

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

Серия «Экология»

Издается с 1989 г.

Выпуск 100

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

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

МЕДЬ

Аналитический обзор

Новосибирск, 2013

ББК 26.326

Путилина, В. С. Сорбционные процессы при загрязнении подземных вод тяжелыми металлами и радиоактивными элементами. Медь = Sorption when groundwater contaminating by heavy metals and radioactive elements. Copper : анализ. 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., 1 л ил. – (Сер. Экология. Вып. 100).

ISBN 978-5-94560-241-0

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 характеристик твердой и жидкой фаз на геохимическое поведение меди 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.

Одной из практических задач аналитического обзора является получение информации для моделирования поведения меди 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.

The second 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 copper. The adsorption of heavy metal cations by soils has importance in determining their availability to the plant and their movement through the soil. The main interest of this issue is mechanisms of copper retention and the effect of soil pH, macrocations, organic and inorganic ligands. Interaction copper with organic ligands is one of the 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 Cu application to land. One of the practical problems of this issue is to obtain information for the modeling copper 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. Калужной
канд. пед. наук Л. Б. Шевченко

ISBN 978-5-94560-241-0

© Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Государственная публичная научно-техническая библиотека Сибирского отделения Российской академии наук (ГПНТБ СО РАН), 2013

ВВЕДЕНИЕ

Металлы Cd, Zn, Cu, Pb, U, Sr относятся к числу наиболее распространенных и опасных веществ, загрязняющих биосферу [1–4]. Металлы могут поступать в геологическую среду с атмосферными выпадениями, отходами горной и тяжелой промышленности, при захоронении радиоактивных отходов или размещении муниципальных отходов (свалки, удобрения).

Токсичные 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» [9, 20]. 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 (комплексобразование и осаждение) и биологических барьеров [10, 11]. Исследования многих загрязненных природных систем показали, что адсорбция / десорбция – один из наиболее значимых геохимических процессов, влияющих на миграцию неорганических загрязнителей [8, 12, 14, 16].

Предлагаемая серия обзоров продолжает исследования, начатые в работе [5], 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.

Первый выпуск серии был посвящен кадмию. В настоящем выпуске рассматриваются особенности сорбционного поведения меди.

За последние годы увеличился объем выбросов в окружающую среду многих химических элементов, в том числе тяжелых металлов, в составе

загрязняющих веществ антропогенного происхождения. Основными источниками меди (Cu) являются предприятия цветной металлургии, осадки сточных вод и пестициды, широко используемые в сельском хозяйстве. Осадок сточных вод часто содержит заметные количества Cu и представляет постоянную угрозу для зерновых культур, а также для животных и человека [6, 21].

Медь обычно добавляют в небольших дозах к рациону домашнего скота и птицы для повышения продуктивности [7]. Однако не все количество добавленной меди может ассимилироваться организмом, и до 95% поступившей с пищей меди не усваивается [19]. В результате, в экскрементах обычно присутствует повышенный уровень Cu [17, 18]. Применение их в качестве органических удобрений приводит к увеличению уровня Cu в большинстве сельскохозяйственных зерновых культур [7].

Медь сильно ассоциирует с органическим веществом почвы и связывается как комплекс внутренней сферы в твердой фазе, что уменьшает ее доступность и ограничивает вертикальное перемещение через почву [13]. Таким образом, на удобренных навозом / компостом полях Cu, вероятно, будет накапливаться в пахотном слое [13, 15].

Литература

1. *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.
2. *Добровольский, В. В.* Роль органического вещества почв в миграции тяжелых металлов // *Природа*. – 2004. – № 7. – С. 35–39.
3. *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.
4. *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.
5. *Путилина, В. С.* Адсорбция тяжелых металлов почвами и горными породами. Характеристики сорбента, условия, параметры и механизмы адсорбции : анализ. 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).
6. *Atanassova, I.* Competitive Effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays // *Water, Air, & Soil Pollution*. – 1999. – Vol. 113, N 1/4. – P. 115–125.
7. *Brock, E. H.* Copper and zinc accumulation in poultry and dairy manure-amended fields / *E. H. Brock, Q. M. Ketterings, M. McBride* // *Soil Sci*. – 2006. – Vol. 171, N 5. – P. 388–399.
8. *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.

9. *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.
10. *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. 39–80.
11. *Förstner, U.* Non-linear release of metals from aquatic sediments // *Biogeochemistry of Pollutants in Soils and Sediments: Risk Assessment of Delayed and Non-Linear Responses* / *W. Salomons, W. M. Stigliani (eds)*. – Berlin et al. : Springer, 1995. – P. 247–307.
12. *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.
13. *Han, F. X.* Accumulation, redistribution, transport, and bioavailability of heavy metals in waste-amended soils / *F. X. Han, W. L. Kingery, H. M. Selim* // *Trace Elements in Soil: Bioavailability, Flux and Transfer* / *I. K. Iskandar, M. B. Kirkham (eds.)*. – Boca Raton : Lewis Publishers, 2001. – 287 p.
14. *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.
15. *Kingery, W. L.* Impact of long-term land application of broiler litter on environmentally related soil properties / *W. L. Kingery, C. W. Wood, D. P. Delaney, J. C. Williams, G. L. Mullins* // *J. Environ. Quality.* – 1994. – Vol. 23, N 1. – P. 139–147.
16. *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. & Technol.* – 2004. – Vol. 38, N 1. – P. 240–247.
17. *McBride, M. B.* Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS / *M. B. McBride, G. Spiers* // *Communications in Soil Sci. & Plant Analysis.* – 2001. – Vol. 32, N 1–2. – P. 139–156.
18. *Nicholson, F. A.* Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales / *F. A. Nicholson, B. J. Chambers, J. R. Williams, R. J. Unwin* // *Bioresource Technol.* – 1999. – Vol. 70, N 1. – P. 23–31.
19. *Payne, G. G.* Availability and form of copper in three soils following eight annual applications of copper-enriched swine manure / *G. G. Payne, D. C. Martens, E. T. Kornegay, M. D. Linedmann* // *J. Environ. Quality.* – 1988. – Vol. 17, N 4. – P. 740–746.
20. *Stigliani, 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>
21. *Tiller, K. G.* Heavy metals in soils and their environmental significance // *Advances in Soil Science* / *B. A. Stewart (ed.)*. – N. Y. etc : Springer, 1989. – Vol. 9. – P. 113–142.

1. ТЕРМИНЫ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, ИЗОТЕРМЫ

1.1. Обозначения

В табл. 1.1 приводятся обозначения основных параметров уравнений адсорбции, характеристик водной и твердой фаз, используемые термины статистики и принятые сокращения для некоторых веществ и материалов.

Т а б л и ц а 1.1

Принятые обозначения

Обозначение	Название	Тип единицы измерения
<i>Переменные и параметры уравнений адсорбции</i>		
c	Равновесная концентрация компонента в жидкой фазе	(масса компонента) \times (объем раствора) ⁻¹
q	Содержание компонента в твердой фазе	(масса компонента) \times (масса твердой фазы) ⁻¹
K_d	Коэффициент распределения	(объем раствора) \times (масса твердой фазы) ⁻¹
Q_{\max}	Предельная сорбционная емкость твердой фазы, емкость моно слоя Ленгмюра	(масса компонента) \times (масса твердой фазы) ⁻¹
K_L	Коэффициент Ленгмюра	(объем раствора) \times (масса компонента) ⁻¹
K_F	Коэффициент адсорбции Фрейндлиха	(объем раствора) ^{1/n} \times (масса твердой фазы) ⁻¹ \times (масса компонента) ^{1-1/n} или упрощенно (объем раствора) \times (масса твердой фазы) ⁻¹
$1/n$	Показатель степени в уравнении Фрейндлиха	б/р
<i>Характеристики водной и твердой фаз</i>		
I	Ионная сила раствора	моль л ⁻¹

Обозначение	Название	Тип единицы измерения
ЕКО	Емкость катионного обмена, катионообменная способность поверхности твердой фазы	моль \times (масса твердой фазы) ⁻¹
ТНЗ	Точка нулевого заряда поверхности твердой фазы (значение рН, при котором поверхность электронейтральна)	единица рН
Термины статистики (анализ корреляций, уравнения регрессии)		
Обозначение	Название, пояснение	
N	Объем выборки (набора данных); число значений независимой переменной	
r	Коэффициент корреляции; $0 \leq r \leq 1$; мера линейной зависимости переменных между собой: $r = 1$ – полная зависимость, $r = 0$ – нет зависимости (корреляции)	
R	Коэффициент множественной корреляции; $0 \leq R \leq 1$; характеризует точность подгонки уравнения регрессии к данным: уравнение объясняет долю R^2 (коэффициент детерминации) изменчивости переменных	
p	Уровень значимости; $0 \leq p \leq 1$; мера ненадежности корреляции (возможности ошибки ложной связи); характеризует репрезентативность выборки, т. е. правомерность переноса результата на другие объекты $p = 1$ – отсутствие значимости; $p = 0$ – абсолютная значимость	
*	При значении коэффициента корреляции обозначает уровень значимости $p < 0,05$	
**	Уровень значимости $p < 0,01$	
Вещества, материалы		
Обозначение	Название	
ОВ	Органическое вещество	
РОВ	Растворенное органическое вещество	
РОУ	Растворенный органический углерод	
ГК	Гуминовая кислота	
ФК	Фульвокислота	
ЭДТА	Этилендиаминтетрауксусная кислота	
ОСВ	Осадок сточных вод	

1.2. Классификация изотерм адсорбции по Джэйлсу

Классификация форм изотермы адсорбции предложена в 1960 г. Ч. Джэйлсом [1] (рис. 1.1) и используется многими авторами вплоть до настоящего времени. Это феноменологическая классификация для описания данных, которая не объясняет, какие процессы ведут к различным формам изотермы [82].

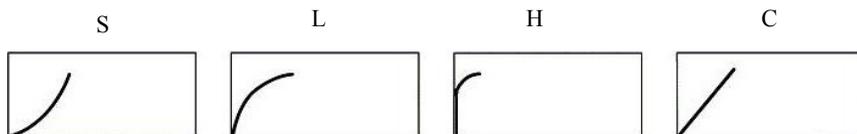


Рис. 1.1. Классификация форм изотерм сорбции (q от c) по Джэйлсу [1]

Тип S назван по форме начального участка кривой (вогнутая). Тип L (Ленгмюр) – наиболее распространен; эта кривая выпукла, 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).

1.3. Уравнения изотерм адсорбции

Равновесное состояние системы «раствор – твердая фаза», в которой происходят адсорбционные процессы при постоянной температуре и постоянном объеме, приблизительно описывается различными уравнениями изотермы адсорбции. Изотерму физической адсорбции и хемосорбции чаще всего представляют одним из следующих уравнений:

- **изотерма Ленгмюра** (тип L, асимптотически стремится к максимуму)

$$q = \frac{K_L Q_{\max} c}{1 + K_L c} = Q_{\max} \left(1 - \frac{1}{1 + K_L c}\right) \quad (1.1)$$

или в линейной форме

$$\frac{c}{q} = \frac{c}{Q_{\max}} + \frac{1}{K_L Q_{\max}}, \quad \text{т. е. линейно } c/q \text{ от } c; \quad (1.2)$$

- **изотерма Фрейндлиха** (тип H или S, возрастает неограниченно)

$$q = K_F c^{1/n} \quad (1.3)$$

или в линейной форме

$$\log q = \log K_F + 1/n \log c; \quad (1.4)$$

• **изотерма Генри, или линейная изотерма (тип С)**

$$q = K_d c, \quad (1.5)$$

где q – количество компонента, адсорбированное твердой фазой, отнесенное к ее массе; c – равновесная концентрация компонента в растворе; K_L – эмпирический коэффициент адсорбции, или коэффициент Ленгмюра, характеризующий прочность связи между элементом и сорбционными участками и энергию их взаимодействия; Q_{\max} – максимум адсорбции, или емкость монослоя Ленгмюра; K_d – коэффициент адсорбции Генри, или коэффициент распределения; K_F – коэффициент адсорбции Фрейндлиха, характеризующий общую сорбционную способность твердой фазы; $1/n$ – эмпирический показатель степени в уравнении Фрейндлиха, обычно $n > 1$ (см. табл. 1.1).

Согласно теории адсорбции, уравнение Ленгмюра характеризует однородную поверхность с одним типом связывающих участков – идеальный адсорбционный слой. Уравнение Фрейндлиха описывает адсорбцию на неоднородных, слабо окристаллизованных или аморфных поглотителях с практически непрерывным, экспоненциальным распределением поверхностных участков по теплоте адсорбции [8, 145]. 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 [11].

Коэффициент распределения, K_d , компонента, равный отношению его содержания в твердой фазе к равновесной концентрации в жидкой фазе, часто используют для характеристики адсорбционных процессов. Если адсорбция проходит по уравнению Генри, то K_d постоянен и соответствует наклону изотермы q от c . В других случаях коэффициент распределения зависит от концентрации в растворе.

По экспериментальным данным изотерму адсорбции сначала строят в координатах q от c и по форме получающейся кривой выбирают предположительный тип уравнения. Если график близок к прямой линии (тип С), то можно использовать изотерму Генри. Если график вогнутый (начало типа S), то его аппроксимируют к модели Фрейндлиха с $1/n > 1$. Выпуклая кривая может соответствовать модели Ленгмюра (если выполаживается) или Фрейндлиха с $1/n < 1$ (если максимум не намечается). Для подтверждения правильности выбора график затем перестраивают в координатах c/q от c (уравнение 1.2) или $\log q$ от $\log c$ (уравнение 1.4), соответственно: точки должны расположиться приблизительно линейно. Параметры

линейного графика (наклон и отсечка на оси ординат) можно рассчитать, например, по методу наименьших квадратов и по ним определить коэффициенты уравнения выбранной модели. Для уравнения Ленгмюра наклон равен $1/Q_{\max}$, отсечка – $1/(K_L Q_{\max})$. Для уравнения Фрейндлиха наклон равен $1/n$, отсечка – $\log K_F$. Если одно уравнение для всего диапазона данных подобрать не удастся, диапазон разбивают на два-три участка и для каждого из них строят свое уравнение изотермы.

Характеристики сорбции определяют по коэффициенту распределения или параметрам уравнения изотермы Ленгмюра или Фрейндлиха. Для выявления связей этих параметров со свойствами сорбента, почвенного раствора или другими факторами часто используют методы корреляционного анализа. Регрессионный анализ позволяет определить относительную важность этих факторов – на что в первую очередь нужно обратить внимание. Следует отметить, что выводы из такого анализа справедливы только в пределах представительности использованного набора сорбентов, условий эксперимента и т. д. Кроме того, выявленным связям необходимо найти объяснение на основе химических и физических механизмов сорбции.

2. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФРАКЦИИ МЕДИ В РАЗЛИЧНЫХ ПОГЛОТИТЕЛЯХ

Медь удерживается в твердой фазе поглотителя посредством механизмов ионного обмена и специфической адсорбции. Адсорбция *в кислых условиях* связана с постоянным зарядом на глинистых минералах, т. е. это катионный обмен, или неспецифическая адсорбция. В условиях *от нейтральных до щелочных* механизм адсорбции связан с формированием гидролизованных разновидностей и органических комплексов – это специфическая адсорбция [93, 107]. В низком диапазоне концентраций (незагрязненные почвы) медь специфически адсорбируется поверхностями различных коллоидов почвы [38, 39, 117, 148, 153] в количествах, превышающих их обменную способность. Адсорбция меди коллоидами может происходить в присутствии достаточно больших количеств кальция и других главных катионов фоновых растворов, препятствующих адсорбции на обычных катионообменных участках, и осуществляется всеми типами коллоидов, т. е. глинистыми минералами, органическим веществом и свободными оксидами [26].

Для определения способности компонентов почв к адсорбции меди было проведено фракционированное экстрагирование из 24 образцов различных почв [116]. *Катионообменные* места поглотителя для меди (Cu-CA) определялись экстракцией образцов почв с хлористым кальцием. Медь, связанная с *неорганическими* комплексами на поверхности поглотителя (специфическая адсорбция), определялась экстракцией с уксусной кислотой (ацетат-ион) (Cu-AAC). Медь, связанная с *органическим веществом* на поверхности поглотителя (специфическая адсорбция), – экстракцией с пиррофосфатом калия (Cu-PYR). Медь, связанная с *оксидами*, экстрагировалась щавелевой кислотой (оксалат-ион) (Cu-OX), *остаточная* медь – плавиковой кислотой (Cu-RES). Корреляции между содержанием меди в отдельных фракциях и свойствами почв показаны в табл. 2.1 и 2.2.

Результаты анализа корреляций подтвердили, что различные экстрагенты выделяли формы меди, преимущественно связанные с определенным типом поглотителя, тем самым определяя механизм адсорбции меди (рис. 2.1).

Авторы [116] выявили значимую корреляцию оксалат-экстрагируемой меди со свободными оксидами железа. Фактическое содержание меди в этой

Т а б л и ц а 2.1

Корреляции содержания меди в различных фракциях
(мкг Cu в грамме твердой фазы) со свойствами почв [116]

Фракция	Cu-AAC	Cu-PYR	Cu-OX	Cu-RES	Общая Cu	% ОУ	% глины	pH	Свободное Fe	Свободный Mn
Cu-CA	0,65**⁽¹⁾	0,26	0,24	0,09	0,22	-0,09	0,02	-0,57**	0,01	-0,06
Cu-AAC	—	0,38	0,31	0,25	0,33	-0,12	0,32	-0,39	0,15	0,20
Cu-PYR	—	—	0,14	0,87**	0,92**	0,28	0,74**	0,14	0,20	0,33
Cu-OX	—	—	—	0,22	0,40*	-0,18	0,22	-0,07	0,81**	0,70**
Cu-RES	—	—	—	—	0,94**	0,04	0,85**	0,33	0,32	0,45*

⁽¹⁾ Выделены корреляции с $|r| \geq 0,5$.

Т а б л и ц а 2.2

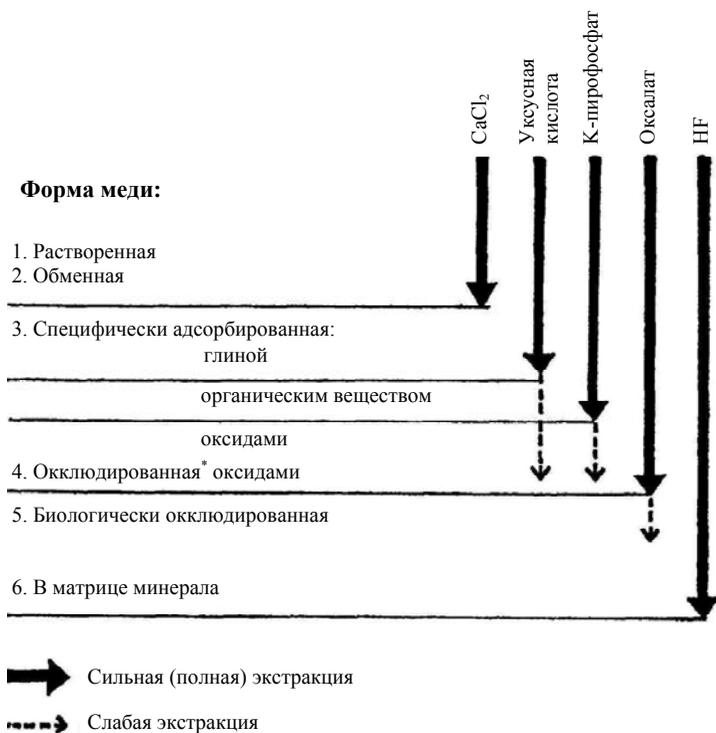
Корреляции содержания меди в различных фракциях (% общей Cu)
со свойствами почв [116]

Фракция	Cu-AAC	Cu-PYR	Cu-OX	Cu-RES	% ОУ	% глины	pH	Свободное Fe	Свободный Mn
Cu-CA	0,67**⁽¹⁾	0,08	0,24	-0,37	-0,12	-0,22	-0,64**	-0,09	-0,21
Cu-AAC	—	-0,12	0,07	-0,01	-0,31	-0,21	-0,44*	-0,11	-0,19
Cu-PYR	—	—	-0,32	-0,37	0,53**	-0,38	-0,13	-0,50	-0,60**
Cu-OX	—	—	—	-0,32	-0,28	-0,26	-0,07	0,44*	0,22
Cu-RES	—	—	—	—	-0,16	0,42*	0,31	-0,07	-0,06

⁽¹⁾ Выделены корреляции с $|r| \geq 0,5$.

фракции было представлено уравнением регрессии, учитывающим оксиды железа и марганца:

$$\text{Cu-OX (мкг г}^{-1}\text{)} = 0,93 + 0,62 \% \text{Fe} + 24,8 \% \text{Mn.}$$



* Окклюзия – захват примесей из раствора при быстром росте кристаллических осадков.

Рис. 2.1. Формы меди, соответствующие механизму адсорбции [116]

Количества меди, рассчитанные по этому уравнению, соответствовали найденным в оксидных фракциях почв и в железомарганцевых конкрециях относительно количеств железа и марганца в этих материалах [116].

В работе [117] было проведено изучение *специфической* адсорбции меди теми же поглотителями. Анализ множественной регрессии показал, что содержание органического вещества и содержание свободных оксидов марганца были доминирующими факторами, способствовавшими специфической адсорбции. Максимумы адсорбции следовали порядку: оксиды марганца > органическое вещество > оксиды железа > глинистые минералы. Катионообменная способность (неспецифическая адсорбция) почв была гораздо выше максимума специфической адсорбции. Однако имеются подтверждения, что для *относительно небольших количеств меди*, обычно присутствующих в почвах, *специфическая адсорбция* является более важным процессом в контроле концентрации меди в жидкой фазе [117].

В образцах суглинистых почв и донных отложений, загрязненных тяжелыми металлами, были определены доли геохимических фракций меди (общее содержание $> 164 \text{ мг кг}^{-1}$ поглотителя) [80] (рис. 2.2). Большое количество Cu (около 28%) было связано с органической фракцией, по-видимому, благодаря способности меди формировать устойчивые Cu-органические комплексы [152]. В других случаях наиболее важными были оксиды Fe и Mn и остаточные фракции, которые содержали высокие уровни меди. Аналогичные результаты получены в [20, 41, 71, 73, 116, 127, 141].



Рис. 2.2. Доли геохимических фракций Cu в образцах почв и донных отложений (суглинки) с высокой нагрузкой тяжелых металлов [80]

Для изучения влияния природы поглотителя на адсорбцию Cu(II) был проведен комбинированный анализ адсорбции и последовательной экстракции пяти фаз щелочной почвы (pH 8,1) – обменной, карбонатной, оксидов Mn и Fe, органического вещества [56]. Более 50% общего адсорбированного количества Cu присутствовало в фазе карбонатов. Поглощение Cu всеми фракциями, кроме обменной, увеличивалось с ростом температуры. При изучении распределения меди в различных поглотителях было показано, что в верхнем слое трех различных почв – глина, илестый суглинок и песчаный суглинок (содержание меди 14,1–68,3 мг кг^{-1}) – распределение меди происходило главным образом в фазе Fe-оксида и в органической фазе [122]. В речных донных отложениях (25–69 мг кг^{-1}) [157], природной глине (200 мг кг^{-1}) [167], придорожных почвах и уличной пыли (19–312 мг кг^{-1}) [73] медь в основном присутствовала в органически связанной фазе.

В целом, распределение тяжелых металлов в любых связывающих фазах зависит от компонентов поглотителя, природы тяжелого металла и вариаций параметров водной фазы: pH, температуры, окислительно-восстановительного потенциала и ионной силы [169].

3. ПОДБОР УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ АДсорбЦИИ И АНАЛИЗ ЕГО ПАРАМЕТРОВ

Адсорбция меди может аппроксимироваться как изотермой Фрейндлиха (уравнения 1.3, 1.4) [86, 93], так и изотермой Ленгмюра (уравнения 1.1, 1.2) [45, 117], а в незагрязненных почвах изотерма линейна (уравнение 1.5) [119, 120]. Форма изотермы адсорбции меди существенно зависит от pH почвенного раствора [76, 124].

Были изучены изотермы адсорбции для специфической сорбции меди как для почв, так и для компонентов почв: глинистых минералов, органического вещества и оксидов железа и марганца [117]. Для сравнения использовались стандартные образцы глин. Свойства изученных почв показаны в табл. 3.1. Преобразование графиков в форму c/q от c (уравнение 1.2) подтвердило линейные зависимости, отвечающие модели Ленгмюра (рис. 3.1).

Параметры уравнения Ленгмюра Q_{\max} (максимум адсорбции) и K_L (коэффициент связывания) для поверхностного слоя *почвы в целом* приведены в табл. 3.2. Максимумы специфической адсорбции находились в интервале от 340 до 5780 мкг г^{-1} , неспецифической – от 1310 до 16 300 мкг г^{-1} .

Т а б л и ц а 3.1

Свойства изученных почв [116]

Почва №	Глина, %	ОУ, %	pH CaCl ₂	Свободное Fe, %	Свободный Mn, мкг г^{-1}	Общая Cu, мкг г^{-1}
1	15,2	1,9	5,0	1,4	260	19,9
3	37,5	0,4	4,9	2,2	430	15,0
4	9,7	2,0	3,2	1,9	190	21,7
5	9,8	2,8	5,8	0,2	60	7,7
9	6,7	9,1	5,9	0,4	50	8,1
10	3,8	7,2	5,1	0,2	30	6,9
12	5,6	1,9	6,0	0,2	30	4,9
13	15,6	26,2	5,4	1,5	180	15,4

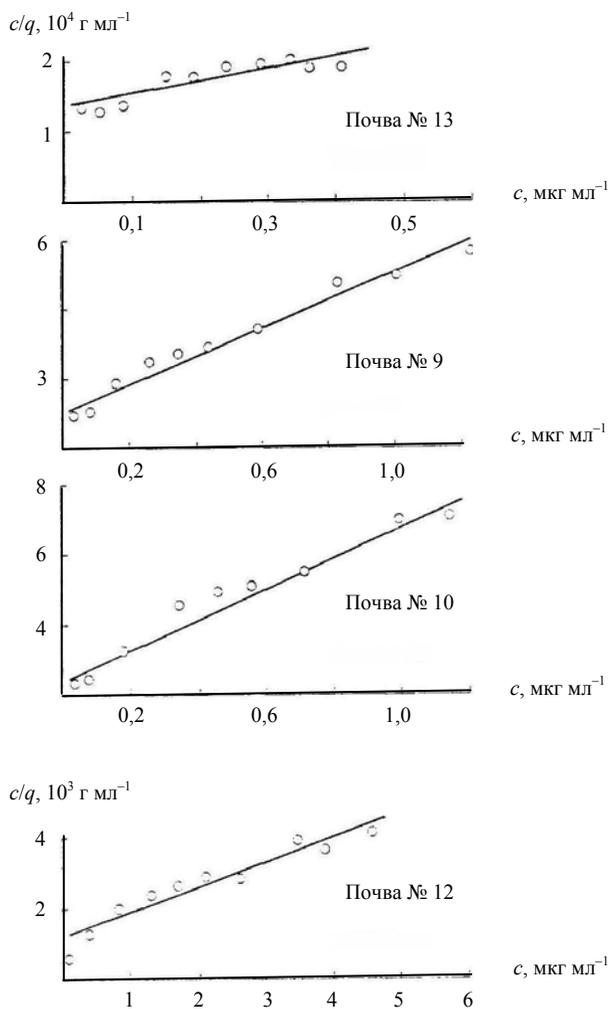


Рис. 3.1. Линейная форма изотерм Ленгмюра для специфической адсорбции меди почвами [117]

Для *глинистых минералов* (монтмориллонит, галлуазит, иллит, каолинит и др.) специфическая адсорбция меди также соответствовала форме изотермы Ленгмюра. Максимумы специфической адсорбции (Q_{\max}) при pH 5,5 располагались в интервале от 120 до 68 300 мкг г^{-1} (табл. 3.3) и для компонентов почв соответствовали порядку: оксиды марганца > органиче-

Т а б л и ц а 3.2

Константы Ленгмюра для специфической сорбции меди почвами при pH 5,5 и расчетная способность к неспецифической сорбции [117]

Почва №	Максимум адсорбции Q_{\max} , мкг г ⁻¹	Стандартная ошибка Q_{\max} , мкг г ⁻¹	Коэффициент связывания K_L , мл мкг ⁻¹	Стандартная ошибка для K_L , мл мкг ⁻¹	Способность к неспецифической сорбции ⁽¹⁾ , мкг г ⁻¹
1	580	20	1,06	0,09	2 630
3	340	20	0,96	0,20	3 770
4	840	50	0,71	0,05	1 310
5	1 000	40	1,39	0,11	3 640
9	2 460	110	1,93	0,02	8 900
10	2 360	140	1,65	0,02	7 590
12	1 350	110	0,64	0,03	2 900
13	5 780	1 080	1,23	0,12	16 300

⁽¹⁾ Рассчитана по значениям ЕКО.

