых сколах, углах и ребрах. Сорбция свинца наблюдалась на всех изученных поверхностных пленках и зависела от pH контактирующего раствора. По сродству к свинцу пленки можно расположить в ряд: органическая > карбонатная > железистая = алюминиевая > силикатная. Количество свинца, сорбированного на органическом веществе, было существенно больше, чем на других пленках. И эта тенденция усиливалась с повышением кислотности раствора: при pH 3 количество сорбированного на OB свинца было больше в 12 раз [29].

Таблица 8.1

Параметр	Значение ⁽¹⁾		
Q _{max} Mn	8,289		
Q_{\max} Fe	2,469		
$Q_{\rm max}$ OB	0,2547		
K _L Mn	15,31		
K _L Fe	2,251		
K _L OB	0,4631		
r	0,9910		

Расчетные параметры Ленгмюра для адсорбции свинца оксидами металлов и органическим веществом [77]

(1) Единицы измерения в [77] не указаны.

9. АНТРОПОГЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ СВИНЦОМ

9.1. Корреляция параметров почв и пород с растворимостью свинца

Загрязнение почвы тяжелыми металлами обычно характеризуют количественно и регулируют на основе общего содержания металла, независимо от растворимости. Однако почвы, содержащие много коллоидного органического и минерального материала, могут удерживать эти металлы в большей степени, чем почвы, бедные этими реактивными материалами. Таким образом, в удерживание металла могут вносить свой вклад силикаты, карбонаты, фосфаты, оксиды и органическое вещество. Кроме того, сорбция следовых металлов на всех этих материалах проявляет эффект стабилизации, которая обычно вызывает снижение растворимости и экстрагируемости со временем [197]. Таким образом, кратковременные эксперименты по сорбции, использующие соли металлов на коллоидных минералах или почвах, переоценивают конечную растворимость металлов в почве [143].

Авторы [143] нашли линейные соотношения между активностью или растворимостью нескольких тяжелых металлов и такими свойствами почвы, как pH, содержание органического вещества и общая концентрация металла. Поскольку эти отношения были установлены для образцов почвы из давно загрязненных участков, можно сделать вывод, что они представляют условия, близкие к стационарным. В этом исследовании, в частности, использовался набор данных из работы [94], полученных для 31 почвы с некоторым диапазоном загрязнения металлами из различных источников. Содержание общего Pb в этих почвах находилось в диапазоне 6–1100 мг кг⁻¹. В работе [143] эти данные были подвергнуты анализу методом множественной регрессии в попытке связать измеренную растворимость металла с ключевыми свойствами почвы, а именно с pH, содержанием органического вещества и общей концентрацией металла. Для концентрации свинца была получена регрессия:

 $\log [Pb] = -0.34 - 0.15 \text{ pH} + 0.61 \log \text{OB}, \quad R = 0.605,$

где [Pb] измеряется в мкг π^{-1} , содержание OB – в г кг⁻¹.

В этом уравнении переменная log OB была значима (P < 0,01) и прогнозировала рост растворимости Pb с увеличением содержания органического вещества почвы. Переменная pH была мало значима для растворимости Pb (P < 0,15), а переменная содержания общего свинца в твердой фазе почвы (Pb_T) не была значима.

Авторы [176] получили нелинейную регрессию со значимым влиянием квадрата рН (P < 0,001) и линейного компонента OB (P < 0,01):

 $\log [Pb] = -2,18 \text{ pH} + 0,14 \text{ pH}^2 + 0,024 \text{ POB} + 1,05; R^2 = 0,967^{***}, N = 54,$

где растворенный Pb измеряется в моль π^{-1} , POB – в мг π^{-1} (в пересчете на углерод).

В этом случае почти постоянную или возрастающую растворимость Pb при высоком pH можно приписать увеличивающейся доле комплексов свинца с органическим веществом в растворе: абсолютное увеличение растворимости весьма существенно. Эта тенденция была объяснена ростом количества растворенного органического углерода с повышением pH [164, 176].

Хотя физические и минералогические свойства рассмотренных почв (например, содержание глины, содержание оксидов, химически экстрагируемых Fe и Al) не были проверены в качестве прогнозных переменных, это не означает, что указанные свойства мало значимы, поскольку адсорбция металлов на глинах и оксидах, как и на органическом веществе, зависит от pH. Значимость переменной pH согласуется с адсорбцией на минеральных, а также органических поверхностях, но значимость содержания OB как прогнозного показателя активности и растворимости для некоторых металлов позволяет предположить, что органическое вещество часто доминирует в реакциях адсорбции и комплексообразования, которые управляют активностью свободного металла.

9.2. Депонирование отходов и загрязнение тяжелыми металлами

Твердые бытовые отходы и жидкие муниципальные стоки на момент их депонирования и при последующей обработке почв могут содержать вещества, которые неустойчивы в приповерхностной среде, например органическое вещество и металлы. В ходе стабилизации этих соединений продукты биологических процессов часто выделяются из отходов в виде свалочного газа или растворенных соединений в фильтрате. Поэтому процессы деградации в свалке – ключевой фактор для понимания и управления экологическими воздействиями на окружающую среду [6]. В свалках, куда поступают органические отходы, в ходе их стабилизации преобладают микробиальные процессы, и следовательно, именно они будут формировать состав фильтрата и определять процесс образования свалочного газа [27, 61, 82]. Большинство металлов выносится главным образом в жидкой фазе. В результате снижения pH, повышения концентрации растворенных неорганических компонентов, увеличения содержания природных и синтетических комплексующих агентов, а также изменения окислительно-восстановительных условий могут увеличиваться растворимость и подвижность металлов в почвенных и водных средах [39, 88]. Подвижность металлов может уменьшиться посредством физических процессов, например адсорбции, осаждения и фильтрации, а также при формировании химических и биологических барьеров (комплексообразования и осаждения) [89].

Присутствие тяжелых металлов в неочищенных сточных водах связано со множеством источников: промышленные и бытовые сточные воды, автотранспорт [130]. Когда на обработку поступают городские ливневые стоки, они дополнительно приносят различные металлы, особенно свинец. Рассматривая судьбу тяжелого металла, поступившего на обработку со сточными водами, можно представить два крайних случая. Во-первых, возможно, что металл, который является хорошо растворимым в матрице сточных вод в форме свободных ионов или комплексов, пройдет через обработку и будет присутствовать в очищенных сточных водах примерно в той же концентрации, что и в исходных. Это может привести к существенному загрязнению металлами водной среды, особенно рек, где обработанные сточные воды составляют значительную долю объема стока. Повышенная концентрация металла после смешивания может оказать неблагоприятные воздействия на водную биоту, и, что более важно, вода может быть загрязнена до такой степени, что будет превышена предельно допустимая концентрация (ПДК) для тяжелых металлов в питьевой воде. Кроме того, если присутствующий в чрезмерной концентрации металл не удаляется или, по крайней мере, существенно не снижается его концентрация при первичном осаждении, это может препятствовать эффективности вторичной биологической обработки сточных вод, что обусловит низкое качество очищенных сточных вод [130].

Другой предельный случай – когда металл сильно адсорбируется на суспендированных частицах или формирует малорастворимые соли в химической матрице неочищенных и осветленных сточных вод. Такой металл будет в значительной степени удален в осадок (первичный или вторичный), и это уменьшит пригодность осадка для удобрения сельскохозяйственных почв. Как было установлено, присутствие тяжелых металлов в ОСВ неблагоприятно воздействует на урожайность [130].

9.2.1. Твердые бытовые отходы

При депонировании твердых бытовых отходов (ТБО) аморфные и кристаллические твердые фазы железа и марганца в *окислительной среде* свалочного тела *со щелочным pH* представляют собой сильные адсорбенты
или матрицы соосаждения [48, 49, 173]. На примере гетита и аморфного оксида. Fe(III), было показано, что сродство твердой фазы к тяжелым металлам снижается в последовательности: Pb, Cu > Zn > Cd [52]. Для гуминовых и фульвокислот из ряда органических соединений свалочного тела последовательность прочности связи металлов представлена следующим образом: $Hg^{2+} > Cu^{2+} > Pb^{2+} > Zn^{2+} > Ni^{2+} > Co^{2+}$ [119]. Анализ этой последовательности силы связи позволяет предположить, что наиболее подвижными в свалочных отложениях будут Cd. Zn. Co. Свинец среди металлов будет наименее подвижным. Когда окружающая среда является слабо восстановительной или слабо окислительной и имеет низкий диапазон значений рН, поверхностные реактивные окси/гидроксиды железа и марганца растворяются [49]. Концентрация восстановленного двухвалентного железа, Fe(II), и марганца, Mn(II), может регулироваться твердыми фазами минералов, например сидерита – FeCO₃, родохрозита – MnCO₃, смешанного минерала феррородохрозита, аморфного сульфида железа - FeS, вивианита – Fe₃(PO₄)₂ · 8H₂O [72]. Однако осажденные формы MnCO₃ и FeCO₃ и сульфиды железа являются более слабыми адсорбентами, чем оксиды и гидроксиды [49, 173]. В восстановительных условиях тяжелые металлы могут удаляться из раствора в виде сульфидных минералов, если доступно достаточное количество серы, или мигрировать в растворенной форме.

При периодических окислительно-восстановительных изменениях в слабо буферированных отложениях ТБО связывающие формы тяжелых металлов (Zn, Cd, Pb и Cu) значительно изменяются. В течение первой стадии металлы могут выделяться в водную фазу благодаря окислению сульфида и другим процессам мобилизации; в ходе последующих стадий выделенные металлы будут в различной степени для разных металлов переадсорбироваться, переосаждаться или мигрировать. Поведение тяжелых металлов в ходе окисления анаэробных отложений было описано многостадийной интерактивной моделью в работе [52].

9.2.2. Осадок сточных вод

Избыточные илы и ОСВ являются многокомпонентными, токсичными, биологически опасными отходами. Неправильные условия хранения ОСВ могут приводить к загрязнению поверхностных и подземных вод, почв, растительности. Проведенный авторами [7] анализ состава твердой фазы ОСВ и золы на очистных сооружениях г. Санкт-Петербурга показал, что содержание в них тяжелых металлов было значительным и превышало допустимые нормы для почвы (рис. 9.1 и табл. 9.1). В табл. 9.1 показано содержание тяжелых металлов в почве полигонов для депонирования ОСВ. Содержание свинца в сотни раз превышало значение ПДК и было максимальным среди тяжелых металлов. Высокое содержание тяжелых металлов в избыточных илах и ОСВ вызывает выщелачивание металлов в почвы и грунтовые воды, что может ухудшать гидрогеологическую обстановку



Рис. 9.1. Содержание тяжелых металлов в ОСВ до и после сжигания [7]

Таблица 9.1

Содержание тяжелых металлов в почве полигонов складирования осадков сточных вод [7]

Металл	Содержание, мг/кг	ПДК для почв, мг/кг
Медь	7,0–420,0	3,0 ⁽¹⁾
Кадмий	< 0,05-5,6	4,0 ⁽¹⁾
Никель	2,6–110,0	4,0 ⁽¹⁾
Свинец	4,4–17 000	32,0
Цинк	4,0-490,0	23,0 ⁽¹⁾

⁽¹⁾ Подвижная форма.

в местах складирования осадков и на территориях, связанных между собой гидрогеологическими условиями.

В работе [91] были изучены девять почв, состав которых представлен в табл. 9.2. Почвы использовались как предписанные участки захоронения осадка муниципальных сточных вод.

Таблица 9.2

Почва Глубина, см	-11	ΟУ,	Механический состав, %		УПП, ЕКО,		Минералогия ⁽¹⁾			Fe _o ⁽²⁾ ,	Al _o ⁽²⁾ ,	$\operatorname{Fe_{cbd}}_{-1}^{(3)},$	Al _{cbd} ⁽³⁾ ,		
	СМ	рп	Г КГ ⁻¹	Песок	Ил	Глина	$M^2 \Gamma^{-1}$	смоль кг ⁻¹	Смектит/ вермикулит	Каолинит	Слюда	г кг ⁻¹	г кг ⁻¹	г кг ⁻¹	г кг ⁻¹
TP19	152-183	7,5	5,5	28	30	42	88,8	29,0	+	++	++	3,1	1,7	21,5	3,1
TP21	183–214	7,9	2,6	15	26	58	112,3	22,0	+++	+	+	0,6	1,4	10,2	1,8
TP21	244–274	7,6	22,7	20	43	37	164,7	29,2	+++	+	+	1,7	2,3	6,4	1,8
TP22B	61–76	5,6	5,1	26	28	47	93,2	22,6	+++	-	+	3,5	1,9	20,4	3,2
TP24	15-76	7,3	10,8	30	30	40	101,6	25,7	+++	++	+	1,0	1,1	9,1	1,8
TP24	122-152	7,2	2,2	26	64	10	109,4	24,2	+++	++	+	2,7	1,9	8,1	2,9
TP26	122-152	8,4	19,9	16	29	55	119,5	27,1	+++	+	+	0,3	1,1	3,9	1,3
TP27	61–91	6,9	2,6	28	22	50	106,4	21,5	+++	+	+	1,5	1,5	20,2	2,8
TP28	61–91	8,3	6,4	18	30	52	106,2	30,1	+++	++	+	2,7	2,2	12,8	3,1

Отдельные химические и физические свойства почв [91]

⁽¹⁾ +++ много; ++ мало; + следы; – не обнаружено.
 ⁽²⁾ Металл, экстрагированный оксалатом.
 ⁽³⁾ Металл, экстрагированный цитрат-бикарбонат-дитионитом (CBD).

Для изучения адсорбционных характеристик этих почв относительно Cd, Cu, Ni, Zn, Pb и Cr эти элементы *одновременно* смешивались с надосадочной жидкостью в диапазоне концентраций 0–50 мкмоль π^{-1} и с почвой при отношении почва / надосадочная жидкость 1 : 30, pH = 4,5 или 6,5 и постоянной ионной силе (ацетат Na, 0,01 моль π^{-1}).

Изотермы адсорбции для каждого элемента были представлены графиками зависимости q от c. Все изотермы линейны, как при pH 4,5, так и при pH 6,5 с коэффициентами корреляции r > 0,9 (p < 0,01). Представительный пример изотермы адсорбции свинца показан на рис. 9.2. В табл. 9.3 даны коэффициенты распределения для всех экспериментов.

В табл. 9.4 даны средние значения процента адсорбции металлов. Значения K_d для всех элементов были выше при pH 6,5, чем при 4,5. Среди тяжелых металлов свинец имел самые высокие значения коэффициента распределения и самую высокую сорбцию для всех изученных почв. Захоронение ОСВ в условиях этого исследования вряд ли усилит выщелачивание Pb [91].

Таким образом, почвы, обработанные ОСВ, показывали повышенное содержание Рb. Однако поступившие с осадком воднорастворимые соли могут вызвать рост ионной силы, что, в свою очередь, приведет в этих условиях к снижению сорбции Pb [153]. Но в общем случае применение ОСВ может обусловить увеличенную сорбцию свинца многими типами почв, по крайней мере, на ранних стадиях. Биодеградация ОСВ в почвах и связанные с этим изменения органического вещества и pH почвы приведут впоследствии к увеличению подвижности свинца [112].



Рис. 9.2. Представительная изотерма адсорбции свинца для почвы ТР22В (см. табл. 9.2) при рН 4,5 [91]

Почва	Глубина, см	Cr	Ni	Cu	Zn	Cd	Pb
pH = 4, 3	5	1	1	1	1	1	1
TP19	152–183	0,031	0,053	0,390	0,070	0,010	1,460
TP21	183–214	0,021	0,048	0,262	0,092	0,009	1,313
TP21	244–274	0,134	0,222	3,951	0,235	0,207	4,767
TP22B	61–76	0,018	0,040	0,208	0,034	0,014	1,242
TP24	15-76	0,015	0,050	0,869	0,758	0,093	4,070
TP24	122–152	0,026	0,047	0,322	0,063	0,009	1,467
TP26	122-152	0,018	0,080	1,322	1,359	0,171	4,059
TP27	61–91	0,019	0,038	0,274	0,072	0,017	0,753
TP28	61–91	0,023	0,070	0,917	0,111	0,026	1,922
<i>pH</i> = <i>6</i> , 3	5						
TP19	152–183	0,047	0,107	0,649	0,608	0,187	6,304
TP21	183-214	0,031	0,081	0,612	0,589	0,089	4,948
TP21	244–274	0,060	0,735	2,676	1,981	0,972	1,841
TP22B	61–76	0,035	0,109	0,965	0,585	0,132	1,399
TP24	15-76	0,038	0,132	0,916	1,114	0,206	9,663
TP24	122-152	0,035	0,095	0,935	0,652	0,116	11,508
TP26	122-152	0,028	0,186	0,983	2,896	0,433	1,312
TP27	61–91	0,035	0,081	0,777	0,425	0,102	10,971
TP28	61–91	0,028	0,230	1,399	1,448	0,271	14,280

Коэффициенты распределения K_d (л г⁻¹) для девяти представительных почв, предлагаемых в качестве участков захоронения ОСВ [91]

Массовый баланс свинца, кадмия и меди на предприятии по обработке сточных вод представлен в работе [130]. Была получена информация не только о концентрации металлов в сточных водах, осадках сточных вод и очищенных стоках, но также и об общей массе каждого металла, поступающего со свежими стоками на обработку и покидающего предприятие либо в очищенных сточных водах, либо в осадках. Концентрации свинца, кадмия и меди в пяти типах образцов сточных вод, отобранных в четырех экспериментах, представлены в табл. 9.5.