Т а б л и ц а 3.3

Константы Ленгмюра для специфической сорбции меди компонентами почв при pH 5,5 [117]

Материал	Максимум адсорбции Q_{\max} , мкг г ⁻¹	Стандартная ошибка Q_{\max} , мкг г ⁻¹	Коэффициент связывания K_L , мл мкг ⁻¹	Стандартная ошибка K_L , мл мкг ⁻¹
Каолинит	120	20	0,47	0,06
Галлуазит	810	50	0,42	0,01
Монтмориллонит	370	30	1,01	0,16
Иллит	530	40	0,54	0,04
Оксид железа	8 010	870	1,13	0,32
Оксид марганца	68 300	7 490	3,71	0,35
Конкреционный материал	9 000	700	0,67	0,11
Органическое вещество	11 720	470	1,49	0,14

ское вещество (ОВ) > оксиды железа > глинистые минералы. Компоненты почвы имели более высокую адсорбционную способность, чем почва в целом. Во всех случаях оксиды марганца и органическое вещество

адсорбировали значительно большие количества меди, чем любой из исследованных глинистых минералов, и больше, чем оксиды железа.

Исследование коэффициентов связывания Ленгмюра (K_L), полученных для почв и их отдельных компонентов, показало, что глинистые минералы были самыми слабыми адсорбентами меди ($K_L \leq 1,01$ мл мкг^{-1}), а оксиды марганца – самыми сильными ($K_L = 3,71$ мл мкг^{-1}), за ними следовало органическое вещество. Максимальное значение K_L для почвы в целом было ниже. Однако, если в почве преобладают глинистые минералы и свободные оксиды железа, то их общий вклад в адсорбцию может превысить вклад органического вещества и свободных оксидов марганца [117]. Например, в экспериментах [124] адсорбция меди кислыми глинами была обусловлена, главным образом, оксидами железа.

При *низких* концентрациях меди в растворе специфическая адсорбция превышает неспецифическую и является доминирующим процессом, который контролирует концентрацию меди в почвенном растворе (рис. 3.2). При *высоких* концентрациях меди доля специфической адсорбции уменьшается (рис. 3.3).

Адсорбцию Cu тремя глинистыми фракциями почв Gramada (pH 4,0), Surnevo (pH 4,5) и Bulgary (pH 4,6) (минералогический состав приведен в табл. 3.4) при относительно кислых pH исследовали I. D. Atanassova и M. Okazaki [26]. Адсорбция проходила по изотерме типа L (см. рис. 1.1), для которой характерно снижение наклона с ростом концентрации меди в растворе (рис. 3.4а). Изотермы можно было описать как уравнениями Ленгмюра, так и Фрейндлиха (рис. 3.5а, б).

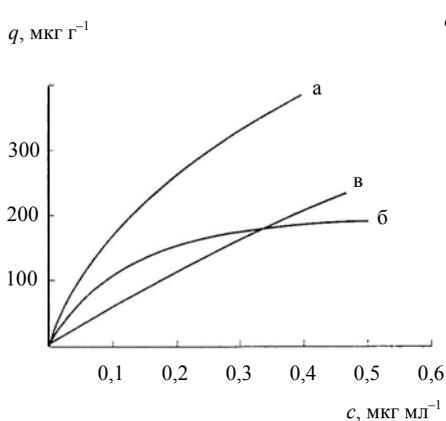


Рис. 3.2. Общая (а), специфическая (б) и неспецифическая (в) адсорбция меди монтмориллонитом при низких равновесных концентрациях [117]

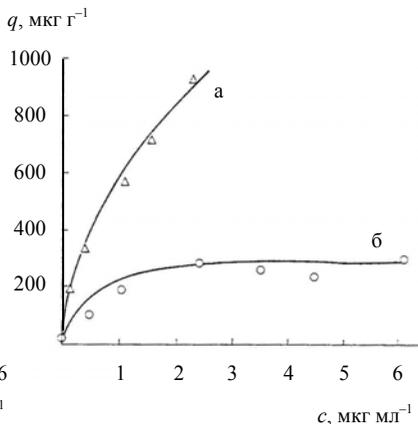


Рис. 3.3. Общая (а) и специфическая (б) адсорбция меди монтмориллонитом при высоких концентрациях [117]

Физико-химические и минералогические характеристики экспериментальных глинистых фракций [26]

Характеристика образца	Образец глины								
	Gramada			Surnevo				Bulgary	
Минералогия ⁽¹⁾ , %	См > Илл > К 74 19 6			См > Илл > В > К 35 25 24 12				В > Илл > К > др., Кв 31 15 13	
pH (1 : 2,5 H ₂ O)	6,1			5,5				5,4	
ЕКО ⁽²⁾ (pH 8,2), смоль ⁽³⁾ кг ⁻¹	67,9			26,7				11,9	
ЕКО _{св} , смоль кг ⁻¹	64,3			21,4				5,5	
ЕКО _{ва} , смоль кг ⁻¹	3,6			5,3				6,4	
Al, смоль кг ⁻¹	0			2,2				1,1	
Ca, смоль кг ⁻¹	63,6			17,2				2,8	
Mg, смоль кг ⁻¹	0,8			2				1,5	
Fe _{сbd} ⁽⁴⁾ , %	1,25			1,61				3,12	
УПП ⁽⁵⁾ , м ² г ⁻¹	74,3			68,2				38,4	
Органический С	2,49			1,83				2,71	

⁽¹⁾ См – смектит, Илл – иллит, К – каолинит, В – вермикулит, Кв – кварц.

⁽²⁾ ЕКО – катионообменная способность. ЕКО_{св} – сильнокислые катионообменные места. ЕКО_{ва} – слабокислые катионообменные места.

⁽³⁾ смоль – сантимоль.

⁽⁴⁾ Fe_{сbd} – цитрат-бикарбонат-дитионит извлекаемое Fe.

⁽⁵⁾ УПП – удельная площадь поверхности, определена методом адсорбции N₂ (BET).

Параметры уравнений адсорбции, подогнанных к экспериментальным данным, представлены в табл. 3.5. Для изучаемой области концентраций изотерма Фрейндлиха оказывается несколько лучше, что показывают значения коэффициента детерминации (r^2). Максимумы адсорбции, рассчитанные по уравнению Ленгмюра, снижались в следующем порядке: Bulgary > Gramada > Surnevo, что могло быть следствием более высокого содержания органического вещества и свободных оксидов железа в глеевой глине Bulgary. В глине Surnevo преобладают алюмосиликатные минералы (иллит, каолинит), которые имеют низкие коэффициенты связывания (см. табл. 3.3).

Более высокие значения pH (5,2–5,3) влияют как на адсорбируемое количество, так и на форму изотерм адсорбции (рис. 3.4б). При pH 5,2–5,3 адсорбции меди можно описать только уравнением Фрейндлиха (рис. 3.5в,

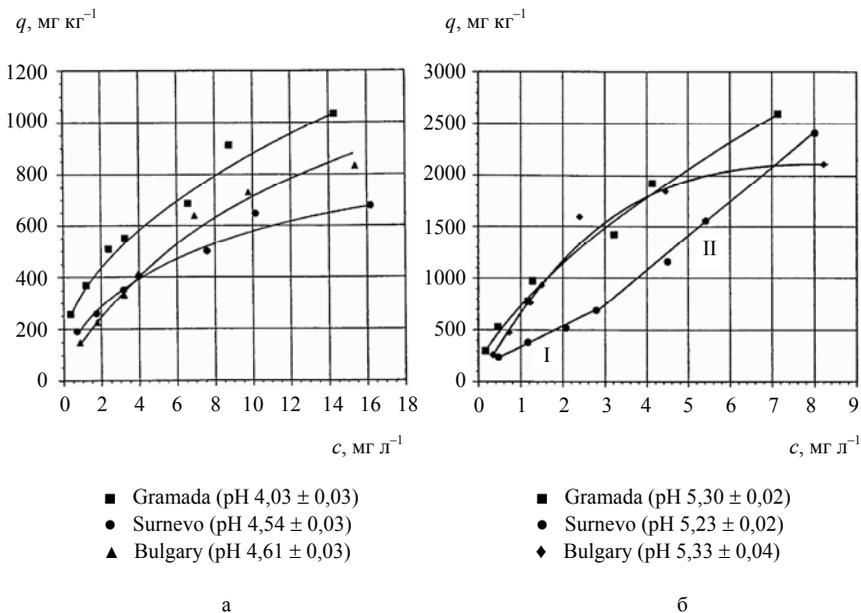


Рис. 3.4. Изотермы адсорбции меди глинистыми фракциями [26]

табл. 3.5), кроме глины Bulgary, которой лучше соответствовала модель Ленгмюра. Однако для Bulgary при pH 5,33 график в двойной логарифмической шкале можно представить как ломаную из двух отрезков, соответствующих уравнениям Фрейндлиха для реакций при более высоком и более низком сродстве меди с поверхностью этого поглотителя (рис. 3.5в). Для глины Surnevo при pH 5,23 адсорбция меди также хорошо соответствовала линейной изотерме (уравнение 1.5) с постоянным распределением (тип С по Джайлсу – см. рис. 1.1), возможно из-за преобладания алюмосиликатов 2 : 1, которые имели участки с приблизительно равной энергией связи. Однако изотерму адсорбции можно разделить на два линейных отрезка с несколько увеличенным при больших концентрациях наклоном, означающим более высокое сродство (рис. 3.4б) [26].

Значения коэффициента распределения K_d общей адсорбированной меди были рассчитаны по кривым адсорбции, давшим наилучшее приближение для трех равновесных концентраций, и представлены в табл. 3.6 [26]. Порядок снижения коэффициентов распределения отражает тенденцию уменьшения связывания Cu соответствующими глинами.

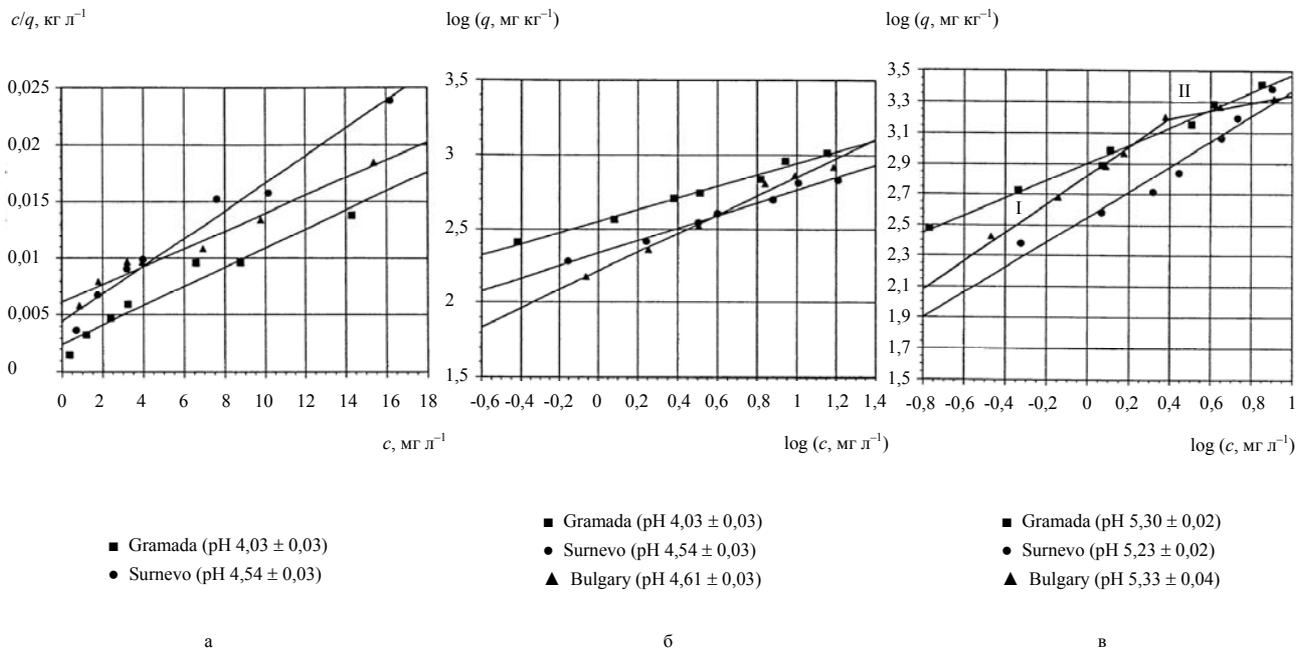


Рис. 3.5. Изотермы адсорбции меди глинистыми фракциями, аппроксимированные линейными формами уравнений Ленгмюра (а) и Фрейндлиха (б, в) [26]

Т а б л и ц а 3.5

Константы уравнений Ленгмюра и Фрейндлиха для адсорбции меди
глинистыми фракциями почв [26]

pH	Константы уравнения Ленгмюра			Константы уравнения Фрейндлиха		
	Q_{\max} , мг кг ⁻¹	K_L , л мг ⁻¹	r^2	K_F	$1/n$	r^2
<i>Gramada</i>						
4,03 ± 0,03	1 186	0,34	0,952**	2,55	0,39	0,986**
5,30 ± 0,02	–	–	–	2,90	0,57	0,989**
<i>Surnevo</i>						
4,54 ± 0,03	821	0,27	0,974**	2,34	0,43	0,985**
5,23 ± 0,02 ⁽¹⁾	–	–	–	2,55	0,82	0,954**
<i>Bulgary</i>						
4,61 ± 0,03	1 273	0,13	0,969**	2,22	0,64	0,985**
5,33 ± 0,04 ⁽²⁾	3 107	0,29	0,957**	2,81	0,68	0,944**

⁽¹⁾ Данные также аппроксимируются линейным уравнением с $r^2 = 0,983$.

⁽²⁾ Данные также аппроксимируются кривой из двух участков, соответствующих уравнениям Фрейндлиха (I: $r^2 = 0,992$; II: $r^2 = 0,999$).

Т а б л и ц а 3.6

Коэффициент распределения K_d (л кг⁻¹)
при заданной равновесной концентрации Cu [26]

Cu, мг л ⁻¹	Gramada	Surnevo	Bulgary
	<i>pH 4,03 ± 0,03</i>	<i>pH 4,54 ± 0,03</i>	<i>pH 4,61 ± 0,03</i>
0,5	546	321	211
1	358	216	161
10	88	58	73
	<i>pH 5,30 ± 0,02</i>	<i>pH 5,23 ± 0,02</i>	<i>pH 5,33 ± 0,04</i>
0,5	1 072	250	718
1	797	270	670
5	401	286	378

4. ВЛИЯНИЕ НА СОРБЦИЮ МЕДИ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗ

4.1. pH

Ранее уже отмечалось, что формы изотермы адсорбции Cu существенно зависят от pH водной фазы. Глинистые минералы, оксиды Fe и Al и глинистые фракции, выделенные из почв, показывали сильное влияние pH на сорбцию меди [30, 46, 61, 62, 91, 138, 154]. В рассмотренном диапазоне pH от 1 до 7 для специфической адсорбции меди (низкая концентрация) различными минеральными фазами оксид марганца адсорбировал 100% меди, тогда как другие минералы увеличивали адсорбцию Cu с ростом pH (рис. 4.1) [117].

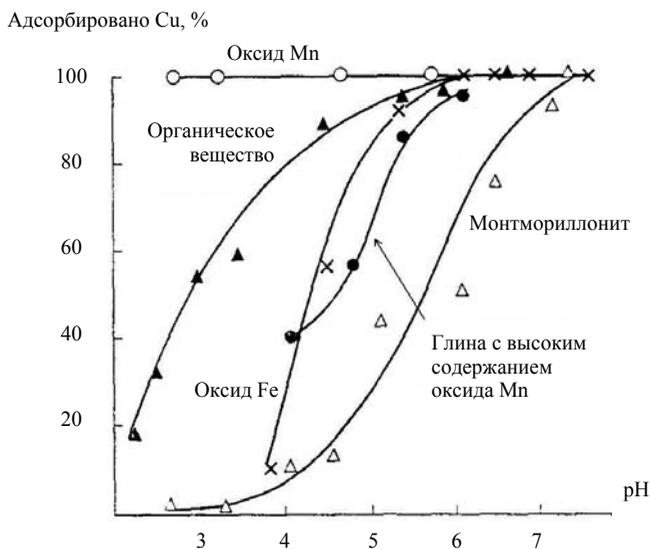


Рис. 4.1. Влияние pH на специфическую адсорбцию меди из раствора с исходной концентрацией Cu 5 мкг мл⁻¹ [117]

Адсорбция меди может проходить, в основном, по двум механизмам. Первый – адсорбция *в кислых условиях*, связанная с постоянным зарядом на глинистых минералах, т. е. это катионный обмен, или неспецифическая адсорбция. Второй механизм действует в условиях *от нейтральных до щелочных* и связан с формированием гидролизированных разновидностей и металлорганических комплексов [93, 107, 138]. В щелочных условиях для карбонатов, оксидных минералов и ОВ поглощение меди является эндотермической реакцией (см. далее раздел 4.5), основные механизмы которой – осаждение и соосаждение [56]. Реакция адсорбции меди на гетите также является эндотермической [133].

I. D. Atanassova провела исследование адсорбции меди *в кислых почвах* на примере их глинистых фракций, которые фактически являются основным адсорбентом [25]. Минералогический состав глинистых фракций, выделенных из соответствующих горизонтов, показан в табл. 4.1.

Для описания адсорбции меди указанными поглотителями подходила модель Ленгмюра (рис. 4.2).

Максимумы адсорбции и константы энергии связи Ленгмюра для адсорбции Cu показаны в табл. 4.2 и уменьшаются в следующем порядке: Gramada > Godech A > Godech B. Более высокий максимум для почвы Godech A, чем для Godech B, мог быть обусловлен сравнительно большим содержанием органического вещества и более высоким уровнем равновесного pH. Константа энергии связи очень мала в Godech A и фактически равна нулю в Godech B.

Как показано на примере глины Gramada, при низких значениях pH (2,7) коэффициент распределения меди сильно зависит от ее концентрации и резко снижается с небольшим увеличением содержания меди (рис. 4.3). Вероятно, происходит изменение механизма адсорбции. С ростом концентрации меди начинается катионный обмен, который в данном случае – при низком значении pH – подавлен высокой концентрацией иона водорода.

Сорбция меди песчаным суглинком Puyallup, илистым суглинком Sultan и илисто-глинистым суглинком Chehalis зависела от pH и происходила даже при уровнях pH значительно ниже ТНЗ (рис. 4.4) [92], достигая максимума около pH 6. Выше pH 6 сорбция Cu уменьшалась.

Т а б л и ц а 4.1

Минералогический состав глинистых фракций⁽¹⁾ (%) [25]

Почва	pH	См	В	К	Илл	Хл	Кв	Пш
Gramada	6,8	74	0	6	19	0	1	–
Godech A	4,8	0	19	10	27	8	20	16
Godech B	4,2	29 ⁽²⁾	0	24	36	0	11	–

⁽¹⁾ См – смектит, В – вермикулит, К – каолинит, Илл – иллит, Хл – хлорит, Кв – кварц, Пш – полевые шпаты.

⁽²⁾ Смешанный слой иллит-смектит.

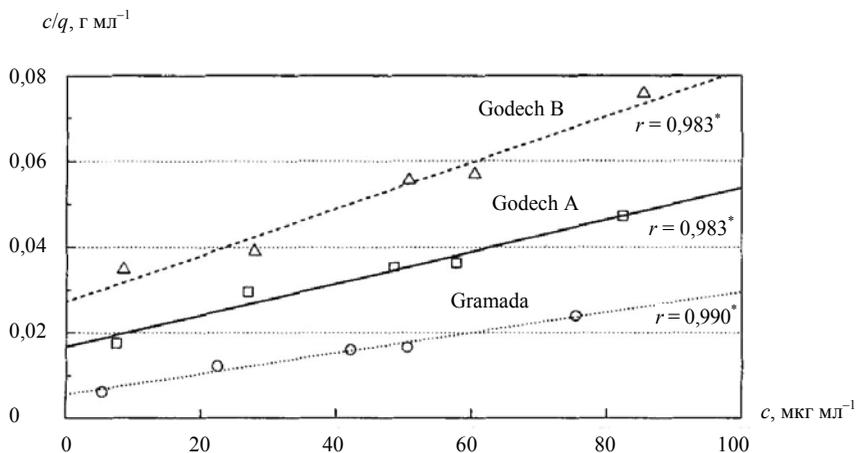


Рис. 4.2. Изотермы Ленгмюра для адсорбции меди глинистыми фракциями [25]

Т а б л и ц а 4.2

Константы Ленгмюра для адсорбции меди глинистыми фракциями (< 0,001 мм) почв Godech A, Godech B и Gramada [25]

Почва	pH	Максимум адсорбции Q_{\max} , мкг г ⁻¹	Константа энергии связи K_L , мл мкг ⁻¹
Gramada	3,94 ± 0,06	4 179,73 ± 675,92	0,042 ± 0,015
Godech A	4,00 ± 0,02	2 748,91 ± 309,8	0,021 ± 0,005
Godech B	3,77 ± 0,03	1 854,70 ± 507,21	0,02 ± 0,01

Рост концентрации Cu в растворе при значениях pH около или выше нейтрального сопровождался снижением сорбции металла. Это могло быть связано с увеличением в водной фазе концентрации природного растворенного органического вещества при высоких значениях pH. Известно, что диспергированные органические кислоты в щелочном растворе реагируют с тяжелыми металлами и формируют устойчивые металлорганические комплексы. В экспериментах [25] высокая устойчивость Cu-гуминовых или Cu-фульвокислотных комплексов могла быть причиной снижения сорбции Cu. Сорбция при высоких значениях pH изменялась в зависимости от использованного фонового раствора гидроксида. Гидроксид натрия имел большую, чем гидроксид кальция, способность диспергировать органическое вещество и уменьшать способность почв и пород удерживать металлы [92].

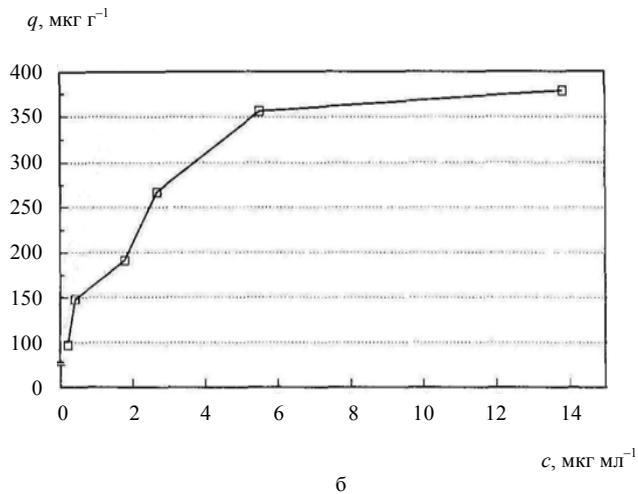
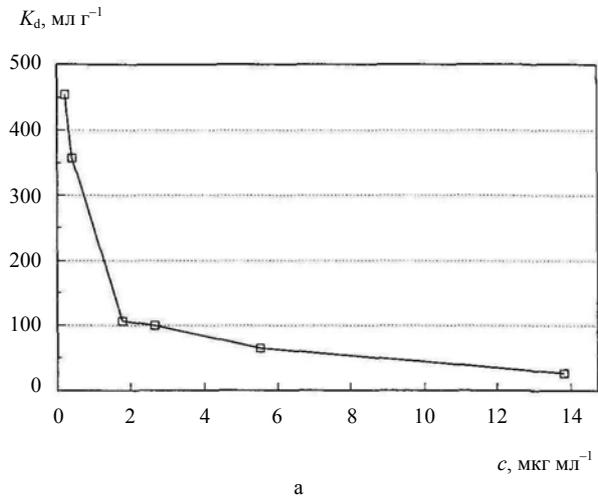


Рис. 4.3. Адсорбция меди глинистыми фракциями почвы Gramada при pH 2,7 (по [25]):

а) соотношение между коэффициентом распределения и равновесной концентрацией Cu; б) изотерма адсорбции.

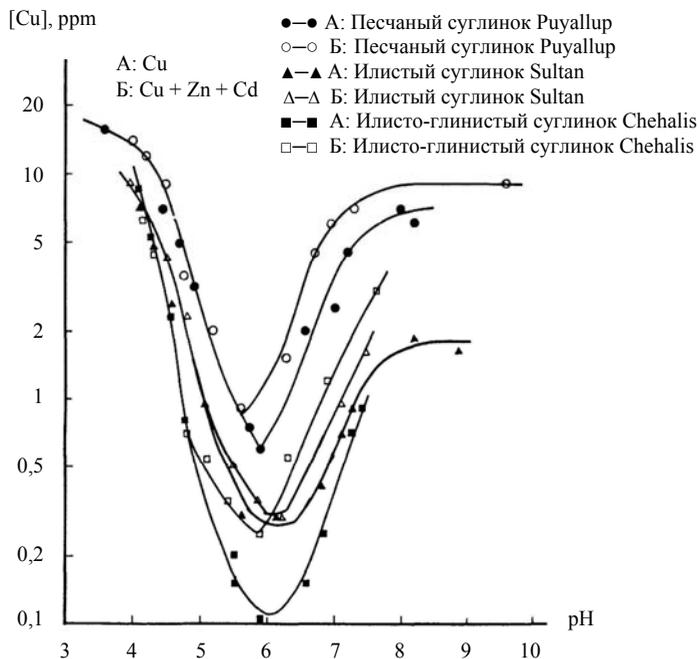


Рис. 4.4. Концентрация меди в растворе после адсорбции образцами почв как функция pH (титранты HCl–NaOH). Исходная концентрация Cu 25 ppm [92]

При pH в диапазоне 4,5–6,5 илисто-глинистый суглинок (Chehalis) сорбировал несколько больше Cu, чем илистый и песчаный суглинки (Sultan и Puyallup). Этот результат можно приписать более высокому содержанию органического вещества, оксида Fe и ЕКО в илисто-глинистом суглинке, поскольку эти три фактора хорошо коррелируют со способностью твердой фазы сорбировать металлы [75, 88, 129]. Важность ЕКО для сорбции Cu отмечалась в [75, 92].

В pH-отрегулированных *щелочных* условиях для горизонтов А и В почв Dekalb (песчаные суглинки) и Hagerstown (илистые суглинки, илистые глины) количество поглощенной меди зависело от pH образца с резким ростом удерживания выше pH 7,0–7,5 (рис. 4.5) [76]. Изотермы адсорбции Cu почвой Dekalb представлены на рис. 4.6. Для почвы Hagerstown адсорбционное поведение меди было подобным. В большинстве случаев наблюдались простые изотермы типа L (уменьшение адсорбции с ростом концентрации) или Н (высокое сродство) [74]. В частности, более сильно адсорбируемая по сравнению с другими металлами медь была склонна к изотермам с высоким сродством, и для В-горизонта этот характер более

Максимум адсорбции Cu, смоль кг⁻¹

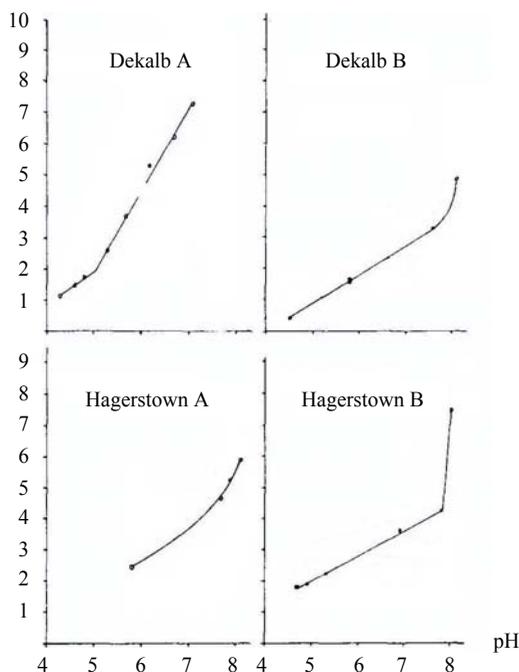


Рис. 4.5. Влияние уровня pH почвы на максимум удерживания Cu А- и В-горизонтами почв Dekalb и Hagerstown [76]

выражен, чем для А-горизонта. Заметен также сдвиг с увеличением pH к адсорбции с более высоким средством, как это обычно наблюдается при сорбции тяжелых металлов [97]. Очевидно, регулирование pH для любой почвы оказывает сильное влияние на ее способность удерживать тяжелые металлы.

Максимумы адсорбции Cu были оценены (где возможно) по изотермам адсорбции (рис. 4.6) и представлены на рис. 4.5 в зависимости от pH. Степень, в которой металлы гидролизуются, вероятно, будет главным фактором, определяющим их удержанное количество при любом заданном pH. Различные формы меди в растворе в зависимости от pH показаны в табл. 4.3. Увеличение сорбции Cu при pH выше 7,0 нельзя объяснить тем, что моногидроксид меди просто удерживается лучше, чем дигидроксид. Медь имеет тенденцию к гидролизу непосредственно до $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$. При pH 8,0 доля Cu^{2+} или CuOH^+ настолько мала, что процесс адсорбции в любой форме сомнителен. Однако в [7, 124] все же отмечался факт адсорбции меди с ростом pH в форме моногидроксилированного катиона.

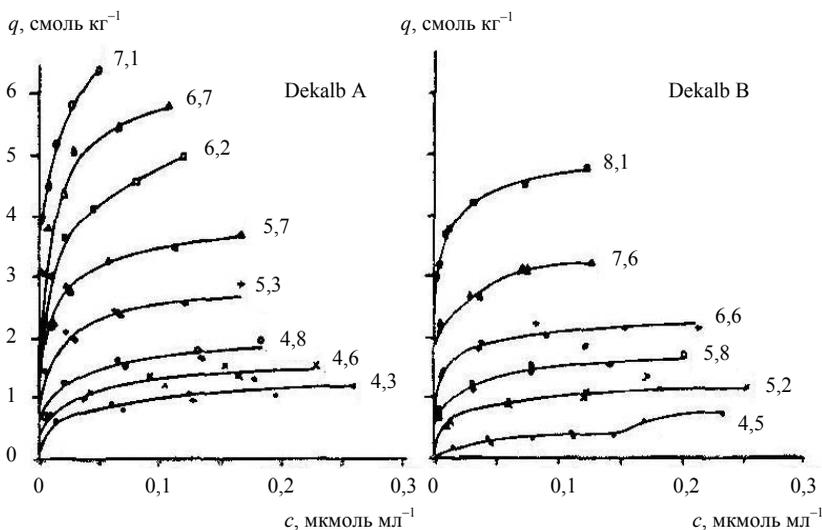


Рис. 4.6. Изотермы адсорбции меди образцами А- и В-горизонтов почвы Dekalb, отрегулированными на различные уровни рН приведением в равновесие с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ перед добавлением металла [76]

Т а б л и ц а 4.3

Образование различных форм меди (%) в зависимости от рН раствора⁽¹⁾ [76]

Ион	рН 4	рН 5	рН 6	рН 7	рН 8
Cu^{2+}	100	100	96	33	1
CuOH^+	—	—	2	7	1
$\text{Cu}(\text{OH})_2^0$	—	—	2	56	92
CuCO_3^0	—	—	—	4	6

⁽¹⁾ Предполагается, что раствор находится в равновесии с атмосферным CO_2 и анионы, отличные от OH^- , HCO_3^- и CO_3^{2-} , не присутствуют в достаточно больших количествах, чтобы вносить вклад в растворенные комплексы этих металлов. Рассчитано по константам равновесия из [99] и [143].

4.2. Макроанионы

Анионы, входящие в состав фоновых электролитов почвенных растворов, оказывают различное, иногда полностью противоположное влияние на обменный процесс. В частности, отмечено увеличение емкости катионного обмена для меди в присутствии хлор-иона (Cl^-) и отсутствие данного эффекта в присутствии иона ClO_4^- [14]. Адсорбция меди из растворов, со-

державших ионы сульфата, была в 3,5 раза больше, чем из растворов с нитрат-ионом [4]. При сравнении адсорбционного поведения меди в присутствии аниона NO_3^- и ацетат-иона отмечено [14], что анионы уксусной кислоты связывают до 40% меди в сравнительно прочные комплексы CuAc^+ и препятствуют образованию значительных количеств гидрокарбонатных комплексов CuCO_3 (рис. 4.7). В табл. 4.4 представлены значения констант устойчивости основных комплексных соединений меди. Ассоциация меди с анионами в равновесных растворах является одной из причин ее различного поведения при адсорбции. Образование устойчивых заряженных комплексов ацетат-ионов с катионами меди изменяет механизм поглощения. Вероятно, образующаяся связь комплексного соединения CuAc^+ с поверхностью более прочна, чем прямое взаимодействие свободного катиона меди.

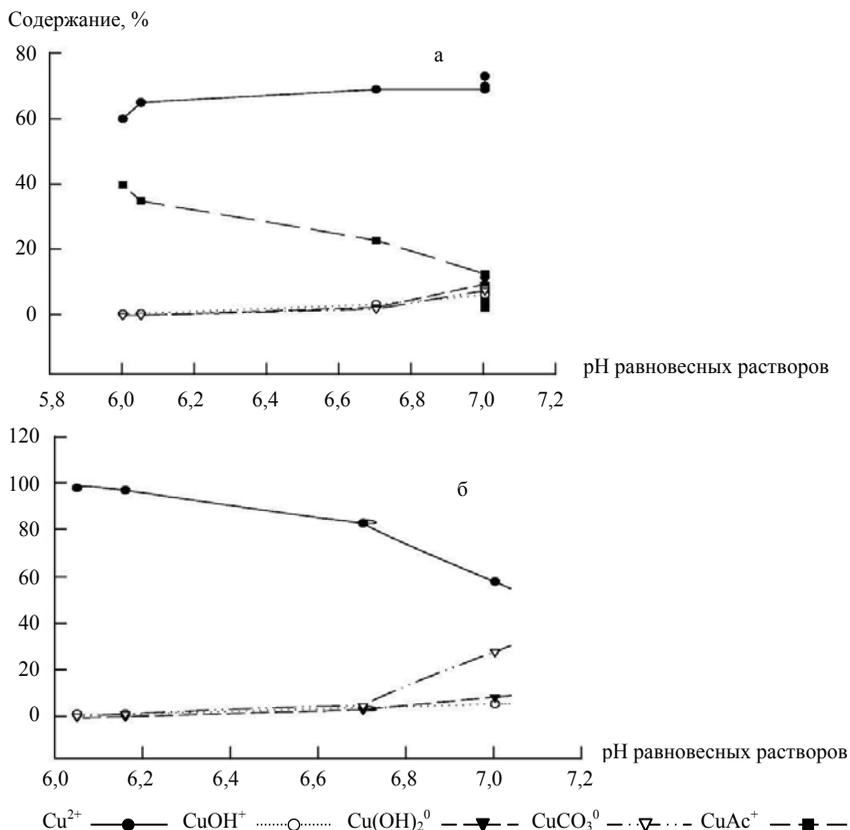


Рис. 4.7. Распределение форм меди в равновесных растворах уксуснокислых (а) и азотнокислых солей (б) [14]

Т а б л и ц а 4.4

Значения логарифмов констант устойчивости (л моль⁻¹)
некоторых комплексных соединений меди (по [14, 15])

Катион	pH	ОН ⁻	2ОН ⁻	NO ₃ ⁻	CO ₃ ²⁻	Ac ⁻
Cu ²⁺	3; 4; 5	6,20	14,50	0,50	6,73	2,52 ⁽¹⁾
2Cu ²⁺	5	–	17,50	–	–	–

⁽¹⁾ pH не указан.

4.3. Макрокатионы

Увеличение pH почв и пород из-за повышенных уровней кальция и в некоторых случаях магния изменяет поведение тяжелых металлов и оказывает существенное влияние на их подвижность [17, 46, 75, 92, 106]. Под действием обменных катионов и ионной силы величина адсорбции тяжелых металлов изменяется. Так, введение ионов Na⁺ и Ca²⁺ существенно снижало адсорбцию меди кислой почвой, но в слабощелочных почвах при pH 7,4 такое снижение было незначительным [170]. Экспериментально было изучено относительное влияние ионов Ca²⁺, Mg²⁺ и K⁺ на адсорбцию меди (10⁻⁴ моль л⁻¹) несколькими песчаными отложениями (штат Флорида, США) (табл. 4.5) в присутствии варьирующих концентраций кальция или магния (2,5–15 ммоль / 20 мл раствора) или калия (5,0–30 ммоль / 20 мл раствора).

Т а б л и ц а 4.5

Некоторые свойства почв, использованных в эксперименте [170]

Почва	Литология	pH почвы (1 : 2)		Обменные катионы, смоль ⁽¹⁾ кг ⁻¹				ОВ, %
		H ₂ O	CaCl ₂ , 0,01 моль л ⁻¹	Ca	Mg	K	Na	
Candler	Песок кварцевый	6,1	4,9	1,04	0,18	0,02	0,03	1,1
Oldsmar	Песок силикатный	6,6	5,9	1,74	0,22	0,03	0,03	1,0
Holopaw	Песок силикатный, глинистый	7,2	6,3	0,98	0,10	0,01	0,03	0,4
Pineda	Песок силикатный, глинистый	6,2	5,3	0,97	0,13	0,05	0,03	0,6

⁽¹⁾ смоль – сантимоль.

Было сопоставлено воздействие ионной силы и добавления солей макрокаатионов к равновесному раствору на адсорбцию меди, а также специфическое влияние катионов.

Заметное снижение адсорбции меди в присутствии ионов кальция и магния наблюдалось в кварцевом песке Candler и силикатном глинистом песке Pineda и было связано с конкуренцией ионов за адсорбционные участки (рис. 4.8). Увеличение ионной силы с добавлением K_2SO_4 значимо не сказалось на адсорбции Cu всеми образцами. Форма, в которой вносится конкурирующий катион, может обусловить степень его влияния на адсорбцию металла, поскольку сопутствующие анионные разновидности могут формировать комплексы с рассматриваемым ионом металла. Однако в [170] использовалась только SO_4^{2-} -форма катионов, что исключало влияние аниона на адсорбцию Cu при добавлении ионов кальция, магния или калия.

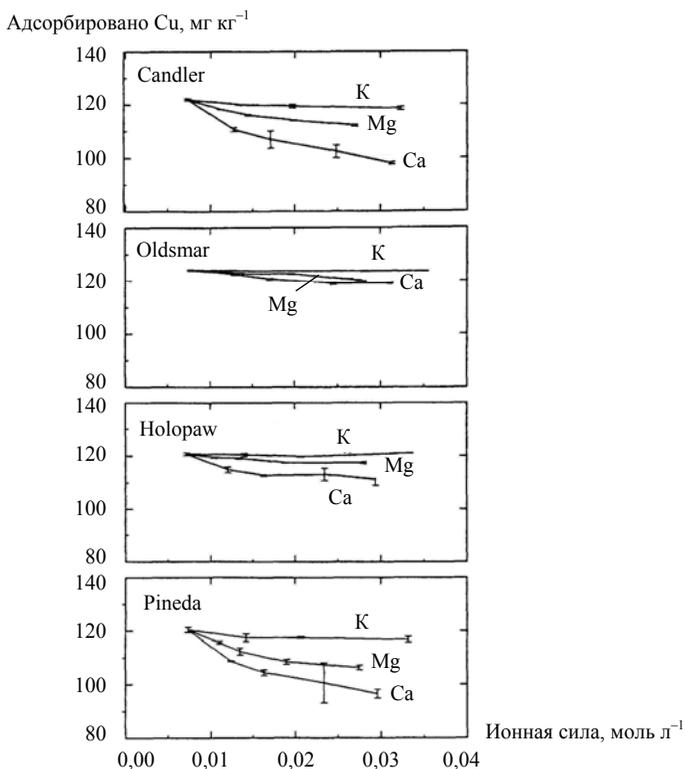


Рис. 4.8. Адсорбция меди образцами отложений как функция ионной силы раствора (SO_4^{2-}), обусловленной добавлением варьирующих концентраций Ca, Mg или K. Вертикальные отрезки – стандартные отклонения от среднего [170]

4.4. Селективная адсорбция, коэффициент селективности

Влияние обменных макрокатионов на адсорбцию меди отличается для различных почв. Так, известкование песчаной и лессовой почв вызывало увеличение сорбции меди в 12–13 раз, а известкование суглинистой почвы практически не изменило поведения меди: произошло снижение в 1,1 раза [65]. В экспериментах [170] ингибирующее влияние макрокатионов на адсорбцию Cu было сильнее при *более низком pH* почвенного раствора (т. е. для Candler и Pineda) по сравнению с *более высоким pH* для почв Oldsmar и Holopaw (см. табл. 4.5). Поглотители с более высоким pH почвенного раствора имеют большее сродство к адсорбции металлов.

Влияние различных концентраций кальция на адсорбцию меди изучалось на нескольких поглотителях: монтмориллонит, каолинит, аллофан, имоголит, галлуазит, оксиды железа, гумус (табл. 4.6) [21]. Адсорбция была определена при концентрациях Cu^{2+} от 10^{-7} до 10^{-2} моль л^{-1} в фоновых растворах CaCl_2 от 2×10^{-3} до 6×10^{-2} моль л^{-1} при pH около 7.

Ион Cu^{2+} не осаждался в форме гидроксида, но адсорбировался на катионообменных участках. Доля участков селективной адсорбции с фиксированными значениями коэффициента селективности, рассчитанная с использованием Ca^{2+} как реперного иона, увеличивалась в порядке монтмориллонит < гумус, каолинит < аллофан, имоголит < галлуазит, оксиды железа.

Т а б л и ц а 4.6

Описание образцов [21]

Образец	Горизонт	Общий С, %	Содержание глины, %	pH	Основные минералы ⁽¹⁾	Содержание экстрагируемого ⁽²⁾ Fe_2O_3 , %
I-2	В	2,6	19	5,8	A(1), Им	6,4
I-4		–	11	6,0	A(2)	1,6
II-2		–	32	6,2	Г (10Å)	2,6
II-3	В	–	47	4,4	Г (10Å) / Г (7Å)	7,8
III-1	В	–	80	6,5	К	21,4
III-2	В	0,6	32	4,4	К, В-Хл	3,0
IV-1	В	–	25	6,3	Мт	2,3
IV-2	Ар	6,2	33	4,6	В	1,7
V-1	A ₁	8,6	25	5,2	A(1), Им	5,2
V-3	A ₁	17,2	16	4,5	О	3,1
V-4	A ₁	4,5	–	6,3	Мт, Сл	–

⁽¹⁾ A(1) – аллофан с молярным отношением $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ около 1; A(2) – аллофан с $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ около 2; Г – галлуазит; Им – имоголит; К – каолинит; Мт – монтмориллонит; О – опал; В – вермикулит; В-Хл – промежуточные формы вермикулит-хлорита; Сл – слюда.

⁽²⁾ Дитионит-цитрат.

Повышение рН поглотителя посредством насыщения кальцием увеличивало и адсорбированное количество, и адсорбционное сродство. Возможный механизм селективной адсорбции – формирование комплексов тяжелого металла с депротонированными ОН- и СООН-группами в качестве лигандов.

Количество обменного иона кальция (q_{Ca}) и максимальная адсорбция (Q_{Ca+Cu}) при равновесном рН, определенном для каждого насыщенного Са образца и катиона Сu, показаны в табл. 4.7. Почти полное совпадение количества обменного иона кальция и максимума адсорбции для каждого из образцов II-2, IV-1, IV-2 и V-3 означает, что адсорбированные катионы меди заняли катионообменные места. Для образцов I-2, I-4, II-3, III-1, III-2 и V-1 все значения максимума Q_{Ca+Cu} были больше, чем содержание обменного Са. Эти значения Q_{Ca+Cu} чаще соответствовали низким равновесным значениям рН. Маловероятно, что при столь низких значениях рН (4,9–5,5) происходит гидролиз в такой степени, чтобы объяснить превышение Q_{Ca+Cu} над q_{Ca} . Как альтернативу авторы [21] рассматривали адсорбцию «дополнительного» иона Cu^{2+} , который заменял H^+ , не замещенный Ca^{2+} при рН 7,0. Эта реакция может также зависеть от катионообменных материалов.

Т а б л и ц а 4.7

Обменный Са (q_{Ca}) и максимальная адсорбция Сu и Са (Q_{Ca+Cu}) (мкг-экв $г^{-1}$ абсолютно сухой почвы) для насыщенных кальцием образцов⁽¹⁾ [21]

Образец	q_{Ca}	рН ⁽¹⁾	Q_{Ca+Cu}	рН
I-2	139	7,0	156	6,0
I-4	69	7,2	75	5,5
II-2	176	7,1	175	6,2
II-3	79	6,3	95	5,0
III-1	74	7,6	92	5,3
III-2	44	6,5	58	4,8
IV-1	281	7,7	280	5,0
IV-2	321	6,6	320	5,9
V-1	227	6,3	241	6,0
V-3	428	6,5	429	6,2
V-4 ⁽²⁾	271	6,3	280	5,1

⁽¹⁾ Равновесный рН, при котором определяли q_{Ca} или Q_{Ca+Cu} .

⁽²⁾ Природный образец, не насыщенный кальцием.

В образцах, содержащих галлуазит, монтмориллонит, вермикулит или Al-гуминовые комплексы, произошел эквивалентный обмен между Ca^{2+} и Cu^{2+} , тогда как в образцах, где роль катионообменных материалов играли аллофан, имоголит, оксиды железа или промежуточные формы вермикулит-хлорита, произошла адсорбция «дополнительного» иона Cu^{2+} .

Равновесные концентрации катиона меди относительно pH представлены на рис. 4.9. Диагональные линии показывают диапазон данных о границе растворимости $\text{Cu}(\text{OH})_2$ из справочника [142]. Почти все растворы не насыщены относительно гидроксида меди. Таким образом, катионообменные материалы в почвах удерживают больше Cu^{2+} , чем можно было бы ожидать от осаждения гидроксида меди в растворах от кислого до нейтрального, даже в присутствии Са до 6×10^{-2} моль л^{-1} .

Значительные количества меди сильно адсорбируются даже в некоторых кислых почвах, которые содержат аллофан, имоголит, галлуазит, оксиды железа или гумус.

Коэффициент селективности ионного обмена соотносит сорбированные катионы с их активностями в почвенном растворе и характеризует относительное сродство поглотителя к двум ионам, конкурирующим за доступные места связывания. Этот коэффициент необходим для описания распределения катионов между твердой и жидкой фазами.

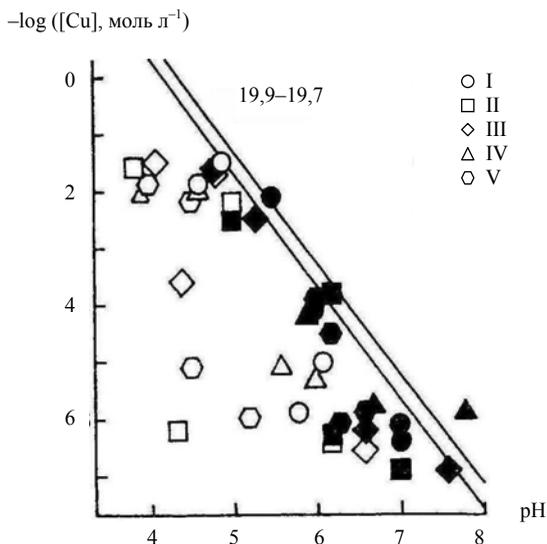


Рис. 4.9. Соотношения между равновесной концентрацией катиона меди в растворе ($-\log [\text{Cu}]$) и pH, определенными для природных (полые значки) и насыщенных кальцием (сплошные значки) образцов групп I–V [21]

Числа указывают диапазон значений pK_{50} для $\text{Cu}(\text{OH})_2$.

Коэффициент селективности для меди и кальция (K_{Ca}^{Cu}) характеризует предпочтительность Cu при катионном обмене, например, на глинах, и представляется формулой:

$$K_{Ca}^{Cu} = \frac{q_{Cu} \cdot c_{Ca}}{q_{Ca} \cdot c_{Cu}}$$

где q_{Cu} и q_{Ca} обозначают содержание Cu или Ca на поверхности твердой фазы, а c_{Cu} и c_{Ca} – соответствующие концентрации в равновесном растворе. Значения коэффициента селективности для меди в некоторых природных и насыщенных кальцием образцах почв и пород (см. табл. 4.6) показаны в табл. 4.8. Наибольшее предпочтение меди по сравнению с кальцием проявили каолинит и галлуазит.

Авторы [21] проводят параллель между селективной адсорбцией и осаждением гидроксида металла. И гидролиз, и осаждение в форме гидроксида, и, вероятно, селективная адсорбция включают взаимодействие гидроксильных групп на поверхности поглотителя с катионами тяжелого металла. Наблюдаемое сходство между селективной адсорбцией, гидролизом и осаждением металлов как гидроксидов позволяет предположить, что сильно адсорбирующиеся катионы более эффективно конкурировали с протонами поверхностных OH- и COOH-групп или молекул воды, чем слабо адсорбирующиеся катионы, и формировали ионообменные комплексы с депротонированными OH- или COOH-группами [21].

Коэффициенты селективности K_{Ca}^{Cu} неспецифически адсорбированной Cu (NSPA) и общей адсорбированной Cu (TA) с соответствующими

Т а б л и ц а 4.8

Значения K_{Ca}^{Cu} при отношении $q_{Cu} / EKO = 20\%$ [21]

Образец	Насыщенный Ca	Природный Ca
I-2	2 200	45
I-4	340	18
II-2	3 800	250
II-3	6 900	93
III-1	> 11 000	110
III-2	340	1,7
IV-1	9	2,0
IV-2	410	15
V-1	1 700	66
V-3	660	10
V-5	Не определяли	83

значениями K_d и SPA/ТА (табл. 4.9) были рассчитаны в [26] для нескольких вариантов занятости катионообменных участков (% ЕКО) на глинистых фракциях (см. табл. 3.4). Результаты показывают, что коэффициенты селективности возрастают в порядке: Gramada < Surnevo < Bulgary и выше при большем pH (кроме варианта с самой малой занятостью ЕКО).

Низкое значение K_{Ca}^{Cu} для неспецифически адсорбируемой меди на глине Gramada указывает на небольшое предпочтение для Cu на участках катионного обмена. В глинах Bulgary и Surnevo более высокая концентрация Cu относительно Ca не могла предотвратить неспецифическую адсорбцию Cu. Различия между значениями K_{Ca}^{Cu} для неспецифически и общей адсорбированной меди, отражающие тенденцию роста адсорбции на участках с более высоким сродством, оказались более значительными при pH 5,2–5,3 и меньшей занятости поверхности (в 57 раз больше при 0,03% ЕКО NSPA для глины Gramada) и минимальными для глины Surnevo. Уменьшение K_{Ca}^{Cu} при максимальной занятости обусловлено усилением неспецифической адсорбции [26].

Авторы [21, 134] сделали вывод, что **насыщенность почв и горных пород кальцием увеличивает и количество адсорбированного катиона тяжелого металла, и сродство, с которым она его удерживает. Этот вывод важен для оценки влияния известкования на удержание и доступность тяжелых металлов в почве.**

Было проведено моделирование с целью получения коэффициентов селективности для реакции катионного обмена $Me^{2+} + CaX = Ca^{2+} + MeX$ и оценки неоднородности сорбирующей поверхности [11]. При обработке экспериментальных данных использовались две модели, базирующиеся на уравнении закона действующих масс. Первая из них является простейшей моделью полифункционального ионообменника и находит применение при описании сорбционного поведения различных ионов и большого числа адсорбентов. Во второй модели принимается, что сорбент является смесью двух идеальных ионообменников, из которых каждый может быть охарактеризован своими значениями емкости и коэффициента селективности по отношению к паре ионов. Значения коэффициентов селективности для меди, установленные с использованием этих двух моделей, достаточно близки (табл. 4.10). Авторы [11] предположили, что низкие значения коэффициента селективности ионного обмена характеризуют связывание ионов минеральными компонентами почвы, а высокие – гумусовым веществом.

Таблица 4.9

Коэффициенты селективности K_{Ca}^{Cu} при различных вариантах занятости катионообменных участков (% ЭКО) и соответствующие значения K_d и доли специфической адсорбции (SPA/ТА) [26]

pH	K_{Ca}^{Cu}	% ЭКО	K_{Ca}^{Cu}	% ЭКО	K_{Ca}^{Cu}	% ЭКО	K_{Ca}^{Cu}	% ЭКО								
Неспецифически адсорбированная Cu																
<i>Gramada</i>																
pH 4,0	2	0,1	2	1	2	2	2	3								
pH 5,3	1	0,03	3	0,6	3	2	3	3								
<i>Surnevo</i>																
pH 4,5	7	1	7	2	6	3	3	9								
pH 5,2	5	0,4	10	2	9	3	9	12								
<i>Bulgary</i>																
pH 4,6	–	–	20	3	22	11	14	34								
pH 5,3	28	2	38	4	46	11	31	4								
pH	K_{Ca}^{Cu}	% ЭКО	K_d	SPA/ТА	K_{Ca}^{Cu}	% ЭКО	K_d	SPA/ТА	K_{Ca}^{Cu}	% ЭКО	K_d	SPA/ТА	K_{Ca}^{Cu}	% ЭКО	K_d	SPA/ТА
Общая адсорбированная Cu																
<i>Gramada</i>																
pH 4,0	21	1,3	675	0,92	7	2,5	211	0,65	3	3,4	104	0,50	3	4,5	104	0,40
pH 5,3	57	1,5	1774	0,98	20	4	658	0,87	14	7	440	0,74	11	13	364	0,72

Окончание табл. 4.9

pH	K_{Ca}^{Cu}	% ЕКО	K_d	SPA/TA	K_{Ca}^{Cu}	% ЕКО	K_d	SPA/TA	K_{Ca}^{Cu}	% ЕКО	K_d	SPA/TA	K_{Ca}^{Cu}	% ЕКО	K_d	SPA/TA
<i>Surnevo</i>																
pH 4,5	25	3	272	0,72	14	4	148	0,55	10	5	110	0,43	4	10	42	0,12
pH 5,2	47	4	504	0,89	30	6	328	0,73	23	8	249	0,61	28	35	301	0,67
<i>Bulgary</i>																
pH 4,6	–	–	–	–	63	8	172	0,69	38	19	103	0,47	20	48	54	0,29
pH 5,3	286	15	785	0,90	242	27	664	0,87	226	44	623	0,79	93	120	257	0,67

Таблица 4.10

Значения коэффициентов селективности (K) для сорбции меди двумя почвами [11]

Модель полифункционального ионообменника			Модель смеси двух идеальных обменников		
$K_n^{(1)}$	$K_b^{(2)}$	$\alpha_b^{(3)}, \%$	K_1	K_2	$\alpha_2^{(4)}, \%$
<i>Дерново-подзолистая среднесуглинистая почва</i>					
6,6 ± 1,0	13 350 ± 3 040	16,2 ± 1,3	15,2 ± 1,1	17 050 ± 2 100	19 ± 2
<i>Чернозем выщелоченный</i>					
12,7 ± 0,7	9 100 ± 470	12,7 ± 0,1	21,3 ± 0,8	12 160 ± 680	15 ± 1

⁽¹⁾ Соответствует обменным центрам низкой селективности.

⁽²⁾ Соответствует обменным центрам высокой селективности.

⁽³⁾ Относительный вклад высокоселективных центров сорбции в емкость катионного обмена почвы.

⁽⁴⁾ Весовая доля высокоселективного ионообменника в смеси.

4.5. Конкуренция с тяжелыми металлами, влияние температуры

Сорбционное сродство металлов к поверхности твердой фазы весьма различно для разных металлов, что отражают максимумы сорбции. При совместном присутствии металлов на их сорбционное сродство влияет конкуренция. Медь относится к наиболее сильно адсорбируемому тяжелым металлам, уступая только Pb [64]. В насыщенной кальцием почве при совместном присутствии Cu, Ni и Co сорбция проходила в порядке $Cu > Ni \approx Co$ [77]. Медь вызывала значительное снижение сорбции Ni, но Ni на сорбцию Cu не влиял. Был сделан вывод, что Ni удерживался по механизму ионного обмена, а сорбция Co и Cu была более сложной.

Влияние цинка на сорбцию меди любым типом поглотителя практически отсутствует. Изучение конкуренции ионов цинка и меди авторы [93] проводили, сравнивая индивидуальную сорбцию этих металлов и сорбцию совместно присутствующих металлов. При сорбции ионов цинка или меди различными почвами происходило высвобождение ионов водорода и марганца. Их выделение возрастало с увеличивающейся сорбцией иона металла, и, как правило, было выше для Cu, чем для Zn. Количество Cu, сорбированные при различных порциях добавленного Zn суглинком Solano и глинистым суглинком Butano, представлены на рис. 4.10. Характеристики твердой фазы даны в табл. 4.11. Сравнение меди, сорбированной в отсутствие (линии 1 и 3) и в присутствии Zn (линии 2 и 4), показывает, что добавления Zn влияли слабо. Увеличение концентрации добавленного Zn до 250 мкг мл^{-1} , что было в 10 раз выше концентрации добавленной меди, вызвало уменьшение сорбции Cu суглинком Solano только на 9% и глинистым суглинком Butano – только на 4%. Это демонстрирует неспособность Zn сильно конкурировать с Cu или вытеснять адсорбированную медь с сорбционных участков [93, 121].

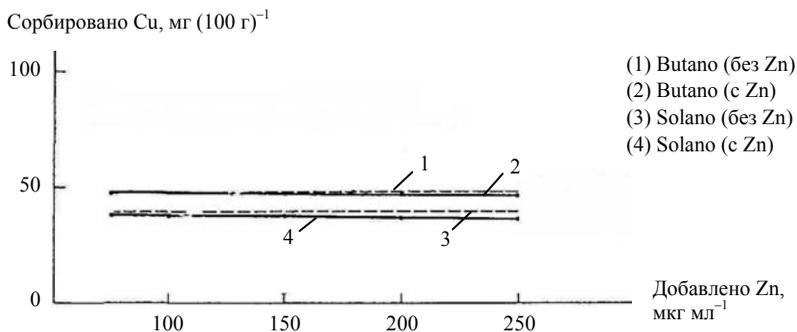


Рис. 4.10. Влияние добавлений цинка на количество меди, сорбированное суглинками Solano и Butano [93]

Условия эксперимента: исходная концентрация Cu 25 мкг мл^{-1} ; отношение «твердая фаза / раствор» = $0,05 \text{ г мл}^{-1}$.

Т а б л и ц а 4.11

Характеристика использованных почв [93]

Почва	Литология	рН пасты	Песок, %	Ил, %	Глина, %	Органическое вещество, %	Общий углерод, %	ЕКО, мг-экв (100 г) ⁻¹	Экстрагированные ионы металла			
									Zn, мкг г ⁻¹	Cu, мкг г ⁻¹	Fe, мкг г ⁻¹	Mn, мкг г ⁻¹
Butano	Глинистый суглинок	5,75	43,3	21,2	35,5	2,46	0	32,6	0,38	1,56	49,6	50,0
Solano	Суглинок	5,76	40,8	36,1	23,1	1,46	0	13,7	1,16	2,34	38,4	115,0

В экспериментах [92] сорбция Cu^{2+} также снижалась в присутствии Zn^{2+} и Cd^{2+} при значениях pH выше 5–6.