Авторы [130] отметили большую изменчивость в суточном поступлении каждого металла. Концентрации в первичном осадке были в 70–230 раз больше, чем в неочищенных сточных водах. Подобная тенденция имела

Элемент	pH	4,5	рН 6,5		
	Среднее	SD	Среднее	SD	
Cr	41,9	5,3	51,8	5,3	
Ni	65,2	9,7	81,5	7,1	
Cu	92,5	5,7	97,0	0,9	
Zn	76,5	14,6	96,5	1,7	
Cd	46,9	26,9	85,4	7,6	
Pb	98,4	1,0	99,6	0,4	

Среднее значение и стандартное отклонение процента сорбции металлов девятью почвами при одновременном добавлении каждого элемента к надосадочной жидкости в концентрации 50 мкмоль л⁻¹ [91]

Таблица 9.5

Концентрация свинца, кадмия и меди (мкг мл⁻¹) в образцах [130]

Металл	№ экс-	Тип образца								
	пери- мента	Неочищен- ные стоки	Первичный осадок	Отстоявшиеся стоки	Активирован- ный осадок	Очищенные стоки				
	1	0,250	26,7	0,060	5,68	0,028				
Pb	2	0,200	20,3	0,034	5,24	н.о. ⁽¹⁾				
	3	0,100	18,8	0,031	4,60	0,001				
	4	0,081	18,8	0,020	3,75	0,016				
	1	0,008	0,555	0,002	0,069	0,002				
Cd	2	0,006	0,575	0,001	0,138	н.о.				
Cu	3	0,006	0,750	0,002	0,093	0,001				
	4	0,004	0,325	0,001	0,063	н.о.				
	1	0,216	32,5	0,010	1,25	0,003				
Cu	2	0,032	2,85	0,014	0,545	0,001				
Cu	3	0,219	20,0	0,093	6,42	0,011				
	4	0,175	15,8	0,053	3,92	0,010				

⁽¹⁾н.о. – ниже предела обнаружения.

место для активированного осадка и отстоявшихся сточных вод. Концентрации этих трех металлов в очищенных сточных водах были очень низки.

Если концентрации в табл. 9.5 умножить на объем суточного потока для каждого типа образца, то можно получить массовый баланс, представленный в табл. 9.6.

Таблица 9.6

	№ экс- пери- мента	Тип образца								
Металл		Неочищен- ные стоки	Первичный осадок	Отстоявшиеся стоки	Активирован- ный осадок	Очищенные стоки				
Pb	1	3,66	2,54	0,880	0,600	0,410				
	2	3,02	1,67	0,529	0,559	0,000				
	3	1,47	1,47	0,450	0,490	0,014				
	4	1,25	1,24	0,426	0,400	0,246				
	1	0,117	0,053	0,029	0,007	0,029				
Cd	2	0,090	0,047	0,015	0,014	0,000				
Cu	3	0,088	0,058	0,035	0,015	0,017				
	4	0,062	0,021	0,019	0,007	0,000				
	1	3,16	3,10	0,146	0,133	0,600				
Cu	2	0,480	0,235	0,210	0,058	0,020				
Cu	3	3,23	1,57	1,37	0,685	0,165				
	4	2,67	1,02	0,817	0,420	0,154				

Содержание свинца, кадмия и меди (кг сут⁻¹) в свежих сточных водах, осадках сточных вод и очищенных стоках [130]

Анализ табл. 9.6 показывает, что в неочищенных стоках присутствуют значительные количества свинца, кадмия и меди и большая часть этих металлов оказывается в осадке, при этом *содержание свинца в осадке выше, чем других металлов*. Очищенные сточные воды имеют наиболее удовлетворительное качество.

9.3. Загрязнение почв свинцом при рудных разработках

Проблема загрязнения окружающей среды свинцом является одной их приоритетных экологических проблем Российской Федерации. В большой степени это касается территорий, связанных с производством и переработкой свинца [19]. Участки с повышенным содержанием свинца приурочены не только к промышленным зонам, но и к основным транспортным магистралям. На примере почв (глинистые, суглинистые) г. Подольска Московской области было показано, что до 30% почв загрязнено свинцом, максимальное содержание составляло до 1200 мг кг⁻¹. Зависимость содержания подвижных форм свинца от его валового содержания представлена на рис. 9.3.

Авторами [148] проводился мониторинг тяжелых металлов в почвах на территории вокруг старых предприятий свинцово-цинковых рудных разработок в Великобритании. Почвы имели низкие значения pH вдоль профилей, и этот факт оказывал сильное влияние на подвижность тяжелых металлов Pb, Cd, Zn. Был сделан вывод, что поступление тяжелых металлов связано с процессом их выветривания из рудных хвостов, и вклад свинца составлял до 1,46 г м⁻² в год. На рис. 9.4 и в табл. 9.7 и 9.8 представлен профиль миграции свинца в исследованных почвах и проведено сравнение с фоновыми значениями для поверхностного слоя 0–5 см (табл. 9.7). Рассчитаны параметры относительного удерживания свинца и коэффициенты его распределения (табл. 9.9). По сравнению с другими металлами *свинец показал наибольшую степень аккумуляции в профиле* всех изученных почв. Потеря металлов из почвенного профиля была связана с выщелачиванием [148].



Рис. 9.3. Зависимость доли подвижных форм свинца (Pb_{подв}/Pb_{общ}) от его валового содержания (Pb_{обш}) в почве г. Подольска [19]

Глубина, см



Рис. 9.4. Средние профили содержания Pb в почвах вблизи шахт Frongoch и West Chiverton [148]

Таблица 9.7

Характеристика	Содержание, г м ⁻²				nH	OB %	Объемная	Глина	
	Pb	Cd	Cu	Zn	pri	ОВ, %	г см ⁻³	(< 2 мкм), %	
Почвы из Frongoch (N = 10)									
Среднее	1,94	0,020	0,71	6,58	4,45	11,20	0,62	32,41	
SD	0,34	0,00031	0,12	1,46					
Почвы из West	Chiver	rton ($N =$	10)						
Среднее	1,56	0,017	0,95	3,30	5,01	7,85	0,82	27,85	
SD	0,10	0,0062	0,23	0,57					

Среднее содержание тяжелых металлов и другие свойства фоновых почв на глубине 0–5 см вблизи шахт Frongoch и West Chiverton [148]

Глубина,		Содержа	ние, г м ⁻²		pН	OB, %	Объемная	Глина
см	Pb	Cd	Cu	Zn	рн	OB, %	плотность, г см ⁻³	(< 2 мкм), %
Участок	1 Frongo	ch						
0–5	88,72	0,025	0,78	9,95	4,58	10,50	0,72	31,88
5-10	132,20	0,017	1,15	15,15	4,38	5,77	0,84	31,54
10-15	104,46	0,011	0,95	8,47	4,16	6,84	0,72	24,38
15-20	86,11	0,016	0,68	9,60	4,22	6,24	0,82	26,82
20–25	90,63	0,024	0,62	9,70	4,31	7,43	0,80	23,54
Участок	2 Frongo	ch						
0–5	155,75	0,029	1,42	14,91	4,04	5,70	0,96	34,50
5-10	178,98	0,029	1,54	12,38	4,11	5,24	0,85	30,56
10-15	155,93	0,022	1,07	12,59	4,09	4,90	0,79	26,75
Участок	1 West C	hiverton						
0-5	59,67	0,046	5,23	17,81	4,14	7,92	0,74	42,62
5-10	62,45	0,055	7,68	15,11	4,19	6,33	0,88	31,45
10-15	54,55	0,095	7,07	15,00	4,21	4,33	0,92	26,72
15-20	33,15	0,062	5,63	17,87	4,34	4,14	0,99	25,88
Участок	2 West C	hiverton						
0–5	78,62	0,033	5,10	15,09	3,43	13,29	0,57	29,77
5-10	77,82	0,047	5,94	14,18	3,74	12,37	0,82	29,28
10-15	37,89	0,062	4,27	12,68	4,01	2,89	0,92	27,44
15-20	22,25	0,042	2,76	22,01	4,06	1,86	0,96	25,31

Среднее содержание тяжелых металлов в кернах и другие свойства почв вблизи шахт Frongoch и West Chiverton [148]

Исследования показали, что pH может сильно влиять на подвижность тяжелых металлов [59, 120]. Почвы в окрестности шахт Frongoch и West Chiverton имели низкие значения pH всюду по профилям. И хотя никакой отчетливой зоны обогащения металлами не отмечалось ни в одном из профилей кернов, Pb и Cu показали более высокую степень накопления в профилях, чем Zn или Cd, на единицу поступления. Относительное удерживание, представленное в табл. 9.9, также показывает, что Pb накапливался в значительно большей степени, чем Cu, Zn и Cd [148].

Скорости выпадения тяжелых металлов, параметры относительного
удерживания ⁽¹⁾ и значения K_d для почв вблизи шахт Frongoch
и West Chiverton [148]

Характеристика металла	Pb	Cd	Cu	Zn
Участок 1 Frongoch				
Скорость выпадения, г м ⁻²	0,75	0,00156	0,0241	0,48
Параметр относительного удерживания в верхних 5 см керна почвы	1,18	0,17	0,32	0,21
$K_{\rm d} ({ m cm}^3{ m r}^{-1})$	92,99	69,09	-	-
Участок 2 Frongoch				
Скорость выпадения, г м ⁻²	1,46	0,027	0,0453	0,88
Параметр относительного удерживания в верхних 5 см керна почвы	1,05	0,01	0,31	0,17
$K_{\rm d} (m cm^3 r^{-1})$	14,25	12,20	_	_
Участок 1 West Chiverton				
Скорость выпадения, г м ⁻²	0,404	0,0068	0,123	0,919
Параметр относительного удерживания в верхних 5 см керна почвы	1,48	0,68	0,43	0,19
$K_{\rm d} (m cm^3 r^{-1})$	125,58	15,25	-	-
Участок 2 West Chiverton				
Скорость выпадения, г м ⁻²	0,718	0,0089	0,081	0,141
Параметр относительного удерживания в верхних 5 см керна почвы	1,09	0,04	0,63	0,11
$K_{\rm d} ({ m cm}^3{ m r}^{-1})$	95,51	31,94	-	-

⁽¹⁾ Параметр относительного удерживания, *R*, рассчитывался по формуле: R = M / (100 A), где M - измеренное содержание металла в 1 м² поверхностного слоя глубиной 5 см, г м⁻²; A - измеренное годовое атмосферное выпадение металла на 1 м² поверхности почвы (г м⁻²); 100 – консервативная оценка числа лет выпадения хвостов.

10. ДЕСОРБЦИЯ И МИГРАЦИЯ СВИНЦА

Как уже отмечалось, бо́льшая часть соединений свинца, присутствующего в загрязненных почвах, нерастворима, связана с твердой фазой и не экстрагируется водой или разбавленными растворами солей. Если рН почвы находится в области слабокислых и средних значений, то только присутствие хелатирующих агентов может обеспечить существенные количества Pb в почвенном растворе [176], что обычно имеет место в почвах, обработанных осадком сточных вод.

Несколько продолжительных исследований дали представление о почвах, в которых были обнаружены изменения в растворимости или подвижности металлов в момент, когда бо́льшая часть внесенного с ОСВ органического вещества распалась [141]. На участке Woburn Market Garden в Великобритании [145] были отмечены концентрации свободного катиона и общего растворенного металла – Zn, Cu, Ni, Cd и Pb – спустя несколько десятилетий после прекращения применения ОСВ. Концентрация свободного катиона Pb была ниже предела обнаружения.

О растворимости металлов также сообщалось в работах [99, 136] для полей орошения в Германии, где применение ОСВ продолжалось до ста лет. Долговременное накопление тяжелых металлов могло привести к их высокой подвижности; например, растворенный Zn составлял около 1% общего Zn в почве. Растворимость в воде Cu и Pb для некоторых из этих поверхностных почв превышала 1 мг л⁻¹. Как правило, все растворенные формы Cu и Pb в обработанных осадком почвах представляли собой органические комплексы. Эта тенденция проявилась на участке со старым осадком спустя более 15 лет после начала применения обработки почв ОСВ [35]. Повышенное содержание растворенного органического вещества на таких участках сохраняется много лет и может увеличивать подвижность токсичных металлов [53, 60, 93].

Многочисленные продолжительные эксперименты по применению ОСВ свидетельствовали о потере тяжелых металлов в поверхностных слоях почв, во всяком случае, методом массового баланса не удавалось учесть все металлы, внесенные в поверхностные горизонты. Ряд авторов [71, 121, 144] отметили, что потери тяжелых металлов с удобренных участков и загрязнение контрольных участков за продолжительные периоды времени – обычное явление, но для некоторых экспериментов это можно частично объяснить боковым перемещением почвы в результате повторной вспашки. Однако гипотеза, что металлы в почвах существенно не мигрируют вниз, обычно базируется на отсутствии заметного увеличения общего количества или количества легко экстрагируемых металлов в более глубоких слоях почвы непосредственно под слоем с осадком. Следует признать, что миграция металла может происходить через структурные трещины, корневые каналы, ходы червей и другие весьма благоприятные пути. Кроме того, формирование слабо адсорбируемых растворимых комплексных форм металла создает условия, благоприятные для его значительной миграции, при этом заметно не увеличивая среднее содержание металла в более глубоких слоях почвы [53, 184]. Исследователи [157, 185] также показали, что определенные в лаборатории значения К_d для адсорбции металла в удобренных осадком почвах имеют тенденцию чрезвычайно завышать удерживание металла в натурных условиях. Так, в работе [66] отмечено, что многие металлы, внесенные в илистый суглинок при применении тяжелого осадка, были подвижными в течение нескольких лет.

В исследовании [142] была сделана попытка обойти потенциальные ошибки в оценке потери металла, используя относительно неподвижный металл, хром, как маркер для исходного содержания осадка в почве. Оценку потери заданного следового элемента из почвы можно сделать, сравнивая отношение элемент / Сг в почве и ОСВ, который был первоначально внесен в почву. Любое последовательное снижение этого отношения, определенное в почве через некоторый период времени, указало бы, что произошла потеря элемента относительно малорастворимого Сг.

В 1993 г. образцы были отобраны в поверхностных (0–20 см) и более глубоких (20–35 см) слоях почвы на садовом участке Cornell (S1), где в 1978 г. внесли осадок сточных вод с высоким содержанием кальция (pH = 6,5) [110]. Почва – илистый жирный суглинок. Образцы отбирались и на соседнем участке (C1) – в саду, который не получил осадка и использовался как контрольный. Все образцы были полностью гомогенизированы, значения pH контрольной и удобренной осадком садовой почвы были очень близки, примерно 6,5–7,0 по водной фазе. Архивный (высушенный и гомогенизированный) образец ОСВ из исходного садового эксперимента был проанализирован на общее содержание металлов. Все образцы ОСВ были сильно известкованы, получены от одного предприятия по обработке сточных вод за короткий промежуток времени, и состав осадка был отно-сительно постоянным для большинства проанализированных элементов.

Средние концентрации свинца в поверхностных и более глубоких слоях почвы и в отложениях ОСВ на участке S1 и в архивном осадке показаны в табл. 10.1. Наиболее высокое содержание свинца отмечено в отложениях ОСВ и в поверхностном слое обработанной почвы.

Водные концентрации (0,2-мкм фильтрованные экстракты) и расчетные коэффициенты распределения (K_d) элементов в удобренной ОСВ почве (S1), отобранной через 15 лет после добавления осадка, показаны в табл. 10.2.

							1			
		Почвы на участке S1								
Элемент	Поверхностный слой 0–15 см		Слой 1:	5–35 см	Отложен	Архивный ОСВ ⁽¹⁾				
	Среднее	SD	Среднее	SD	Среднее	SD				
Κ	1 270	(130)	1 1 1 0	(66)	1 310	(200)	1 290			
Na	77,6	(6,4)	39,3	(2,9)	139	(36)	628			
Ca	11 500	(1 400)	1 930	(315)	27 300	(9 000)	36 850			
Mg	5 250	(320)	5 040	(270)	5 670	(420)	5 300			
S	1 260	(140)	192	(53)	2 620	(810)	7 650			
Al	18 300	(600)	17 150	(950)	18 100	(1 200)	6 690			
Fe	23 800	(800)	28 700	(2 000)	17 700	(3 500)	12 500			
Mn	779	(62)	612	(133)	631	(159)	202			
Pb	357	(22)	88	(59)	451	(30)	411			

Среднее содержание (мг кг⁻¹) элементов в поверхностных (N = 12), более глубоких (N = 10) слоях почвы и в отложениях осадка сточных вод (N = 4), отобранных на участке S1, по сравнению с содержанием в осадке, применявшемся на этом участке [142]

⁽¹⁾ Анализ проведен влажной экстракцией из золы смесью азотной и хлорной кислот и последующим ICP-анализом экстрактов.

Концентрации в контрольных почвах, включенные для сравнения, определены в трех местах вблизи Ithaca и являются представительными для удобренных сельскохозяйственных почв. По результатам, показанным в табл. 10.1 и 10.2, видно, что свинец в основном накапливается в отложениях ОСВ. Высокое содержание органического вещества и бактериальное сбраживание не увеличили растворимость свинца и его миграцию с инфильтрующимися водами. В удобренных ОСВ почвах отмечается высокое содержание серы, например, в виде сульфгидрила и сульфида, которые быстро окислялись до сульфат-иона SO_4^{2-} , и можно ожидать высвобождения халькофильных тяжелых металлов типа Pb, Cu, Zn и Cd в более растворимых формах [142].