Исследование адсорбции меди известковыми почвами при конкуренции металлов проводилось на насыщенной Са почве в растворе 0,5 ммоль l^{-1} CaCl_2 [77]. Авторы оценивали сорбцию Cu^{2+} в двойной системе металл–Са и тройных системах Ni–Cu–Са. Показано, что медь сорбировалась по механизму селективной адсорбции из раствора кальция, тогда как никель удерживался обменным механизмом и не конкурировал с медью. Его присутствие не влияло на адсорбцию меди (рис. 4.11) до концентрации Cu^{2+} 0,016 ммоль l^{-1} и только незначительно снижало адсорбцию при более высокой концентрации – 0,079 ммоль l^{-1} .

N. Y. Dho и S. R. Lee [56] провели комбинированный анализ адсорбции и последовательной экстракции адсорбированных щелочной почвой (pH 8,1) тяжелых металлов, охвативший пять фаз – обменная, карбонаты, оксиды Mn, органическое вещество, оксиды Fe. Эти эксперименты позволили сравнить параметры изотерм Ленгмюра индивидуальной и конкурентной адсорбции Zn(II) и Cu(II) природными глинами и оценить влияние температуры. Для меди более 50% общего адсорбированного количества присутствовали в фазе карбонатов как при индивидуальной, так и при конкурентной адсорбции. Адсорбция Cu карбонатами с ростом температуры увеличилась с 56 до 61% и с 60 до 66% при индивидуальной и конкурентной адсорбции, соответственно.

С ростом температуры от 15 до 55°C константа Ленгмюра (K_L) и адсорбционная способность (Q_{max}), представляющие энергию или сродство адсорбции и максимальную адсорбцию для монослоя соответственно, увеличиваются для всех индивидуальных фаз, кроме обменной (табл. 4.12).

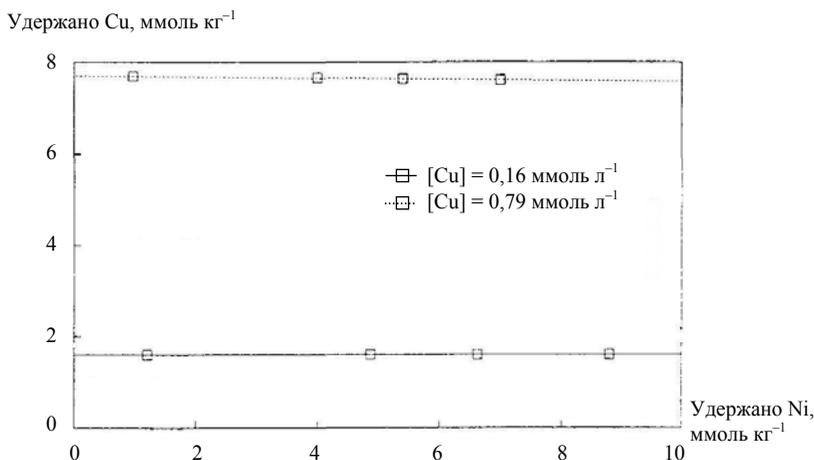


Рис. 4.11. Влияние сорбции Ni^{2+} на сорбцию Cu^{2+} известковыми почвами [77]

Таблица 4.12

Значения параметров модели Ленгмюра K_L (л мг⁻¹) и Q_{\max} (мг г⁻¹) [56]

Адсорбирующая фаза	15°C			25°C			40°C			55°C		
	K_L	Q_{\max}	r^2									
<i>Индивидуальная адсорбция меди</i>												
Обменная	0,043	2,01	0,97	0,033	2,07	0,95	0,034	1,91	0,91	0,024	2,096	0,97
Карбонаты	0,332	1,84	0,99	0,36	1,86	0,99	0,528	2,24	0,99	0,573	2,475	0,99
Мп-оксиды	0,717	0,117	0,99	0,791	0,119	0,99	0,867	0,172	0,99	0,976	0,192	0,99
ОВ	1,003	0,117	0,99	1,160	0,128	0,99	1,345	0,176	0,99	1,509	0,216	0,99
Fe-оксиды	0,881	0,024	0,99	1,115	0,031	0,99	1,211	0,058	0,99	1,244	0,083	0,99
Общая адсорбция	0,12	4,34	0,99	0,128	4,528	0,99	0,166	5,04	0,99	0,201	5,13	0,99
<i>Адсорбция меди в присутствии цинка</i>												
Обменная	0,076	1,303	0,92	0,074	1,21	0,98	0,068	1,187	0,98	0,051	1,152	0,98
Карбонаты	0,186	1,718	0,99	0,358	1,769	0,99	0,455	2,177	0,99	0,476	2,33	0,98
Мп-оксиды	0,314	0,102	0,99	0,426	0,119	0,99	0,520	0,149	0,99	0,543	0,187	0,99
ОВ	0,895	0,104	0,99	1,036	0,122	0,99	1,125	0,147	0,99	1,312	0,189	0,99
Fe-оксиды	0,403	0,018	0,99	0,656	0,0254	0,99	0,668	0,044	0,99	0,681	0,0672	0,99
Общая адсорбция	0,124	3,33	0,99	0,195	3,6	0,99	0,257	3,872	0,99	0,268	4,135	0,99

Из табл. 4.12 для индивидуальной адсорбции меди отдельными фазами можно вывести следующий относительный порядок значений параметров модели:

- для константы Ленгмюра (K_L):
органическая > Fe-оксиды > Mn-оксиды > карбонаты > обменная;
- для адсорбционной способности (Q_{\max}):
при температуре выше 40°C
карбонаты > обменная > органическая > Mn-оксиды > Fe-оксиды,
при температуре ниже 25°C
обменная > карбонаты > органическая > Mn-оксиды > Fe-оксиды.

Максимальная адсорбционная способность для меди наблюдалась в обменной фазе при температурах ниже 25°C , выше 40°C это место занимала фаза карбонатов. Значения параметров Ленгмюра (K_L и Q_{\max}) для отдельных компонентов почвы увеличивались с ростом температуры, но для обменной фазы никакой связи с температурой не было. То есть реакция ионного обмена, которая является главным механизмом адсорбции обменной фазы, характеризуется небольшим изменением энтальпии и, как правило, не зависит от температуры [24, 168]. Во всех фазах, кроме обменной, реакция адсорбции Cu являлась эндотермической, т. е. изменение энтальпии адсорбции было больше нуля. Соответственно, константа равновесия и адсорбционная способность увеличивались с ростом температуры. Значения изменения энтальпии адсорбции в каждой рассмотренной фазе (табл. 4.13) показывают, что влияние температуры на адсорбцию металлов в основном проявлялось в фазах оксидов Fe и Mn и в органической фазе. Эти фазы имели большее сродство с металлами по сравнению с другими фазами (обменная и карбонаты). Однако изменение энтальпии при адсорбции оксидами Fe и Mn было меньше 30 кДж моль^{-1} . Это означает, что

Т а б л и ц а 4.13

Термодинамические параметры для индивидуальной и конкурентной адсорбции меди природными глинами [56]

Адсорбирующая фаза	Индивидуальная адсорбция		Конкурентная адсорбция с цинком	
	ΔH^f , кДж моль ⁻¹	ΔS^f , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹	ΔH^f , кДж моль ⁻¹	ΔS^f , Дж моль ⁻¹ К ⁻¹
Обменная	-9,7	-59,9	-7,5	-47,2
Карбонаты	11,8	31,7	17,2	47,4
Mn-оксиды	5,9	17,7	10,5	27,6
ОВ	7,9	27,5	7,1	23,8
Fe-оксиды	6,7	22,9	8,8	24,5
Общая сорбция	11,2	21,0	14,7	34,9

в данном случае адсорбция – физический тип реакции, где катионы не расходуют свою гидратационную воду на адсорбцию. Для определения константы равновесия изменение энтропии адсорбции – более важный параметр, чем изменение энтальпии. В экспериментах [56] увеличение изменения энтропии адсорбции Cu ($< 100 \text{ Дж К}^{-1} \text{ моль}^{-1}$) оказалось меньше, чем предполагали другие исследователи. Это означает, что на реакцию адсорбции в фазе оксидов могли влиять другие адсорбирующие фазы.

В случае *конкурентной адсорбции* меди с цинком¹ имел место следующий порядок уменьшения значений параметров Ленгмюра (см. табл. 4.12):

K_L : органическая > Fe-оксиды > Mn-оксиды > карбонаты > обменная,
 Q_{\max} : карбонаты > обменная > органическая \approx Mn-оксиды > Fe-оксиды.

Экспериментальные результаты по адсорбции Cu, включающие индивидуальную и конкурентную адсорбцию для каждого типа участков специфической адсорбции, показаны на рис. 4.12; для каждой температуры подогнанные линии соответствуют уравнениям Ленгмюра (см. табл. 4.12). В случае конкурентной адсорбции с Zn адсорбционная способность для Cu снижалась в среднем на 5–20% для всех связывающих фаз, кроме фазы обменной адсорбции, и для общей адсорбции эта константа уменьшилась в среднем примерно на 22%. Однако снижение адсорбционной способности обменной фазы составило в среднем около 40%. Причина в том, что при конкурентной адсорбции цинк был сосредоточен главным образом в обменной фазе, и, следовательно, адсорбция меди в этой фазе относительно сильно снизилась по сравнению с другими адсорбционными фазами [56].

4.6. Неорганические комплексы меди

Большинство минералов, содержащих медь, при растворении выделяют больше меди, чем почвы, и, возможно, именно минералы поставляют Cu в почвенную и водную среду [23, 99]. Некоторые комплексы Cu^{2+} , неорганические и органические, также вносят вклад в состояние меди в почвенном растворе. Сульфат (CuSO_4^0) и карбонат (CuCO_3^0) – важные неорганические комплексы, поскольку, согласно [99], при концентрации $\text{SO}_4^{2-} 10^{-2,36}$ моль л^{-1} активности Cu^{2+} и CuSO_4^0 равны, а при давлении углекислого газа 0,005 МПа одинаковы активности CuCO_3^0 и $\text{Cu}(\text{OH})_2^0$ (табл. 4.14). Вклады других неорганических комплексов незначительны, и общую неорганическую медь в поровом растворе можно рассчитать по следующему уравнению [99]:

$$[\text{Cu}_{\text{неорг.}}] = [\text{Cu}^{2+}] + [\text{CuOH}^+] + [\text{CuSO}_4^0] + [\text{Cu}(\text{OH})_2^0] + [\text{CuCO}_3^0].$$

¹ Конкурентная адсорбция цинка с медью [56] будет рассмотрена в выпуске серии, посвященном цинку.

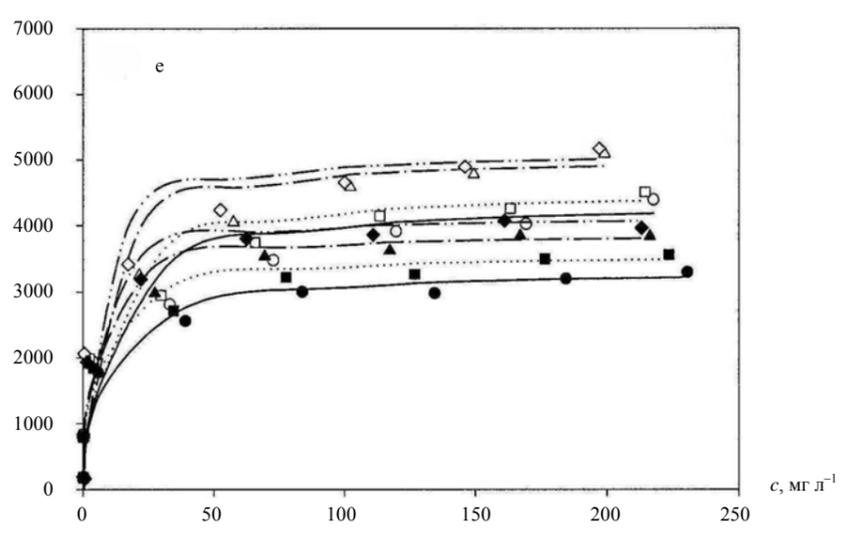
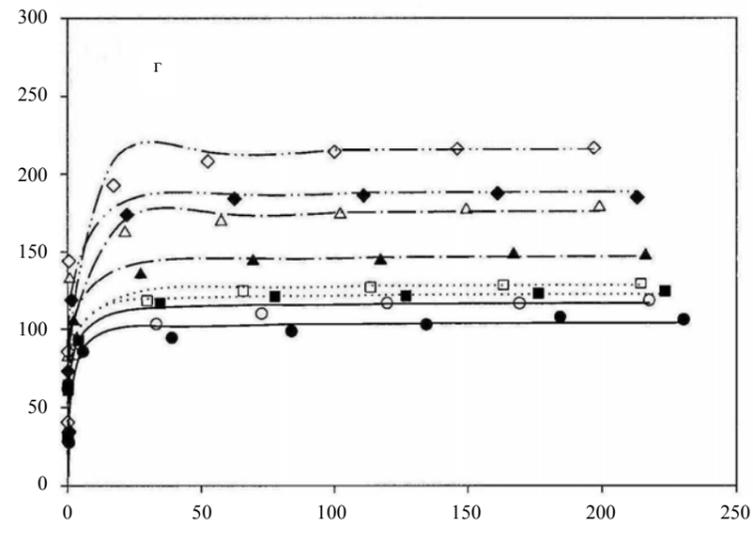
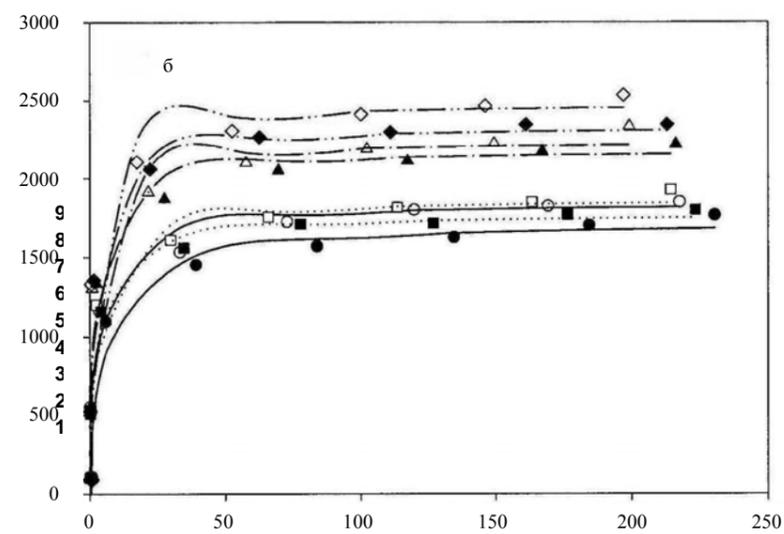
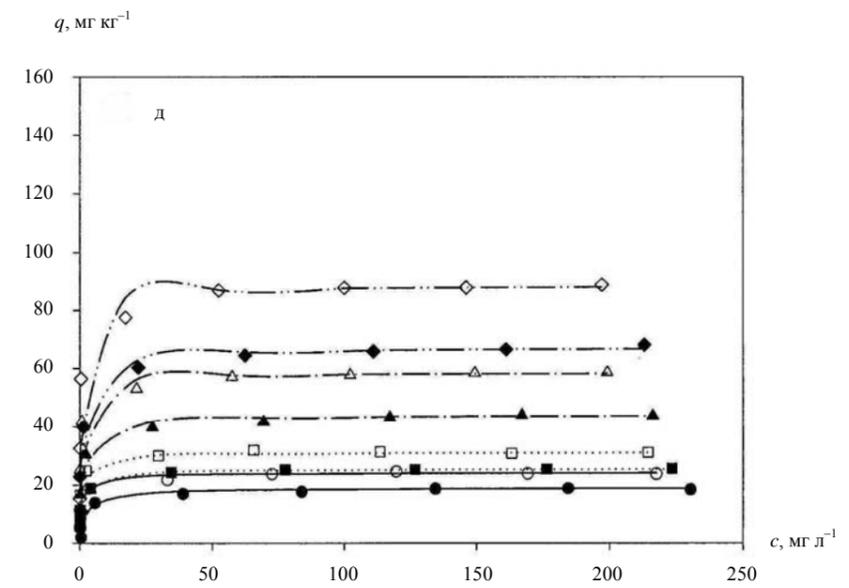
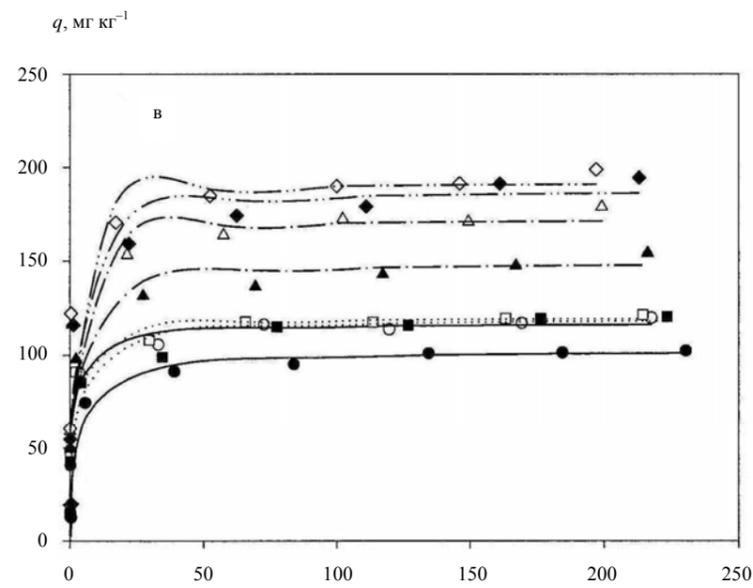
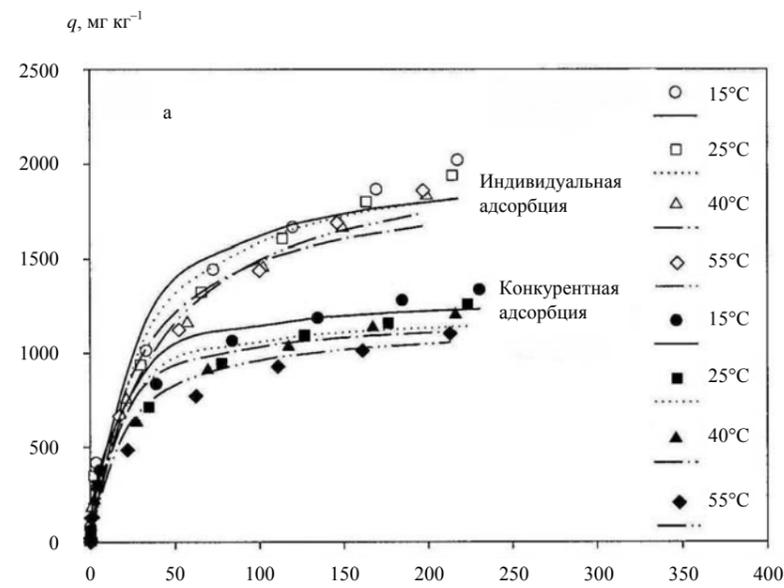


Рис. 4.12. Индивидуальная и конкурентная адсорбция меди при четырех различных температурах: а) обменная фаза; б) фаза карбонатов; в) фаза Mn-оксидов; г) органическая фаза; д) фаза Fe-оксидов; е) общая адсорбция [56]

Т а б л и ц а 4.14

Константы устойчивости различных форм меди [103]

Лиганд	$\log \beta_1$	$\log \beta_2$	$\log \beta_3$	$\log \beta_4$
Cl^-	0	-0,7	-2,2	-4,4
SO_4^{2-}	2,3	-	-	-
HCO_3^-	2,7	-	-	-
CO_3^{2-}	6,77	10,00	-	-
OH^-	6,3	14,3	15	16

Потеря Cu из раствора при pH выше 6,0 может быть связана с осаждением твердой фазы [76]. В щелочных средах глинистые суспензии действуют как центры нуклеации для формирования мостиков между гидроксид-ионами и медью; усиление этого процесса контролируется pH. Лиганды, присутствующие в растворе, могут маскировать процесс осаждения [61, 62]. Ниже pH 6,5 ион Cu^{2+} будет доминирующей разновидностью меди в почвенном растворе, тогда как CuOH_2^0 и CuCO_3 – основные формы меди при pH выше 7 (см. табл. 4.3).

5. РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПРОЦЕССАХ АДсорбЦИИ МЕДИ

При изучении поглощения тяжелых металлов особый интерес представляет органическое вещество (ОВ) почв и пород из-за его воздействия на катионообменную способность поглотителя и, что более важно, из-за тенденции катионов металлов формировать устойчивые комплексы с органическими лигандами. Статистический анализ данных по адсорбции металлов поддерживает представление, что во многих почвах и породах помимо pH очень большое значение для растворимости металла имеет природное органическое вещество [111].

Комплексование металла органическими лигандами – один из механизмов, определяющих его доступность и подвижность [58, 64, 147]. С другой стороны, формирование комплексов с малорастворимым ОВ способно увеличивать долю металлов в твердой фазе [16, 64]. Поэтому содержание органического вещества может быть важным фактором, влияющим на удерживание следовых металлов почвами и породами.

5.1. Влияние растворенного органического вещества на поведение меди

В исследованиях поведения меди в почвах и горных породах было показано, что значительная часть подвижной меди присутствует в органически связанной форме [3, 28, 40, 64, 107, 126]. Как правило, органические комплексы Cu растворимы в воде и не участвуют в реакциях адсорбции / десорбции. Была найдена существенная корреляция между коэффициентом распределения меди (K_d) и содержанием органической материи. Это связано с формированием металлорганических комплексов: при pH 4,5 доля меди, закомплексованной с растворенным органическим веществом, составила 54%, при pH 6,5 – 69% [64].

Природное растворенное органическое вещество, например гуминовые и фульвокислоты (ГК и ФК), проявляет достаточно сильное сродство к меди и снижает ее адсорбцию. Кроме ГК и ФК почвы содержат низкомолекулярные органические кислоты, такие как алифатические карбоновые, фенольные и аминокислоты, которые считаются растворимыми и могут

удерживать медь в растворенном состоянии. Например, показано, что при одном и том же значении рН фульво- и глутаминовые кислоты усиливали адсорбцию Cu^{2+} , тогда как лимонная и этилендиаминтетрауксусная (ЭДТА) кислоты препятствовали этому процессу, удерживая Cu^{2+} в растворе; щавелевая кислота и аминокислоты не влияли на поглощение меди [28, 108]. Возможно, ион Cu^{2+} способен формировать отрицательно заряженные органические комплексы, которые не удерживаются глинистыми минералами [33].

5.1.1. Взаимодействия меди с гумусовым веществом

Фульвокислоты относятся к наиболее распространенному классу природных органических соединений в почвах и поверхностных водах, и в результате взаимодействия ионов металлов с ФК образуются прочные растворимые фульватные комплексы состава $\text{Me} : \text{ФК} = 1 : 1$, устойчивость которых увеличивается с ростом рН (табл. 5.1). Подобные результаты были получены в [10, 51, 78].

В работе [83] были определены значения константы устойчивости комплекса $\text{Cu} : \text{ФК} = 1 : 1$ при рН 8. В диапазоне концентраций меди $[\text{Cu}] = 2,1 \times 10^{-8} - 2,1 \times 10^{-6}$ моль л^{-1} получена константа устойчивости $\log K_{\text{уст.}} = 7,24$ для участков, связывающих более сильно. Анализ показал присутствие в молекуле фульвокислоты двух типов участков: связывающих более сильно (тип I) и более слабо (тип II). К типу I, вероятно, относятся фенольные и карбоксильные группы, а к типу II – карбонильные и аминокгруппы [5, 6, 83].

В [103] приведена сводка констант устойчивости комплексов меди с *гумусовыми соединениями*, выделенными из различных сред: поверхностных вод озер Celup (образцы CEL_1 , CEL_2 и CEL_3) и Bala (образец BAL) в Уэльсе, вод (образцы ET_1 и ET_2) и отложений (ET_3 – ET_6) морского залива Loch Etive в Шотландии и торфяных удобрений, из образцов которых были выделены гуминовые (HA) и фульвокислоты (FA) (табл. 5.2).

Т а б л и ц а 5.1

Значения логарифмов констант устойчивости (л моль⁻¹)
 комплексных соединений Cu^{2+} с фульвокислотами почвенных растворов [15]

рН	Диапазон концентраций меди, моль л^{-1}	ФК ⁽¹⁾
3	$2 \times 10^{-5} - 32 \times 10^{-5}$	3,77
4	$0,67 \times 10^{-5} - 10,6 \times 10^{-5}$	4,40
5	$0,5 \times 10^{-5} - 8,0 \times 10^{-5}$	4,59

⁽¹⁾ По условиям эксперимента общая концентрация ФК принималась эквивалентной концентрации меди.

Т а б л и ц а 5.2

Сводка констант устойчивости ($\log K_{\text{уст.}}$, л моль⁻¹)
для гумусовых соединений меди при рН 8,0, $I = 0,02$ [103]

Гумусовое вещество		$\log K_{\text{уст.}}$
Источник	Образец	
Торф	HA	7,85
	FA	8,29
	FP ₂	8,40
	FP ₄	8,30
	FP ₆	8,27
	FP ₈	8,30
	FP ₁₂	8,28
Озерные воды	CEL ₁	9,83
	CEL ₂	8,42
	CEL ₃	9,35
	BAL	9,30
Речные воды	DEE	9,48
	CON	9,59
Воды морского залива	ET ₁	8,89
	ET ₂	10,21
Отложения морского залива	ET ₃	11,37
	ET ₄	10,43
	ET ₅	10,14
	ET ₆	9,91
Морские воды	IR ₁	8,89
	IR ₂	9,71
Почва	ФК ⁽¹⁾	4,0
	ГК ⁽²⁾	7,8

⁽¹⁾ Измерено методом непрерывных вариаций; рН 5,0; $I = 0,1$.

⁽²⁾ Определено полярографическим методом; рН 6,8; $I = 0,1$.

Константы устойчивости комплексов меди с гумусовым веществом (ГВ) из различных сред следовали в порядке: ФК почвы < ГК почвы < ФК торфа < ГК торфа < ГВ морской воды < ГВ озерной воды \approx ГВ речной воды < ФК морских отложений < ГК морских отложений [103].

Влияние увеличения ионной силы на величину константы устойчивости наглядно показано на рис. 5.1 для образцов из табл. 5.2 [103].

Общая медь, связанная гумусовым веществом, %

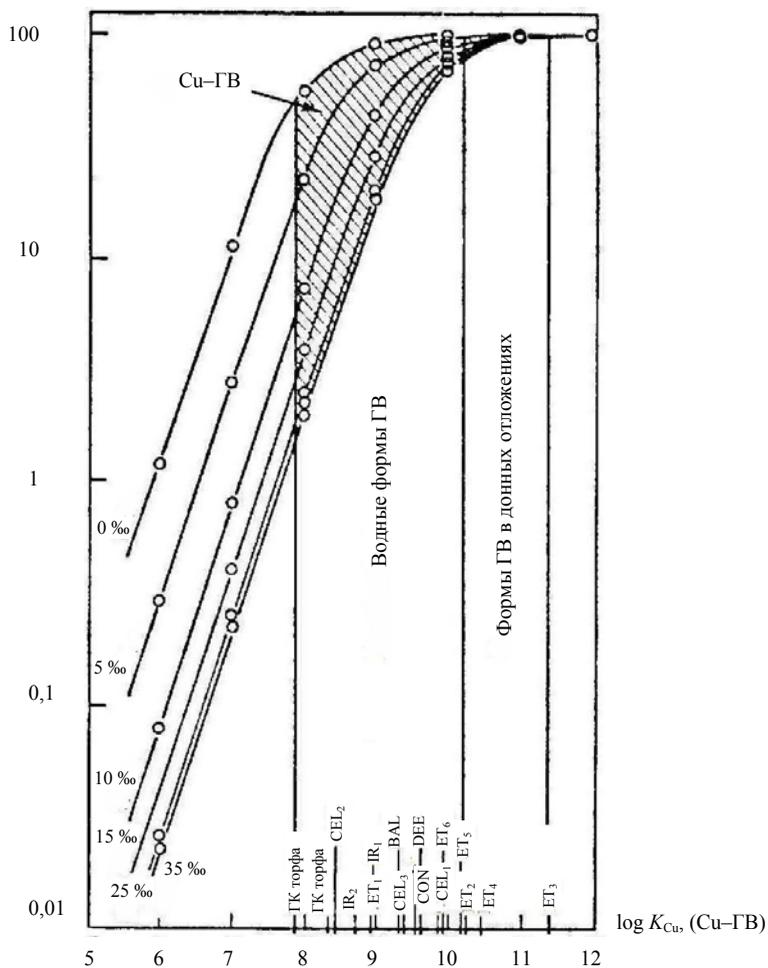


Рис. 5.1. Степень взаимодействия меди с гумусовым веществом как функция величины константы устойчивости при различной солености [103]:

Обозначения на горизонтальной оси указывают диапазон констант устойчивости, найденных для различных природных образцов (см. табл. 5.2).

I. Christl с соавт. исследовали влияние концентрации гуминовых и фульвокислот, а также изменения ионной силы на связывание меди в комплексы [51, 52]. Количество меди, закомплексованной ФК и ГК, сильно увеличивалось с ростом активности свободного иона меди и с повышением pH (рис. 5.2). Варьирование концентрации ФК и ГК от 1 до 1000 мг л⁻¹ не влияло на связывание меди, но ситуация заметно изменялась с увеличением ионной силы. В растворе электролита NaNO₃ 0,01 моль л⁻¹ ГК связывала Cu²⁺ более сильно при заданных pH и активности иона металла, чем ФК. Различия между ФК и ГК становились меньше с увеличением активности иона металла. Те же тенденции наблюдались в фоновом электролите с концентрацией NaNO₃ 0,1 моль л⁻¹.

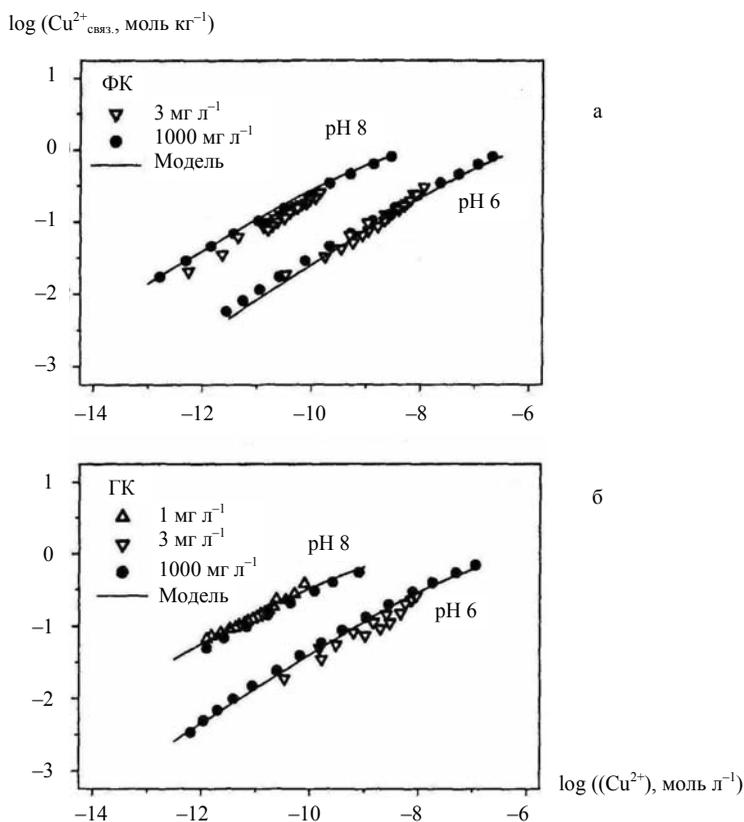


Рис. 5.2. Связывание Cu²⁺ с ФК (а) и ГК (б) в фоновом растворе NaNO₃ (0,01 моль л⁻¹) как функция активности иона металла и pH [52]:

Символы – результаты измерений. Линии – модельные расчеты.

Данные [52] показали, что никакие изменения конформации ФК и ГК, обусловленные изменением их концентраций, не приводили к значимому блокированию связывающих участков или к захвату катионов металла. Только увеличение ионной силы в 10 раз вызывало заметное снижение связывания меди.

Таким образом, основное влияние на константу устойчивости комплексов меди с гуминовыми и фульвокислотами оказывают рН и ионная сила.

Был проведен сравнительный анализ влияния неорганических и органических лигандов на состояние меди в растворе. Рассчитаны относительные количества свободных катионов меди и ее комплексов с ФК в зависимости от рН (рис. 5.3) [15]. Концентрация закомплексованной меди при рН 3 составляла около 50%, а максимальная концентрация комплексов CuФК^+ была отмечена при рН $\sim 5,5$. При рН > 6 доля фульватных комплексов меди резко падала, а при рН ~ 8 основная масса меди, по мнению авторов, была связана с анионами OH^- и CO_3^{2-} [15].

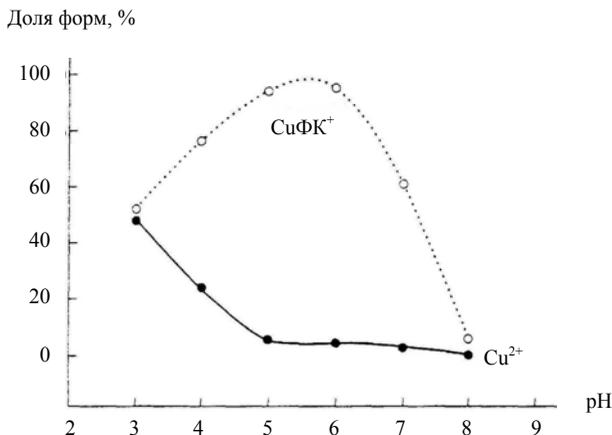


Рис. 5.3. Относительная концентрация свободных и связанных с фульвокислотой катионов меди при различных рН [15]

5.1.2. Корреляция общей растворимой меди с содержанием органического вещества

Авторами [111] была сделана попытка установить связь общей растворимой меди с рН и содержанием органического вещества. Два больших набора данных для почв с загрязнением металла *in-situ* были отдельно проанализированы методом множественной регрессии. Первый набор (данные SMH) был получен в исследовании долговременно загрязненных городских и сельскохозяйственных почв из Канады (Квебек), США (штат

Нью-Йорк) и Дании, описанном в [137], с общим содержанием меди до 3000 мг кг⁻¹. Второй набор (данные GVD) взят из работы [67], где измерили общую и растворимую медь в почвах с различным загрязнением (Нидерланды, Британия, Франция). Общее содержание Cu – 7–1000 мг кг⁻¹. Определение химического состава показало, что растворимая медь в значительной степени присутствовала в форме металлургических комплексов.

Оба набора данных были обработаны методом пошаговой множественной линейной регрессии с использованием общей формы аппроксимирующего уравнения:

$$\log [\text{Cu}] = a + b\text{pH} + c \log \text{Cu}_0 + d \log \text{OB},$$

где коэффициенты (a , b , c и d) могут иметь положительный или отрицательный знак; $[\text{Cu}]$ – концентрация меди в водной или CaCl₂ вытяжке, мкг л⁻¹; Cu₀ – общее содержание меди (кислотное вываривание), мг кг⁻¹ сухой почвы; OB – содержание органического вещества в почве, г кг⁻¹. Аналогичное выражение использовалось для регрессии рCu – отрицательного логарифма активности Cu²⁺.

На основе регрессионного анализа данных SMH ($N = 70$) были получены уравнения, наиболее точно прогнозирувавшие измеренные активность и растворимость меди по свойствам почвы:

$$\text{pCu} = 1,28 + 1,37 \text{pH} - 1,95 \log \text{Cu}_0 + 1,95 \log \text{OB}, \quad R = 0,897; \quad (5.1)$$

$$\log [\text{Cu}] = 1,42 - 0,10 \text{pH} + 0,94 \log \text{Cu}_0 - 0,68 \log \text{OB}, \quad R = 0,851. \quad (5.2)$$

В уравнениях 5.1 и 5.2 все переменные (pH, log Cu₀ и log OB) были высоко значимы ($p < 0,00001$) [111].

Для данных GVD ($N = 31$) измеренная растворимая медь связана с Cu₀ соотношением:

$$\log [\text{Cu}] = -0,05 + 0,76 \log \text{Cu}_0 \quad R = 0,862 \quad (5.3)$$

В противоположность результату регрессионного анализа большего набора данных SMH, переменная pH не была значима ($p > 0,15$), тогда как переменная log Cu₀ была высоко значима ($p < 0,00001$). Уравнения 5.2 и 5.3 показывают, что log [Cu] слабо зависел от pH и проявлял еще более слабую зависимость от содержания почвенного органического вещества. Нечувствительность [Cu] к pH по сравнению с активностью свободной Cu²⁺, на что указывают величина коэффициентов при pH в уравнениях 5.1, 5.2 и отсутствие связи с pH в уравнении 5.3, согласуется с теорией [111].

На основании анализа данных GVD влияние содержания почвенного органического вещества на растворимость металла кажется сомнительным: корреляция OB с рCu была незначима. По другому набору данных (SMH)

получена более сильная корреляция ОВ с рCu, чем с общей растворимой медью. Это позволяет предположить, что процесс сорбции зависит от *активности* свободного иона металла [111].

При высоких значениях рН органическое вещество в значительной степени растворяется и переводит медь в растворимые комплексы. Однако одновременно происходит поглощение ОВ твердой фазой, и таким образом **ОВ в растворимой и нерастворимой формах выполняет противоположные функции в процессе формирования общей растворимой Cu** [79]. В *некислых почвах* растворимость свободной Cu^{2+} обычно на порядки меньше, чем общее количество растворенной Cu [109]. В отличие от растворимости металла, активность свободного металла постоянно снижается с ростом рН. Эти тенденции согласуются с уравнением регрессии 5.3, которое показало отсутствие значимой связи с рН общей растворимой меди – металла, склонного к сильному комплексованию с растворенным органическим веществом.

В долгосрочной перспективе для почв из набора SMH, часть которых в прошлом удобрялась осадком сточных вод, растворимость меди будет в значительной степени определяться такими факторами, как рН, содержание ОВ и содержание меди, независимо от формы, в которой она поступает в почву. Применение осадка сточных вод приводит к увеличению содержания почвенного органического вещества, а также тяжелых металлов, и это ОВ, по-видимому, будет до некоторой степени стабилизировано металлами, так как активность металлов не может возрасти немедленно. С другой стороны, растворимость металлов часто намного выше в обработанном осадком сточных вод, чем в контрольных почвах, в частности, из-за высоких концентраций растворенного органического вещества [31, 60, 111].

5.2. Адсорбционные свойства твердого органического вещества для меди

Малорастворимые гуминовые и фульвокислоты сами по себе являются важными *сорбентами* катионов металлов, тем самым способствуя буферированию протона и катионов в почвенных и водных экосистемах [159]. Способность ГК и ФК буферировать протон и следовый металл связана с их протон-реактивными функциональными группами, проявляющими также высокое сродство к катионам металлов. Химический анализ образцов ГК и ФК различного происхождения показал, что они содержат множество различных типов протон-реактивных функциональных групп, например карбоксильные и фенольные группы [83, 151]. Как правило, количество протон-реактивных функциональных групп составляет от ~4 до 14 моль kg^{-1} с тенденцией к более высоким значениям для ФК по сравнению с ГК [52, 123, 140].

При поглощении твердой фазой ГВ обычно происходит увеличение адсорбции металлов [105, 111]. Было показано, что когда ГВ уравновешено с оксидами, но физически отделено от них диализными мембранами, добавленная медь (Cu^{2+}) сильно концентрируется в твердой органической фазе [118]. Количество Cu, которое может быть связано с ГВ, равно содержанию кислотных групп ОВ. Это соответствует сорбции от 48 до 160 мг Cu^{2+} на 1 г гуминовой кислоты [28, 87, 150].

В отличие от простого обмена, когда удерживание металла определяется его валентностью и ионным радиусом, селективность сорбции органическим веществом зависит от определенных электрохимических и структурных свойств лиганда и иона металла. Связывающую силу взаимодействий ОВ почвы с металлом часто выражают в терминах констант устойчивости между ионами металла и экстрагированной фракцией ОВ [35, 139, 149, 155]. Хотя такие методы подвергались критике из-за изменений, происходящих в процессе экстракции [171], эти константы обеспечивают грубую оценку относительной силы связывания металла, которая зависит от характера органического вещества и pH системы [59]. Так, методом ультрафильтрации получены константы устойчивости $K_{уст\ i}$ для комплексов отдельных фракций экспериментального гумусового вещества с медью [126]. Расчетные значения $\log K_i$ представлены в табл. 5.3.

Из этих данных видно, что большее значение $K_{уст\ i} = 6,4$ получено для более высокомолекулярной фракции ($> 10^5$ кДа), но из-за ее низкого содержания в образце это не оказало значимого влияния на общую константу устойчивости ($K_{уст}$) изученного водного комплекса Cu–ГВ. Значение $K_{уст}$, полученное для этого комплекса ($\log K_{уст} = 5,4$), сопоставимо с теми значениями, о которых сообщают в литературе (см., например, [12]).

Исследование механизма взаимодействия природного органического вещества – гуминовых кислот – и меди показало, что статическая обменная емкость (СОЕ) для ГК по отношению к ионам меди при $\text{pH} \leq 4$ находится в прямой зависимости от содержания карбоксильных групп в ГК [13].

Т а б л и ц а 5.3

Значения констант устойчивости комплексов Cu с отдельными фракциями образца ГВ и общая константа устойчивости [126]

Фракция (мол. масса), кДа	РОУ, %	ГВ, моль л^{-1}	$C_{\text{Zn}\ i\ \text{связ.}} / C_{\text{Zn}}^{(1)}$	$\log K_{уст\ i}$, $\log (\text{л моль}^{-1})$
$> 10^5$	3	$1,0 \times 10^{-7}$	0,25	6,4
$10^5 - 10^4$	78,7	$1,0 \times 10^{-5}$	2,4	5,4
				$\log K_{уст} = 5,4$

⁽¹⁾ Отношение содержания связанной Cu к общему содержанию.

При этом ионы меди взаимодействуют как с сильнокислыми, так и слабокислыми функциональными группами органического вещества (рис. 5.4). Низкая селективность функциональных групп ГК при взаимодействии с ионами меди связана с высокой способностью этого металла к комплексообразованию даже в кислой среде. Ионы меди образуют комплексные соединения как с карбоксильными, так и гидроксильными группами ГК.

Наибольшая сорбция ионов меди гуминовыми кислотами наблюдалась в области pH 3,0–5,0 (табл. 5.4) [2]. С увеличением кислотности раствора до pH 1,0–2,0 поглощение ионов меди ГК снижалось с 46 до 2–11%, а сорбционная емкость уменьшалась в 4–23 раза. Влияние pH на поглощение меди ГК и ГК отмечалось в [18, 52].

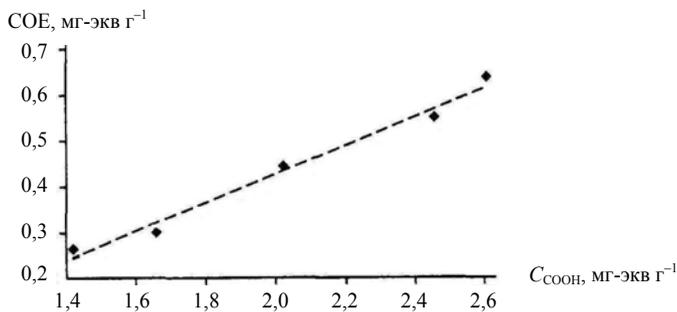


Рис. 5.4. Зависимость СОЕ для ионов Cu^{2+} от содержания карбоксильных групп во фракции ГК ($C_{\text{СООН}}$) при $\text{pH} \leq 4$ [13]:

$$\text{СОЕ} = 0,3102 \cdot C_{\text{СООН}} - 0,194; r^2 = 0,9877.$$

Т а б л и ц а 5.4

Влияние pH на сорбционную емкость ГК (мг г^{-1})⁽¹⁾ [2]

pH	Навеска сорбента, г л ⁻¹			
	1	2	3	5
1,0	1,9	4,9	4,7	3,9
1,5	6,8	8,9	8,6	7,3
2,0	11,6	17,4	15,3	12,1
2,5	34,1	24,1	22	15,4
3,0	40,4	28,1	23,1	16,7
3,5	44,7	31	24,8	17,4
4,0	46,5	31	24,8	17,4
5,0	46,5	31	24,8	17,4

⁽¹⁾ Начальная концентрация Cu^{2+} 100 мг л^{-1} .

6. КОРРЕЛЯЦИЯ СОРБЦИИ МЕДИ С ПАРАМЕТРАМИ ПОГЛОТИТЕЛЯ И ВОДНОЙ ФАЗЫ

Характеристики поглотителя и порового раствора играют значительную роль в распределении металлов в системе «вода – порода». Для изучения относительного вклада различных типов поверхности в суммарную специфическую адсорбцию меди проведен анализ множественной регрессии [117]. Уравнение регрессии для расчета максимума специфической адсорбции меди по содержанию почвенного органического углерода и свободных оксидов марганца имело вид:

$$Q_{\max} (\text{мкг г}^{-1}) = 759 + 198 \text{ ОУ} (\%) + 5820 (\text{оксиды Mn}) (\%); \quad R = 0,93^{**}.$$

Включение в уравнение членов содержания глины и свободных оксидов железа не помогло улучшить это соотношение, т. е. основной вклад в сорбционную способность этих почв относительно меди вносили свободные оксиды марганца и органическое вещество. Для почв с невысоким содержанием оксидов марганца доминирующим фактором оказалось ОВ.

Для полевых значений коэффициентов распределения металлов в работе R. P. T. Janssen с соавт. [85] представлены уравнения множественной регрессии, основанные на доступных, легко определяемых характеристиках твердой фазы и порового раствора. Независимые переменные были отобраны из множества таких параметров с помощью метода главных компонент. Из характеристик твердой фазы в уравнения включали $\text{pH}_{\text{CaCl}_2}$, содержание ОВ, глины, ЕКО и содержание слабо окристаллизованных и аморфных оксигидроксидов Al и Fe (оксалат-растворимые Fe_0 и Al_0). Из характеристик порового раствора в уравнения входили концентрация РОУ и ионная сила (I).

Анализ множественной регрессии для K_d металлов (л кг^{-1}) проводился по уравнениям вида:

$$\log K_d = a \cdot \text{pH} + b \cdot \log (\% \text{ОВ}) + c \cdot \log (\% \text{глины}) + d \cdot \log (\text{Fe}_0) + e \cdot \log (\text{Al}_0) + f \cdot \log (\text{РОУ}) + g \cdot \log I + h \quad (5.4)$$

и без параметров раствора

$$\log K_d = a \text{ pH} + b \log (\% \text{ОВ}) + c \log (\% \text{глины}) + d \log (\text{Fe}_0) + e \log (\text{Al}_0) + f. \quad (5.5)$$

Для меди по уравнению 5.4 было получено выражение:

$$\log K_d = 0,15 \text{ рН} + 0,45 \log (\text{Fe}_o) - 0,71 \log (\text{РОУ}) + 1,33; \quad R^2 = 0,76; \quad (5.6)$$

где переменные располагаются по мере убывания их значимости (Fe_o в ммоль кг^{-1} , РОУ в ммоль л^{-1}). Таким образом, основными параметрами, определяющими адсорбционное поведение меди, были рН и содержание оксидов железа. Растворенное органическое вещество имело отрицательную корреляцию с коэффициентом распределения Cu , т. е. способствовало снижению адсорбции и увеличению подвижности меди.

При расчете по уравнению 5.5 было получено соотношение, которое отражает корреляцию только с оксидом железа и дает худшую подгонку:

$$\log K_d = 0,88 \log (\text{Fe}_o) + 0,89; \quad r^2 = 0,66.$$

Таким образом, для расчетов величины K_d меди лучше использовать более общую форму уравнения 5.4, учитывающую характеристики почвенного раствора.

Авторы [85] сравнили результаты расчета значения K_d для меди по уравнению 5.6 и данные из [68] и [161] (рис. 6.1). В последнем случае среднее отклонение и его стандартное отклонение для $\log K_d$ составили $0,47 \pm 0,04$.

$\log (K_d, \text{л кг}^{-1})$ измеренный

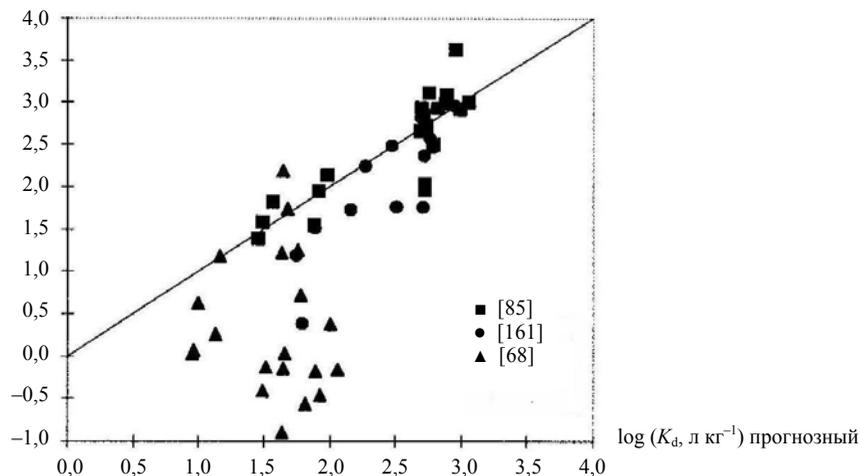


Рис. 6.1. Сравнение измеренных значений $\log K_d$ для меди [68, 161] и прогнозных значений $\log K_d$ по уравнению 5.6 [85]

7. СОРБЦИЯ МЕДИ В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ

Объем выбросов тяжелых металлов в результате деятельности человека превышает масштабы природных процессов их миграции и аккумуляции [10]. Основные почвенные компоненты – органическое вещество, железистые и глинистые минералы – во многом определяют способность почвы к прочному закреплению металлов и снижению их миграционной способности. Однако загрязнение почвы уменьшает ее способность к дальнейшему поглощению тяжелых металлов, поскольку происходит снижение сорбционной емкости и прочности связи металла с твердой фазой. На удерживание меди существенное влияние оказывает присутствие органического вещества: при удалении ОВ из твердой фазы поглотителя происходит резкое снижение его способности связывать металлы [10].

7.1. Влияние органического вещества на удерживание меди в загрязненных почвах

Анализ данных о содержании РОВ в почвенном растворе показал, что в присутствии значительных концентраций металлов может происходить снижение скорости разложения органического вещества и накопление слаборазлагающегося ОВ, а также существенный выход РОВ в жидкую фазу. Подавить этот процесс могут высокое содержание глины, ила и оксидов железа и высокая катионообменная способность почв благодаря адсорбции и осаждению органических соединений. При этом в сильнозагрязненных почвах снижается подвижность тяжелых металлов [89].

В речной пойме, куда сбрасывались сточные воды предприятия промышленного района Bitterfeld-Wolfen (Германия), на участке с меньшим содержанием глины, ила и оксидов железа, но с более высоким значением $pH = 5,4$ РОВ было менее протонировано, более растворимо и поэтому могло связывать тяжелые металлы в большей степени, чем при более низком pH (5,0 или 3,5). Коэффициент корреляции растворенной Cu с РОВ составил 0,62. Такая связь согласуется с результатами, полученными в [69] и других работах, где отмечалась устойчивость комплексов РОВ с Cu [89].

Остатки урожая, удобрения и осадки сточных вод могут по-разному реагировать с металлами, поступающими в почвы. Свежее органическое

вещество химически отличается от остаточного гумуса в почвах. Например, в очень кислой минеральной почве остаточный гумус, видимо, не обладает таким количеством катионообменных мест или мест для специфической адсорбции, которого можно было бы ожидать, исходя только из содержания в нем функциональных групп, даже после известкования [104]. Вероятно, в остаточном гумусе ионы Al^{3+} (и возможно Fe^{3+}) и гидроксиполимеры образуют комплексы с органическими лигандами и блокируют участки катионного обмена или участки специфической адсорбции [101]. Этим можно объяснить, почему природно-кислая минеральная почва даже после известкования до нейтрального pH не смогла удерживать добавленные тяжелые металлы так же сильно, как природно-некислая почва [160]. Напротив, природно-кислые органические почвы удерживают тяжелые металлы очень сильно, несмотря на низкий pH, возможно, из-за недостатка в этих почвах Fe и Al, которые блокируют лиганды. Таким образом можно предположить, что остаточное органическое вещество в кислых минеральных почвах менее эффективно при комплексовании тяжелых металлов [111].

7.2. Обработка почв осадком сточных вод и сорбция меди

Существует ряд проблем при применении муниципального осадка сточных вод (ОСВ) на сельскохозяйственных землях. ОСВ содержит большое количество органического вещества, и использование этого материала в качестве удобрения ограничено, главным образом, присутствием в нем тяжелых металлов [131]. Тот факт, что ОСВ адсорбирует значительные количества тяжелых металлов, является аргументом в пользу его более широкого использования и как детоксиканта. Однако адсорбция может быть неэффективной из-за уже существующей нагрузки тяжелых металлов и возможности выделения дополнительных металлов со временем.

Сравнение коэффициентов распределения меди в необработанной и обработанной ОСВ почве показано на рис. 7.1 [42]. Адсорбция меди в обоих случаях соответствовала уравнению Ленгмюра (рис. 7.2) и происходила до насыщения. При pH 4 значения Q_{max} составили 3,12 и 5,00 ммоль kg^{-1} , K_L – 887 и 378 л ммоль⁻¹ соответственно.

Известно, что соли Ca^{2+} снижают растворимость Cu-органических комплексов, уменьшая таким образом растворимость Cu в водных вытяжках почв [135]. Эти результаты имеют значение для применения осадков сточных вод, содержащих металлы. Основная часть ОВ, присутствующего в стабилизированном осадке, разлагается очень медленно [156] и представляет собой гумифицированное ОВ [66]. Для кремнистых почв, чрезвычайно бедных ОВ, его добавление должно усилить удерживание большинства тяжелых металлов в кислых условиях. Таким образом, когда минеральные почвы удобрены ОСВ с тяжелыми металлами в матрице, миграция металла сильно ограничена [160]. Наконец, следует понимать, что эти

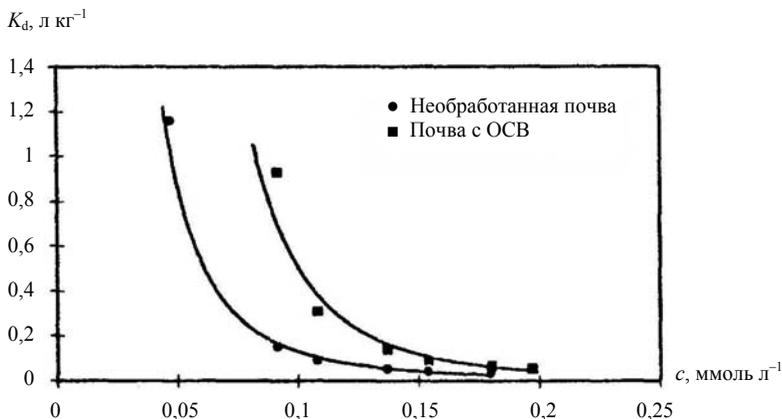


Рис. 7.1. Коэффициенты распределения меди в необработанной и обработанной ОСВ почве [42]

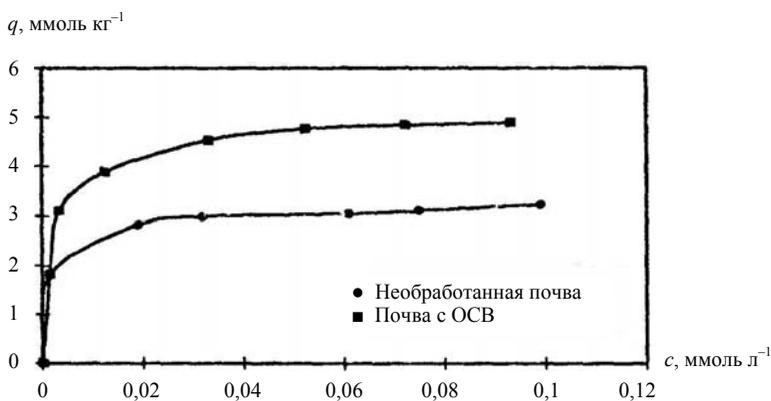


Рис. 7.2. Изотермы адсорбции для необработанной и обработанной ОСВ почвы [42]

данные применимы к кислым условиям, когда для удаления ионов металла из раствора важна адсорбция. Для околонейтральных и щелочных почв на адсорбционные процессы могут накладываться растворимость и реакции комплексообразования [58], усложняя таким образом прогноз относительного удерживания тяжелых металлов [59].

7.3. Конкурентная сорбция меди в почвах, обработанных осадком сточных вод

Адсорбционное поведение металлов при их совместном присутствии в почве определяется их химическими свойствами. Так, для меди характерно образование внутрисферных комплексов с гумусовыми соединениями с относительно высокими константами устойчивости [166], тогда как кадмий, например, менее склонен к этим реакциям. Поэтому при использовании ОСВ кадмий практически не влияет на адсорбцию меди [129].

Авторы [64] исследовали конкурентную сорбцию Cd, Cu, Ni, Zn и Pb на участках вблизи г. Сакраменто (штат Калифорния, США), где депонировались осадки муниципальных сточных вод. *Индивидуальная адсорбция* меди была линейно связана с ее концентрацией в растворе, и коэффициент распределения K_d рассчитывался как наклон изотермы сорбции. Значения K_d были выше при pH 6,5, чем при 4,5 (табл. 7.1).

Коэффициенты распределения меди значимо коррелировали с содержанием органического вещества в почве и площадью удельной поверхности поглотителя (табл. 7.2), но не было выявлено значимых связей с другими свойствами почвы, например с ЕКО, содержанием глины или некристаллических соединений Fe и Al. По-видимому, содержание органического углерода (ОУ) и удельная площадь поверхности являются наиболее важными свойствами обработанных почв, влияющими на адсорбцию металлов путем формирования металлорганических комплексов с поверхностью [64].