Движение металлов в почвах, дважды обработанных ОСВ в течение года, изучалось в работе [50]. Образцы почвы, отобранные через год, показали значительный рост содержания металлов в верхнем слое до 25 см. С ростом глубины от 25 см содержание металлов в почвенных образцах снижалось, и на глубине 1,5 м загрязнение практически отсутствовало (рис. 10.1). Почвы с высоким содержанием глины накапливали свинец в большей степени, чем песчаные. Состав почв приведен в табл. 10.3.

		Концентрация, мг л ⁻¹								
Элемент	Контрол	ь (N=6)	Участок	$K_{\rm d}{}^{(1)}$, л кг $^{-1}$						
	Среднее	SD	Среднее	SD						
Κ	2,5	(1,2)	2,5	(1,2)	250					
Na	1,4	(1,2)	2,7	(0,3)	15					
Ca	22,4	(8,6)	51	(6)	120					
Mg	3,9	(1,9)	5,9	(0,5)	450					
S	7,1	(3,5)	19,7	(4,4)	32					
Al	0,69	(0,14)	0,22	(0,11)	42 000					
Fe	0,46	(0,12)	0,46	(0,25)	26 000					
Mn	2,4	(3,3)	0,31	(0,09)	1 300					
Pb	< 0,005	_	< 0,005	_	> 13 000					

Водные концентрации и расчетные коэффициенты распределения (*K*_d) элементов в почве (S1), удобренной ОСВ 15 лет назад [142]

⁽¹⁾ K_d рассчитан как отношение общего содержания элемента, экстрагированного сильными кислотами, к водной вытяжке, деленное на 2, чтобы учесть отношение почва/вода = 1/2 в экстрактах. Остаточная (структурная) фракция элементов не включена в оценку K_d .



Рис. 10.1. Распределение Рb по глубине в каждой из четырех почв в начале и через год после обработки ОСВ [50]

Почва	Глубина, см	Песок, %	Ил, %	Глина, %	Объемная плотность, г см ⁻³	ЕКО, мг-экв (100 г) ⁻¹	C ⁽²⁾ , %	рН исход- ный	рН конеч- ный
Lake-	0,0–15,2	81,1	4,5	14,4	1,38	0,3	0,4	6,45	8,3
land	15,2–30,5	80,6	2,5	16,9	1,46	0,61	0,1	6,13	8,4
	30,5–61,0	80,2	4,3	15,5	1,51	2,05	0,1	5,96	8,2
	61,0–91,5	81,3	4,1	14,7	1,55	-	0,1	5,83	8,1
	91,5–122,0	80,2	4,8	15,0	1,55	-	0,1	6,13	8,1
	122,0–152,0	80,9	4,1	15,0	1,56	1,31	0,1	6,29	-
Nor-	0,0–15,2	48,2	15,2	36,6	1,44	19,6	1,40	7,69	8,2
wood	15,2–30,5	49,6	15,1	35,3	1,39	21,1	1,40	7,73	8,2
	30,5–61,0	36,0	18,4	45,6	1,31	22,9	1,60	7,74	8,7
	61,0–91,5	40,5	22,3	37,2	1,32	17,8	1,51	7,86	9,0
	91,5–119,0	42,0	25,0	33,0	1,26	16,2	1,54	7,75	9,1
	119,0–122,0	23,1	20,5	55,6	—	Ι	2,32	I	-
	122,0-152,0	49,1	15,8	35,1	1,32	13,2	1,36	7,95	_
Nacog-	0,0–25,4	41,8	12,9	45,3	1,4	17,2	1,34	5,59	7,5
doches	25,4–50,8	20,2	11,3	68,5	1,42	25,1	0,95	5,50	6,7
	50,8–91,5	14,3	10,0	75,7	1,45	31,6	0,40	5,68	6,2
	91,5–152,0	13,5	10,3	76,2	1,47	38,0	0,48	5,75	6,2
	152,0-183,0	9,9	11,4	78,7	1,5	24,6	0,38	5,69	-
Bastrop	0,0–15,2	60,3	10,0	29,7	1,49	27,4	1,00	6,86	7,5
	15,2–30,5	39,8	12,6	47,6	1,43	34,7	-	7,09	6,9
	30,5–61,0	36,5	11,5	52,0	1,39	38,6	0,39	7,15	7,0
	61,0–91,5	33,2	12,0	54,8	1,37	39,2	0,15	7,54	7,2
	91,5–122,0	35,4	10,8	53,8	1,34	34,5	0,10	7,40	7,8
	122,0-152,0	58,1	5,6	36,3	1,40	20,4	-	7,63	-

Характеристики почв, использованных в исследовании миграции [50]

⁽¹⁾ При полевой влагоемкости. ⁽²⁾ По сухому весу.

10.1. Десорбционное поведение свинца

Для прогнозирования процесса миграции металла в окружающей среде исследователи часто опираются на такие величины, как коэффициент распределения и максимум адсорбции, которые получены в экспериментах в предположении, что идет равновесная реакция адсорбции. Однако в природе так происходит редко, обычно это неравновесный процесс, как, например, комплексообразование на поверхности с последующим осажде нием [194].

Часто адсорбция свинца вначале проходит быстро, но в дальнейшем замедляется [194]. Быстрый процесс, вероятно, связан с электростатическим притяжением (ионный обмен) либо с внешнесферным комплексообразованием на почвенной поверхности. Медленный процесс возможен по нескольким причинам. Это либо диффузия внутрь пористой частицы минерала или органического вещества, либо адсорбция на местах, требующих высокой энергии активации, либо медленное осаждение [90, 131, 140, 155, 177]. Чтобы точнее представить механизм адсорбции, необходимо изучить процесс десорбции.

Авторы [36, 100, 193] наблюдали одинаковые скорости адсорбции и десорбции свинца на минеральных поверхностях. Но очень часто десорбция свинца происходит гораздо медленнее адсорбции, т. е. адсорбционные процессы неравновесны. Например, это наблюдалось в почвах в присутствии органического вещества либо карбонатов, фосфатов или сульфатов, с которыми свинец формировал мультиядерные комплексы [194, 215]. Свинец формирует прочные комплексы с почвенным органическим веществом и может успешно конкурировать с большинством металлов за адсорбционные места [80, 118, 122, 176].

Очень важно понимать механизмы десорбции свинца из почвенного органического вещества. Для изучения десорбционного поведения свинца авторы [194] провели лабораторные исследования при pH 5,5 и ионной силе I = 0,05 моль π^{-1} в почвах, представленных илистым суглинком Matapeake и супесью St. Johns из шт. Делавер (США). Кроме того, из первой почвы было удалено органическое вещество. Состав почв показан в табл. 10.4. Сравнение общего сорбированного и десорбированного свинца и влияние времени удерживания на десорбцию представлены в табл. 10.5 и 10.6. Свинец десорбировался по гистерезисной кривой, и доля выделенного металла была ниже для почв с высоким содержанием органического вещества. Авторы предположили, что при адсорбции формируются различные типы связи свинца: через кислород и углерод (комплексы с POB) в присутствии органического вещества и через кислород и кремний либо алюминий в почвах без органического вещества [194].

Д. Л. Пинский с соавт. [25] провели оценку подвижности поглощенных катионов тяжелых металлов Pb^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} в черноземе посредством их экстракции ацетатом аммония при pH 4,8. Показано, что количество десорбированных металлов всегда было меньше количества адсорбированных

Почва	pН	ЕКО (рН 7), смоль кг ⁻¹	OB, %	Песок / ил / глина, %	Минералогия глинистой фракции < 2 мкм
Илистый сугли- нок Matapeake	5,3	13,4	2,1	42 / 54 / 5	Каолинит ≈ вермику- лит > кварц > слюда
Обработанный илистый сугли- нок Matapeake	_	11,9	0,1	_	_
Супесь St. Johns	3,6	23,3	13	70 / 24 / 5	Слюда > каолинит > монтмориллонит > гиббсит > кварц

Физико-химические и минералогические свойства почв [194]

Таблица 10.5

Сравнение общего сорбированного и десорбированного Pb в реакторе с перемешиваемым потоком для образцов почв после прокачки 12 объемов камеры [194]

Образец	Сорбировано, ммоль кг ⁻¹	Десорбировано, ммоль кг ⁻¹	Десорбировано, %	
Необработанная почва Matapeake	44,0	20,7	47,0	
Обработанная почва Matapeake	26,8	20,4	76,1	
Почва St. Johns	102	32,6	32,0	

Таблица 10.6

Десорбция Рb из почвы Matapeake при использовании реактора с перемешиваемым потоком в зависимости от времени инкубации [194]

Время инкубации, сут	Сорбировано, ммоль кг ⁻¹	Десорбировано, ммоль кг ⁻¹	Десорбировано, %
1	54,9	27,9	50,8
10	60,0	28,7	47,8
32	66,1	30,5	46,1

и составляло от 0,025 до 83%. По подвижности поглощенные металлы находились в последовательности: $Zn^{2+} > Pb^{2+} > Cu^{2+}$. Влияние сопутствующих анионов на экстрагируемость поглощенных катионов убывало в порядке: хлориды > сульфаты > ацетаты > нитраты [25].

10.2. Зависимость десорбции от рН

Важным фактором, ответственным за реакции сорбции/десорбции свинца в почвах, является pH почвы, и регулирование этого показателя поможет управлять подвижностью металла. pH-зависимая растворимость свинца изменяется от 3,6 мкг л⁻¹ при нейтральном pH до 10 400 мкг л⁻¹ в сильнокислых условиях. Для сравнения, критерии качества очистки питьевой воды в Канаде обычно требуют концентрацию свинца менее 10 мкг л⁻¹ [176].

Эксперименты по десорбции свинца раствором HCl 0,01 моль л⁻¹ были описаны в рассмотренной выше работе [106] (см. раздел 5.2). Десорбированный свинец составлял обычно около 80–90% от первоначально удержанного (рис. 10.2).



Рис. 10.2. Процент удаленного из почвы адсорбированного Pb под влиянием уровня pH почвы [106]:

* Частота – число наблюдений адсорбции / десорбции

Статистический анализ показал, что почвы с глинистой структурой и pH от нейтрального до щелочного (> 6,5) или с заметными количествами (> 10%) CaCO₃ и OB будут наиболее подходящими для десорбции свинца и реабилитации отходов, содержащих Pb [113].

Авторы [106] и [176] также отмечали, что бо́льшая часть свинца, присутствующего в загрязненных почвах, связана с твердой фазой. Органическое вещество в твердой фазе почв усложняет процесс растворения, удерживая металлы с образованием новых соединений и тем самым снижая активность свободного металла с ростом pH. Содержание POB растет с повышением pH, что значительно увеличивает количество органических лигандов в растворе почвы и концентрацию растворенного свинца. В реальных системах почвы комплексообразование органическим веществом будет сопутствовать реакциям осаждения–растворения и хемосорбции– десорбции.

Влияние pH на адсорбцию/десорбцию Pb, Cd, Cr(VI) в умеренно загрязненных сельскохозяйственных почвах северо-восточной части Китая было изучено в работе [78]. Адсорбция Pb и Cd хорошо описывалась изотермами Ленгмюра и Фрейндлиха, тогда как адсорбция Cr соответствовала линейной изотерме Генри. Десорбция металлов была изучена при pH 5. Эксперименты по выщелачиванию показали, что подвижность этих металлов соответствовала порядку: Cr ~ Cd > Pb. Свинец и кадмий накапливались в верхнем слое почвы и продвигались вниз очень медленно, тогда как движение хрома до подземных вод проходило гораздо быстрее.

10.3. Биоэкстракция

Иловые осадки, образующиеся после очистки муниципальных сточных вод, содержат значительные количества биологического материала и тяжелых металлов, концентрации которых очень высоки. Очистка муниципальных стоков биохимическими методами приводит к образованию сложных гетеродисперсных коллоидных систем. Общим активным компонентом этих систем являются микроорганизмы, способные сорбировать, аккумулировать и трансформировать металлы. Исследование адсорбционной способности различных почвенных компонентов и микроорганизмов для тяжелых металлов показало, что мертвые клетки микроорганизмов являлись наилучшими сорбентами (рис. 10.3) [55].

В работе [12] изучалось выделение тяжелых металлов из биоколлоидных иловых систем. В этих системах активным компонентом являлись микроорганизмы. Проведенные исследования показали, что сорбция металлов клетками микроорганизмов в составе иловых осадков происходила избирательно и эффективность накопления металлов для золей и гелеобразных осадков соответствовала порядку: Fe > Ca > Zn > Cr > Cu > Mn > K > Sr > Ni > Pb > Co. Согласно Европейскому «черному списку металлов» [40],



Рис. 10.3. Процент свинца, удаленного из раствора после приведения в равновесие в течение 7 сут [55]

их токсичность снижается в ряду: Hg > Co > Cd > Pb > Cr > Zn > Cu > Ni > Fe > V. Концентрация металлов в золе несколько выше, чем в гелеобразном иловом осадке [12].

Эксперименты по десорбции металлов в системе илового золя проводились с использованием в качестве элюента дистиллированной воды. Процесс характеризовался резким подъемом кривой десорбции на начальном участке с постепенным выходом на плато при разбавлении золя [12]. Эта закономерность сохранялась для всех исследованных систем: золя, сухого и гелеподобного осадка (рис. 10.4). При использовании химической экстракции с соляной кислотой (pH 2,5–3,0) десорбция происходила на 50– 80%. Аналогичная степень десорбции металлов наблюдалась и при экстракции в слабокислой среде (pH 3,5–4,0) с использованием глюкозы. Из всех приведенных металлов в меньшей степени десорбировались хром и свинец.

В целом биологический метод экстракции металлов из иловых осадков безопасен для окружающей среды и может использоваться *in situ*. Преимуществом этого метода является то, что переработанные иловые осадки можно применять в качестве удобрений для почв.





1 – элюент – дистиллированная вода; 2 – биологическая экстракция, 3 – химическая экстракция.

11. КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ – KD

11.1. Натурные коэффициенты распределения

Натурные коэффициенты распределения для ряда элементов (в том числе свинца) определены в [96] непосредственно в почвенном растворе. Была выбрана обширная область (около 70 км²) сильнокислых песчаных почв. Эти почвы, в основном, представляют собой железо-гумусовые подзолы, развитые в песчаных формациях эоцена, от умеренно до хорошо дренированных, хотя содержание глины в подпочвах могло на отдельных участках препятствовать водообмену и способствовать оглеению. Концентрации металлов в твердой фазе были определены с помощью их экстракции различными реактивами. Авторы [96] сделали вывод, что величина K_d сильно зависела от типа экстрагента и концентрации РОВ в почвенном растворе.

В этой работе изучены два профиля почв. Первый профиль (SW) был отобран на поляне между деревьями в неглубокой впадине в лесничестве Simon's Wood Национального Треста. Другой профиль (CW) был отобран непосредственно под деревом в несколько более глубокой впадине на плантации Лесной Комиссии вблизи Crowthorne. Профиль CW имел более толстый слой гумуса (FH) у поверхности (10 см), более тонкий элювиальный горизонт и намного более мощный и лучше выделяющийся Bh-горизонт, чем профиль SW. Маломощный горизонт FH из SW (3 см) имел относительно небольшое содержание углерода, что было обусловлено некоторым смешиванием с минеральным веществом из основного горизонта Al, тогда как более мощный горизонт FH в CW представлял собой почти чистое органическое вещество.

Авторы [96] рассмотрели натурные значения $\log K_d$ в отобранных профилях (рис. 11.1). Для органических горизонтов, как правило, характерны высокие значения $\log K_d$ в диапазоне 2–3, что указывает на существенную адсорбцию свинца. Значения K_d в минеральных горизонтах с низкой адсорбционной способностью для свинца находились в диапазоне $\log K_d$ 0–2. В целом, для органических почв с глубиной выше 40 см величина K_d резко уменьшалась по сравнению с почвами с низким содержанием органического углерода.

Значения коэффициента распределения весьма условны: они зависят от pH, POУ, состава фонового электролита, почвенного раствора [73, 96, 117]. Кроме того, на коэффициент распределения металлов могут влиять



Рис. 11.1. Натурные значения log K_d свинца для профилей SW и CW [96]

такие характеристики твердой фазы, как состав глинистых минералов, присутствие окси/гидроксидов железа, алюминия и марганца, и органического вещества и катионообменная способность [38, 208]. В обзоре [156] отмечается, что в пределах диапазона pH почв (4–11) адсорбция свинца увеличивается с ростом pH и содержания OB в почве и отрицательно коррелирует с повышением концентрации свинца в растворе.

11.2. Корреляционный и регрессионный анализ связи K_d с параметрами твердой и жидкой фазы

R. Р. Т. Janssen с соавт. [117] провели регрессионный анализ зависимости величины K_d от характеристик почвы и почвенного раствора. Исследованы 20 образцов с различных участков Новой Зеландии, характеризовавшихся высоким содержанием тяжелых металлов. Для ряда металлов были получены натурные коэффициенты распределения, K_d , которые хорошо коррелировали с величиной рН. Для свинца значения K_d варьировали от минимальной величины 916 л кг⁻¹ до максимальной – 67 856 л кг⁻¹.