Т а б л и ц а 7.1

Коэффициент распределения меди (K_d , л г⁻¹) в почвах девяти участков депонирования ОСВ [64]

Почва	Глубина, см	K_d Cu	
		pH = 4,5	pH = 6,5
TP19	152–183	0,390	0,649
TP21	183–214	0,262	0,612
TP21	244–274	3,951	2,676
TP22B	61–76	0,208	0,965
TP24	15–76	0,869	0,916
TP24	122–152	0,322	0,935
TP26	122–152	1,322	0,983
TP27	61–91	0,274	0,777
TP28	61–91	0,917	1,399

Т а б л и ц а 7.2

Значимость коэффициентов корреляции (r) между свойствами почвы и коэффициентом распределения (K_d Cu) [64]

ОУ	Площадь поверхности	ЕКО	Глина	Некристаллические		Кристаллические	
				Fe	Al	Fe	Al
<i>pH = 4,5</i>							
0,86**	0,93**	0,54⁽¹⁾	-0,24	-0,21	0,40	-0,52	-0,48
<i>pH = 6,5</i>							
0,71*	0,87**	0,56	-0,16	0,02	0,64	-0,41	-0,23

⁽¹⁾ Выделены корреляции с $|r| > 0,5$.

При использовании программы MINTEQA2 прогнозировалось снижение концентрации свободных ионов меди и рост количества металлических комплексов с РОВ при увеличении pH от 4,5 до 6,5 (табл. 7.3). Количество комплексов металлов с ацетатом также было выше при pH 6,5, чем при pH 4,5, тогда как гидроксидных форм металлов было немного. Более сильная адсорбция меди с РОВ при высоком pH могла происходить благодаря диссоциации функциональных групп в органической фазе, обусловленной меньшей конкуренцией с ионом водорода (H^+) [64].

При *конкурентной адсорбции* на коэффициент распределения меди влияло совместное присутствие других металлов, когда все они добавлялись к почвенной системе одновременно. Сравнение значений K_d для всех почв при добавлении по 50 мкмоль $л^{-1}$ металлов показало следующую последовательность адсорбции: Pb > Cu > Zn > Ni > Cd \approx Cr при pH 4,5 и Pb > Cu \approx Zn > Cd > Ni > Cr при pH 6,5. На адсорбцию меди почти не влияло добавление Zn, Ni и Cd, но в присутствии комбинации Zn и Cd при pH ~5–6 сорбция меди заметно снижалась [92]. В насыщенной Са почве сорбция Cu, Ni и Co проходила в порядке Cu > Ni \approx Co [77]. Кроме того, с увеличением ионной силы сорбция металлов уменьшалась из-за конкуренции за адсорбционные места с макрокатионами [130]. Таким образом, почвы с более высокой ионной силой могут иметь больший риск выщелачивания меди из депонированного осадка сточных вод.

Т а б л и ц а 7.3

Доля соединений меди (%) в растворе, рассчитанная MINTEQA2 при общей концентрации Cu 50 мкмоль $л^{-1}$ [64]

Соединение	pH 4,5	pH 6,5
Cu ⁺²	31,5	12,8
Cu–РОВ	54,4	68,8

8. ДЕСОРБЦИЯ И МИГРАЦИЯ МЕДИ

8.1. Десорбция меди

Как отмечалось выше, при адсорбции меди на глинистых минералах действуют два различных механизма. Первый – в кислых условиях, связан с постоянным зарядом на глинистых минералах, т. е. это катионный обмен, или неспецифическая адсорбция; другой механизм действует в условиях от нейтральных до щелочных и связан с формированием гидролизированных разновидностей и органических комплексов – это специфическая адсорбция. В незагрязненных средах при низком диапазоне концентраций медь специфически адсорбируется поверхностями различных коллоидов почвы [38, 39, 117, 148, 153].

Исследования десорбции Cu из почв, пород и их компонентов широко представлены в литературе и касаются, главным образом, случаев с малой долей занятой поверхности, когда имеет место заметный эффект гистерезиса адсорбции–десорбции [29, 84, 98, 119, 127].

Анализируя результаты экспериментов по десорбции из *глинистых фракций* почв [26] (эксперименты по адсорбции рассмотрены выше в разделе 3, свойства сорбентов см. в табл. 3.4, изотермы адсорбции – на рис. 3.4, 3.5), I. D. Atanassova и M. Okazaki показали, что вся десорбировавшаяся медь была неспецифически адсорбированной (NSPA), а специфически адсорбированная медь (SPA) десорбируется плохо. Специфическая адсорбция зависит от pH раствора, степени занятости поверхности и физико-химических свойств адсорбента [46] и рассчитывалась авторами [26] как разность между общей адсорбированной (TA) и неспецифически адсорбированной медью: $SPA = TA - NSPA$. В табл. 8.1 представлены доли SPA и десорбированной Cu при некоторых значениях pH. При pH 4 для глины Surnevo отмечено 39% десорбции меди, для Bulgary – 45%. По-видимому, в глеевой глине органическая материя не играет главной роли в фиксации Cu. Это согласуется с выводами авторов [46], которые нашли, что адсорбция Cu увеличивалась после удаления из кислых глин органического вещества, и с результатами, представленными в [76].

Доли SPA Cu снижались с ростом адсорбционной плотности и были выше при pH 5,2–5,3, чем при pH 4,0–4,6 (рис. 8.1а, б). Для глины Gramada (pH 4,0) с ростом нагрузки доли SPA снижались от 0,92 до 0,27 (т. е. до 73%

Зависимость доли специфически адсорбированной меди от рН адсорбции и десорбции [26]

Глина	рН адсорбции	рН десорбции	ТА, мг кг ⁻¹	SPA/ТА	% десорбции
Gramada	5,6	4,4	314	0,90 ⁽¹⁾	10 ⁽¹⁾
		4,0	314	0,85 ⁽¹⁾	15 ⁽¹⁾
Surnevo	5,5	4,7	261	0,79 ⁽¹⁾	21 ⁽¹⁾
		4,0	261	0,61 ⁽¹⁾	39 ⁽¹⁾
Bulgary	5,4	4,7	258	0,75 ⁽¹⁾	25 ⁽¹⁾
		4,0	258	0,55 ⁽¹⁾	45 ⁽¹⁾
Gramada	4,0	4,4	257	0,94	6
Surnevo	4,5	4,7	190	0,80	19
Bulgary	4,6	4,7	150	0,82	18

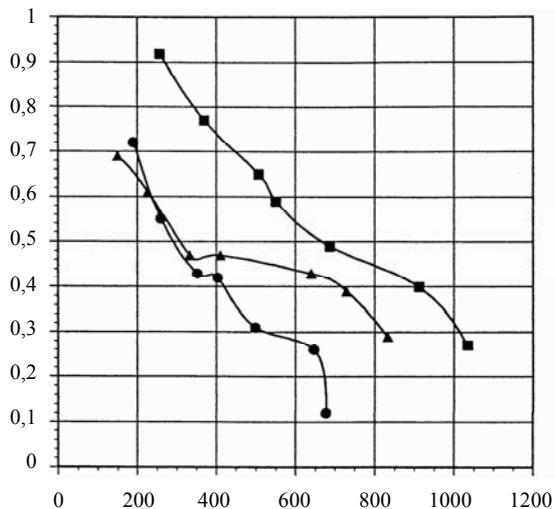
⁽¹⁾ Рассчитано по линиям регрессии при соответствующем рН.

десорбции) и от 0,98 до 0,74 (26% десорбции) при рН 5,3. Для Bulgary (рН 4,6) SPA/ТА Cu составляло от 0,69 до 0,29 (72% десорбции) и для Surnevo (рН 4,5) от 0,72 до 0,12 (88% десорбции).

Анализ изотерм десорбции для трех исходных уровней добавленной и адсорбированной Cu (рис. 8.2а, б, в) показывает, что для глины Bulgary (рН 4,6) количество специфически адсорбированной (т. е. не десорбированной) меди возрастает (103, 193, 238 мг кг⁻¹) с увеличением исходной нагрузки. Для глин Surnevo (рН 4,5) и Gramada (рН 4,0) количество SPA Cu меньше при самом высоком уровне нагрузки исходной адсорбции: 137, 168, 81 мг кг⁻¹ (Surnevo) и 235, 319, 275 мг кг⁻¹ (Gramada). Это означает, что при занятости поверхности выше 6% сильноокислой катионообменной способности (ЕКО_{sa}) для Gramada и 10% ЕКО_{sa} для Surnevo адсорбция Cu осуществляется глинистыми минералами 2 : 1 на участках низкого сродства с постоянным зарядом преимущественно за счет катионного обмена. Изотермы десорбции при рН 5,2–5,3 характеризуются более выраженным эффектом гистерезиса, чем при меньшем рН, и для трех фракций глины количество специфически адсорбированной меди с ростом исходной нагрузки увеличивается: 296, 787, 1933 мг кг⁻¹ (Gramada); 213, 387, 1619 мг кг⁻¹ (Surnevo) и 241, 742, 1415 мг кг⁻¹ (Bulgary) [26].

I. D. Atanassova исследовала также десорбцию меди при высоких нагрузках (от 100 до 600 мкг г⁻¹) *цельными почвами* с контрастирующими свойствами: подзол Godech (горизонты А и В) и чернозем Gramada (табл. 8.2, табл. 4.1) [25]. В горизонте Godech А (4% глины) удерживалась более высокая доля добавленной адсорбированной меди, чем в Godech В (41% глины).

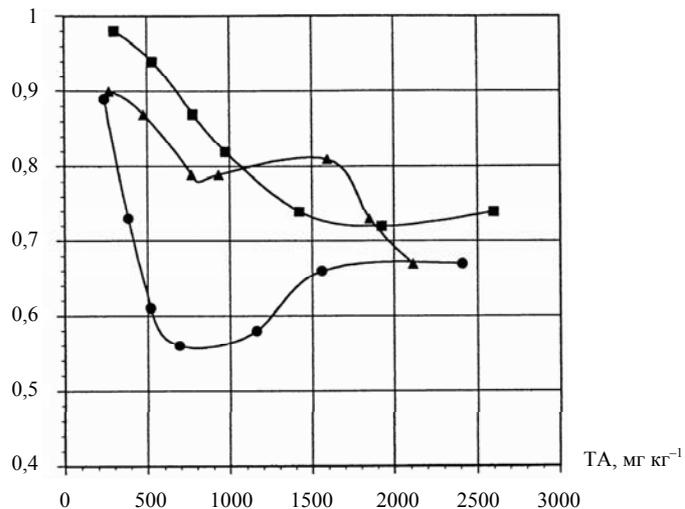
SPA / TA



- Gramada (pH 4,03 ± 0,03)
- Surnevo (pH 4,54 ± 0,03)
- ▲ Bulgary (pH 4,61 ± 0,03)

а

SPA / TA



- Gramada (pH 5,30 ± 0,02)
- Surnevo (pH 5,23 ± 0,02)
- ▲ Bulgary (pH 5,33 ± 0,04)

б

Рис. 8.1. Вариации долей специфически адсорбированной Cu (SPA) в общей адсорбированной Cu (TA) [26]

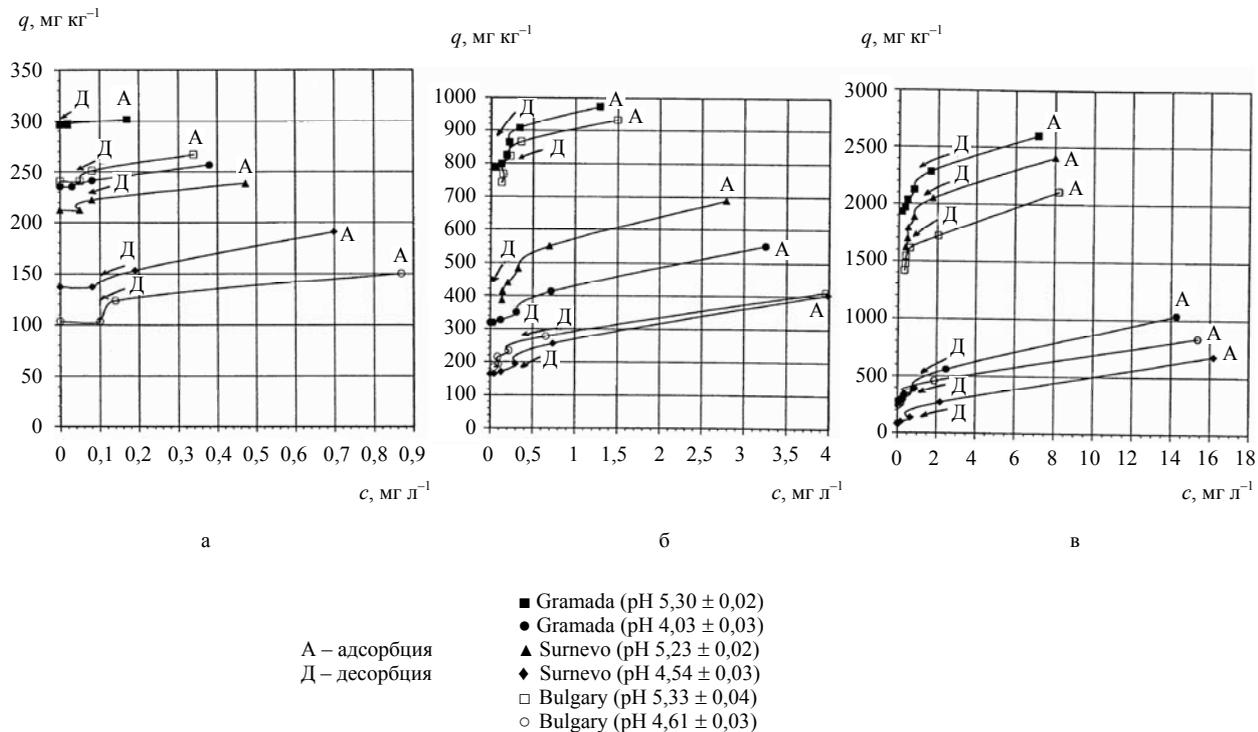


Рис. 8.2. Десорбция меди из трех глинистых фракций для трех исходных уровней добавленной и адсорбированной меди: а) 340 мг кг⁻¹; б) 1250 мг кг⁻¹; в) 4100 мг кг⁻¹ [26]

Т а б л и ц а 8.2

Физико-химические свойства образцов экспериментальных почв и глин [25]

Классификация	Gramada	Godech	
	0–35 см	0–35 см	55–85 см
	А-горизонт	А-горизонт	В-горизонт
<i>Почвы</i>			
рН (Н ₂ O) 1 : 2,5 (вес/объем)	6,8	4,8	4,2
Гумус (%)	3,3	0,7	0,3
Свободные оксиды Fe, %	1,2	0,4	1,2
Глина (< 0,001 мм), %	45,5	4,2	40,9
ЕКО _{рН 8,2} , мг-экв (100 г) ⁻¹	44,9	6,8	24,1
Н _{рН 8,2} , мг-экв (100 г) ⁻¹	1,2	4,5	12,7
Al, мг-экв (100 г) ⁻¹	0,0	0,9	7,4
Ca, мг-экв (100 г) ⁻¹	40,3	2,3	9,1
<i>Глинистые фракции (< 0,001 мм)</i>			
ЕКО _{рН 8,2} , мг-экв (100 г) ⁻¹	67,9	25,1	32,5
Н _{рН 8,2} , мг-экв (100 г) ⁻¹	3,6	13,2	26,8
Al, мг-экв (100 г) ⁻¹	0,0	2,8	17,7
Ca, мг-экв (100 г) ⁻¹	63,6	0,6	4,3
Свободные оксиды Fe, %	1,7	0,6	1,9

В подзоле Godech первый горизонт (А) десорбировал 18% при самом низком уровне добавленной и адсорбированной меди и 35% – при наиболее высоком. Десорбция меди из второго горизонта (В) была сильнее и варьировала от 51 до 77% (табл. 8.3). Это подтверждается слабой изменчивостью коэффициента распределения K_d (мл г⁻¹) под влиянием равновесной концентрации (рис. 8.3), т. е. поверхностное сродство очень мало изменяется при повышении концентрации металла в растворе. В почве Godech А сродство к поверхности увеличивалось при более низких концентрациях, что соответствует более слабой десорбции при меньших поверхностных охватах. Изотерма адсорбции для Godech В имеет форму прямой линии (рис. 8.4), и точки десорбции накладываются на нижний конец изотермы адсорбции, что является показателем обратимости.

На черноземе Gramada (45,5% глины) адсорбцию и десорбцию меди автор [25] исследовала при двух значениях рН: природное 6,55 и отрегулируемое 2,69. При меньшем рН максимум адсорбции и энергия связи

Т а б л и ц а 8.3

Десорбция Cu из цельных почв Godech A, Godech B и Gramada раствором CaCl₂ (0,01 моль л⁻¹) при различных уровнях добавленной и адсорбированной меди [25]

Адсорбировано, мкг г ⁻¹	Десорбировано, мкг г ⁻¹	Десорбировано, %
<i>Godech A (pH = 3,95 ± 0,15)</i>		
179,2 ± 2,6	63,5 ± 0,3	35,5
1530 ± 2,0	49,5 ± 1,1	32,4
125,5 ± 0,9	35,1 ± 0,2	28,0
99,3 ± 2,3	25,2 ± 0,3	25,4
79,4 ± 0,8	16,7 ± 0,3	21,0
58,9 ± 0,5	10,9 ± 0,1	18,5
<i>Godech B (pH = 3,57 ± 0,07)</i>		
99,5 ± 5,1	76,6 ± 0,1	77,0
75,3 ± 1,3	58,1 ± 0,5	77,1
54,8 ± 1,2	390 ± 0,2	71,1
43,4 ± 1,0	27,0 ± 0,2	62,3
32,8 ± 0,4	19,5 ± 0,3	60,9
24,6 ± 0,1	12,6 ± 0,2	51,3
<i>Gramada (pH = 2,69 ± 0,11)</i>		
378,8 ± 0,4	49,8 ± 0,3	13,1
356,7 ± 1,3	27,1 ± 0,7	7,6
267,0 ± 1,2	12,1 ± 0,3	4,5
191,4 ± 1,4	4,7 ± 0,3	2,6
147,7 ± 0,2	2,4 ± 0,1	1,6
96,7 ± 0,1	2,3 ± 0,1	2,4

были выше и доля добавленной адсорбированной меди, которая десорбировалась неспецифически (NSPA), была меньше. Коэффициент распределения резко увеличивался со снижением концентрации Cu в растворе (или охвата участков), что указывает на более высокое поверхностное сродство (рис. 8.5а). Это согласуется с наблюдаемой слабой десорбцией (рис. 8.5б).

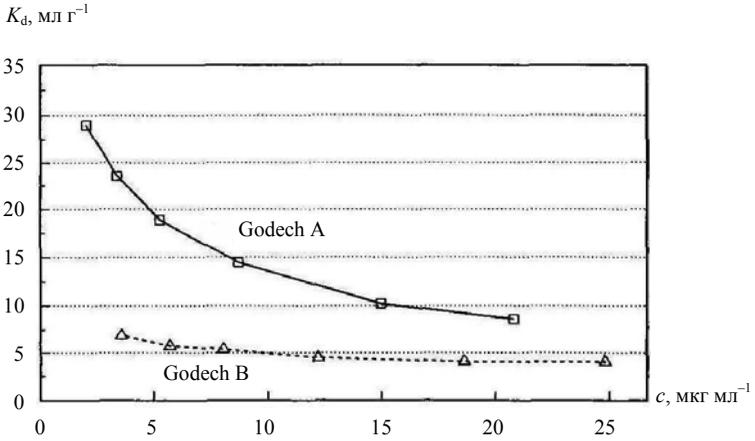


Рис. 8.3. Соотношение между коэффициентом распределения и равновесной концентрацией меди для почв Godech A и Godech B [25]

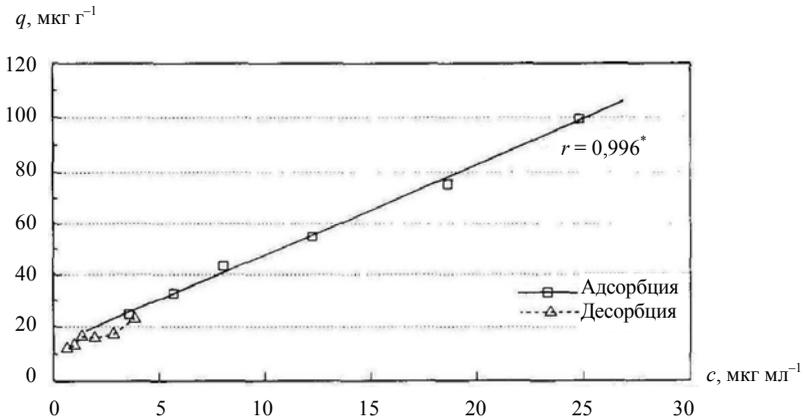


Рис. 8.4. Адсорбция и десорбция меди почвой Godech B [25]

Добавление меди к чернозему Gramada при pH 6,55 в присутствии CaCl_2 ($0,01$ моль l^{-1}) привело к низким уровням Cu в растворе, и изотерма адсорбции стала линейной (рис. 8.6). Это соответствует сильной фиксации меди, которая не могла вернуться в раствор при использовании процедуры десорбции с фоновым раствором CaCl_2 – специфическая адсорбция.

Из почв Godech наблюдалась более высокая десорбция меди для *глинистых фракций* (адсорбция рассмотрена в разделе 3, см. также рис. 4.2, 4.3), чем для почв в целом: 95% из глины Godech B при самом высоком уровне

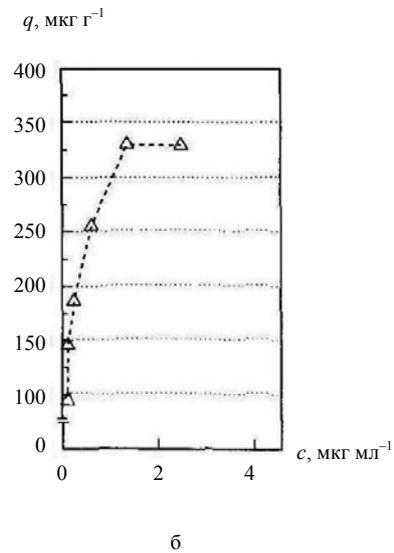
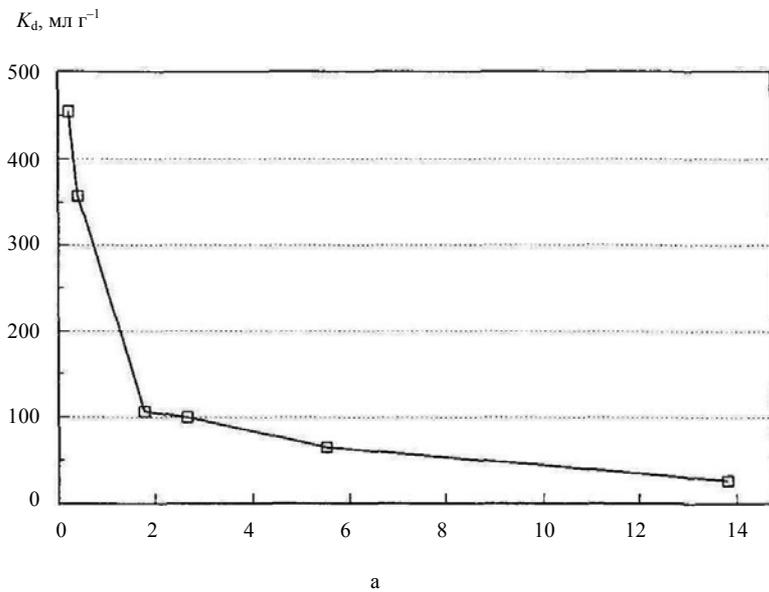


Рис. 8.5. Соотношение между коэффициентом распределения и равновесной концентрацией Cu (а) и десорбция меди (б) для почвы Gramada при pH 2,7 [25]

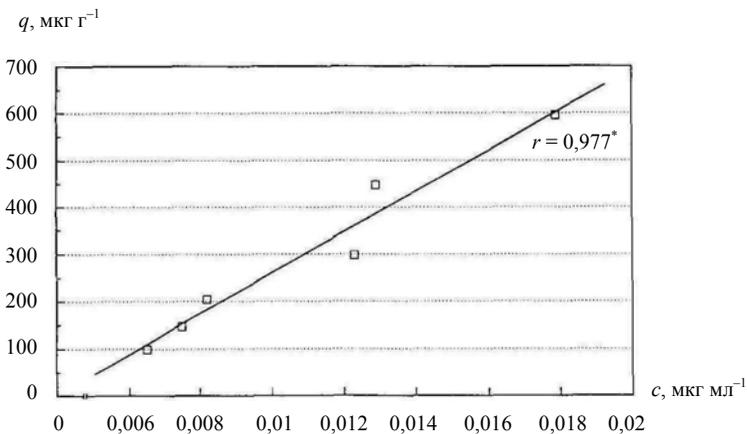


Рис. 8.6. Адсорбция меди почвой Gramada при pH 6,6 [25]

добавленной адсорбированной меди и 57% из глины Godech A (табл. 8.4). Причиной могло быть то, что эти поглотители, в основном, состояли из алюмосиликатных минералов, способствовавших катионному обмену меди. Сродство поверхности уменьшалось в том же порядке, что для почв в целом (рис. 8.7 – ср. с рис. 8.3 и 8.5). Наблюдалось большое сходство в изменчивости коэффициента распределения относительно равновесной концентрации между почвой Godech B в целом и ее глинистой фракцией.

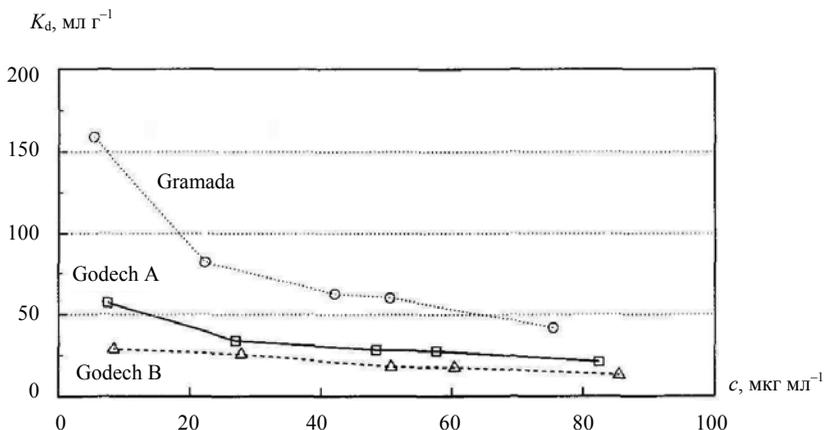


Рис. 8.7. Соотношение между коэффициентом распределения (K_d) и равновесной концентрацией меди для глинистых фракций почв [25]

Т а б л и ц а 8.4

Десорбция меди из глинистых фракций (< 0,001 мм) раствором CaCl₂ (0,01 моль л⁻¹) при различных уровнях добавленной и адсорбированной меди [25]

Адсорбировано Cu, мкг г ⁻¹	Десорбировано Cu, мкг г ⁻¹	Десорбировано Cu, %
<i>Godech A (pH = 4,00 ± 0,02)</i>		
1 744 ± 16	986,5 ± 34,6	56,6
1 593 ± 5	823,0 ± 10,6	51,7
1 369 ± 29	661,0 ± 9,0	48,3
909 ± 33	494,6 ± 5,8	54,4
429 ± 1	223,0 ± 1,2	52,0
<i>Godech B (pH = 3,77 ± 0,03)</i>		
1 128 ± 44	1 070,0 ± 14,0	94,9
1 063 ± 63	930,9 ± 1,9	87,7
914 ± 62	882,4 ± 75,8	96,5
714 ± 22	578,7 ± 9,5	81,0
242 ± 2	191,0 ± 1,4	79,0
<i>Gramada (pH = 3,94 ± 0,06)</i>		
3 142 ± 66	2 128,0 ± 14,0	67,7
3 044 ± 44	1 609,4 ± 3,4	52,9
2 634 ± 14	1 433,4 ± 18,2	54,4
1 833 ± 31	922,0 ± 5,6	50,3
853 ± 48	286,7 ± 2,0	33,8

В глинистой фракции чернозема Gramada (74% смектита) при pH 4 наблюдалась более высокая десорбция Cu, чем в цельной почве при pH 2,7, т. е. в этой почве медь не адсорбируется глинистыми минералами.

Из данных по десорбции Cu и параметров адсорбции можно сделать вывод, что глинистая фракция из Godech B характеризует почву в целом. Главная причина высокой подвижности меди в этой почве, бедной органическим веществом, состоит в том, что глинистые минералы ответственны за удерживание меди именно по механизму ионного обмена – неспецифическая адсорбция. Хотя в горизонте Godech A значительное количество добавленной и адсорбированной меди десорбировалось, все же существенная доля удерживалась, что позволяет предположить относительную важность органического вещества для поглощения меди – специфическая адсорбция. Медь удерживалась в почве Gramada при pH 6,5 и адсорбировалась необменно даже при pH 2,7.