Авторами [117] предложена модель регрессии для расчета K_d и проведено сравнение со значениями K_d , полученными в эксперименте. Множественную регрессию проводили на двух уравнениях. Первое учитывало характеристики почв и почвенного раствора:

$$\log K_{d} = a \cdot pH_{CaCl2} + b \cdot \log (OB) + c \cdot \log (\Gamma \pi \mu ha) + d \cdot \log (Fe_{o}) + e \cdot \log (Al_{o}) + f \log (POY) + g \cdot \log I + h.$$

Второе уравнение учитывало только характеристики твердой фазы почвы:

$$\log K_{\rm d} = a \, \mathrm{pH}_{\mathrm{CaCl2}} + b \, \log \, (\mathrm{OB}) + c \, \log \, (\Gamma$$
лина) + $d \, \log \, (\mathrm{Fe_o}) + e \, \log \, (\mathrm{Al_o}) + f$.

Для свинца регрессионный анализ в обоих случаях дал одно и то же выражение:

$$\log K_{\rm d} = 0.24 \text{ pH} + 0.40 \log \text{Fe}_{\rm ox} + 1.98 \ (R^2 = 0.71),$$
 (11.1)

отражающее зависимость от pH и содержания оксида железа (ммоль кг–1). На рис. 11.2 показано соотношение между измеренными и рассчитанными по этому уравнению значениями Kd свинца. На рис. 11.3 проведено сравнение расчетных значений K_d с результатами, полученными в [96] и [208].



Рис. 11.2. Связь измеренных и расчетных (по уравнению 11.1) значений log K_d для свинца в 20 почвах Нидерландов [117]



Рис. 11.3. Сравнение измеренных значений log *K*_d для свинца [208] и [96] и прогнозных значений log *K*_d по уравнению 11.1 [117]

11.3. Компиляции значений К_d и других параметров адсорбции

В табл. 11.1 представлена компиляция значений *K*_d для адсорбции свинца почвами [156].

Для построения сводной таблицы были проанализированы данные [93] и [169] и выделены ключевые параметры, влияющие на адсорбцию свинца и коэффициент распределения. Получено квадратное уравнение регрессии, связывающее значения K_d (мл г⁻¹) и pH (рис. 11.4):

$$K_{\rm d} = 1639 - 902,4 \text{ pH} + 150,4 \text{ pH}^2, \quad r^2 = 0,971.$$

Эмпирическое соотношение между равновесной концентрацией свинца в растворе (c, мкг π^{-1}) и величиной K_d (мл Γ^{-1}) при фиксированном pH было предложено в работе [169]:

$$K_{\rm d} = 9\ 550\ c^{-0.335}$$
.

Соотношения между K_d и двумя независимыми переменными (pH и равновесной концентрацией) представлено трехмерным графиком (рис. 11.5). Видно, что максимальное значение K_d имеет место при самом высоком значении pH и самой низкой концентрации свинца. И наоборот, значение K_d минимально при низком значении pH и очень высокой концентрации свинца.

Почва	Глина, % вес	ОУ, % вес	Оксид Fe, % вес	pН	ЕКО, мг-экв (100 г) ⁻¹	$K_{ m d},$ мл г $^{-1}$	Эксперимент	Источник
Отложения Split Rock	_	_	_	2,0	_	20	_	[104]
Формация Wyoming	_	_	_	4,5	-	100	-	
	_	_	_	5,75	_	1 500	_	
	_	_	_	7,0	-	4 000	-	
Песок (почва С)	0	_	_	4,5	22	280	Серия	[93]
Песок (почва С)	0	-	_	5,0	22	1 295	Серия	
Супесь (почва D)	2	_	_	7,5	16	3 000	Серия	
Супесь (почва D)	2	_	_	8,0	16	4 000	Серия	
Суглинок (почва 2)	15	_	_	7,3	17	21 000	Серия	[183]
Средний песок (почва 3)	2	-	_	4,9	5,8	19	Серия	
Органическая почва (почва 4)	< 1	-	_	5,5	120	30 000	Серия	
Мелкая супесь (почва 6)	11	_	_	7,4	8,7	59 000	Серия	
Песок, Hanford	0,06	< 0,01	0,41	8,35	5,27	13 000–79 000	Серия экспери- ментов с трассе- рами (исходные активности 2,38– 23,4 Ки л ⁻¹)	[169]

Сводка значений K_d для адсорбции свинца почвами [156]



Рис. 11.5. Изменение *K*_d в зависимости от рН и равновесной концентрации свинца [156]

Наборы данных по K_d , представленные в [93] и [169] и использованные для построения сводной таблицы (табл. 11.2), соответствуют значениям pH и концентрации свинца, характерным для поверхностных и подповерхностных слоев почв и осадочных пород. В [93] собраны данные по адсорбции

а мар л ⁻¹	<i>V</i> , , , , , , , , , , , , , , , , , , ,	рН почвы					
С, МКІ Л	л _d , мл i	4,0-6,3	6,4–8,7	8,8–11,0			
01.00	min	940	4 360	11 520			
0,1-0,9	max	8 650	23 270	44 580			
1,0-9,9	min	420	1 950	5 160			
	max	4 000	10 760	20 620			
10–99,9	min	190	900	2 380			
	max	1 850	4 970	9 530			
100-200	min	150	710	1 880			
	max	860	2 300	4 410			

Диапазоны значений *K*_d свинца в зависимости от pH почвы и равновесной концентрации Pb [156]

свинца хорошо изученными почвами в диапазоне концентраций 0,001– 0,1 мг л⁻¹, исключающем возможность реакции осаждения. Данные [169] охватывают диапазон концентраций 0,0001–0,2 мг л⁻¹ при фиксированном значении рН. По этим сведениям были получены диапазоны значений K_d при найденных в почвах значениях рН в указанных диапазонах концентраций свинца.

При моделировании миграции металла через зону аэрации и водовмещающие породы часто оказывается невозможно или затруднительно провести натурные или лабораторные эксперименты и выполнить измерения, обеспечивающие получение фактических параметров адсорбции. В таких случаях можно использовать справочную систему [20]. Система, в частности, содержит данные из научных и технических публикаций о количественных характеристиках адсорбции свинца: коэффициентах распределения, константах Ленгмюра или Фрейндлиха. Представленные материалы позволяют пользователю выбрать объекты, аналогичные изучаемому участку по тем или иным критериям, и получить соответствующие данные по адсорбции металла. Выбор объекта-аналога даст возможность использовать опубликованные значения в качестве первого приближения при моделировании.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В исследованиях антропогенного загрязнения природных сред тяжелыми металлами большое значение приобретает изучение возможностей почв и горных пород в инактивации поллютантов. Перевод соединений тяжелых металлов в труднорастворимую форму – одна из важнейших задач, решение которой поможет снизить их токсическое воздействие на природную среду.

Свинец является типичным загрязнителем окружающей среды, накапливающимся в донных отложениях рек, почвах и растениях. В результате разнообразных физико-химических и биохимических процессов свинец способен выделяться в водную фазу. Интенсивность проявления этих процессов зависит от возможности формирования подвижных форм металла. Результаты изучения состава форм свинца в почвах показали, что значительная его часть в почвенных растворах присутствует в виде органических комплексов и рост pH почвы может увеличивать растворимость Pb, его подвижность и миграцию с инфильтрующимися водами. Регулирующую роль в распределении форм свинца в системе «вода – порода» выполняют сорбционные процессы. Поглощение этого металла осуществляется по нескольким механизмам, которые зависят от рН среды и концентрации элемента. При низкой концентрации Pb происходит специфическая адсорбция, которая характеризуется прочной связью с твердой фазой поглотителя. Высокое сродство свинца к почвам и компонентам почв может быть приписано его способности формировать поверхностные внутрисферные комплексы. Специфическая адсорбция при низкой концентрации характеризуется определенной зависимостью величины K_d, которая уменьшается с ростом концентрации металла. Такое снижение приписывается его высокому сродству к селективным участкам. В зависимости от рН химическая природа взаимодействия металла с поглотителем изменяется: при повышенных значениях рН поглощение тяжелых металлов является намного более специфическим, чем при низком рН [75].

Адсорбция больших количеств металла на менее селективных участках – это неспецифическая адсорбция, которая характеризуется электростатическим притяжением и ионным обменом [44]. Кроме того, свинец в почвах может осаждаться как гидроксид, если его концентрации в растворе превышают ~4 мг л⁻¹ при рН 4 и ~0,2 мг л⁻¹ при рН 8, а также в виде карбонатов и гидрофосфатов. На адсорбционное поведение свинца влияет присутствие анионных составляющих почвенного раствора, таких как фосфаты, хлориды, карбонаты, которые способствуют реакциям минералообразования за счет осаждения либо реакциям комплексообразования [124]. Анионы почвы, формирующие малорастворимые осадки (например, фосфаты свинца), присутствуют в почвенных растворах при достаточно низкой концентрации и не могут контролировать растворимость металла. Карбонат-ион присутствует в заметных количествах и образует карбонат свинца – одно из его наименее растворимых соединений, которое встречается в природе в виде минерала церуссита. В этой связи общая сорбционная способность *известковой* почвы намного выше, чем *глинистой* и *песчаной* [175]. Еще менее растворим сульфид свинца PbS – галенит. Но на воздухе он постепенно окисляется и покрывается сначала коркой англезита PbSO₄, который лучше растворим, а затем, в присутствии растворенного CO_2 или иона HCO_3^- , постепенно переходит в церуссит PbCO₃.

Влияние ионной силы на адсорбцию свинца проявляется неоднозначно и зависит от природы фонового электролита, например преобладающей концентрации ионов натрия. При низких значениях pH они могут успешно конкурировать с двухвалентными ионами свинца. Однако при более высоких значениях pH даже высокие концентрации фонового электролита не могут предотвратить адсорбцию двухвалентных ионов металлов. В присутствии хлор-иона адсорбция также снижается, так как хлор-ион является важным комплексообразователем для свинца и формирует растворимые ди- и тетрахлоркомплексы.

Аморфные и кристаллические твердые фазы оксидов железа, алюминия и марганца, а также силикатов и органического вещества представляют собой сильные адсорбенты или матрицы соосаждения для свинца [48, 49, 173]. Эти твердые фазы вместе с органическим веществом обычно встречаются как покрытия на других частицах. Сорбция свинца на аутигенных пленках – карбонатной, железистой, алюминиевой, силикатной и пленке органического вещества – зависит от рН контактирующего раствора. По сродству к свинцу исследованные пленки можно расположить в ряд: органическая > карбонатная > железистая = алюминиевая > силикатная [29]. Количество свинца, сорбированного на органическом веществе – гумате калия, было существенно выше, чем на других пленках. Конкуренция между ионами тяжелых металлов Pb, Zn, Cu, Cd за реакционные участки гумусового вещества проявляется прежде всего в области низких концентраций гуминовых кислот, например до 1,25 г л⁻¹ [16]. В области высоких концентраций при определенных значениях содержания ГК комплексообразование достигает максимума (кривые выходят на плато). Однако уменьшение ионной силы приводит к увеличению связывания свинца с ОВ.

Значения параметров почв, выражающих их сорбционную способность к Pb, сильно коррелируют с содержанием OB, глины, оксидов Mn и Fe.

Регрессионный анализ показал наиболее сильное влияние на адсорбцию Рь органического вещества и глины, причем ОВ было наиболее эффективно. Увеличение изменчивости из-за добавления в регрессию органического вещества после глины высоко значимо, тогда как добавление глины после ОВ дает меньшее увеличение изменчивости [171].

Избыточные илы и осадки сточных вод являются многокомпонентными, токсичными, биологически опасными отходами. Неправильные условия хранения ОСВ приводят к загрязнению поверхностных и подземных вод, почв, растительности. После добавления ОСВ почвы, которые показали увеличенное удерживание Pb, как правило, имели низкие значения pH. Однако поступившие с ОСВ воднорастворимые соли могут вызвать рост ионной силы, что, в свою очередь, будет приводить к снижению сорбции Pb [153]. Тем не менее, в целом, применение ОСВ вызывает увеличенную сорбцию свинца многими типами почв, по крайней мере, на ранних стадиях. В неочищенных стоках были обнаружены значительные количества свинца и бо́льшая часть его находилась в осадке. Содержание свинца в осадке было выше, чем других металлов.

Биодеградация в почвах и связанные с этим изменения органического вещества и рН почвы в дальнейшем могут привести к увеличению подвижности металла [112]. Основные геохимические процессы, которые будут способствовать переводу свинца в водную фазу, – это растворение карбонатов и оксидов, связанное с понижением рН; биодеградация органических соединений и восстановление железа и марганца; накопление растворенного OB, а также увеличение ионной силы за счет минерализации природных вод.

Подвижность тяжелых металлов можно уменьшить посредством физических процессов (адсорбции, осаждения и фильтрации), химических (комплексообразования и осаждения) и биологических барьеров. Сорбционные процессы играют основную роль в связывании растворимых форм свинца, при этом свинец показывает наибольшую степень аккумуляции в почвенном профиле среди других тяжелых металлов.

ЛИТЕРАТУРА

- 1. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Ч. Джайлс, Б. Инерам, Дж. Клюни [и др.]; ред. Г. Парфит, К. Рочестер : пер. с англ. – М. : Мир, 1986. – 488 с.
- Варшал, Г. М. Геохимическая роль гумусовых кислот в миграции элементов / Г. М. Варшал, Т. К. Велюханова, И. Я. Кощеева // Гуминовые вещества в биосфере. – М. : Наука, 1993. – С. 97–117.
- Варшал, Г. М. Формы миграции тяжелых металлов в объектах окружающей среды и методология их изучения / Г. М. Варшал, Т. К. Велюханова, И. Я. Кощеева, Ю. В. Холин, С. Д. Хушвахтова // Геохимическая экология и биогеохимической районирование биосферы : матеоиалы второй Российской школы. – М. : ГЕОХИ РАН, 1999. – С. 39–41.
- Водяницкий, Ю. Н. Биогеохимия тяжелых металлов в загрязненных переувлажненных почвах (аналитический обзор) / Ю. Н. Водяницкий, И. О. Плеханова // Почвоведение. – 2014. – № 3. – С. 273–282.
- Вольхин, В. В. Ремедиация почвы, загрязненной тяжелыми металлами, с помощью мелиорантов-стабилизаторов / В. В. Вольхин, А. В. Портнова, Г. В. Леонтьева // Экология и промышленность России. – 2010. – № 6. – С. 19–23.
- Галицкая, И. В. Обоснование управляющих решений по минимизации риска, связанного с загрязнением подземных вод на участке размещения полигона твердых бытовых отходов / И. В. Галицкая, В. С. Путилина, Т. И. Юганова // Геоэкология. – 2013. – № 1. – С. 42–52.
- Дрегуло, А. М. Оценка негативного воздействия на окружающую среду полигонов складирования осадков биологических очистных сооружений / А. М. Дрегуло, Н. Е. Панова // Экология и промышленность России. – 2012. – № 8. – С. 43–45.
- Ендовицкий, А. П. Коэффициенты ассоциации и активность ионов кадмия и свинца в почвенных растворах / А. П. Ендовицкий, В. П. Калиниченко, В. Б. Ильин, А. А. Иваненко // Почвоведение. – 2009. – № 2. – С. 218–225.
- Зельдович, Я. Б. К теории изотермы адсорбции Фрейндлиха // Зельдович, Я. Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. – М. : Наука, 1984. – С. 54–65.
- 10. *Ильин, В. Б.* Биогенная и техногенная аккумуляция химических элементов в почве // Почвоведение. 1988. № 7. С. 124–132.
- 11. Ильин, В. Б. Тяжелые металлы в системе почва растение // Почвоведение. 2007. № 9. С. 1112–1119.
- Калиниченко, К. В. Биоэкстракция тяжелых металлов из коллоидных иловых систем / К. В. Калиниченко, Г. Н. Никовская, З. Р. Ульберг // Коллоидный журн. – 2012. – Т. 74, № 5. – С. 576–581.

- Костин, А. В. Изучение механизма сорбции ионов меди и свинца на бентонитовой глине / А. В. Костин, Л. В. Мосталыгина, О. И. Бухтояров // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2012. – Т. 12, № 6. – С. 949–957.
- Крайнов, С. Р. Геохимия подземных вод. Теоретические, прикладные и экологические аспекты / С. Р. Крайнов, Б. Н. Рыженко, В. М. Швец. – М. : Наука, 2004. – 677 с.
- 15. *Курочкина, Г. Н.* Образование минералоорганических соединений и их влияние на поверхностные свойства почвенных алюмосиликатов / *Г. Н. Курочкина, Д. Л. Пинский* // Почвоведение. – 2004. – № 4. – С. 441–451.
- 16. Ладонин, Д. В. Взаимодействие гуминовых кислот с тяжелыми металлами / Д. В. Ладонин, С. Е. Марголина // Почвоведение. – 1997. – № 7. – С. 806–811.
- 17. Ладонин, Д. В. Изучение механизмов поглощения Cu(II), Zn(II) и Pb(II) дерново-подзолистой почвой / Д. В. Ладонин, О. В. Пляскина // Почвоведение. – 2004. – № 5. – С. 537–545.
- Никифорова, Е. М. Фракционный состав соединений свинца в почвах Москвы и Подмосковья / Е. М. Никифорова, Н. Е. Кошелева // Почвоведение. – 2009. – № 8. – С. 940–951.
- Окина, О. И. Воздействие производств по переработке свинца с различными технологическими циклами на окружающую среду и городское население / О. И. Окина, А. В. Горбунов, С. М. Ляпунов, И. Н. Ильченко // Экология и промышленность России. – 2011. – № 12. – С. 50–54.
- Параметры адсорбции тяжелых металлов, радиоактивных элементов и мышьяка почвами и горными породами : справ. система / Т. И. Юганова, В. С. Путилина, И. В. Галицкая; ИГЭ РАН. – 1284 с. – http://geoenv.ru/index.php/ru/ achievements/241-geoenv/struktura/laboratoriya-gidrogeoekologii/678 (дата обращения: 21.08.2016).
- Пинский, Д. Л. Исследование механизма поглощения меди, кадмия и свинца лугово-черноземной карбонатной почвой / Д. Л. Пинский, К. Фиала, А. Моцик, Л. Н. Душкина // Почвоведение. – 1986. – № 11. – С. 58–66.
- Пинский, Д. Л. Физико-химические механизмы иммобилизации тяжелых металлов в почвах // Тяжелые металлы в окружающей среде : материалы Междунар. симп. (Пущино, 15–18 окт., 1996). Пущино, 1997. С. 281–292.
- Пинский, Д. Л. К вопросу о механизмах ионообменной адсорбции тяжелых металлов почвами // Почвоведение. – 1998. – № 11. – С. 1348–1355.
- Пинский, Д. Л. Поведение Cu(II), Zn(II), Pb (II), Cd(II) в системе раствор– природные сорбенты в присутствии фульвокислоты / Д. Л. Пинский, Б. Н. Золотарева // Почвоведение. – 2004. – № 3. – С. 291–300.
- Пинский, Д. Л. Особенности поглощения Cu(II), Pb(II) и Zn(II) черноземом обыкновенным из растворов нитратов, хлоридов, ацетатов и сульфатов / Д. Л. Пинский, Т. М. Минкина, С. С. Манджиева, Ю. А. Федоров, Т. В. Бауэр, Д. Г. Невидомская // Почвоведение. – 2014. – № 1. – С. 22–29.
- Понизовский, А. А. Механизмы поглощения свинца(II) почвами / А. А. Понизовский, Е. В. Мироненко // Почвоведение. – 2001. – № 4. – С. 418–429.
- Путилина, В. С. Влияние органического вещества на миграцию тяжелых металлов на участках складирования твердых бытовых отходов : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; ГПНТБ СО РАН; ИГЭ РАН. Новосибирск, 2005. 100 с. Библиогр.: С. 91–98 (119 назв.). (Сер. Экология; вып. 76).
- Путилина, В. С. Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции : аналит.

обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; ГПНТБ СО РАН ; ИГЭ РАН. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2009. – 155 с. – (Сер. Экология; вып. 90).

- Родькина, И. А. Влияние состава аутигенных пленок на сорбцию свинца в песках / И. А. Родькина, Е. Н. Самарин, Н. А. Ларионова // Геоэкология. – 2009. – № 3. – С. 248–257.
- Сокольский, Д. В. Введение в теорию гетерогенного катализа : изд. 2-е, перераб. и доп. / Д. В. Сокольский, В. А. Друзь. М. : Высш. школа, 1981. 216 с.
- Супаташвили, Г. Д. Формы нахождения элементов в природных водах и их зависимость от ионных потенциалов / Г. Д. Супаташвили, Г. А. Махарадзе // Химический анализ морских осадков. – М. : Наука, 1988. – С. 52–61.
- 32. Шергина, О. В. Биогеохимическое перераспределение свинца в урбоэкосистеме (на примере Иркутска) / О. В. Шергина, Т. А. Михайлова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2011. – № 19. – С. 201–209.
- Abate, G. Complexation of Cd(II) and Pb(II) with humic acids studied by anodic stripping voltammetry using differential equilibrium functions and discrete site models / G. Abate, J. C. Masini // Organic Geochemistry. – 2002. – Vol. 33, N 10. – P. 1171–1182.
- Abd-Elfattah, A. Adsorption of lead, copper, zinc, cobalt, and cadmium by soils that differ in cation-exchange material / A. Abd-Elfattah, K. Wada // J. of Soil Sci. – 1981. – Vol. 32, N 2. – P. 271–283.
- Aguirre-Gomez, A. Electrochemical studies of cadmium, copper, lead and zinc complexation in synthetic and soil solutions : Ph. D. Thesis. – Cornell University, 1995. – πο [143].
- Ainsworth, C. C. Chromate adsorption on goethite: effects of aluminum substitution / C. C. Ainsworth, D. C. Girvin, J. M. Zachara, S. C. Smith // Soil Sci. Society of America J. – 1989. – Vol. 53, N 2. – P. 411–418.
- Allison, J. D. MINTEQA2/PRODEFA2, A Geochemical Assessment Model for Environmental Systems : Version 3.0 User's Manual / J. D. Allison, D. S. Brown, K. J. Novo-Gradac // U.S. Environmental Protection Agency. – Athens, GA, 1990. – 106 p. – π0 [55].
- Anderson, P. R. Distribution coefficients of Cd, Co, Ni, and Zn in soils / P. R. Anderson, T. H. Christensen // J. of Soil Sci. – 1988. – Vol. 39, N 1. – P. 15–22.
- Baccini, P. Water and element balances of municipal solid waste landfills / P. Baccini, G. Henseler, R. Figi, H. Belevi // Waste Management and Research. 1987. Vol. 5, N 4. P. 483–499.
- Baldi, F. Bioconversion and removal of metals and radionuclides / F. Baldi, V. P. Kukhar, Z. R. Ulberg // Perspectives in Bioremediation Technologies for Environmental Improvement / J. R. Wild, S. D. Varfolomeyev, A. Scozzafava, eds. – Dordrecht : Kluwer Academic Publ., 1997. – P. 75–92.
- Balistrieri, L. S. The adsorption of Cu, Pb, Zn and Cd on goethite from major ion seawater / L. S. Balistrieri, J. W. Murray // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1982. – Vol. 46, N 7. – P. 1153–1326.
- Bargar, J. R. Surface complexation of Pb(II) at oxide-water interface: III. XAFS Determination of Pb(II) and Pb(II)-chloro adsorption complexes on goethite and alumina – implications for adsorption of metal ions in natural waters / J. R. Bargar, G. E. Brown, Jr., G. A. Parks // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1998. – Vol. 62, N 2. – P. 193–207.
- Barger, W. R. Surface chemical properties of banded sea slicks / W. R. Barger, W. H. Daniel, W. D. Garrett // Deep Sea Research & Oceanographic Abstracts. – 1974. – Vol. 21, N 1. – Р. 83–89. – по [107].
- Basta, N. T. Effect of cropping systems on adsorption of metals by soils: II. Effect of pH / N. T. Basta, M. A. Tabatabai // Soil Sci. – 1992. – Vol. 153, N 3. – P. 195–204.
- Benjamin, M. M. Multiple-site adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide / M. M. Benjamin, J. O. Leckie // J. of Colloid & Interface Sci. – 1981. – Vol. 79, N 1. – P. 209–221.
- Benjamin, M.M. Competitive adsorption of Cd, Cu, Zn and Pb on amorphous iron oxyhydroxide / M. M. Benjamin, J. O. Leckie // J. of Colloid & Interface Sci. – 1981. – Vol. 83, N 2. – P. 410–419.
- Bolt, G. H. Adsorption of cations in soil / G. H. Bolt, M. G. Bruggenwert, A. Kamphorst // Soil Chemistry. A. Basic Elements / G. H. Bolt, M. G. M. Bruggenwert, eds. – Amsterdam : Elsevier, 1978. – P. 54–90.
- Bourg, A. C. M. Speciation of heavy metals in soils and groundwater and implications for their natural and provoked mobility // Heavy Metals / W. Salomons, U. Förstner, W. P. Mader, eds. – Berlin : Springer, 1995. – P. 19–31.
- Bourg, A. C. M. Mobilization of heavy metals as affected by pH and redox conditions / A. C. M. Bourg, J. P. G. Loch // Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments / W. Salomons, W. M. Stigiliani, eds. Berlin et al. : Springer, 1995. P. 87–102.
- Brown, K. W. The movement of metals applied to soils in sewage effluent / K. W. Brown, J. C. Thomas, J. F. Slowey // Water, Air, & Soil Pollution. - 1983. -Vol. 19, N 1. - P. 43-54.
- Buchter, B. Correlation of Freundlich Kd and n retention parameters with soils and elements / B. Buchter, B. Davidoff, M. C. Amacher, C. Hinz, I. K. Iskandar, H. M. Selim // Soil Sci. – 1989. – Vol. 148, N 5. – P. 370–379.
- Calmano, W. Mobilization and scavenging of heavy metals following resuspension of anoxic sediments from the Elbe river / W. Calmano, U. Förstner, J. Hong // Environmental Geochemistry of Sulphide Oxidation / C. N. Alpers, D. W. Blowes, eds. – Washington, DC : American Chemical Society, 1994. – P. 298–321. – (ACS Symp. Ser. 550).
- Camobreco, V. J. Movement of heavy metals through undisturbed and homogenized soil columns / V. J. Camobreco, B. K. Richards, T. S. Steenhuis, J. H. Peverly, M. B. McBride // Soil Sci. 1996. Vol. 161, N 11. P. 740–750.
- Chalermyanont, T. Potential use of lateritic and marine clay soils as landfill liners to retain heavy metals / T. Chalermyanont, S. Arrykul, N. Charoenthaisong // Waste Management. – 2009. – Vol. 29, N 1. – P. 117–127.
- Choi, J. Competitive adsorption of heavy metals and uranium on soil constituents and microorganism / J. Choi, J.-W. Park // Geosciences J. – 2005. – Vol. 9, N 1. – P. 53–61.
- Chotpantarat, S. Effect of pH on transport of Pb²⁺, Mn²⁺, Zn²⁺ and Ni²⁺ through lateritic soil: Column experiments and transport modeling / S. Chotpantarat, S. K. Ong, C. Sutthirat, K. Osathaphan // Environ. Sci. 2011. Vol. 23, N 4. P. 640–648.
 Chotpantarat, S. Competitive modeling of sorption and transport of Pb²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺
- Chotpantarat, S. Competitive modeling of sorption and transport of Pb²⁺, Ni²⁺, Mn²⁺ and Zn²⁺ under binary and multi-metal systems in lateritic soil columns / S. Chotpantarat, S. K. Ong, C. Sutthirat, K. Osathaphan // Geoderma. – 2012. – Vol. 189– 190. – P. 278–287.
- Christensen, J. B. Complexation of Cu and Pb by DOC in polluted groundwater: A comparison of experimental data and predictions by computer speciation models (WHAM and MINTEQA2) / J. B. Christensen, J. J. Botma, T. H. Christensen // Water Research. – 1999. – Vol. 33, N 15. – P. 3231–3238.

- Christensen, T. H. Cadmium soil sorption at low concentrations. I. Effect of time, cadmium load, pH, and calcium // Water, Air, & Soil Pollution. – 1984. – Vol. 21, N 1–4. – P. 105–114.
- Christensen, T. H. Cadmium soil sorption at low concentrations. IV. Effect of waste leachates on distribution coefficients // Water, Air, & Soil Pollution. – 1985. – Vol. 26, N 3. – P. 265–274.
- Christensen, T. H. Basic biochemical processes in landfills / T. H. Christensen, P. Kjeldsen // Sanitary Landfilling: Process, Technology and Environmental Impact : Proceedings, Sardinia 91, Third International landfill Symposium, Cagliari, Italy, 14–18 October 1989 / T. Christensen [et al.], eds. – Cagliari, Italy : CISA, 1989. – P. 29–49. – π0 [82].
- Christl, I. Relating ion binding by fulvic and humic acids to chemical composition and molecular size. 2. Metal binding / I. Christl, C. J. Milne, D. G. Kinniburgh, R. Kretzschmar // Environ. Sci. & Technol. – 2001. – Vol. 35, N 12. – P. 2512–2517.
- Christl, I. Effect of humic and fulvic acid concentrations and ionic strength on copper and lead binding / I. Christl, A. Metzger, I. Heidmann, R. Kretzschmar // Environ. Sci. & Technol. 2005. Vol. 39, N 14. P. 5319–5326.
- Contaminant Geochemistry and K_d Values. General // Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d. Values. Volume II. Geochemistry and Available K_d Values for Selected Inorganic Contaminants. Chapter 5: EPA 402-R-99-004B / US EPA, US DOE. – Washington, DC, 1999. – P. 5.1–5.4.
- Conte, P. Conformational arrangement of dissolved humic substances. Influence of solution composition on association of humic molecules / P. Conte, A. Piccolo // Environ. Sci. & Technol. – 1999. – Vol. 33, N 10. – P. 1682–1690.
- Darmody, R. G. Municipal sewage sludge compost-amended soils: Some spatiotemporal treatment effects / R. G. Darmody, J. E. Foss, M. McIntosh, D. C. Wolf // J. of Environ. Quality. – 1983. – Vol. 12, N 2. – P. 231–236.
- Davis, J. A. Effect of adsorbed complexing ligands on trace metal uptake by hydrous oxides / J. A. Davis, J. O. Leckie // Environ. Sci. & Technol. 1978. Vol. 12, N 12. P. 1309–1315.
- Davis, J. A. Adsorption of natural organic matter from freshwater environments by aluminium oxide // Contaminants and Sediments, Vol. 2 / R. A. Baker, ed. – Ann Arbor, MI : Arbor Sci. Publ. Inc., 1980. – Р. 279–303. – по [204].
- Davis, J. A. Adsorption of natural dissolved organic matter at the oxide/water interface // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1982. – Vol. 46, N 11. – P. 2381–2393.
- Davis, J. A. Application of the surface complexation concept to complex mineral assemblages / J. A. Davis, J. A. Coston, D. B. Kent, C. C. Fuller // Environ. Sci. & Technol. – 1998. – Vol. 32, N 19. – P. 2820–2828.
- Davis, R. D. Cadmium A complex environmental problem: II. Cadmium in sludges used as fertilizers // Experientia. – 1984. – Vol. 40, N 2. – P. 117–126. – πο [143].
- De Vitre, R. R. Transformations of iron at redox boundaries / R. R. De Vitre, B. Sulzberger, J. Buffle // Chemical and Biological Regulation of Aquatic Systems / J. Buffle, R. R. De Vitre, eds. – Boca Raton : Lewis Publisher, 1994. – P. 89–135.
- Del Castillo, P. Influence of cattle-manure slurry application on the solubility of cadmium, copper and zinc in a manured acidic, loamy-sand soil / P. Del Castillo, W. J. Chardon, W. Salomons // J. of Environ. Quality. – 1993. – Vol. 22, N 4. – P. 689–697.
- Dempsey, B. The effect of calcium on the adsorption of zinc by MnO₂ and Fe(OH)₃ / B. Dempsey, P. Singer // Contaminants and Sediments. Vol. 2 / R. A. Baker, ed. – Ann Arbor, MI : Ann Arbor Science Pub., 1980. – P. 333–353. – πο [46].

- Dillard, J. G. X-ray photoelectron spectroscopic (XPS) surface characterization of cobalt on the surface of kaolinite / J. G. Dillard, M. H. Koppelman // J. of Colloid & Interface Sci. – 1982. – Vol. 87, N 1. – P. 46–55.
- 76. Dong, D. Adsorption of Pb and Cd onto metal oxides and organic material in natural surface coatings as determined by selective extractions: new evidence for the importance of Mn and Fe oxides / D. Dong, Y. M. Nelson, L. W. Lion, M. L. Shuler, W. C. Ghiorse // Water Research. 2000. Vol. 34, N 2. P. 427–436.
- Dong, D. Comparison of lead, cadmium, copper and cobalt adsorption onto metal oxides and organic materials in natural surface coatings / D. Dong, L. Liu, X. Hua, Y. Lu // Microchemical J. – 2007. – Vol. 85, N 2. – P. 270–275.
- Dong, D. Investigation of the potential mobility of Pb, Cd and Cr(VI) from moderately contaminated farmland soil to groundwater in Northeast, China / D. Dong, X. Zhao, X. Hua, J. Liu, M. Gao // J. of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 162, N 2–3. – P. 1261–1268.
- Elkhatib, E. A. Lead sorption in calcareous soils / E. A. Elkhatib, G. M. Elshebiny, A. M. Balba // Environ. Pollution. – 1991. – Vol. 69, N 4. – P. 269–276.
- Elliott, H. A. Competitive adsorption of heavy metals by soils / H. A. Elliott, M. R. Liberati, C. P. Huang // J. of Environ. Quality. – 1986. – Vol. 15, N 3. – P. 214–219.
- Farrah, H. The affinity of metal ions for clay surfaces / H. Farrah, D. Hatton, W. F. Pickering // Chemical Geology. – 1980. – Vol. 28. – P. 55–68.
- Flyhammar, P. Estimation of heavy metal transformations in municipal solid waste // Sci. of the Total Environ. – 1997. – Vol. 198, N 2. – P. 123–133.
- Fonseca, B. Retention of Cr(VI) and Pb(II) on a loamy sand soil. Kinetics, equilibria and breakthrough / B. Fonseca, H. Maio, C. Quintelas, A. Teixeira, T. Tavares // Chemical Engineering J. – 2009. – Vol. 152, N 1. – P. 212–219.
- Fonseca, B. Mobility of Cr, Pb, Cd, Cu and Zn in a loamy sand soil : a comparative study / B. Fonseca, H. Figueiredo, J. Rodrigues, A. Queiroz, T. Tavares // Geoderma. – 2011. – Vol. 164, N 3–4. – P. 232–237.
- 85. *Forbes, E. A.* The specific adsorption of heavy metal cations on goethite: Ph. D. thesis. University of Western Australia, 1973. по [87].
- Forbes, E. A. The specific adsorption of inorganic Hg(II) species and Co(III) complex ions on goethite / E. A. Forbes, A. M. Posner, J. P. Quirk // J. of Colloid & Interface Sci. 1974. Vol. 49, N 3. P. 403–409.
- Forbes, E. A. The specific adsorption of divalent Cd, Co, Pb and Zn on goethite / E. A. Forbes, A. M. Posner, J. P. Quirk // J. of Soil Sci. – 1976. – Vol. 27, N 2. – P. 154–166.
- Förstner, U. Geochemical processes in landfills / U. Förstner, M. Kersten, R. Wienberg // The Landfill. Reactor and Final Storage : swiss workshop on land disposal of solid waste, Berzensee, March 14–17, 1988 / P. Baccini, ed. Berlin et al. : Springer, 1989. (Lecture Notes in Earth Sciences; Vol. 20). P. 39–81.
- Förstner, U. Non-linear release of metals from aquatic sediments // Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses / W. Salomons, W. M. Stigiliani, eds. – Berlin et al. : Springer, 1995. – P. 247–307.
- Fuller, C. C. Surface chemistry of ferrihydrite: Part 2. Kinetics of arsenate adsorption and coprecipitation / C. C. Fuller, J. A. Davis, G. A. Waychunas // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1993. Vol. 57, N 10. P. 2271–2282.
- Gao, S. Simultaneous sorption of Cd, Cu, Ni, Zn, Pb and Cr on soils treated with sewage sludge supernatant / S. Gao, W. J. Walker, R. A. Dahlgren, J. Bold // Water, Air, & Soil Pollution. – 1997. – Vol. 93, N 1–4. – P. 331–345.