8.2. Миграция меди с участков размещения осадков сточных вод

Обычно считалось, что возможность выноса тяжелых металлов из обработанных ОСВ почв невелика [110]. Однако натурные исследования и эксперименты в колонках показывают, что сразу же после внесения ОСВ в почву происходит быстрое выщелачивание некоторых металлов [54, 63, 96].

При расчетах массового баланса исследователи часто отмечают, что значительные доли тяжелых металлов, внесенных в почву с осадком сточных вод, впоследствии не обнаруживаются в верхнем или в неглубоких слоях почвы [32, 47, 48, 57, 81, 112, 132, 165]. На основе дефицитов элементов было установлено, что из верхнего слоя почвы теряется большинство поступивших с ОСВ металлов – Na, Ca и Sr, около 40% Zn и Cu и примерно 30% Cd.

Путем анализа водных вытяжек почв показано, что в удобренном осадком верхнем слое почвы растворимая медь присутствует в концентрациях, в десять и более раз превышающих содержание в контрольном образце. Медь проявляла значительную нисходящую миграцию, большую, чем, например, Zn [53]. Эта повышенная подвижность Cu свидетельствует, что миграция происходит в форме *органического (растворимого или коллоидного) комплекса металла*, поскольку медь сильнее комплексуется органическим веществом, чем цинк. И наоборот, такое поведение не совместимо с миграцией Cu в форме катиона металла. Растворимое или коллоидное органическое вещество, поступающее с ОСВ или отходами животноводства, способно связывать металлы, адсорбированные почвой или частицами осадка, и переводить их в подвижное состояние [50, 55, 66].

Обычно подвижная медь в обработанных ОСВ почвах находится в органически закомплексованной форме. Содержание растворимых форм тяжелых металлов и их коэффициенты распределения в почвах (илистоголинистый суглинок), однократно удобренных 15 лет назад сильно известкованным ОСВ, исследовали М. В. McBride с соавт. [112–114]. Содержание подвижной меди в удобренной ОСВ почве было в 20 раз выше, чем на контрольных участках (табл. 8.5). Значительные концентрации Cu были зафиксированы в неглубоких горизонтах подземных вод. Отмечена высокая общая растворимость соединений меди – 0,06–0,27 мг л⁻¹. Аналогичная тенденция наблюдалась автором [22] на другом удобренном участке, тоже спустя более 15 лет после внесения ОСВ. Повышенное содержание РОВ на таких участках сохраняется много лет, что может увеличивать подвижность токсичных металлов [43, 50, 66, 112].

Полученное значение K_d (табл. 8.5) показывает, что на удобренном участке медь имела большую потенциальную подвижность, чем, например, кадмий ($K_d \text{ Cd} = 2500 \text{ л кг}^{-1}$). Это связано с более высокой способностью Cu^{2+} к комплексообразованию с РОВ [112]. Медь формирует относительно сильный 1 : 1 комплекс ($\log K_{\text{уст.}} = 3,9$) с кислотными функциональными

Т а б л и ц а 8.5

Концентрация растворимых соединений и коэффициент распределения (K_d) меди в почвенном растворе удобренной ОСВ почвы через 15 лет после добавления осадка [112]

Концентрация на контрольном участке			Концентрация на удобренном участке			$K_d^{(1)}$ л кг ⁻¹
<i>N</i>	Среднее, мг л ⁻¹	Стандартное отклонение, мг л ⁻¹	<i>N</i>	Среднее, мг л ⁻¹	Стандартное отклонение, мг л ⁻¹	
6	0,027	0,008	5	0,56	0,10	360

⁽¹⁾ Рассчитан как отношение общего содержания меди, экстрагированной 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 .

группами фульвокислот, экстрагированных из осадка сточных вод [144]. Значения логарифмов определенных и оцененных констант устойчивости двухвалентной меди с ФК, экстрагированной из ОСВ, равны 3,88 для сильных комплексов 1 : 1 и 2,11 для более слабых комплексов [144, 146].

Для сравнения был получен коэффициент распределения меди в почве с контрольного участка, свежесмешанной с материалом сохраненного в архиве образца осадка сточных вод, внесенного 15 лет назад (табл. 8.6). Коэффициенты были рассчитаны при двух различных отношениях ОСВ / почва и сопоставлены со значениями K_d , определенными по такой же процедуре для почвы, недавно отобранной на удобренном участке [112]. Для большинства элементов K_d в этой выдержанной 15 лет почве выше, чем K_d , определенный в свежих смесях почвы с ОСВ [114]. Вероятно, это связано с повышением поверхностной активности почвы за счет преобразования органического вещества.

Применение щелочных продуктов ОСВ на сельскохозяйственных почвах в качестве известкующих агентов является общепринятым. Лабораторные исследования водных экстрактов из двух стабилизированных продуктов

Т а б л и ц а 8.6

Значение K_d Cu (л кг⁻¹)⁽¹⁾, рассчитанное по измеренной водной растворимости в смесях почвы с 20% и 50% (вес) осадка⁽²⁾ [114]

20% осадка	50% осадка	Удобренный участок
221 ± 15 ⁽³⁾	208 ± 10	360

⁽¹⁾ K_d рассчитан с использованием содержания меди, экстрагированной HNO₃ (4 моль л⁻¹), в садовой почве и в осадке.

⁽²⁾ Для сравнения приведены значения K_d для почв, отобранных на удобренном участке.

⁽³⁾ Среднее ± стандартное отклонение.

осадка показали, что 40–50% общей меди переходило из стабилизированного осадка в воду [113]. Поэтому подвижность металла можно объяснить высоким сродством Cu^{2+} к N-лигандам в аминогруппах органического вещества. При длительном контакте с атмосферным воздухом происходило постепенное снижение pH раствора до 8,1, но концентрация растворенной меди при этом не уменьшалась, т. е. при pH 8,1 металлорганические комплексы были достаточно устойчивы [113].

Изучение других полевых участков, где однократно вносился стабилизированный ОСВ в количестве 500 т га^{-1} , показало значительное снижение общего содержания меди в поверхностном слое почвы (0–15 см) в течение трех лет [100]. Анализы на общий металл в почвенных профилях с удобренных щелочным осадком полевых участков продемонстрировали дефициты массового баланса для Cu в большинстве профилей, что подтвердило в некоторых случаях миграцию 40% или большего количества металлов глубже 100 см [37]. Однако эти исследования во многих случаях относились к высоким нагрузкам осадка.

Для рассмотренного выше участка в штате Нью-Йорк [112] более детальный анализ водных экстрактов, полученных из верхних слоев почвы и пропущенных через фильтр 4 мкм, показал, что, по существу, вся растворенная медь была закомплексована коллоидным и растворенным органическим веществом. Эти данные представлены в табл. 8.7 и для водных экстрактов, и для фильтрата, отобранного на опытном участке. Активность меди в фильтрате из удобренных почв повышена по сравнению с контрольными почвами: при сопоставимом околонейтральном pH в незагрязненных почвах (общая Cu < 50 мг кг^{-1}) значение $p\text{Cu}^{2+}$ составляет ~10–11 [136]. Фильтраты имеют более низкую активность свободного иона Cu^{2+} , а также меньшую общую растворимость Cu по сравнению с водными экстрактами, возможно, из-за дисперсии некоторого мелкого коллоидного материала в экстрактах [112].

Внесенный ОСВ увеличивал активность металлов в почвенном растворе из слоя почвы, смешанного с осадком. В образцах, отобранных на большей глубине, в некоторых случаях медь имела значительно бóльшую активность. Причиной могло быть изменение состояния меди в растворе.

Т а б л и ц а 8.7

Растворимая медь и активность свободной Cu^{2+} в образцах фильтрата и водных экстрактах через 16 лет после внесения осадка [112]

Раствор	pH	Общая растворимая Cu, мкмоль л^{-1}	Измеренная $p\text{Cu}$	Закомплексованная Cu, %
Фильтраты ($N = 5$)	$6,80 \pm 0,15$	$2,3 \pm 0,5$	$8,6 \pm 0,2$	99,9
Экстракты почв ($N = 5$)	$6,99 \pm 0,06$	$8,9 \pm 1,5$	$8,1 \pm 0,2$	99,9

В слоях, где почва была смешана с осадком, медь оказалась почти полностью закомплексованной органическим веществом, тогда как глубже распределение в значительной степени сдвинулось к форме свободного иона и, следовательно, к увеличенной активности. Это изменение, вероятно, было обусловлено снижением рН: ион H^+ мог успешно конкурировать с Cu^{2+} за активные функциональные группы органических лигандов и вытеснить медь в виде свободного иона [60].

Анализ неглубоко залегающих подземных вод на рассматриваемом участке показал повышенные концентрации Cu, Zn, Sr, Rb, Mo, Cd, As, Cr, Ni, Sb, W, Ag, Hg и Sn по сравнению с близлежащим контрольным участком [114]. Лабораторно определенные коэффициенты распределения (K_d) для металлов в свежеприготовленных смесях архивированного 15 лет назад осадка с современной контрольной почвой были ниже, чем значения K_d в выдержанной в поле удобренной почве, позволяя предположить, что вскоре после применения ОСВ подвижность металла, возможно, была существенно выше, чем многие годы спустя (см. табл. 8.6). Совокупные потери меди из верхнего слоя почвы были оценены по уравнению регрессии относительно хрома, сравнительно неподвижного элемента:

$$C_{Cu} = -10,9 + 0,678 C_{Cr}, \quad r = 0,994,$$

где C_{Cu} и C_{Cr} – содержание меди и хрома в образцах почв со старого удобренного участка ($мкг\ кг^{-1}$).

Было отмечено, что медь в течение 15 лет продолжала постепенно вымываться из смешанного с ОСВ верхнего слоя почвы и мигрировать через более глубокие слои. Несмотря на это, никакого существенного накопления не произошло до глубины 1,5 м [114]. Принято считать, что свободные катионы металла в почве с тонкой структурой при околонеутральном рН не могут далеко мигрировать без преадсорбции. Поэтому схема миграции металлов подразумевает, что они присутствуют в форме растворимых комплексов и перемещаются с инфильтрующимися водами по предпочтительным проводящим путям. Этот вывод был подтвержден ранее для меди [112]. Как отмечалось выше, анализ фильтратов из удобренной почвы показал, что большая доля растворенной меди (90%) находилась в значительной степени в закомплексованной форме, вероятно, с РОВ и коллоидным органическим веществом, которое является мобилизующим агентом (а не в форме свободных катионов или низкомолекулярных легко диссоциирующих комплексов) [114].

Аналогичное исследование было проведено в [44]. Образцы почвы и почвенного раствора с четырех глубин до 80 см анализировались на содержание металлов, и был сделан вывод, что даже через 7 лет после обработки ОСВ металлы все еще мигрируют через профиль почвы. Концентрации Cu в растворе были повышены на всех глубинах, но резко уменьшались

с глубиной. В условиях очень низких концентраций меди ее миграция до подземных вод была маловероятной. В пределах 0–40 см повышенное содержание меди в почве (почва–Cu) приблизительно следует за повышенными концентрациями в растворе (раствор–Cu). На глубине 20–40 см имеются изгибы в профилях почва–Cu, в этом диапазоне концентрации Cu в почве увеличились. Возможно, более высокие концентрации Cu в растворе были в первые годы после применения осадка: часть Cu, которая достигла горизонта 40–60 см или ниже, могла осаждаться из-за более высокого pH [44].

Длительные натурные эксперименты [162–165] показали, что нагрузка меди 70 кг га^{-1} с ОСВ (225 т га^{-1}), внесенным на суглинок (pH 5,2–5,6), дала только небольшое увеличение содержания меди на глубине 30 см, и никакого увеличения не было ниже 40 см.

Однако при чрезвычайных условиях следовые металлы могут мигрировать на значительную глубину. Так, в работе [102] были опробованы четыре профиля почвы в водопроницаемых песках и грубых суглинках ниже пруда-отстойника для ОСВ или сброженного ОСВ. Авторы обнаружили, что медианы концентраций Cu (фоновый раствор HNO_3 , 4 моль л^{-1}) показали существенные (50–100-кратные) увеличения в верхних слоях минеральной почвы по сравнению с верхними слоями контрольных профилей. Концентрации металлов быстро снижались на глубине более 0,5 м и далее асимптотически с глубиной, но медианы концентраций на глубине 3–3,5 м все еще втрое превышали фоновые уровни.

Твердая фаза органического вещества связывает металлы, которые присутствуют в почвенном растворе в форме простых или сложных катионов. В результате металлы могут очень медленно мигрировать или вообще не мигрировать через почвы со значительным содержанием органического вещества или глины [44]. ОСВ может сам по себе увеличивать способность почвы удерживать металлы. Напротив, любая часть этих элементов, присутствующих в виде сложных анионов или комплексов с нулевым зарядом, не будет сильно удерживаться преимущественно отрицательными зарядами в почве и может относительно легко мигрировать через почву. Было изучено распределение меди по формам в водных экстрактах почв с высоким содержанием ОВ [94]. Экстракты пропускались через катионные и / или анионные смолы. Результаты показали, что 10–20% Cu в фильтрате были в анионной форме, 20–30% – в соединениях с нулевым зарядом, 24–36% – катионы, 30–50% были амфотерны и удерживались любой смолой. После того как фильтраты хранили в течение года, 70–80% растворимой Cu были представлены амфотерными, около 18% анионными и 10–20% незаряженными формами, тогда как катионов не осталось. Позже авторы [95] сообщили, что через 5 лет хранения 5–10% Cu находились в анионных или незаряженных формах. Хранение во влажном состоянии обычно переводило значительно больше Cu в катионные формы. В процессе миграции в более глубокие подземные воды, вероятно, будет проис-

ходить истощение меди, но величина этого ослабления зависит от характеристик подстилающих слоев почвы и степени переадсорбции металлов.

Вынос металла с РОВ может происходить и другим путем, отличным от последующей переадсорбции, возможно *биологическим* [70]. Таким образом, комплексы металла, высвободившиеся из поверхностных слоев почвы, где биологическая активность высока, могут мигрировать в более глубокие слои почвы и слабее удерживаться там минеральными поверхностями [34, 49]. Оцененные М. В. McBride с соавт. (см. выше) потери элементов из поверхностных слоев почвы (для меди – 38% относительно почти неподвижного хрома) коррелируют (отрицательно) с их современными значениями $\log K_d$, и это означает, что растворимые формы металла могут выноситься в существенных количествах в течение десятилетий [114].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Адсорбция меди может проходить, в основном, по двум механизмам. Первый – адсорбция в кислых условиях, связанная с постоянным зарядом на глинистых минералах, – это катионный обмен, или неспецифическая адсорбция. Второй механизм действует в условиях от нейтральных до щелочных и связан с формированием гидролизованных разновидностей и металлорганических комплексов – это специфическая адсорбция. При *низких* концентрациях меди специфическая адсорбция превышает неспецифическую и является доминирующим процессом, который контролирует концентрацию меди в поровом растворе. При *высоких* концентрациях меди доля специфической адсорбции уменьшается.

На основании многочисленных исследований и полученных уравнений регрессии для основных характеристик поглотителя и порового раствора можно заключить, что наиболее важными параметрами, определяющими адсорбцию меди, являются рН и содержание оксида железа. Глинистые минералы, глины, свободные оксиды Fe и Al (и глинистые фракции, выделенные из почв) проявляют высокую зависимость сорбции от рН, что связано с адсорбцией гидролизованных видов (CuOH^+).

Растворенное органическое вещество имеет отрицательную корреляцию с коэффициентом распределения меди и удерживает медь в растворенном состоянии.

Помимо рН большое значение для подвижности меди имеет органическое вещество. Растворенное органическое вещество проявляет сильное сродство к меди, способствуя ее растворению из адсорбционных участков. Как правило, это происходит при более высоких значениях $\text{pH} > 6-7$. В кислом диапазоне рН органическое вещество плохо растворимо и адсорбируется твердой фазой, увеличивая поглощение металлов при низком рН. Наибольшая сорбция ионов меди гуминовыми кислотами наблюдалась в диапазоне рН 3,0–5,0. С увеличением кислотности раствора до рН 1,0–2,0 поглощение ионов меди ГК снижалось с 46 до 2–11%, а сорбционная емкость уменьшалась в 4–23 раза из-за высокой концентрации ионов водорода, занимающих адсорбционные места.

В почвах, обработанных осадком сточных вод с высоким содержанием органического вещества, медь, как правило, находится в растворенном состоянии за счет образования комплексных соединений с РОВ или кол-

лоидными формами. Концентрации растворенной меди могут увеличиваться в 20 раз относительно контрольного образца почвы. Большая часть растворенной меди обычно находится в подвижной форме и фиксируется в неглубоких горизонтах подземных вод. Повышенное содержание РОВ на участках, обработанных ОСВ, сохраняется много лет, что может увеличивать подвижность токсичных металлов.

Соли кальция снижают растворимость Си-органических комплексов, уменьшая таким образом количество Си в водных вытяжках почвы. Эти результаты имеют значение при депонировании осадков сточных вод, содержащих металлы. Основная часть ОВ, присутствующего в стабилизированном кальцием осадке, разлагается очень медленно и представляет собой гумифицированное ОВ. Для кремнистых почв, чрезвычайно бедных органическим веществом, добавление ОВ в кислых условиях часто увеличивает поглощение большинства тяжелых металлов. Иными словами, когда почвы удобрены ОСВ с тяжелыми металлами в матрице, миграция тяжелых металлов сильно ограничена по сравнению с наблюдаемой при добавлении солей металлов. Эти данные применимы к кислым условиям, когда для удаления ионов металла из раствора адсорбция более важна, чем осаждение твердых фаз (оксиды, гидроксиды, карбонаты и т. д.). Для околонейтральных и щелочных почв на адсорбционные процессы могут накладываться растворимость и реакции комплексообразования, усложняя таким образом прогноз относительного удерживания тяжелых металлов. Применение щелочных продуктов осадков сточных вод в качестве известкующих агентов показало, что 40–50% общей меди переходило из стабилизированного осадка в раствор. Высокая способность к выщелачиванию Си может быть, в частности, обусловлена увеличенными концентрациями РОВ в щелочной среде. Анализы на общий металл в почвенных профилях с полевых участков, удобренных щелочным осадком, показывают дефициты массового баланса для Си в большинстве профилей, что подтверждает в некоторых случаях миграцию 40% или большего количества металлов глубже 100 см. Медь проявляет бóльшую нисходящую миграцию, чем Zn и некоторые другие металлы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Адсорбция из растворов на поверхностях твердых тел / Ч. Джэйлс, Б. Инграм, Дж. Клюни [и др.] ; ред. Г. Парфит, К. Рочестер : пер. с англ. – М. : Мир, 1986. – 488 с.
2. Будаева, А. Д. Сорбция меди и цинка из модельных растворов гуминовыми кислотами / А. Д. Будаева, Е. В. Золтое, Г. И. Хантургаева, Б. С. Жамбалова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – Т. 16, № 2. – С. 143–146.
3. 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.
4. Гулькина, Т. И. Адсорбция меди основными типами почв Семипалатинского Прииртышья : автореф. дис. ... канд. биол. наук. – Новосибирск. 2003. – 22 с.
5. Дину, М. И. Сравнение комплексообразующих способностей фульвокислот и гуминовых кислот в водной среде с ионами железа и цинка // Вод. ресурсы. – 2010. – Т. 37, № 1. – С. 65–69.
6. Дину, М. И. Влияние функциональных особенностей гумусовых веществ на процессы комплексообразования с ионами металлов (модельные эксперименты и расчеты) : автореф. дис. ... канд. хим. наук. – М., 2011. – 23 с.
7. Зеленин, В. И. К вопросу о химизме сорбционного взаимодействия ионов с гидроксидами металлов / В. И. Зеленин, М. С. Сагалова, С. Б. Сухарев, Э. И. Денисова // Сорбционные и хроматографические процессы. – 2008. – Т. 8, № 1. – С. 113–116.
8. Зельдович, Я. Б. К теории изотермы адсорбции Фрейндлиха // Зельдович, Я. Б. Избранные труды. Химическая физика и гидродинамика. – М. : Наука, 1984. – С. 54–65.
9. Кабата-Пендиас, А. Микроэлементы в почвах и растениях / А. Кабата-Пендиас, Х. Пендиас. – М. : Мир, 1989. – 439 с.
10. Карпухин, М. М. Влияние компонентов почвы на поглощение тяжелых металлов в условиях техногенного загрязнения / М. М. Карпухин, Д. В. Ладонин // Почвоведение. – 2008. – № 11. – С. 1388–1398.
11. Круглов, С. В. Параметры селективной сорбции Co, Cu, Zn и Cd дерново-подзолистой почвой и черноземом / С. В. Круглов, В. С. Анисимов, Г. В. Лаврентьева, Л. Н. Анисимова // Почвоведение. – 2009. – № 4. – С. 419–428.
12. Лебедева, О. Е. Влияние комплексообразования на миграционную способность меди в природных и сточных водах / О. Е. Лебедева, О. И. Пономаренко, И. А. Беленко // Вод. ресурсы. – 1995. – Т. 22, № 6. – С. 706–708.
13. Лиштван, И. И. Гуминовые кислоты: взаимодействие с ионами металлов, особенности структуры и свойства металлгуминовых комплексов / И. И. Лиштван, Ф. Н. Капуцкий, Ю. Г. Янута, А. М. Абрамец, В. П. Стригуцкий, Е. В. Ка-

- чанова // Химия в интересах устойчивого развития. – 2006. – Т. 14, № 3. – С. 391–397.
14. Минкина, Т. М. Влияние сопутствующего аниона на поглощение цинка, меди и свинца черноземом / Т. М. Минкина, Д. Л. Пинский, А. П. Самохин, В. С. Крыщенко, Ю. И. Гапонова, Ф. Д. Микаилсой // Почвоведение. – 2009. – № 5. – С. 560–566.
 15. 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.
 16. Понизовский, А. А. Поглощение ионов меди(II) почвой и влияние на него органических компонентов почвенных растворов / А. А. Понизовский, Т. А. Студеникина, Е. В. Мироненко // Почвоведение. – 1999. – № 7. – С. 850–859.
 17. Понизовский, А. А. Закономерности поглощения ионов меди почвой / А. А. Понизовский, Т. А. Студеникина, Е. В. Мироненко // Докл. Рос. акад. наук. – 1999. – Т. 367, № 6. – С. 804–806.
 18. Смоляков, Б. С. Влияние pH, гумата и гербицида на распределение Cu, Pb и Cd между водной фазой и взвешенными частицами в загрязненных пресных водоемах / Б. С. Смоляков, А. П. Рыжих, Н. Ю. Кобзистая, Ж. О. Бадмаева // Химия в интересах устойчивого развития. – 2008. – Т. 16, № 2. – С. 217–221.
 19. Сокольский, Д. В. Введение в теорию гетерогенного катализа / Д. В. Сокольский, В. А. Друзь. – М. : Высш. шк., 1981. – С. 37–43, 46–50.
 20. Тимофеева, Я. О. Железо-марганцевые конкреции как накопители тяжелых металлов в некоторых почвах Приморья / Я. О. Тимофеева, В. И. Голов // Почвоведение. – 2007. – № 12. – С. 1463–1471.
 21. 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.
 22. Aguirre-Gómez, A. Electrochemical Studies of Cadmium, Copper, Lead, and Zinc Complexation in Synthetic and Soil Solutions: Ph. D. thesis / Cornell University. – Ithaca, N. Y., 1995. – (по [112]).
 23. Alloway, B. J. Soil processes and the behavior of metals // Heavy Metals in Soils / B. J. Alloway (ed.). – 2nd ed. – London : Blackie Academic and Professional, 1995. – P. 11–37.
 24. Angove, M. J. The influence of temperature on the adsorption of cadmium(II) and cobalt(II) on kaolinite / M. J. Angove, B. B. Johnson, J. D. Wells // J. of Colloid & Interface Sci. – 1998. – Vol. 204, N 1. – P. 93–103.
 25. Atanassova, I. D. Adsorption and desorption of Cu at high equilibrium concentrations by soil and clay samples from Bulgaria // Environ. Pollution. – 1995. – Vol. 87, N 1. – P. 17–21.
 26. Atanassova, I. Adsorption-desorption characteristics of high levels of copper in soil clay fractions / I. Atanassova, M. Okazaki // Water, Air, & Soil Pollution. – 1997. – Vol. 98. – P. 213–228.
 27. Atanassova, I. Competitive Effect of copper, zinc, cadmium and nickel on ion adsorption and desorption by soil clays // Water, Air, & Soil Pollution. – 1999. – Vol. 113, N 1/4. – P. 115–125.
 28. Bahaminyakamwe, L. Copper mobility in soils as affected by sewage sludge and low molecular weight organic acids / L. Bahaminyakamwe, J. Simunek, J. H. Dane, J. F. Adams, J. W. Odom // Soil Sci. – 2006. – Vol. 171, N 1. – P. 29–38.
 29. Bansal, O. P. Adsorption and desorption of copper in soil // J. of the Indian Society of Soil Sci. – 1993. – Vol. 41, N 2. – P. 266–269.

30. *Barrow, N. J.* Describing the adsorption of copper, zinc and lead on a variable charge mineral surface / *N. J. Barrow, J. W. Bowden, A. M. Posner, J. P. Quirk* // Australian J. of Soil Research. – 1981. – Vol. 19, N 3. – P. 309–321.
31. *Behel, D., Jr.* Assessment of heavy metal equilibria in sewage sludge-treated soil / *D. Behel, Jr., D. W. Nelson, L. E. Sommers* // J. of Environ. Quality. – 1983. – Vol. 12, N 2. – P. 181–186.
32. *Bell, P. F.* Heavy metal extractability in long-term sewage sludge and metal salt-amended soils / *P. F. Bell, B. R. James, R. L. Chaney* // J. of Environ. Quality. – 1991. – Vol. 20, N 2. – P. 481–486.
33. *Bloomfield, C.* Reactions between heavy metals and humidified organic matter / *C. Bloomfield, W.I. Kelso, G. Pruden* // J. of Soil Sci. – 1976. – Vol. 27, N 1. – P. 16–31.
34. *Bourg, A. C. M.* Effect of dissolved organic matter and pH on the migration of zinc through river bank sediments / *A. C. M. Bourg, D. Darmendrail* // Environ. Technol. – 1992. – Vol. 13, N 7. – P. 695–700.
35. *Brady, B.* Cadmium complexation by soil fulvic acid / *B. Brady, O. K. Pagenkopf* // Canadian J. of Chemistry. – 1978. – Vol. 56, N 17. – P. 2331–2335.
36. *Brock, E. H.* Copper and zinc accumulation in poultry and dairy manure-amended fields / *E. H. Brock, Q. M. Ketterings, M. McBride* // Soil Sci. – 2006. – Vol. 171, N 5. – P. 388–399.
37. *Brown, S.* Subsurface liming and metal movement in soils amended with lime-stabilized biosolids / *S. Brown, R. Chaney, J. S. Angle* // J. of Environ. Quality. – 1997. – Vol. 26, N 3. – P. 724–732.
38. *Bruemmer, G. W.* Heavy metal species, mobility and availability in soils / *G. W. Bruemmer, J. Gerth, U. Herms* // Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde. – 1986. – Bd 149, N 4. – S. 382–398.
39. *Bruemmer, G. W.* Heavy metal species, mobility and availability in soils // The Importance of Chemical 'Speciation' in Environmental Processes / *M. Bernhard, F. E. Brinckman, P. J. Sadler (eds.)*. – Berlin : Springer, 1986. – P. 169–192.
40. *Burba, P.* Membrane filtration studies of aquatic humic substances and their metal species: a concise overview: Part 1. Analytical fractionation by means of sequential-stage ultrafiltration / *P. Burba, B. Aster, T. Nifant'eva, V. Shkinev, B. Ya. Spivakov* // Talanta. – 1998. – Vol. 45, N 5. – P. 977–988.
41. *Burton, E. D.* Sludge-derived Cu and Zn in a humic-gley soil: effect of dissolved metal-organic matter complexes on sorption and partitioning / *E. D. Burton, D. W. Hawker, M. R. Redding* // Soil & Sediment Contamination. – 2003. – Vol. 12, N 1. – P. 23–46.
42. *Calace, N.* Multi-method approach for the study of sludge effects on heavy metal-soil interactions / *N. Calace, F. de Paolis, C. Maggi, R. Palombo, B. M. Petronio* // Annali di Chimica. – 1999. – Vol. 89, N 5–6. – P. 409–418.
43. *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.
44. *Campbell, D. J.* The soil solution in a soil treated with digested sewage sludge / *D. J. Campbell, P. H. T. Beckett* // J. of Soil Sci. – 1988. – Vol. 39, N 2. – P. 283–298.
45. *Cavallaro, N.* Copper and cadmium adsorption characteristics of selected acid and calcareous soils / *N. Cavallaro, M. B. McBride* // Soil Sci. Society of America J. – 1978. – Vol. 42, N 4. – P. 550–556.