- Gadde, R. R. Heavy metal adsorption by hydrous iron and manganese oxides / R. R. Gadde, H. A. Laitenen // Analytical Chemistry. – 1974. – Vol. 46, N 13. – P. 2022–2026.
- Gerritse, R. G. Effect of sewage sludge on trace element mobility in soils / R. G. Gerritse, R. Vriesema, J. W. Dalenberg, H. P. De Roos // J. of Environ. Quality. 1982. Vol. 11, N 3. P. 359–364.
- 94. *Gerritse, R. G.* The relationship between adsorption of trace metals, organic matter and pH in temperate soils / *R. G. Gerritse, W. van Driel* // J. of Environ. Quality. 1984. Vol. 13, N 2. P. 197–204.
- Ghosh, K. Macromolecular structures of humic substances / K. Ghosh, M. Schnitzer // Soil Sci. – 1980. – Vol. 129, N 5. – P. 266–276.
- Gooddy, D. C. Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions / D. C. Gooddy, P. Shand, D. G. Kinniburgh, W. H. van Riemsdijk // European J. of Soil Sci. - 1995. - Vol. 46, N 2. - P. 265-285.
- Griffin, R. A. Effect of pH on exchange-adsorption or precipitation of lead from landfill leachates by clay minerals / R. A. Griffin, N. F. Shimp // Environ. Sci. & Technology. – 1976. – Vol. 10, N 13. – P. 1256–1261.
- Grimme, H. Die Adsorption von Mn, Co, Cu und Zn durch Goethit aus verduennten Loesungen // Zeitschrift f
 ür Pflanzenern
 ährung und Bodenkunde. – 1968. – Bd 121, N 1. – S. 58–65. (нем.)
- Grunewald, K. Großräumige Bodenuntersuchungen auf Rieselfeldern südlich Berlin // Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde. – 1994. – Bd 157, N 2. – S. 125–130. (нем.).
- 100. Gunneriusson, L. Complexation of Pb(II) at the goethite (α-FeOOH)/water interface: The influence of chloride / L. Gunneriusson, L. Lovgren, S. Sjoberg // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1994. – Vol. 58, N 22. – P. 4973–4983.
- 101. Guy, R. D. The application of a simple chemical model of natural waters to metal fixation in particulate matter / R. D. Guy, C. L. Chakrabarti, L. L. Schramm // Canadian J. of Chemistry. – 1975. – Vol. 53, N 5. – P. 661–669.
- 102. Guy, R. D. Studies of metal-organic interactions in model systems pertaining to natural waters / R. D. Guy, C. L. Chakrabarti // Canadian J. of Chemistry. – 1976. – Vol. 54, N 16. – P. 2600–2611.
- 103. Haghiri, F. Plant uptake of cadmium as influenced by cation exchange capacity, organic matter, zinc and soil temperature // J. of Environ. Quality. – 1974. – Vol. 3, N 2. – P. 180–183.
- 104. Haji-Djafari, S. Attenuation of Radionuclides and Toxic Elements by in Situ Soils at a Uranium Tailings Pond in central Wyoming / S. Haji-Djafari, P. E. Antommaria, H. L. Crouse // Permeability and Groundwater Contaminant Transport: ASTM STP 746 / T. F. Zimmie, C. O. Riggs, eds. – Washington, DC : American Society of Testing Materials, 1981. – P. 221–242. – πο [166].
- 105. Harter, R. D. Reactions of minerals with organic compounds in soils // Minerals in soil environments / J. B. Dixon, S. B. Weed, ed. – Madison, WI : SSSA, 1977. – P. 709–739. – πο [106].
- 106. Harter, R. D. Effect of soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel // Soil Sci. Society of America J. – 1983. – Vol. 47, N 1. – P. 47–51.
- 107. Hayase, K. Sedimentary humic and fulvic acid as surface active substances / K. Hayase, H. Tsubota // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1983. – Vol. 47, N 5. – P. 947–952.

- 108. He, M.-C. Adsorption and diffusion of Pb(II) on the kaolinite(001) surface: A density-functional theory study / M.-C. He, J. Zhao, S.-X. Wang // Applied Clay Sci. – 2013. – Vol. 85. – P. 74–79.
- 109. Headley, J. V. Rates of sorption and partitioning of contaminants in river biofilm / J. V. Headley, J. Gandrass, J. Kuballa, K. M. Peru, Y. Gong // Environ. Sci. & Technol. – 1998. – Vol. 32, N 24. – P. 3968–3973.
- 110. Heffron, C. L. Cadmium and zinc in growing sheep fed silage corn grown on municipal sludge-amended soil / C. L. Heffron, J. T. Reid, D. C. Elfving, G. S. Stoewsand, W. M. Haschek, J. N. Telford, A. K. Furr, T. F. Parkinson, C. A. Bache, W. H. Gutenmann, P. C. Wszolek, D. J. Lisk // J. of Agricultural & Food Chemistry. – 1980. – Vol. 28, N 1. – P. 58–61.
- 111. Hinz, C. Description of sorption data with isotherm equations // Geoderma. 2001. Vol. 99, N 3–4. – P. 225–243.
- 112. Hooda, P. S. Sorption of Cd and Pb by selected temperate and semi-arid soils: effects of sludge application and ageing of sludged soils / P. S. Hooda, B. J. Alloway // Water, Air, & Soil Pollution. 1994. Vol. 74, N 3–4. P. 235–250.
- 113. Hooda, P. S. Cadmium and lead sorption behavior of selected English and Indian soils // Geoderma. 1998. Vol. 84, N 1-3. P. 121-134.
- 114. Hosse, M. Determination of electrophoretic mobilities and hydrodynamic radii of three humic substances as a function of pH and ionic strength / M. Hosse, K. J. Wilkinson // Environ. Sci. & Technol. – 2001. – Vol. 35, N 21. – P. 4301–4306.
- 115. Iskrenova-Tchoukova, E. Cation complexation with natural organic matter in aqueous solutions: Molecular dynamics simulations and potentials of mean force / E. Iskrenova-Tchoukova, A. G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick // Langmuir. 2010. Vol. 26, N 20. P. 15909–15919.
- 116. James, R. O. Adsorption of hydrolysable metal ions at the oxide-water interface. Parts I and III / R. O. James, T. W. Healy // J. of Colloid & Interface Sci. – 1972. – Vol. 40, N 1. – P. 42–52, 65–81. – πο [87].
- 117. Janssen, R. P. T. Equilibrium partitioning of heavy metals in Dutch field soils. I. Relationship between metal partition coefficients and soil characteristics / R. P. T. Janssen, W. J. G. M. Peijnenburg, L. Posthuma, M. A. G. T. van den Hoop // Environ. Toxicology and Chemistry. 1997. Vol. 16, N 12. P. 2470–2478.
- 118. Jin, X. Kinetics of single and multiple metal ion sorption processes on humic substances / X. Jin, G. W. Bailey, Y. S. Yu, A. T. Lynch // Soil Sci. – 1996. – Vol. 161, N 8. – P. 509–520.
- 119. Jonasson, I. R. Geochemistry of sediment/water interactions of metals, including observations on availability // The Fluvial Transport of Sediment-associated Nutrients and Contaminants / H. Shear, A. E. P. Watson, eds. – Windsor, Ontario, Canada : International Joint Commission, 1977. – P. 255–271. – πο [82].
- 120. Jones, L. H. P. The fate of heavy metals / L. H. P. Jones, S. C. Jarvis // The Chemistry of Soil Processes / D. J. Greenland, M. H. B. Hayes, eds. Chichester, UK : John Wiley and Sons, 1981. P. 593–616.
- 121. Juste, C. Long-term application of sewage sludge and its effects on metal uptake by crops / C. Juste, M. Mench // Biogeochemistry of Trace Metals / D. C. Adriano, ed. – Boca Raton, FL : Lewis Publishers, 1992. – P. 159–193.
- 122. *Kendorff, H.* Sorption of metals on humic acid / *H. Kendorff, M. Schnitzer* // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1980. – Vol. 44, N 11. – P. 1701–1708.
- 123. Kinniburgh, M. H. Cation adsorption by hydrous metal oxides and clay / M. H. Kinniburgh, M. L. Jackson // Adsorption of Inorganics at Solid-liquid Interfaces /

M. A. Anderson, A. J. Rubin, eds. – Ann Arbor, MI : Ann Arbor Science, 1981. – P. 91–160. – по [44].

- 124. Kotuby-Amacher, J. Factors affecting trace metal mobility in subsurface soils: EPA/600/2-88/036 / J. Kotuby-Amacher, R. P. Gambrell / U.S. Environmental Protection Agency, R. S. Kerr Environmental Research Laboratory. – Ada, OK : US EPA, 1988. – 156 p.
- 125. Lanson, B. Structure of H-exchanged hexagonal birnessite and its mechanism of formation from Na-rich monoclinic buserite at low pH / B. Lanson, V. A. Drits, E. Silvester, A. Manceau // American Mineralogist. – 2000. – Vol. 85, N 5–6. – P. 826–838.
- 126. Lanson, B. Structure of heavy-metal sorbed birnessite. Part 1. Results from X-ray diffraction / B. Lanson, V. A. Drits, A. C. Gaillot, E. Silvester, A. Plancon, A. Manceau // American Mineralogist. 2002. Vol. 87, N 11–12. P. 1631–1645.
- 127. Lead Geochemistry and Kd Values // Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d. Values. Vol. II. Geochemistry and Available K_d Values for Selected Inorganic Contaminants. EPA 402-R-99-004B, 1999. Р. 5.28–5.37. URL: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-05/documents/402-r-99-004b.pdf (дата обращения: 21.08.2016).
- 128. Leckie, J. O. Control mechanisms for trace metals in natural waters / J. O. Leckie, R. O. James // Aqueous-environmental chemistry of metals / A. J. Rubin, ed. – Ann Arbor, MI : Ann Arbor Science Pub. Co., 1974. – P. 1–76.
- 129. Lenoir, T. Number of independent parameters in the potentiometric titration of humic substances / T. Lenoir, A. Manceau // Langmuir. 2010. Vol. 26, N 6. P. 3998–4003.
- 130. Lester, J. N. The balance of heavy metals through a sewage treatment works I. Lead, cadmium and copper / J. N. Lester, R. M. Harrison, R. Perry // The Sci. of the Total Environ. 1979. Vol. 12, N 1. P. 13–23.
- 131. Loehr, R. C. Behavior of fresh vs. aged chemicals in soils / R. C. Loehr, M. T. Webster // J. of Soil Contamination. – 1996. – Vol. 5, N 4. – P. 361–383.
- 132. Loganathan, P. Sorption of heavy metal ions by a hydrous manganese oxide / P. Loganathan, R. Burau // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1973. – Vol. 37, N 5. – P. 1277–1293.
- 133. Lopes, A. S. A survey of the fertility status of surface soils under 'Cerrado' vegetation in Brazil / A. S. Lopes, F. R. Cox // Soil Sci. Society of America J. – 1977. – Vol. 41, N 4. – P. 742–747.
- 134. Manceau, A. Structure of heavy metal sorbed birnessite. Part III: Results from powder and polarized extended X-ray absorption fine structure spectroscopy / A. Manceau, B. Lanson, V. A. Drits // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2002. – Vol. 66, N 15. – P. 2639–2663.
- 135. Marcano-Martinez, E. Comparison of the titration and ion adsorption methods for surface charge measurement in oxisols / E. Marcano-Martinez, M. B. McBride // Soil Sci. Society of America J. – 1989. – Vol. 53, N 4. – P. 1040–1045.
- 136. Marschner, B. Effects of meliorative additives on the adsorption and binding forms of heavy metals in a contaminated topsoil from a former sewage farm / B. Marschner, U. Henke, G. Wessolek // Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde. – 1995. – Bd 158, N 1. – S. 9–14.
- 137. McBride, M. B. Origin and position of exchange sites in kaolinite: an ESR study // Clays & Clay Minerals. – 1976. – Vol. 24, N 2. – P. 88–92.
- 138. McBride, M. B. Chemisorption of Cd² on calcite surfaces // Soil Sci. Society of America J. – 1980. – Vol. 44, N 1. – P. 26–28.

- 139. McBride, M. B. Cadmium adsorption by soils and uptake by plants as affected by soil chemical properties / M. B. McBride, L. D. Tyler, D. A. Hovde // Soil Sci. Society of America J. – 1981. – Vol. 45, N 4. – P. 739–744.
- 140. McBride, M. B. Environmental chemistry of soils. N. Y. : Oxford University Press, 1994. – 406 p.
- 141. McBride, M. B. Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: Are USEPA regulations protective? // J. of Environmental Quality. – 1995. – Vol. 24, N 1. – P. 5–18.
- 142. McBride, M. B. Mobility and solubility of toxic metals and nutrients in soil fifteen years after sludge application / M. B. McBride, B. K. Richards, T. Steenhuis, J. J. Russo, S. Sauvé // Soil Sci. - 1997. - Vol. 162, N 7. - P. 487-500.
- 143. McBride, M. Solubility control of Cu, Zn, Cd and Pb in contaminated soils / M. McBride, S. Sauvé, W. Hendershot // European J. of Soil Sci. – 1997. – Vol. 48, N 2. – P. 337–346.
- 144. McGrath, S. P. An explanation for the apparent losses of metals in a long-term field experiment with sewage sludge / S. P. McGrath, P. W. Lane // Environ. Pollution. – 1989. – Vol. 60, N 3–4. – P. 235–256.
- 145. McGrath, S. P. Effects of heavy metals from sewage sludge on soil microbes in agricultural ecosystems // Toxic metals in soil-plant systems / S. M. Ross, ed. – N. Y. : J. Wiley & Sons, 1994. – P. 247–274.
- 146. McKenzie, R. M. The adsorption of lead and other heavy metals on oxides of manganese and iron // Australian J. of Soil Research. – 1980. – Vol. 18, N 1. – P. 61–73.
- 147. McLaren, R. G. Studies on soil copper. II. The specific adsorption of copper by soils / R. G. McLaren, D.V. Crawford // J. of Soil Sci. – 1973. – Vol. 24, N 4. – P. 443–452.
- 148. Merrington, G. The flux of Cd, Cu, Pb and Zn in mining polluted soils / G. Merrington, B. J. Alloway // Water, Air, & Soil Pollution. – 1994. – Vol. 73, N 1. – P. 333–344.
- 149. Miller, E. K. Lead migration in forest soil: Response to changing atmospheric inputs / E. K. Miller, A. J. Friedland // Environ. Sci. & Technol. – 1994. – Vol. 28, N 4. – P. 662–669.
- 150. Milne, C. J. Generic NICA-Donnan model parameters for proton binding by humic substances / C. J. Milne, D. G. Kinniburgh, E. Tipping // Environ. Sci. & Technol. – 2001. – Vol. 35, N 10. – P. 2049–2059.
- 151. Miretzky, P. A sandy loam soil as a natural control for Pb contamination / P. Miretzky, C. Muiioz, A. Carrillo-Chavez // Environ. Chemistry Letters. – 2007. – Vol. 5, N 3. – P. 131–136.
- 152. Mota, A. M. Competition of Al³⁺ in complexation of humic matter with Pb²⁺: A comparative study with other ions / A. M. Mota, A. Rato, C. Brazia, M. L. S. Goncalves // Environ. Sci. & Technol. – 1996. – Vol. 30, N 6. – P. 1970–1974.
- 153. *Naidu, R.* Ionic-strength and pH effects on the sorption of cadmium and the surface charge of soils / *R. Naidu, N. S. Bolan, R. S. Kookana, K. G. Tiller* // European J. of Soil Sci. 1994. Vol. 45, N 4. P. 419–429.
- 154. Page, S. E. Hydroxyl radical formation upon oxidation of reduced humic acids by oxygen in the dark / S. E. Page, M. Sander, W. A. Arnold, K. McNeill // Environ. Sci. & Technol. – 2012. – Vol. 46, N 3. – P. 1590–1597.
- 155. Papelis, C. Modeling the rate of cadmium and selenite adsorption on micro- and mesoporous transition aluminas / C. Papelis, P. V. Roberts, J. O. Leckie // Environ. Sci. & Technol. – 1995. – Vol. 29, N 4. – P. 1099–1108.

- 156. Partition Coefficients for Lead // Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d. Values. Vol. II. Geochemistry and Available K_d Values for Selected Inorganic Contaminants. Appendix F. – EPA 402-R-99-004B, 1999. – P. F.1–F.10. – URL: https://www.epa.gov/sites/production/files/2015-05/documents/402-r-99-004b.pdf (дата обращения: 21.08.2016).
- 157. Persicani, D. Analysis of leaching behavior of sludge-applied metals in two field soils // Water, Air & Soil Pollution. 1995. Vol. 83, N 1-2. P. 1-20.
- 158. Petruzzelli, G. Residual effect of application of sewage sludge on heavy metals sorption by soil / G. Petruzzelli, B. M. Petronio, M. C. Gennaro, A. Vanni, A. Liberatori, M. Barbafieri, B. Pezzarossa // Annali di Chimica. – 1997. – Vol. 87, N 11–12. – P. 733–742.
- 159. Piccolo, A. Micelle-like conformation of humic substances as revealed by size exclusion chromatography / A. Piccolo, S. Nardi, G. Concheri // Chemosphere. 1996. – Vol. 33, N 4. – P. 595–602.
- 160. Piccolo, A. Effects of mineral and monocarboxylic acids on the molecular association of dissolved humic substances / A. Piccolo, P. Conte, A. Cozzolino // European J. of Soil Sci. – 1999. – Vol. 50, N 4. – P. 687–694.
- 161. Piccolo, A. The supramolecular structure of humic substances // Soil Sci. 2001. Vol. 166, N 11. – P. 810–832.
- 162. Pinheiro, J. P. Complexation study of humic acid with cadmium(II) and lead(II) / J. P. Pinheiro, A. M. Mota, M. L. S. Gonçalves // Analitica Chimica Acta. – 1994. – Vol. 284, N 3. – P. 525–537.
- 163. Pinheiro, J. P. Effect of aluminium competition on lead and cadmium binding to humic acids at variable ionic strength / J. P. Pinheiro, A. M. Mota, M. F. Benedetti // Environ. Sci. & Technol. – 2000. – Vol. 34, N 24. – P. 5137–5143.
- 164. Puls, R. W. Effect of pH, solid/solution ratio, ionic strength, and organic acids on Pb and Cd sorption on kaolinite / R. W. Puls, R. M. Powell, D. Clark, C. J. Eldred // Water, Air & Soil Pollution. 1991. Vol. 57–58, N 1. P. 423–430.
 165. Puy, J. Conditional affinity spectra of Pb²⁺–humic acid complexation from data
- 165. Puy, J. Conditional affinity spectra of Pb²⁺-humic acid complexation from data obtained with AGNES / J. Puy, J. Galceran, C. Huidobro, E. Companys, N. Samper, J. L. Garcés, F. Mas // Environ. Sci. & Technol. 2008. Vol. 42, N 24. P. 9289–9295.
- 166. References // Understanding Variation in Partition Coefficient, K_d. Values. Vol. II. Geochemistry and Available K_d Values for Selected Inorganic Contaminants. Chapter 6. – EPA 402-R-99-004B, 1999. – P. 6.1–6.23. – URL: https://www.epa. gov/sites/production/files/2015-05/documents/402-r-99-004b.pdf (дата обращения: 21.08.2016).
- 167. Reich, T. J. Surface complexation modeling of Pb(II) adsorption on mixtures of hydrous ferric oxide, quartz and kaolinite / T. J. Reich, S. Das, C. M. Koretsky, T. J. Lund, C. J. Landry // Chemical Geology. – 2010. – Vol. 275, N 3–4. – P. 262–271.
- 168. Rey-Castro, C. Effective affinity distribution for the binding of metal ions to a generic fulvic acid in natural waters / C. Rey-Castro, S. Mongin, C. Huidobro, C. David, J. Salvador, J. L. Garcés, J. Galceran, F. Mas, J. Puy // Environ. Sci. & Technol. 2009. Vol. 43, N 19. P. 7184–7191.
- 169. Rhoads, K. Estimation of the Release and Migration of Lead Through Soils and Groundwater at the Hanford Site 218-E-12B Burial Ground. Vol. 1. Final Report PNL-8356 / K. Rhoads, B. N. Bjornstad, R. E. Lewis, S. S. Teel, K. J. Cantrell, R. J. Serne, J. L. Smoot, C. T. Kincaid, S. K. Wurstner. – Richland, WA : Pacific Northwest Laboratory, 1992. – по [166].

- 170. *Rickard, D. T.* Aqueous environmental chemistry of lead / *D. T. Rickard, J. E. Nriagu* // The Biogeochemistry of Lead in the Environment. Part A. Ecological Cycles / *J. O. Nriagu, ed.* North Holland, N. Y. : Elsevier, 1978. P. 219–284. по [166].
- 171. Riffaldi, R. Pb adsorption by soils. II. Specific Adsorption / R. Riffaldi, R. Levi-Minzi, G. F. Soldatini // Water, Air & Soil Pollution. – 1976. – Vol. 6, N 1. – P. 119–128.
- 172. Rout, K. Pb(II), Cd(II) and Zn(II) adsorption on low grade manganese ore / K. Rout, M. Mohapatra, B. K. Mohapatra, S. Anand // International J. of Engineering Sci. & Technol. – 2009. – Vol. 1, N 1. – P. 106–122.
- 173. Salomons, W. Long-term strategies for handling contaminated sites and largescale areas // Biogeodynamics of Pollutants in Soils and Sediments / W. Salomons, W. M. Stigiliani, eds. – Berlin et al. : Springer, 1995. – P. 1–30.
- 174. Sánchez-Marín, P. Humic acids increase dissolved lead bioavailability for marine invertebrates / P. Sánchez-Marín, J. I. Lorenzo, R. Blust, R. Beiras // Environ. Sci. & Technol. – 2007. – Vol. 41, N 16. – P. 5679–5684.
- 175. Santillan-Medrano, J. The chemistry of lead and cadmium in soil: solid phase formation / J. Santillan-Medrano, J. J. Jurinak // Soil Sci. Society of America Proceedings. – 1975. – Vol. 39, N 5. – P. 851–856.
- 176. Sauvé, S. Soil solution spectrum of lead(II): Effects of organic matter and pH / S. Sauvé, M. McBride, W. Hendershot // Soil Sci. Society of America J. – 1998. – Vol. 62, N 3. – P. 618–621.
- 177. Scheidegger, A. M. The kinetics of mixed Ni-Al hydroxide formation on clays and aluminum oxides: A time-resolved XAFS study / A. M. Scheidegger, D. G. Strawn, G. M. Lamble, D. L. Sparks // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1998. – Vol. 62, N 13. – P. 2233–2245.
- 178. Schindler, P. W. Surface complexes at oxide-water interfaces // Adsorption of inorganics at solid-liquid interfaces / M. A. Anderson, A. J. Rubin, eds. – Ann Arbor, MI: Ann Arbor Science Publishers, 1981. – Ρ. 1–47. – πο [180].
- 179. Schindler, P. W. The surface chemistry of oxides, hydroxides and oxide minerals / P. W. Schindler, W. Stumm // Aquatic surface chemistry / W. Stumm, ed. – N. Y. : Wiley Interscience, 1987. – P. 83–110.
- 180. Schindler, P. W. Adsorption of copper, cadmium, and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface / P. W. Schindler, P. Liechti, J. C. Westall // Netherlands J. of Agricultural Sci. – 1987. – Vol. 35, N 3. – P. 219–230.
- 181. Schnitzer, M. Recent findings on the characterization of humic substances extracted from soils from widely differing climatic zones // Proceedings of the Symposium on Soil Organic Matter Studies. – Vienna, Austria : International Atomic Energy Agency, 1977. – P. 117–131. – по [63].
- 182. Serrano, S. A surface complexation and ion exchange model of Pb and Cd competitive sorption on natural soils / S. Serrano, P. A. O'Day, D. Vlassopoulos, M. T. García-González, F. Garrido // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 2009. – Vol. 73, N 3. – P. 543–558.
- 183. Sheppard, S. C. Uptake of Natural Radionuclides by Field and Garden Crops / S. C. Sheppard, W. G. Evenden, R. J. Pollock // Canadian J. of Soil Sci. – 1989. – Vol. 69, N 4. – P. 751–767.
- 184. Sidle, R. C. Transport of heavy metals in a sludge-treated forested area / R. C. Sidle, L. T. Kardos // J. of Environ. Quality. – 1977. – Vol. 6, N 4. – P. 431–437.
- 185. Sidle, R. C. Heavy metals transport model in a sludge-treated soil / R. C. Sidle, L. T. Kardos, M. Th. van Genuchten // J. of Environ. Quality. – 1977. – Vol. 6, N 4. – P. 438–443.

- 186. Simpson, A. J. Molecular structures and associations of humic substances in the terrestrial environment / A. J. Simpson, W. L. Kingery, M. H. Hayes, M. Spraul, E. Humpfer, P. Dvortsak, R. Kerssebaum, M. Godejohann, M. Hofmann // Sci. of Nature (Naturwissenschaften). – 2002. – Vol. 89, N 2. – P. 84–88.
- 187. Skopp, J. Analysis of time-dependent chemical processes in soils // J. of Environ. Quality. – 1986. – Vol. 15, N 3. – P. 205–213.
- 188. Slaveykova, V. I. Role of fulvic acid on lead bioaccumulation by Chlorella kesslerii / V. I. Slaveykova, K. J. Wilkinson, A. Ceresa, E. Pretsch // Environ. Sci. & Technol. – 2003. – Vol. 37, N 6. – P. 1114–1121.
- 189. Soldatini, G. F. Pb adsorption by soils. I. Adsorption as measured by the Langmuir and Freundlich isotherms / G. F. Soldatini, R. Riffaldi, R. Levi-Minzi // Water, Air & Soil Pollution. 1976. Vol. 6, N 1. P. 111–118.
- 190. Sposito, G. Derivation of the Freundlich equation for ion exchange reactions in soils // Soil Sci. Society of America J. – 1980. – Vol. 44, N 3. – P. 652–654.
- 191. Sposito, G. The surface chemistry of soils. N. Y. : Oxford University Press, 1984. 234 р. по [51, 180].
- 192. Stevenson, F. J. Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions. N. Y. : Wiley, 1994. – 512 p.
- 193. Strawn, D. G. Kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption at the aluminum oxide-water interface / D. G. Strawn, A. M. Scheidegger, D. L. Sparks // Environ. Sci. & Technol. – 1998. – Vol. 32, N 7. – P. 2596–2601.
- 194. Strawn, D. G. Effects of soil organic matter on the kinetics and mechanisms of Pb(II) sorption and desorption in soil / D. G. Strawn, D. L. Sparks // Soil Sci. Society of America J. – 2000. – Vol. 64, N 1. – P. 144–156.
- 195. Stumm, W. Interaction of metal ions with hydrous oxides surface / W. Stumm, H. Hohl, F. Dalang // Croatica Chemica Acta. – 1976. – Vol. 48, N 4. – P. 491–504. – по [41].
- 196. Swalow, K. C. Sorption of copper and lead by hydrous ferric oxide / K. C. Swalow, D. N. Hime, F. M. M. Morel // Environ. Sci. & Technol. – 1980. – Vol. 14, N 11. – P. 1326–1331.
- 197. Swift, R. S. Micronutrient adsorption by soils and soil colloids / R. S. Swift, R. G. McLaren // Interactions at the Soil Colloid-Soil Solution Interface / G. H. Bolt [et al.], eds. – Dordrecht : Kluwer, 1991. – P. 257–292.
- 198. Swift, R. S. Macromolecular properties of soil humic substances: Fact, fiction, and opinion // Soil Sci. 1999. Vol. 164, N 11. P. 790-802.
- 199. Szekielda, K.-H. Element enrichment in organic films and foam associated with aquatic frontal systems / K.-H. Szekielda, S. L. Kupferman, V. Klemas, D. F. Polis // J. of Geophysical Research. – 1972. – Vol. 77, N 27. – P. 5278–5282.
- 200. Tiller, K. G. The sorption of Cd, Zn and Ni by soil clay fractions: Procedures for partition of bound forms and their interpretation / K. G. Tiller, J. Gerth, G. Brümmer // Geoderma. – 1984. – Vol. 34, N 1. – P. 1–16.
- 201. *Tiller, K. G.* The relative affinities of Cd, Ni, and Zn for different soil clay fractions and goethite / K. G. *Tiller, J. Gerth, G. Brümmer* // Geoderma. 1984. Vol. 34, N 1. P. 17–35.
- 202. *Tipping, E.* The adsorption of aquatic humic substances by iron oxides // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1981. – Vol. 45, N 2. – P. 191–199.
- 203. *Tipping, E.* The effects of adsorbed humic substances on the surface charge of goethite (α-FeOOH) in freshwaters / *E. Tipping, D. Cooke //* Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1982. – Vol. 46, N 1. – P. 75–80.

- 204. Tipping, E. The adsorption of aquatic humic substances by two oxides of manganese / E. Tipping, M. J. Heaton // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1983. – Vol. 47, N 8. – P. 1393–1397.
- Tipping, E. Cation Binding by Humic Substances. Cambridge, U.K. : Cambridge University Press, 2002. – 444 p.
- 206. Travis, C. C. A survey of sorptive relationships for reactive solutes in soil / C. C. Travis, E. L. Etnier // J. of Environ. Quality. – 1981. – Vol. 10, N 1. – P. 8–17.
- 207. *Tyler, L. D.* Mobility and extractability of cadmium, copper, nickel, and zinc in organic and mineral soil columns / *L. D. Tyler, M. B. McBride* // Soil Sci. 1982. Vol. 134, N 3. P. 198–205.
- 208. Van den Hoop, M. A. G. T. Metal speciation in Dutch soils: Field based partition coefficients for heavy metals at background levels / Rijksinstituut voor Volksgezondheid en Milieu. Rapport 719101013. – Bilthoven, Neth., 1995. – 30 p. – URL: http://rivm.openrepository.com/rivm/bitstream/10029/10397/1/719101013.pdf (дата обращения: 21.08.2016).
- 209. Villalobos, M. Structural model for the biogenic Mn oxide produced by Pseudomonas putida / M. Villalobos, B. Lanson, A. Manceau, B. Toner, G. Sposito // American Mineralogist. – 2006. – Vol. 91, N 4. – P. 489–502.
- 210. Wang, S. Characterization of GMZ bentonite and its application in the adsorption of Pb(II) from aqueous solutions / S. Wang, Y. Dong, M. He, L. Chen, X. Yu // Applied Clay Sci. – 2009. – Vol. 43, N 2. – P. 164–171.
- 211. Wang, S. Influence of pH, soil humic/fulvic acid, ionic strength, foreign ions and addition sequences on adsorption of Pb(II) onto GMZ bentonite / S. Wang, J. Hu, J. Li, Y. Dong // J. of Hazardous Materials. – 2009. – Vol. 167, N 1–3. – P. 44–51.
- 212. Warren, L. A. Biogeochemical controls on metal behaviour in freshwater environments / L. A. Warren, E. A. Haack // Earth-Science Reviews. – 2001. – Vol. 54, N 4. – P. 261–402.
- Weng, C.-H. Modeling Pb(II) adsorption onto sandy loam soil // J. of Colloid & Interface Sci. – 2004. – Vol. 272, N 2. – P. 262–270.
- Westall, J. C. Reactions at the oxide–solution interface: chemical and electrostatic models // Geochemical processes at mineral surfaces / J. A. Davis, K. F. Hayes, eds. American Chemical Society. ACS Symp. Ser. 323. – Washington, DC : ACS, 1986. – P. 54–78. – πο [180].
- 215. Wilczak, A. Kinetics of sorption and desorption of copper (II) and lead (II) on activated carbon / A. Wilczak, T. M. Keinath // Water Environ. Research. – 1993. – Vol. 65, N 3. – P. 238–244.
- 216. Xia, K. Studies of the nature of Cu²⁺ and Pb²⁺ binding sites in soil humic substances using X-ray absorption spectroscopy / K. Xia, W. Bleam, P. A. Helmke // Geochimica et Cosmochimica Acta. 1997. Vol. 61, N 11. P. 2211–2221.
- 217. Xu, D. Adsorption of Pb(II) from aqueous solution to MX-80 bentonite: Effect of pH, ionic strength, foreign ions and temperature / D. Xu, X. L. Tan, C. L. Chen, X. K. Wang // Applied Clay Sci. – 2008. – Vol. 41, N 1–2. – P. 37–46.
- 218. Xu, H. Effects of fulvic acid on the adsorption of Cd (II) on alumina / H. Xu, J. Ephraim, A. Ledin, B. Allard // Sci. of the Total Environ. 1989. Vol. 81/82. P. 653–660.
- 219. Zachara, J. M. Cadmium sorption to soil separates containing layer silicates and iron and aluminium oxides / J. M. Zachara, S. C. Smith, C. T. Resh, C. E. Cowan // Soil Sci. Society of America J. – 1992. – Vol. 56, N 4. – P. 1074–1084.