46. *Cavallaro, N.* Zinc and copper sorption and fixation by an acid soil clay: effect of selective dissociations / *N. Cavallaro, M. B. McBride* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1984. – Vol. 48, N 5. – P. 1050–1054.
47. *Chang, A. C.* Heavy metal absorption by winter wheat following termination of cropland sludge applications / *A. C. Chang, A. L. Page, F. T. Bingham* // *J. of Environ. Quality.* – 1982. – Vol. 11, N 4. – P. 705–708.
48. *Chang, A. C.* Accumulation of heavy metals in sewage sludge-treated soils / *A. C. Chang, J. E. Warneke, A. L. Page, L. J. Lund* // *J. of Environ. Quality.* – 1984. – Vol. 13, N 1. – P. 87–91.
49. *Christensen, J. B.* Effect of dissolved organic carbon on the mobility of cadmium, nickel and zinc in leachate polluted groundwater / *J. B. Christensen, D. L. Jensen, T. H. Christensen* // *Water Research.* – 1996. – Vol. 30, N 12. – P. 3037–3049.
50. *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.
51. *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.
52. *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.
53. *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. 1, N 2. – P. 231–236.
54. *De Haan, S.* The chemical composition of drainage water from soils treated with sewage sludge and town refuse compost (In German.) // *Landwirtschaftliche Forschung.* – 1980. – Bd 33. – S. 166–178.
55. *Del Castilho, P.* Influence of cattle-manure slurry application on the solubility of cadmium, copper and zinc in a manured acidic, loamy-sand soil / *P. Del Castilho, W. J. Chardon, W. Salomons* // *J. of Environ. Quality.* – 1993. – Vol. 22, N 4. – P. 689–697.
56. *Dho, N. Y.* Effect of temperature on single and competitive adsorptions of Cu(II) and Zn(II) onto natural clays / *N. Y. Dho, S. R. Lee* // *Environ. Monitoring & Assessment.* – 2003. – Vol. 83, N 2. – P. 177–203.
57. *Dowdy, R. H.* Trace metal movement in an aeric Ochraqualf following 14 years of annual sludge applications / *R. H. Dowdy, J. J. Latterell, T. D. Hinesly, R. B. Grossman, D. L. Sullivan* // *J. of Environ. Quality.* – 1991. – Vol. 20, N 1. – P. 119–123.
58. *Elliott, H. A.* Soil adsorption of cadmium from solutions containing organic ligands / *H. A. Elliott, C. M. Denny* // *J. of Environ. Quality.* – 1982. – Vol. 11, N 4. – P. 658–663.
59. *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.
60. *Emmerich, W. E.* Predicted solution phase forms of heavy metals in sewage sludge-treated soils / *W. E. Emmerich, L. J. Lund, A. L. Page, A. C. Chang* // *J. of Environ. Quality.* – 1982. – Vol. 11, N 2. – P. 182–186.
61. *Farrah, H.* The adsorption of copper species by clays: I. Kaolinite / *H. Farrah, W. J. Pickering* // *Australian J. of Chemistry.* – 1976. – Vol. 29, N 6. – P. 1167–1176.
62. *Farrah, H.* The adsorption of copper species by clays: II. Illite and montmorillonite / *H. Farrah, W. J. Pickering* // *Australian J. of Chemistry.* – 1976. – Vol. 29, N 6. – P. 1177–1184.

63. *Frenkel, H.* 1997. Transport of sludge-borne copper and zinc under saturated conditions / *H. Frenkel, R. Vulkan, U. Mingelgrin, J. Ben-Asher* // Fourth International Conference on the Biogeochemistry of Trace Elements, Berkeley, June 1997: Extended Abstracts / *I. K. Iskandar [et al.] (eds.)*. – Berkeley, CA, 1997. – P. 149.
64. *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.
65. *Gąszczyk, R.* Sorption of zink, copper, cadmium and lead in mineral soils // *Polish J. of Soil Sci.* – 1990. – Vol. 23, N 2. – P. 159–165.
66. *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.
67. *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.
68. *Goody, D. C.* Field-based partition coefficients for trace elements in soil solutions / *D. C. Goody, P. Shand, D. G. Kinniburgh, W. H. van Riemsdijk* // *European J. of Soil Sci.* – 1995. – Vol. 46, N 2. – P. 265–285.
69. *Guggenberger, G.* Eigenschaften und Dynamik gelöster organischer Substanzen (DOM) auf unterschiedlich immissionsbelasteten Fichtenstandorten // *Bayreuther Bodenkundliche Berichte*. – 1992. – Bd 26. – 164 s.
70. *Guggenberger, G.* Mobilization and immobilization of dissolved organic matter in forest soils / *G. Guggenberger, K. Kaiser, W. Zech* // *Zeitschrift für Pflanzenernährung und Bodenkunde*. – 1998. – Bd 161, N 4. – S. 401–408.
71. *Gupta, S. K.* Partitioning of trace metals in selected chemical fractions of nearshore sediments / *S. K. Gupta, K. Y. Chen* // *Environ. Letters*. – 1975. – Vol. 10. – P. 129–158.
72. *Han, F. X.* Accumulation, redistribution, transport, and bioavailability of heavy metals in waste-amended soils / *F. X. Han, W. L. Kingery, H. M. Selim* // *Trace Elements in Soil: Bioavailability, Flux and Transfer* / *I. K. Iskandar, M. B. Kirkham (eds.)*. – Boca Raton : Lewis Publishers, 2001. – 287 p.
73. *Harrison, R. M.* Chemical associations of lead, cadmium, copper, and zinc in street dusts and roadside soils / *R. M. Harrison, D. P. H. Laxen, S. J. Wilson* // *Environ. Sci. & Technol.* – 1981. – Vol. 15, N 11. – P. 1378–1383.
74. *Harter, R. D.* Reactions of minerals with organic compounds in soils // *Minerals in Soil Environments* / *J. B. Dixon, S. B. Weed (eds.)*; Soil Science Society of America. – Madison, WI : Soil Sci. Soc. Am., 1977. – P. 709–739.
75. *Harter, R. D.* Adsorption of copper and lead by Ap and B2 horizons of several Northeastern United States soils // *Soil Sci. Society of America J.* – 1979. – Vol. 43, N 4. – P. 679–683.
76. *Harter, R. D.* Effect soil pH on adsorption of lead, copper, zinc, and nickel // *Soil Sci. Society of America J.* – 1983. – Vol. 47, N 1. – P. 47–51.
77. *Harter, R. D.* Competitive sorption of cobalt, copper, and nickel ions by a calcium-saturated soil // *Soil Sci. Society of America J.* – 1992. – Vol. 56, N 2. – P. 444–449.
78. *Haworth, D. T.* Conditional stability constant determination of metal aquatic fulvic acid complexes / *D. T. Haworth, M. R. Pitluck, B. D. Pollard* // *J. of Liquid Chromatography & Related Technologies*. – 1987. – Vol. 10, N 13. – P. 2877–2889.
79. *Herms, U.* Influence of different types of natural organic matter on the solubility of heavy metals in soils / *U. Herms, G. Brümmer* // *Environmental Effects of Organic and Inorganic Contaminants in Sewage Sludge* / *R. D. Davis, G. Hucker, P. L'Hermitte (eds.)*. – Reidel, Dordrecht, 1982. – P. 209–214.

80. *Hickey, M. G.* Chemical partitioning of cadmium, copper, nickel, and zinc in soils and sediments containing high levels of heavy metals / *M. G. Hickey, J. A. Kittrick* // *J. of Environ. Quality.* – 1984. – Vol. 13, N 3. – P. 372–376.
81. *Hinesly, T. D.* Residual effects of irrigating corn with digested sewage sludge / *T. D. Hinesly, E. L. Ziegler, G. L. Barrett* // *J. of Environ. Quality.* – 1979. – Vol. 8, N 1. – P. 35–38.
82. *Hinz, C.* Description of sorption data with isotherm equations // *Geoderma.* – 2001. – Vol. 99, N 3–4. – P. 225–243.
83. *Hirata, S.* Stability constants for the complexes of transition-metal ions with fulvic and humic acids in sediments measured by gel filtration // *Talanta.* – 1981. – Vol. 28, N 11. – P. 809–815.
84. *Hogg, D. S.* Desorption of copper from some New Zealand soils / *D. S. Hogg, R. G. McLaren, R. S. Swift* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1993. – Vol. 57, N 2. – P. 361–366.
85. *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 & Chemistry.* – 1997. – Vol. 16, N 12. – P. 2470–2478.
86. *Jarvis, S. C.* Copper sorption by soils at low concentrations and relation to uptake by plants // *J. of Soil Sci.* – 1981. – Vol. 32, N 2. – P. 257–269.
87. *Kabata-Pendias, A.* Trace Elements in Soils and Plants / *A. Kabata-Pendias, H. Pendias.* – Boca Raton, FL : CRC Press, 1992 – 365 p. – (см. [9]).
88. *Kalbasi, M.* Association of zinc with oxides of iron and aluminum in some Manitoba soils / *M. Kalbasi, G. J. Racz* // *Canadian J. of Soil Sci.* – 1978. – Vol. 58, N 1. – P. 61–68.
89. *Kalbitz, K.* Mobilization of heavy metals and arsenic in polluted wetland soils and its dependence on dissolved organic matter / *K. Kalbitz, R. Wennrich* // *Sci. Total Environ.* – 1998. – Vol. 209, N 1. – P. 27–39.
90. *Kingery, W. L.* Impact of long-term land application of broiler litter on environmentally related soil properties / *W. L. Kingery, C. W. Wood, D. P. Delaney, J. C. Williams, G. L. Mullins* // *J. of Environ. Quality.* – 1994. – Vol. 23, N 1. – P. 139–147.
91. *Kinniburgh, D. G.* Adsorption of alkaline earth, transition, and heavy metal cations by hydrous oxide gels of iron and aluminum / *D. G. Kinniburgh, M. L. Jackson, J. K. Syers* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1976. – Vol. 40, N 5. – P. 796–799.
92. *Kuo, S.* Sorption of copper, zinc, and cadmium by some acid soils / *S. Kuo, A. S. Baker* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1980. – Vol. 44, N 5. – P. 969–974.
93. *Kurdi, F.* Zinc and copper sorption and interaction in soils / *F. Kurdi, H. E. Doner* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1983. – Vol. 47, № 5. – P. 873–876.
94. *Lagerwerff, J. V.* Retention of metals in sewage sludge. I. Constituent heavy metals / *J. V. Lagerwerff, G. T. Biersdorf, D. L. Brouwer* // *J. of Environ. Quality.* – 1976. – Vol. 5, N 1. – P. 19–23.
95. *Lagerwerff, J. V.* Sign-of-charge of species of Cu, Cd and Zn extracted from sewage sludge and effect of plants / *J. V. Lagerwerff, R. P. Milberg* // *Plant & Soil.* – 1978. – Vol. 49, N 1. – P. 117–125.
96. *Lamy, I.* Soil cadmium mobility as a consequence of sewage sludge disposal / *I. Lamy, S. Bourgeois, A. Bermond* // *J. of Environ. Quality.* – 1993. – Vol. 22, N 4. – P. 731–737.
97. *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., 1974. – P. 1–76.

98. *Lehmann, R. G.* Assessment of copper–soil bond strength by desorption kinetics / *R. G. Lehmann, R. D. Harter* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1984. – Vol. 48, N 4. – P. 769–772.
99. *Lindsay, W. L.* *Chemical Equilibria in Soils.* – N. Y. : John Wiley & Sons, 1979. – 449 p.
100. *Logan, T. J.* Field assessment of trace element uptake by six vegetables from N-VIRO soil / *T. J. Logan, L. E. Goins, B. J. Lindsay* // *Water Environ. Research.* – 1997. – Vol. 69, N 1. – P. 28–33.
101. *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.
102. *Lund, L. J.* Movement of heavy metals below sewage disposal ponds / *L. J. Lund, A. L. Page, C. O. Nelson* // *J. of Environ. Quality.* – 1976. – Vol. 5, N 3. – P. 330–334.
103. *Mantoura, R. F. C.* The complexation of metals with humic materials in natural waters / *R. F. C. Mantoura, A. Dickson, J. P. Riley* // *Estuarine & Coastal Marine Science.* – 1978. – Vol. 6, N 4. – P. 387–406.
104. *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.
105. *Margherita, E.* Humic substances and clay minerals in organically-amended semiarid soils / *E. Margherita, G. Brunetti, C. Garcia-Izquierdo, F. Cavalcante, S. Fiore, N. Senesi* // *Soil Sci.* – 2006. – Vol. 171, N 4. – P. 322–333.
106. *McBride, M. B.* Retention of Cu^{2+} , Ca^{2+} , Mg^{2+} , and Mn^{2+} by amorphous alumina // *Soil Sci. Society of America J.* – 1978. – Vol. 42, N 1. – P. 27–31.
107. *McBride, M. B.* Zinc and copper solubility as a function of pH in an acidic soil / *M. B. McBride, J. J. Blasiak* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1979. – Vol. 43, N 5. – P. 866–870.
108. *McBride, M. B.* Forms and distribution of copper in solid and solution phases of soil // *Copper in Soils and Plants* / *J. F. Loneragan, A. D. Robson, R. D. Graham (eds).* – N. Y. : Academic Press, 1981. – P. 25–45.
109. *McBride, M. B.* Reactions controlling heavy metal solubility in soils // *Advances in Soil Science* / *B. A. Stewart (ed.).* – 1989. – Vol. 10. – P. 1–56.
110. *McBride, M. B.* Toxic metal accumulation from agricultural use of sludge: are USEPA regulations protective? // *J. of Environ. Quality.* – 1995. – Vol. 24, N 1. – P. 5–18.
111. *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.
112. *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.
113. *McBride, M. B.* Soluble trace metals in alkaline stabilized sludge products // *J. of Environ. Quality.* – 1998. – Vol. 27, N 3. – P. 578–584.
114. *McBride, M. B.* Long-term leaching of trace elements in a heavily sludge-amended silty clay loam soil / *M. B. McBride, B. K. Richards, T. Steenhuis, G. Spiers* // *Soil Sci.* – 1999. – Vol. 164, N 9. – P. 613–623.
115. *McBride, M. B.* Trace element content of selected fertilizers and dairy manures as determined by ICP-MS / *M. B. McBride, G. Spiers* // *Communications in Soil Sci. & Plant Analysis.* – 2001. – Vol. 32, N 1–2. – P. 139–156.

116. McLaren, R. G. Studies on soil copper. I. The fractionation of copper in soils / R. G. McLaren, D. V. Crawford // J. of Soil Sci. – 1973. – Vol. 24, N 2. – P. 172–181.
117. 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.
118. McLaren, R. G. Some observations on the desorption and distribution behaviour of copper with soil components / R. G. McLaren, J. G. Williams, R. S. Swift // J. of Soil Sci. – 1983. – Vol. 34, N 2. – P. 325–331.
119. McLaren, R. G. The adsorption of copper by soil samples from Scotland at low equilibrium solution concentrations / R. G. McLaren, J. G. Williams, R. S. Swift // Geoderma. – 1983. – Vol. 31, N 2. – P. 97–106.
120. McLaren, R. G. Some factors affecting the availability of native and applied soil copper in New Zealand soils / R. G. McLaren, D. S. Hogg, R. S. Swift // Forest Ecology & Management. – 1990. – Vol. 37, N 1–3. – P. 131–142.
121. Mesquita, M. E. Zinc adsorption by a calcareous soil. Copper interaction / M. E. Mesquita, J. M. Vieira e Silva // Geoderma. – 1996. – Vol. 69, N 1/2. – P. 137–146.
122. Miller, W. P. Effect of sequence in extraction of trace metals from soils / W. P. Miller, D. C. Martens, L. W. Zelazny // Soil Sci. Society of America J. – 1986. – Vol. 50, N 3. – P. 598–601.
123. 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.
124. Msaky, J. J. Adsorption behavior of copper and zinc in soils, influence of pH on adsorption characteristics / J. J. Msaky, R. Calvet // Soil Sci. – 1990. – Vol. 150, N 2. – P. 513–522.
125. Nicholson, F. A. Heavy metal contents of livestock feeds and animal manures in England and Wales / F. A. Nicholson, B. J. Chambers, J. R. Williams, R. J. Unwin // Bioresource Technol. – 1999. – Vol. 70, N 1. – P. 23–31.
126. Nifant'eva, T. I. Ultrafiltration and determination of Zn- and Cu-humic substances complexes stability constants / T. I. Nifant'eva, P. Burba, O. Fedorova, V. M. Shkinev, B. Y. Spivakov // Talanta. – 2001. – Vol. 53, N 6. – P. 1127–1131.
127. Padmanabham, M. Adsorption-desorption behaviour of copper(II) at the goethite-solution interface // Australian J. of Soil Research. – 1983. – Vol. 21, N 3. – P. 309–320.
128. Payne, G. G. Availability and form of copper in three soils following eight annual applications of copper-enriched swine manure / G. G. Payne, D. C. Martens, E. T. Kornegay, M. D. Linedmann // J. of Environ. Quality. – 1988. – Vol. 17, N 4. – P. 740–746.
129. Petruzzelli, G. Organic matter as an influencing factor on copper and cadmium adsorption by soils / G. Petruzzelli, G. Guidi, L. Lubrano // Water, Air, & Soil Pollution. – 1978. – Vol. 9, N 3. – P. 263–269.
130. Petruzzelli, G. Ionic strength effect on heavy metal adsorption by soil / G. Petruzzelli, G. Guidi, L. Lubrano // Communications in Soil Sci. Plant Analysis. – 1985. – Vol. 16, N 9. – P. 971–986.
131. Polo, M. J. Copper and zinc adsorption by sewage sludge-treated soil in southern Spain / M. J. Polo, R. Ordonez, J. V. Giraldez // Communications in Soil Sci. & Plant Analysis. – 1999. – Vol. 30, N 7/8. – P. 1063–1079.
132. Richards, B. K. Metal mobility at an old, heavily-loaded sludge application site / B. K. Richards, T. S. Steenhuis, J. H. Peverly, M. B. McBride // Environ. Pollution. – 1998. – Vol. 99, N 3. – P. 365–377.

133. *Rodda, D. P.* Anomalous adsorption of Copper(II) on goethite / *D. P. Rodda, J. D. Wells, B. B. Johnson* // *J. of Colloid & Interface Sci.* – 1996. – Vol. 184, N 2. – P. 564–569.
134. *Rodriguez-Rubio, P.* Retention of copper by a calcareous soil and its textural fractions: influence of amendment with two agroindustrial residues / *P. Rodriguez-Rubio, E. Morillo, L. Madrid, T. Undabeytia, C. Maqueda* // *European J. of Soil Sci.* – 2003. – Vol. 54, N 2. – P. 401–409.
135. *Römken, P. P.* Cu mobility in agricultural soils: effect of pH, Ca, and DOC // *Agronomy Abstracts / Am. Soc. Agr.* – Madison, WI, 1993. – P. 234.
136. *Sauvé, S.* Ion-selective electrode measurements of copper(II) activity in contaminated soils / *S. Sauvé, M. B. McBride, W. H. Hendershot* // *Archives of Environ. Contamination and Toxicol.* – 1995. – Vol. 29, N 3. – P. 373–379.
137. *Sauvé, S.* Copper solubility and speciation of in-situ contaminated soils: effects of copper level, pH and organic matter / *S. Sauvé, M. B. McBride, W. A. Norvell, W. H. Hendershot* // *Water, Air, & Soil Pollution.* – 1997. – Vol. 100, N 1/2. – P. 133–149.
138. *Schindler, P. W.* Adsorption of copper, cadmium and lead from aqueous solution to the kaolinite/water interface / *P. W. Schindler, P. Liechi, J. C. Westall* // *Netherlands J. of Agricultural Sci.* – 1987. – Vol. 35, N 3. – P. 219–230.
139. *Schnitzer, M.* Reactions between fulvic acid, a soil humic compound and inorganic soil constituents // *Soil Sci. Society of America Proc.* – 1969. – Vol. 33, N 1. – P. 75–81.
140. *Schnitzer, M.* Recent findings on the characterization of humic substances extracted from soils from widely differing climatic zones // *Proc. of the Symposium on Soil Organic Matter Studies.* – International Atomic Energy Agency : Vienna, Austria, 1977. – P. 117–131.
141. *Shuman, L. M.* Zinc, manganese, and copper in soil fractions // *Soil Sci.* – 1979. – Vol. 127, N 1. – P. 10–17.
142. *Sillén, L. G.* Stability Constants of Metal–Ion Complexes. Section 1: Inorganic Ligands / *L. G. Sillén, A. E. Martell.* – London : Chem. Society, 1964. – 754 p.
143. *Smith, R. M.* Critical Stability Constants. Vol. 4: Inorganic Complexes / *R. M. Smith, A. E. Martell.* – N. Y. : Plenum Press, 1976. – 257 p.
144. *Sposito, G.* Cupric ion complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge–soil mixtures / *G. Sposito, K. M. Holtzclaw, C. S. LeVesque-Madore* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1979. – Vol. 43, N 6. – P. 1148–1155.
145. *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.
146. *Sposito, G.* Trace metal complexation by fulvic acid extracted from sewage sludge: I. Determination of stability constants and linear correlation analysis / *G. Sposito, K. M. Holtzclaw, C. S. LeVesque-Madore* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1981. – Vol. 45, N 3. – P. 465–468.
147. *Sposito, G.* Trace metal chemistry in arid-zone field soils amended with sewage sludge: I. Fractionation of Ni, Cu, Zn, Cd, and Pb in solid phases / *G. Sposito, L. J. Lund, A. C. Chang* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1982. – Vol. 46, N 2. – P. 260–264.
148. *Sposito, G.* *The Surface Chemistry of Soils.* – N. Y. : Oxford University Press, 1984. – 234 p.
149. *Stevenson, F. J.* Stability constants of Cu²⁺, Pb²⁺ and Cd²⁺ complexes with humic acids // *Soil Sci. Society of America Proc.* – 1976. – Vol. 40, N 5. – P. 665–672.

150. *Stevenson, F. J.* Reactions with organic matter / *F. J. Stevenson, A. Fitch* // *Copper in Soils and Plants* / *J. F. Loneragan, A. D. Robson, R. D. Graham (eds)*. – N. Y. : Academic Press, 1981. – P. 69–65.
151. *Stevenson, F. J.* *Humus Chemistry. Genesis, Composition, Reactions.* – N. Y. : Wiley, 1994. – 512 p.
152. *Stumm, W.* *Aquatic Chemistry. Chemical Equilibria and Rates in Natural Waters*, 3-rd ed. / *W. Stumm, J. J. Morgan*. – N. Y. [et al.] : John Wiley & Sons, 1996. – 1022 p.
153. *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 Academic Publishers, 1991. – P. 257–292.
154. *Takahashi, Y.* Adsorption of heavy metal cations in montmorillonite / *Y. Takahashi, H. Imai* // *Soil Sci. & Plant Nutrition*. – 1983. – Vol. 29, N 2. – P. 111–122.
155. *Takamatsu, T.* Determination of stability constants of metal-humic acid complexes by potentiometric titration and ion-selective electrodes / *T. Takamatsu, Y. Yoshida* // *Soil Sci.* – 1978. – Vol. 125, N 6. – P. 377–386.
156. *Terry, R. W.* Carbon cycling during sewage sludge decomposition in soils / *R. W. Terry, D. W. Nelson, L. E. Sommers* // *Soil Sci. Society of America J.* – 1979. – Vol. 43, N 3. – P. 494–499.
157. *Tessier, A.* Sequential extraction procedure for the speciation of particulate trace metals / *A. Tessier, P. G. C. Campbell, M. Bisson* // *Analytical Chemistry*. – 1979. – Vol. 51, N 7. – P. 844–851.
158. *Tiller, K. G.* Heavy metals in soils and their environmental significance // *Advances in Soil Science*. – 1989. – Vol. 9. – P. 113–142.
159. *Tipping, E.* *Cation Binding by Humic Substances.* – U. K. : Cambridge University Press, 2002. – 320 p.
160. *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.
161. *Van den Hoop, M. A. G. T.* Metal speciation in Dutch soils: Field-based partition coefficients for heavy metals at background levels // Report 719101013 / National Institute for Public Health and the Environment. – Bithoven, the Netherlands, 1995. – URL: <http://rivm.openrepository.com/rivm/bitstream/10029/10397/1/719101013.pdf>
162. *Williams, D. E.* Trace element accumulation, movement and distribution in the soil profile from massive applications of sewage sludge / *D. E. Williams, J. Vlamis, A. H. Pukite, J. E. Corey* // *Soil Sci.* – 1980. – Vol. 129, N 2. – P. 119–132.
163. *Williams, D. E.* Metal movement in sludge-treated soils after six years of sludge addition. 1. Cadmium, copper, lead, and zinc / *D. E. Williams, J. Vlamis, A. H. Pukite, J. E. Corey* // *Soil Sci.* – 1984. – Vol. 137, N 5. – P. 351–359.
164. *Williams, D. E.* Metal movement in sludge-treated soils after six years of sludge addition. 2. Nickel, cobalt, iron, manganese, chromium, and mercury / *D. E. Williams, J. Vlamis, A. H. Pukite, J. E. Corey* // *Soil Sci.* – 1985. – Vol. 140, N 2. – P. 120–125.
165. *Williams, D. E.* Metal movement in sludge-amended soils: A nine-year study / *D. E. Williams, J. Vlamis, A. H. Pukite, J. E. Corey* // *Soil Sci.* – 1987. – Vol. 143, N 2. – P. 124–131.
166. *Xia, K.* Studies of the nature of binding sites of first row transition elements bound to aquatic and 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. 2223–2235.

167. *Yanful, E. K.* Heavy metal migration at a landfill site, Sarnia, Ontario, Canada. 2: Metal partitioning and geotechnical implications / *E. K. Yanful, R. M. Quigley, H. W. Nesitt* // *Appl. Geochemistry*. – 1988. – Vol. 3, N 6. – P. 623–629.
168. *Yong, R. N.* Principles of Contaminant Transport in Soils / *R. N. Yong, A. M. O. Mohamed, B. P. Warkentin*. – Amsterdam : Elsevier, 1992. – 328 p.
169. *Yong, R. N.* Geoenvironmental Engineering: Contaminated Soils, Pollutant Fate, and Mitigation. – Boca Raton, FL : CRC Press, 2001. – 307 p.
170. *Zhu, B.* Differential adsorption of trace metals by soils as influenced by exchangeable cations and ionic strength / *B. Zhu, A. K. Alva* // *Soil Sci*. – 1993. – Vol. 155, N 1. – P. 61–66.
171. *Zunino, H.* Measurement of metal-complexing ability of polyfunctional macromolecules: a discussion of the relationship between the metal complexing properties of extracted soil organic matter and soil genesis and plant nutrition / *H. Zunino, P. Peirano, M. Aquilera, E. B. Schalscha* // *Soil Sci*. – 1975. – Vol. 119, N 3. – P. 210–216.

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 гидрогеоэкологии ИГЭ РАН, доктор геолого-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. ТЕРМИНЫ, ОБОЗНАЧЕНИЯ, ИЗОТЕРМЫ.....	6
1.1. Обозначения.....	6
1.2. Классификация изотерм адсорбции по Джайлсу.....	8
1.3. Уравнения изотерм адсорбции.....	8
2. ГЕОХИМИЧЕСКИЕ ФРАКЦИИ МЕДИ В РАЗЛИЧНЫХ ПОГЛОТИТЕЛЯХ	11
3. ПОДБОР УРАВНЕНИЯ ИЗОТЕРМЫ АДСОРБЦИИ И АНАЛИЗ ЕГО ПАРАМЕТРОВ	15
4. ВЛИЯНИЕ НА СОРБЦИЮ МЕДИ ХАРАКТЕРИСТИК ВОДНОЙ И ТВЕРДОЙ ФАЗ	23
4.1. pH.....	23
4.2. Макроанионы.....	29
4.3. Макрокатионы.....	31
4.4. Селективная адсорбция, коэффициент селективности.....	33
4.5. Конкуренция с тяжелыми металлами, влияние температуры.....	40
4.6. Неорганические комплексы меди.....	45
5. РОЛЬ ОРГАНИЧЕСКОГО ВЕЩЕСТВА В ПРОЦЕССАХ АДСОРБЦИИ МЕДИ	47
5.1. Влияние растворенного органического вещества на поведение меди.....	47
5.1.1. Взаимодействия меди с гумусовым веществом.....	48
5.1.2. Корреляция общей растворимой меди с содержанием органического вещества.....	52
5.2. Адсорбционные свойства твердого органического вещества для меди.....	54
6. КОРРЕЛЯЦИЯ СОРБЦИИ МЕДИ С ПАРАМЕТРАМИ ПОГЛОТИТЕЛЯ И ВОДНОЙ ФАЗЫ.....	57
7. СОРБЦИЯ МЕДИ В УСЛОВИЯХ АНТРОПОГЕННОГО ЗАГРЯЗНЕНИЯ	59
7.1. Влияние органического вещества на удерживание меди в загрязненных почвах.....	59
7.2. Обработка почв осадком сточных вод и сорбция меди.....	60

7.3. Конкурентная сорбция меди в почвах, обработанных осадком сточных вод.....	62
8. ДЕСОРБЦИЯ И МИГРАЦИЯ МЕДИ	64
8.1. Десорбция меди	64
8.2. Миграция меди с участков размещения осадков сточных вод.....	74
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	80
ЛИТЕРАТУРА.....	82
СВЕДЕНИЯ ОБ АВТОРАХ	93

Путилина Вера Сергеевна
Галицкая Ирина Васильевна
Юганова Татьяна Игоревна

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

Медь

Аналитический обзор

Компьютерная верстка выполнена Т. А. Калужной

Лицензия ИД № 04108 от 27.02.01

Подписано в печать 03.06.2013. Формат 60×84/16.
Бумага писчая. Гарнитура Times. Печать офсетная.
Усл. печ. л. 6,5. Уч.-изд. л. 5,2. Тираж 140 экз.
Заказ № 167.

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