- 220. Zachara, J. M. Influence of humic substances on Co⁺⁺ sorption by a subsurface mineral separate and its mineralogic components / J. M. Zachara, C. T. Resch, S. C. Smith // Geochimica et Cosmochimica Acta. – 1994. – Vol. 58, N 2. – P. 553–566.
- 221. Zasoski, R. J. Sorption and sorptive interactions of cadmium and zinc on hydrous manganese oxide : Ph. D. thesis. Davis, CA : University of California, 1974. по [45].
- 222. Zhao, D. Effect of environmental conditions on Pb(II) adsorption on β-MnO₂ / D. Zhao, X. Yang, H. Zhang, C. Chen, X. Wang // Chemical Engineering J. – 2010. – Vol. 164, N 1. – P. 49–55.
- 223. Zhao, W. Relationship between Pb²⁺ adsorption and average Mn oxidation state in synthetic birnessites / W. Zhao, H. J. Cui, X. H. Feng, W. F. Tan, F. Liu // Clays & Clay Minerals. 2009. Vol. 57, N 5. P. 513–520.
- 224. Zhao, W. Relation of lead adsorption on birnessites with different average oxidation states of manganese and release of Mn²⁺/H⁺/K⁺ / W. Zhao, X. Feng, W. Tan, F. Liu, S. Ding // J. of Environ. Sci. – 2009. – Vol. 21, N 4. – P. 520–526.

СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ

Путилина Вера Сергеевна	_	ведущий научный сотрудник ИГЭ РАН, кандидат химических наук, тел. (495) 624-65-66, e-mail: putili@rambler.ru
Галицкая Ирина Васильевна	_	заведующая лабораторией гидро- геоэкологии ИГЭ РАН, доктор гео- лого-минералогических наук, тел. (495) 607-82-84, e-mail: galgeoenv@mail.ru
Юганова Татьяна Игоревна	_	старший научный сотрудник ИГЭ РАН, тел. (495) 624-65-66, e-mail: tigryu@gmail.com

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	3
1. ВОДНЫЕ ФОРМЫ СВИНЦА	7
2. МЕХАНИЗМЫ АДСОРБЦИИ	12
2.1. Влияние рН	12
2.2. Специфическая адсорбция	14
2.3. Влияние ионной силы	15
3. ВЛИЯНИЕ КОМПОНЕНТОВ ФОНОВОГО ЭЛЕКТРОЛИТА	
НА АДСОРБЦИЮ СВИНЦА	19
3.1. Неорганические лиганды	19
3.2. Макрокатионы	20
4. ОРГАНИЧЕСКИЕ ЛИГАНДЫ	21
4.1. Комплексные соединения свинца с растворенным	
органическим веществом	21
4.2. Конкуренция Pb и тяжелых металлов за связывание	
с органическим веществом	26
5. АДСОРБЦИЯ СВИНЦА ПОЧВАМИ. ИЗОТЕРМЫ	28
5.1. Основные уравнения и формы изотерм	28
5.2. Построение и анализ изотерм адсорбции свинца почвами	30
5.3. Корреляция параметров изотерм адсорбции со свойствами	
ПОЧВЫ	35
5.4. Адсорбция свинца почвами в присутствии большого	
количества ионов кальция. Изотермы специфической	
адсорбции	44
5.5. Адсорбции свинца карбонатной почвой. Изотермы обмена	46
6. АДСОРБЦИЯ СВИНЦА МИНЕРАЛЬНЫМИ ФАЗАМИ	50
6.1. Глины	50
6.2. Оксиды железа и алюминия	53
6.3. Оксиды марганца	56
6.4. Конкурентная адсорбция тяжелых металлов на оксидах	
и глинах	61
7. ВЛИЯНИЕ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ	
НА АДСОРБЦИЮ СВИНЦА	65

8. СРАВНЕНИЕ АДСОРБЦИОННОЙ СПОСОБНОСТИ РАЗЛИЧНЫХ	
ПОГЛОТИТЕЛЕЙ ОТНОСИТЕЛЬНО СВИНЦА	68
9. АНТРОПОГЕННОЕ ЗАГРЯЗНЕНИЕ СВИНЦОМ	70
9.1. Корреляция параметров почв и пород с растворимостью свинца	70
9.2. Депонирование отходов и загрязнение тяжелыми металлами	71
9.2.1. Твердые бытовые отходы	72
9.2.2. Осадок сточных вод	73
9.3. Загрязнение почв свинцом при рудных разработках	79
10. ДЕСОРБЦИЯ И МИГРАЦИЯ СВИНЦА	84
10.1. Десорбционное поведение свинца	90
10.2. Зависимость десорбции от рН	92
10.3. Биоэкстракция	93
11. КОЭФФИЦИЕНТ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ – K _D	96
11.1. Натурные коэффициенты распределения	96
11.2. Корреляционный и регрессионный анализ связи K _d	
с параметрами твердой и жидкой фазы	97
11.3. Компиляции значений K _d и других параметров адсорбции	99
ЗАКЛЮЧЕНИЕ1	03
ЛИТЕРАТУРА1	06
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ 1	21

Путилина Вера Сергеевна Галицкая Ирина Васильевна Юганова Татьяна Игоревна

СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОДЗЕМНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАДИОАКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕНТАМИ.

Свинец

Аналитический обзор

Компьютерная верстка выполнена Т. А. Калюжной

Лицензия ИД № 04108 от 27.02.01

Подписано в печать 25.10.2016. Формат 60×84/16. Бумага писчая. Гарнитура Times. Печать офсетная. Усл. печ. л. 7,4. Уч.-изд. л. 5,6. Тираж 100 экз. Заказ № 263.

ГПНТБ СО РАН. Новосибирск, ул. Восход, 15, комн. 407, ЛИСА. Полиграфический участок ГПНТБ СО РАН. 630200, Новосибирск, ул. Восход, 15.

СЕРИЯ АНАЛИТИЧЕСКИХ ОБЗОРОВ МИРОВОЙ ЛИТЕРАТУРЫ ЭКОЛОГИЯ

издается ГПНТБ СО РАН с 1989 г. и ориентирована на исследователей, технологов и руководящих работников, занимающихся фундаментальными, прикладными и социальными проблемами экологии. Среди таких проблем: токсичные химические вещества; воздействие промышленных производств, энергетики и транспорта на окружающую среду и человека; экологически чистые технологии; утилизация промышленных и бытовых отходов; токсичные вещества в пищевых продуктах; экологическая экспертиза; природоохранное законодательство и др.

Обзоры готовятся ведущими учеными и специалистами Сибирского отделения РАН и других академических и отраслевых НИИ и промышленных предприятий.

ВЫШЛИ ИЗ ПЕЧАТИ:

Малахов, В. М. ГОРОДСКИЕ ОТХОДЫ В РОССИИ: СОСТОЯНИЕ, ПРОБ-ЛЕМЫ, ПУТИ РЕШЕНИЯ : аналит. обзор / В. М. Малахов, А. Г. Гриценко, С. В. Дружинин ; Учреждение Рос. акад. наук Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния РАН. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2012. – 126 с.

Обзор посвящен одной из наиболее острых проблем современности – проблеме обезвреживания и переработки городских бытовых и промышленных отходов. Представлены подходы к управлению и утилизации различных видов городских отходов: твердых бытовых, промышленных, медицинских, отработанных автошин, аккумуляторов, электронного скрапа. Дан анализ современных методов утилизации и обезвреживания городских отходов: полигоны захоронения, сортировка и переработка, компостирование, прессование, сжигание с утилизацией тепла, пиролиз, газификация, плазменные технологии. Приведены данные о морфологическом составе и физико-химических свойствах широкого круга городских отходов. Представлены статистические сведения о распространении в мире различных методов утилизации и обезвреживания и утилизации твердых бытовых отходов. Даны характеристики ряда технологий, оборудования, нашедших практическое применение в России и за рубежом. Приведены технико-экономические характеристики комплексного мусоросжигательного завода, разработанного для малых городов.

Обзор рассчитан на инженерно-технических специалистов, занимающихся вопросами экологии, студентов вузов, обучающихся по экологическим специальностям. Он будет полезен административным работникам, принимающим управленческие решения по проблеме городских отходов.

Путилина, В. С. СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОД-ЗЕМНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАДИОАКТИВНЫМИ ЭЛЕМЕН-ТАМИ. КАДМИЙ : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2012. – 110 с.

Серия аналитических обзоров «Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами» продолжает публикацию результатов исследования, начатого в обзоре «Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами (Сер. Экология. Вып. 90)», и посвящена изучению адсорбции / десорбции отдельных, наиболее часто встречающихся металлов-загрязнителей – кадмия, цинка, меди, свинца, стронция, урана и др. Представлены физико-химические механизмы удерживания каждого из этих элементов в твердой фазе в зависимости от природы поглотителя и водной фазы. Рассмотрены условия выщелачивания металлов в местах складирования бытовых и радиоактивных отходов, зонах загрязнения природных компонентов окружающей среды предприятиями горнодобывающей промышленности и металлургии, а также на участках применения органических отходов в качестве удобрений.

Первый выпуск серии посвящен кадмию – одному из наиболее токсичных загрязнителей природной среды, который особенно трудно удаляется из природных вод, подвергшихся антропогенному воздействию.

Путилина, В. С. СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОД-ЗЕМНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАДИОАКТИВНЫМИ ЭЛЕ-МЕНТАМИ. МЕДЬ : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отдния Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2013. – 95 с., 1 л ил.

Второй выпуск серии «Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами» посвящен изучению адсорбционного / десорбционного поведения меди как одного из наиболее часто встречающихся тяжелых металлов в зонах антропогенного загрязнения. Процессы адсорбции / десорбции вносят существенный вклад в загрязнение окружающей среды, и их изучение является одной из основных задач геоэкологических исследований. Представлены механизмы удерживания меди в почвах и горных породах в зависимости от природы поглотителя и различных условий окружающей среды. Изучено влияние на геохимическое поведение меди характеристик твердой и жидкой фаз в системе «вода – порода». Приводятся коэффициенты корреляции и уравнения регрессии, связывающие рассмотренные характеристики с параметрами изотерм адсорбции или с коэффициентом распределения. Рассмотрены условия выщелачивания меди в местах складирования бытовых отходов, а также на участках использования органических отходов в качестве удобрений.

Обзор рассчитан на специалистов, занимающихся изучением и моделированием процессов загрязнения тяжелыми металлами зоны аэрации и подземных вод.

Путилина, В. С. СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОД-ЗЕМНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАДИОАКТИВНЫМИ ЭЛЕ-МЕНТАМИ. СТРОНЦИЙ : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2013. – 95 с.

Третий выпуск подсерии «Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами» посвящен изучению адсорбционного/десорбционного поведения стронция. Радиоактивный изотоп ⁹⁰Sr является одним из наиболее опасных продуктов деления урана и плутония. Он характеризуется высокой токсичностью из-за своей способности активно включаться в биологический круговорот веществ. Стронций является аналогом кальция и легко вступает в процессы обмена веществ животных и человека. Значительный интерес для гидрогеологов, изучающих миграцию радиоактивных отходов через подповерхностную среду, представляет геохимическое поведение стронция в зоне аэрации и водоносных горизонтах. Представлены механизмы адсорбции стронция почвами и горными породами в зависимости от природы поглотителя и различных условий окружающей среды. Изучено влияние на адсорбционное поведение стронция характеристик твердой и жидкой фаз в системе «вода – порода». Представлены параметры изотерм адсорбции и коэффициенты распределения. Рассмотрены условия миграции стронция в зонах радиоактивного загрязнения.

Одной из практических задач настоящего аналитического обзора является получение информации для моделирования поведения урана в системе «вода – порода» в условиях антропогенного загрязнения.

Путилина, В. С. СОРБЦИОННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЗАГРЯЗНЕНИИ ПОД-ЗЕМНЫХ ВОД ТЯЖЕЛЫМИ МЕТАЛЛАМИ И РАДИОАКТИВНЫМИ ЭЛЕ-МЕНТАМИ. ЦИНК : аналит. обзор / В. С. Путилина, И. В. Галицкая, Т. И. Юганова ; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т геоэкологии им. Е. М. Сергеева Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2014. – 99 с.

Четвертый выпуск серии «Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами» посвящен изучению алсорбционного / десорбционного поведения цинка как одного из активных микроэлементов, влияющих на рост и нормальное развитие организмов. Многие соединения цинка токсичны, прежде всего сульфат и хлорид, наиболее часто встречающиеся среди соединений тяжелых металлов в зонах антропогенного загрязнения. Процессы адсорбции / десорбции вносят наиболее существенный вклад в загрязнение окружающей среды, и их изучение является одной из основных задач геоэкологических исследований. Представлены механизмы удерживания цинка в почвах и горных породах в зависимости от природы поглотителя и различных условий окружающей среды. Изучено влияние на геохимическое поведение цинка характеристик твердой и жидкой фаз в системе «вода – порода». Приводятся коэффициенты корреляции и уравнения регрессии, связывающие рассмотренные характеристики с параметрами изотерм адсорбции или с коэффициентом распределения. Рассмотрены условия выщелачивания цинка в районах промышленного загрязнения из депонированных отходов и почв, удобренных осадком сточных вод. Оценен потенциал выщелачивания цинка из различных материалов.

Одна из задач аналитического обзора – получение информации для моделирования поведения цинка в системе «вода – порода» в условиях антропогенного загрязнения.

Обзор рассчитан на специалистов, занимающихся изучением и моделированием процессов загрязнения тяжелыми металлами зоны аэрации и подземных вод.

Зомонова, Э. М. СТРАТЕГИЯ ПЕРЕХОДА К «ЗЕЛЕНОЙ» ЭКОНОМИКЕ: ОПЫТ И МЕТОДЫ ИЗМЕРЕНИЯ : аналит. обзор / Э. М. Зомонова ; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Байкальский институт природопользования Рос. акад. наук. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2015. – 283 с.

В обзоре рассматриваются проблемы формирования концепции «зеленого» роста, обретающей все большее число своих сторонников в разных странах мира. Дается практический опыт разработки и реализации стратегий «зеленой» экономики как новой экономической модели, отходящей от узких рыночных механизмов и некомплексных стратегий, позволяющей бороться с обостряющимися вызовами современности: нехваткой продовольствия, ограниченностью природных ресурсов, проблемами изменения климата. Особое внимание уделяется вопросам измерения экологически ориентированного экономического развития и определения методических подходов к разработке показателей и инструментов моделирования «зеленой» экономики. Представлен расчет «экологического следа» на примере Республики Бурятии.

Обзор может быть рекомендован научным работникам, преподавателям вузов, работникам органов государственной власти и всем, кто интересуется проблемами «зеленой» экономики.

ВЫХОДЯТ ИЗ ПЕЧАТИ:

Безматерных, Д. М. ЗООБЕНТОС ОЗЕР ЮГА ОБЬ-ИРТЫШСКОГО МЕЖДУ-РЕЧЬЯ / Д. М. Безматерных, О. Н. Вдовина ; Федер. гос. бюджет. учреждение науки Гос. публич. науч.-техн. б-ка Сиб. отд-ния Рос. акад. наук, Федер. гос. бюджет. учреждение науки Ин-т вод. и экол. проблем СО РАН. – Новосибирск : ГПНТБ СО РАН, 2017. – 10 а. л.

В обзоре обобщены результаты многолетних исследований сообществ донных беспозвоночных равнинных озер юга Обь-Иртышского междуречья: Барнаульской, Бурлинской, Карасукской, Касмалинской, Кулундинской систем, оз. Чаны и Причановской группы озер. Представлены результаты изучения пространственно-временной организации и основных экологических факторов формирования озерного зообентоса, а также возможности использования структурных характеристик сообществ донных беспозвоночных для индикации экологического состояния озер. Охарактеризованы природные условия района исследования и основные методы изучения сообществ донных беспозвоночных. Приведены оригинальные данные по составу, структуре, пространственно-временной организации и основным факторам формирования зообентоса. Полученные данные сопоставлены с результатами других исследователей, выявлены особенности зообентоса изученных озер.

Обзор предназначен для гидробиологов, экологов, зоологов, специалистов по охране окружающей среды, преподавателей и студентов вузов.

Для получения обзоров серии «Экология» Вам необходимо сделать заказ на интересующие Вас обзоры по обычной или электронной почте, телефону или факсу. Организациям обязательно указать свои банковские реквизиты для заключения договора с ГПНТБ СО РАН. Обзоры распространяются по предоплате.

Вам будет выставлен счет, включающий стоимость обзоров и пересылки, и после его оплаты издания будут высланы заказной бандеролью.

Частным лицам будет сообщена стоимость заказанных обзоров с учетом почтовых расходов и реквизиты библиотеки. Обзоры будут высланы после поступления указанной суммы на расчетный счет библиотеки.

Наш адрес: 630200, Новосибирск, 200, ул. Восход 15, ГПНТБ СО РАН, Лаборатория информационно-системного анализа (ЛИСА), комн. 503.

E-mail: obzor@spsl.nsc.ru; Тел.: (383) 266-15-36; Факс: (383) 266-15-36.

Подробная информация о серии на веб-сайте: http://www.spsl.nsc.ru/o-biblioteke/ osnovnye-strukturnye-podrazdeleniya/lisa/

Новосибирские заказчики могут приобрести книги непосредственно в ГПНТБ СО РАН, ком. 503.